



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



**Dissertação de Mestrado**



**"Produção de energia elétrica através de gases provenientes da carbonização da madeira com micro-ondas"**



**Autor: Thales Eduardo Leal**

**Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis**

**Co-orientador: Dr. Anderson dos Santos Morais**

**Julho de 2015**



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Thales Eduardo Leal

## **"Produção de energia elétrica através de gases provenientes da carbonização da madeira com micro-ondas"**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Processos de Fabricação  
Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis  
Co-orientador: Dr. Anderson dos Santos Moraes

Ouro Preto, Julho de 2015.

L435p Leal, Thales Eduardo.  
Produção de energia elétrica através de gases provenientes da carbonização da madeira com micro-ondas [manuscrito] / Thales Eduardo Leal. - 2015.  
109f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.  
Área de Concentração: Processos de Fabricação.

1. Carbonização. 2. Microondas. 3. Carvão Vegetal. 4. Dinamica dos gases. I. Assis, Paulo Santos. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 662.71:533

Catálogo: [www.sisbin.ufop.br](http://www.sisbin.ufop.br)



**“Produção de Energia Elétrica Através de Gases Provenientes  
da Carbonização da Madeira com Micro-Ondas”**

**Autor: Thales Eduardo Leal**

Dissertação defendida e aprovada, em 10 de julho de 2015, pela banca  
examinadora constituída pelos professores:

Prof. Paulo Santos Assis (Dr. Ing.) – Orientador  
Universidade Federal de Ouro Preto

Prof. Luiz Fernando Andrade de Castro (Doutor)  
Universidade Federal de Minas Gerais

Psq. Joffre Batista de Oliveira (Mestre)  
FIEMG-Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais

Prof. Itavahn Alves da Silva (Doutor)  
Universidade Federal de Ouro Preto

  
REDEMAT

Prof. Jorge Luiz Brescia Murta (Doutor)  
Universidade Federal de Ouro Preto

Psq. Anderson Santos de Moraes (Doutor) - Coorientador  
ONDATEC-Tecnologia Industrial em Micro-Ondas S/A

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, Geraldo e Maria, à minha irmã Élide e à minha sobrinha Isabella.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, pela saúde cotidiana, sabedoria e paciência.

Aos meus pais, Geraldo e Maria, pelo constante apoio.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais–REDEMAT, pela oportunidade.

Ao meu orientador, professor Paulo Santos Assis, por acreditar em minha capacidade, pela confiança, orientação e ensinamentos.

Ao Dr. Anderson dos Santos Moraes pela paciência, colaboração e auxílio na execução dos ensaios e escrita da dissertação.

Às Empresas: Cemig, Ondatec e Fundação Gorceix e toda equipe envolvida no Projeto GT-496 pela colaboração.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

À República Tonteria pela amizade, bons momentos e por sempre me acolher de maneira calorosa.

Obrigado!

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. Objetivos gerais .....	4
2.2. Objetivos específicos .....	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Madeira .....	5
3.1.1. Composição química da madeira.....	5
3.1.1.1. Ligninas .....	6
3.1.1.2. Celulose .....	8
3.1.1.3. Hemiceluloses.....	9
3.1.2. Massa específica da madeira.....	9
3.1.3. Umidade.....	10
3.1.4. Condutividade Térmica.....	11
3.1.5. Coeficiente de Expansão Térmica .....	11
3.2. Carbonização .....	11
3.2.1. Definição de carbonização, destilação seca da madeira e pirólise .....	11
3.2.1.1. Pirólise rápida.....	12
3.2.1.2. Pirólise Lenta.....	12
3.2.2. Evolução da carbonização ou destilação seca da madeira .....	13
3.2.3. Produtos da carbonização .....	15
3.2.4. Carbonização da madeira e de seus componentes .....	17
3.2.5. Rendimento da Carbonização .....	21
3.2.6. Fornos de Carbonização.....	22
3.2.6.1. Forno Rabo Quente.....	23
3.2.6.2. Forno de Encosta .....	24
3.2.6.3. Forno de superfície .....	25

3.6.2.4. Fornos retangulares da Vallourec & Mannesman .....	26
3.6.2.5. O Processo DPC (Drying Pyrolysis Cooling) .....	27
3.2.7. Diferença estrutural de carvão vegetal produzido por aquecimento com micro-ondas e por aquecimento convencional .....	31
3.3. Gases Provenientes da carbonização da madeira .....	33
3.3.1. Gases não condensáveis.....	33
3.3.1.1. Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> ).....	34
3.3.1.2. Metano (CH <sub>4</sub> ) .....	35
3.3.1.3. Hidrogênio (H <sub>2</sub> ).....	36
3.3.1.4. Nitrogênio .....	38
3.3.1.5. Monóxido de carbono (CO) .....	38
3.4. Líquido Pirolenhoso .....	39
3.4.1. Composição Química do Alcatrão .....	40
3.4.2. O alcatrão como combustível – Propriedades físicas e químicas .....	41
3.4.3. Processos de recuperação de alcatrão .....	44
3.4.4. Principais aplicações do alcatrão .....	45
3.5. Equipamentos utilizados no processo.....	45
3.5.1. Lavadores de gases/Ciclones .....	46
3.5.2. Tanque coletor de bio-óleo .....	47
3.5.3. Bomba para recirculação de bio-óleo resfriado e bomba de bio-óleo para o emulsificador .....	48
3.5.4. Tanque emulsificador .....	48
3.5.5. Motor-gerador.....	48
3.5.6. Princípio de funcionamento de um motor de acordo com o Ciclo Diesel .....	49
3.5.7. Princípio de funcionamento de um motor de acordo com o Ciclo Otto .....	51
3.5.8. Princípio de funcionamento dos geradores.....	52
3.5.9. Aquecimento através de micro-ondas.....	54
3.5.10. Geração de energia elétrica com o uso de gases não condensáveis.....	57

3.5.11. Cálculo do potencial elétrico do biogás.....	58
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	59
4.1. Matéria-prima e carbonização .....	59
4.2. Separação, coleta e amostragem dos gases não condensáveis.....	63
4.3. Cálculo do poder calorífico .....	66
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	68
6. CONCLUSÃO .....	78
7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....	80
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	81

## Lista de Figuras

Figura 1.1: Repartição da oferta interna de energia do Brasil.....	1
Figura 3.1: Estrutura da lignina.....	7
Figura 3.2: Estrutura da celulose.....	8
Figura 3.3: Carvão vegetal granulado.....	16
Figura 3.4: Análise Termogravimétrica da madeira e de seus componentes.....	18
Figura 3.5: Rendimento gravimétrico em carvão x teor de lignina.....	19
Figura 3.6: Regime de estabilidade térmica para hemicelulose, lignina e celulose.....	20
Figura 3.7: Conceito de desgaseificação realizada, como um exemplo do fracionamento térmico de biomassa, através de uma abordagem de pirólise passo a passo.....	21
Figura 3.8: Visão esquemática do processo de carbonização e da distribuição dos produtos .	22
Figura 3.9: Fornos tipo “Rabo Quente” de superfície.....	23
Figura 3.10: Forno tipo Encosta.....	25
Figura 3.11: Forno de superfície.....	26
Figura 3.12: Forno da V&M Florestal.....	27
Figura 3.13: Diagrama Básico DPC-Utilização da Biomassa na Indústria Siderúrgica.....	28
Figura 3.14: Planta DPC com 10 reatores interligados.....	29
Figura 3.15: Caminhão tipo “roll on roll off” colocando container em um reator DPC.....	30
Figura 3.16: Carvão produzido sendo retirado do Reator DPC.....	30
Figura 3.17: Reator DPC em operação.....	31
Figura 3.18: Microscopia eletrônica de varredura do carvão vegetal: a) preparado pelo método convencional de aquecimento; b) preparado pelo método de aquecimento com micro-ondas	32
Figura 3.19: Diagrama da estrutura atômica e molecular do metano (CH <sub>4</sub> ).....	35
Figura 3.20: Diagrama da estrutura atômica e molecular do hidrogênio (H <sub>2</sub> ).....	36
Figura 3.21: Amostras de líquido pirolenhoso.....	40
Figura 3.22: Recipiente instalado no Forno Rabo Quente para coleta de alcatrão.....	45
Figura 3.23: Separador ciclônico utilizado para separação de partículas sólidas de gases.....	46

Figura 3.24: Tanque para sistema de misturas .....	47
Figura 3.25: Motor que utiliza biogás como combustível.....	48
Figura 3.26: Gerador que utiliza biogás ou álcool como combustível.....	49
Figura 3.27: Processo de Admissão, Compressão, Expansão e Escapamento, respectivamente .....	50
Figura 3.28: Diagrama P-v do Ciclo Diesel .....	51
Figura 3.29: Processo de Admissão, Compressão, Expansão e Escapamento, respectivamente para o Ciclo Otto .....	52
Figura 3.30: Diagrama P-v do Ciclo Otto ideal .....	52
Figura 3.31: Força eletromotriz induzida em função do tempo .....	53
Figura 3.32: Princípio de funcionamento de um gerador de corrente contínua .....	54
Figura 3.33: Moléculas de água com e sem a influência do campo elétrico .....	55
Figura 3.34: Comparação do gradiente de temperatura no interior de amostras aquecidas por: a) Aquecimento convencional b) Aquecimento através de micro-ondas .....	56
Figura 4.1: Sistema de carbonização por micro-ondas .....	60
Figura 4.2: Unidade de produção de Energia e Carvão, UPEC-250 .....	60
Figura 4.3: Alimentação dos toletes na UPEC-250 em temperatura ambiente .....	61
Figura 4.4: Pista de carbonização da UPEC-250 em funcionamento .....	62
Figura 4.5: Descarga do carvão em caixas para resfriamento .....	62
Figura 4.6: Layout do mecanismo de amostragem dos gases não condensáveis .....	65
Figura 4.7: Bolsa de Tedlar para armazenagem dos gases não condensáveis.....	65

## Lista de Tabelas

Tabela I.1 Rendimentos gravimétricos médios de carvão, alcatrão, ácido pirolenhoso e gases não condensáveis, em relação à madeira seca.....	2
Tabela III.1: Comparação entre os constituintes da madeira .....	6
Tabela III.2: Principais diferenças entre celulose e hemicelulose .....	9
Tabela III.3: Faixa dos principais parâmetros operacionais para processos de pirólise .....	13
Tabela III.4: Evolução da destilação seca da madeira .....	14
Tabela III.5: Produtos da carbonização.....	15
Tabela III.6: Composição química média dos produtos gasosos da destilação seca da madeira .....	15
Tabela III.7: Fração dos gases presentes nos gases não condensáveis.....	16
Tabela III.8: Variação do rendimento em Carvão, Líquido pirolenhoso e Gases não condensáveis em função da temperatura de carbonização. "Eucalypto grandis" idade entre 6 e 10 anos. Umidade > 15% .....	34
Tabela III.9: Resultado da carbonização realizada em laboratório .....	34
Tabela III.10: Componentes Fenólicos do licor pirolenhoso .....	41
Tabela III.11: Variação do poder calorífico do alcatrão insolúvel com umidade para algumas espécies de <i>Eucalyptus</i> .....	42
Tabela III.12: Influência da temperatura na viscosidade do alcatrão de forno de alvenaria....	42
Tabela III.13: Comparação entre as viscosidades do alcatrão com outros combustíveis em diferentes temperaturas .....	43
Tabela III. 14: Influência da temperatura na densidade do alcatrão em forno de alvenaria ....	43
Tabela III.15: Poder calorífico do alcatrão em função da composição química e umidade ....	44
Tabela III.16: Perda de peso de um aço mergulhado em alcatrão em função da temperatura. 44	
Tabela III.17: Aquecimento com micro-ondas x Aquecimento convencional.....	57
Tabela IV.1. Sistemática de avaliação aplicada ao estudo.....	64
Tabela V.1. Massas médias de madeira enforada e carvão produzido no protótipo .....	68

Tabela V.2. Massa de madeira enfiada e carvão produzido na UPEC-250 .....	68
Tabela V.3: Massa média dos GNC .....	69
Tabela V.4: Balanço de massa de valores médios no protótipo de engenharia .....	69
Tabela V.5: Valor do Poder Calorífico Inferior .....	70
Tabela V.6: Massa dos principais constituintes dos gases condensáveis.....	73
Tabela V.7: Composição do gás condensável (CG) (ácido pirolenhoso + alcatrão).....	74

## Lista de Notações e Siglas

°C	Grau Celsius
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CO	Monóxido de carbono
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
CH <sub>4</sub>	Metano
H <sub>2</sub>	Hidrogênio
C <sub>n</sub> H <sub>2m</sub>	Hidrocarbonetos
UPEC-250	Unidade de produção de Energia e Carvão
MC	Teor de umidade
m <sub>água</sub>	Massa de água da amostra
m <sub>madeira</sub>	Massa da madeira seca.
GNC	Gases não condensáveis
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	Hidrocarbonetos
DTA	<i>Differential thermal analysis</i>
Kg	Kilograma
M <sub>carvão</sub>	Massa seca de carvão vegetal produzido
M <sub>biomassa</sub>	Massa de biomassa
DPC	Drying Pyrolysis Cooling
Nm <sup>3</sup>	Normal metro cúbico
kcal/Nm <sup>3</sup>	Kilocaloria por normal metro cúbico
kcal	Kilocaloria
kg/Nm <sup>3</sup>	Kilograma por normal metro cúbico
kPa	Kilo Pascal
kgf/cm <sup>2</sup>	Kilograma força por centímetro quadrado
pH	Potencial de hidrogênio
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Hidrogenocarboneto

kJ/mol	Quilojoule por mol
kcal/mol	Quilocaloria por mol
atm	Atmosfera
cal/g	Caloria por grama
g/cm <sup>3</sup>	Gramas por centímetro cúbico
kcal/kg	Quilocaloria por quilograma
C	Carbono
H	Hidrogênio
O	Oxigênio
S	Enxofre
N	Nitrogênio
PCI	Poder calorífico inferior
mg/cm <sup>3</sup>	Miligrama por centímetro cúbico
MHz	Mega Hertz
GHz	Giga Hertz
Cv	Cavalos
kWh	QuiloWatt hora
kVA	Quilovolt ampere
GT-496	Projeto Geração-Transmissão-496
kg/h	Quilograma por hora
MWh/t	Mega Watt hora por tonelada
KW	KiloWatts
PE	Potência elétrica
Q <sub>biogás</sub>	Vazão do biogás
PCI <sub>biogás</sub>	Poder calorífico inferior do biogás
η <sub>gerador</sub>	Rendimento do gerador

## RESUMO

A demanda por fontes energéticas renováveis tem sido crescente ao longo dos anos, dessa forma este trabalho visa avaliar o uso de gases não condensáveis e condensáveis (também denominados como bio-óleo) provenientes da carbonização da madeira com o uso de micro-ondas, em um sistema de cogeração. A carbonização da madeira gera uma quantidade alta de efluentes, para cada 100kg de madeira são gerados cerca de 60kg a 75kg de efluentes, sendo eles gases não condensáveis e gases condensáveis, que apresentam determinado valor energético que permite a utilização dos mesmos em motores-geradores para a produção de energia elétrica. Após a carbonização da madeira, em forno de micro-ondas, os gases gerados no processo são separados por meio de um lavador de gases e são armazenados em recipientes adequados para tal fim. Tanto os gases não condensáveis quanto os gases condensáveis podem ser aplicados em motores adaptados para tais combustíveis e em conjunto com um gerador de eletricidade podem produzir energia elétrica. A quantificação dos gases não condensáveis gerados em um protótipo de engenharia e na planta industrial UPEC-250 foi realizada por meio de cromatografia gasosa, e tais gases apresentaram um poder calorífico inferior de 2,15MJ/kg para o protótipo de engenharia e de 10,30MJ/kg para a planta industrial. A diferença acentuada entre os valores de poder calorífico inferior obtidos para o protótipo de engenharia e para a planta industrial se deve ao maior controle de entrada de ar realizada na planta industrial quando comparada ao protótipo de engenharia. Os gases condensáveis foram quantificados por meio de cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa e apresentaram um poder calorífico de 15,76MJ/kg para o protótipo e 19,49MJ/kg para a UPEC-250.

**Palavras-chave:** Carbonização, Micro-ondas, Carvão vegetal, Gases não condensáveis, Alcatrão, Cogeração e Cromatografia gasosa.

## **ABSTRACT**

The demand for renewable energy sources has been increasing over the years; thus this paper aims to evaluate the application of non-condensable gases and condensable gases (also known as bio-oil) to generate electricity. The non-condensable gases and condensable gases come from wood carbonization by microwave. The carbonization of wood generates a high amount of waste, for each 100 kg of wood are generated about 60kg to 75kg of waste, they are non-condensable gases and condensable gases, which have a specific energy value to allow the use thereof in generators for the production of electricity. After the carbonization of wood, in microwave furnace, the gases generated in the process are separated by means of a scrubber and stored. The non-condensable gases and the condensable gases can be applied in engines adapted for such fuels in conjunction with an electricity generator can produce electric power. The quantification of non-condensable gases generated in a prototype of engineering and in an industrial plant (UPEC-250) was performed by gas chromatography and such gases showed a lower calorific value of 2,15MJ/kg for the prototype of engineering and 10,30MJ/kg for industrial plant. The marked difference between the lower calorific values obtained for the engineering prototype and the industrial plant is due to higher input control air held in the industrial plant when compared to lower input control air held in the engineering prototype. The condensable gases were measured by gas chromatography coupled to a mass spectrometer and showed a calorific value of 15,76MJ/kg for the engineering prototype and 19,49MJ/kg for UPEC-250.

**Keywords:** Carbonization, Microwave, Charcoal, Non-condensable gases, Tar, Cogeneration and Gas Chromatography.

## 1. INTRODUÇÃO

A demanda por energia elétrica no Brasil tem sido crescente ao longo dos últimos anos devido, principalmente, ao aumento populacional, ao aumento do número de domicílios e ao desenvolvimento de alguns setores da indústria. Projeções demonstram que a demanda continuará crescente ao longo dos próximos anos.

O custo da energia elétrica no Brasil se destaca como um dos mais altos do mundo, o que pode ser explicado, especialmente, pelo alto valor dos tributos e encargos que incidem sobre as atividades de produção e distribuição da energia. Contribuem, também, para esta onerosidade os erros de projeto e planejamento no setor energético, bem como os altos custos de geração e transmissão da energia elétrica no Brasil.

Perante um cenário que apresenta ascendente demanda energética e altos custos relacionados à produção e distribuição de energia, torna-se imprescindível à busca por fontes energéticas que sejam limpas e ambientalmente sustentáveis.

O Brasil apresenta boa disponibilidade de recursos energéticos renováveis. No ano de 2013, aproximadamente 79% de sua energia produzida foi proveniente de fontes renováveis, tais como: hidroeletricidade, lenha e carvão vegetal, derivados da cana-de-açúcar, dentre outros.

A Figura 1.1 apresenta os números da repartição da oferta interna de energia elétrica no Brasil.

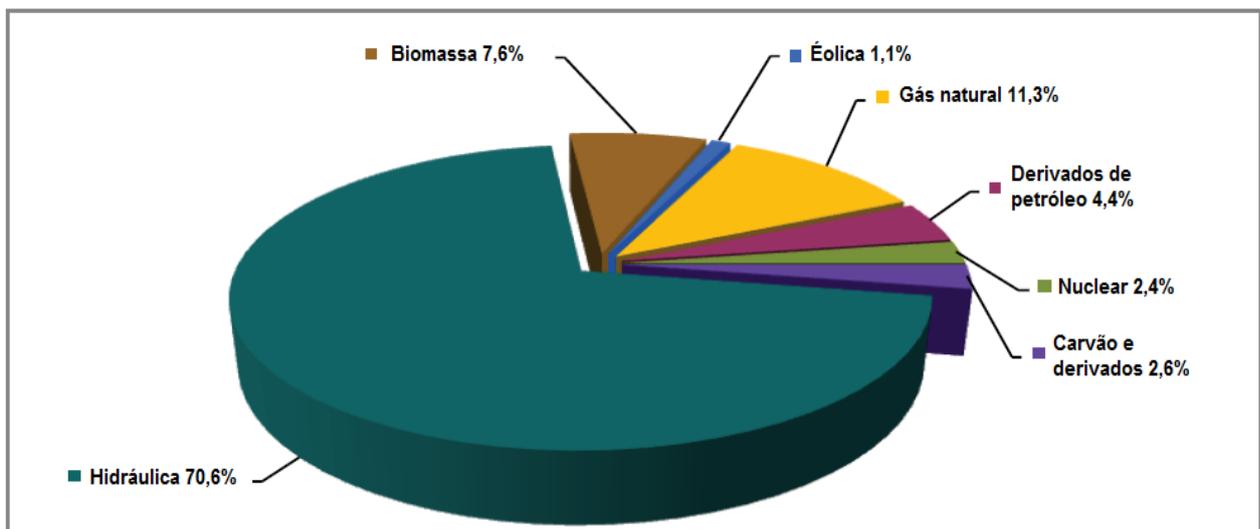


Figura 1.1: Repartição da oferta interna de energia elétrica do Brasil<sup>[1]</sup>.

Uma das alternativas para a geração de energia elétrica, limpa e sustentável, que vem sendo desenvolvida, é a utilização dos efluentes, tais como: bio-óleo e gases não condensáveis, provenientes da carbonização da madeira com o uso de micro-ondas para a produção de carvão vegetal como combustível.

A carbonização da madeira, além de produzir carvão vegetal, gera grande quantidade de efluentes líquidos e gasosos. A Tabela I.1 apresenta a quantidade dos produtos e subprodutos (carvão vegetal, ácido pirrolenhoso, alcatrão e gases não condensáveis) gerados durante a carbonização de certa espécie madeira, através de meios convencionais, em diferentes faixas de temperatura.

**Tabela I.1 Rendimentos gravimétricos médios de carvão, alcatrão, ácido pirrolenhoso e gases não condensáveis, em relação à madeira seca<sup>[2]</sup>.**

Tratamento	Carvão (%)	Alcatrão (%)	Ácido pirrolenhoso (%)	Gases não condensáveis (%) *
300°C	44,49	2,92	20,06	32,53
375°C	36,42	3,55	18,27	41,77
450°C	32,79	3,81	13,77	49,63
525°C	30,05	3,49	14,85	51,61
600°C	28,63	4,39	14,97	52,01

\*Obtido por diferença.

Os principais componentes dos gases não condensáveis, gerados durante o processo de carbonização da madeira, são: o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), o monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), o nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), o metano ( $\text{CH}_4$ ), o hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e hidrocarbonetos ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ). Já o alcatrão e o ácido pirrolenhoso são formados por diversos compostos orgânicos.

Como os gases não condensáveis e o alcatrão possuem valor energético, os mesmos podem ser aplicados em processos de cogeração, que é definida como a geração concomitante de energia térmica e mecânica, através da mesma fonte primária de energia. A energia mecânica pode ser usada na forma de trabalho ou transformada em energia elétrica por meio de um gerador de eletricidade.

O uso dos gases não condensáveis e do alcatrão para a produção de energia elétrica em sistemas de cogeração possibilita, ainda, a entrada no mercado de crédito de carbono, pois as grandes florestas plantadas para a retirada de madeira incorporam dióxido de carbono produzido pela queima de gases hidrocarbonetos e metano, por exemplo.

Diante do exposto este trabalho tem como propósito avaliar o potencial energético dos efluentes gasosos, provindos da carbonização da madeira com micro-ondas, como bio-combustível na produção de energia elétrica.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivos gerais:**

Avaliar o potencial energético dos efluentes gasosos, provenientes da carbonização da madeira com micro-ondas, como bio-combustível na produção de energia elétrica.

### **2.2. Objetivos específicos:**

- Quantificar os gases não condensáveis, provenientes da carbonização da madeira através de micro-ondas, através da metodologia de Cromatografia Gasosa.
- Efetuar o balanço de massa dos gases não condensáveis;
- Comparar o balanço de massa de uma carbonização realizada em um protótipo de engenharia e na UPEC-250, ambos desenvolvidos pela ONDATEC.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo, por meio de algumas contribuições científicas relacionadas à produção de carvão vegetal e assuntos afins, são descritos os principais constituintes da madeira, algumas de suas características relevantes, sua transformação em: carvão vegetal, gases não condensáveis e gases condensáveis, através da carbonização. Além da descrição dos principais processos e equipamentos utilizados nos mais variados métodos de produção de carvão vegetal.

#### **3.1. Madeira**

A madeira, material compósito natural, utilizado em grande escala pelo homem em diversas aplicações, pode ser definida como um material heterogêneo, que apresenta grande variabilidade estrutural e química, refletidas em diversas propriedades físicas, tais como: densidade, permeabilidade, comportamento quanto à capilaridade, condutividade térmica, difusão da água de impregnação, entre outras<sup>[3]</sup>.

A madeira para uso energético no Brasil, ao longo dos anos, está intimamente associada à produção de carvão vegetal, ao consumo residencial, industrial e agropecuário<sup>[4]</sup>.

Pode-se destacar que a produção de carvão vegetal, para atender às demandas do setor siderúrgico, é a principal finalidade energética da madeira. O Brasil é o maior produtor mundial de aço através de rotas que fazem uso de carvão vegetal, para fins de redução de minério de ferro e energético<sup>[4]</sup>.

O uso de carvão vegetal proveniente de florestas plantadas objetivando a produção do mesmo vem crescendo, o que mostra evolução quanto ao atendimento da demanda e valorização da sustentabilidade<sup>[4]</sup>.

##### **3.1.1. Composição química da madeira**

A composição química da madeira não pode ser estabelecida somente para determinado gênero de madeira ou até mesmo para algum tipo específico de madeira, pois a composição química de tal material é variável, sendo dependente de muitos fatores, tais como: sua procedência (localização geográfica), clima, tipo de solo, entre outros<sup>[5]</sup>.

Os principais constituintes da madeira são: a celulose, a hemicelulose e a lignina. Esses três componentes são responsáveis, durante o processo de pirólise, pela produção de carvão vegetal, gases não condensáveis, alcatrão insolúvel e vapores aquosos<sup>[6]</sup>.

A porcentagem dos três constituintes de maior importância na madeira (lignina, hemicelulose e celulose) é apresentada na Tabela III.1.

**Tabela III.1: Comparação entre os constituintes da madeira<sup>[7]</sup>.**

	Contribuição	Constituição	Função no compósito da madeira
Celulose	45%	Macromolécula longa e linear feita de unidade de celobiose.	Formação da parede celular. Dá estabilidade estrutural à madeira.
Hemicelulose	35% em madeira dura; 25% em madeira mole.	Macromoléculas de cadeia curta, muitas ramificações, feitas de pentosas.	Formação da parede celular. Dá estabilidade estrutural à madeira.
Lignina	21% em madeira dura; 25% em madeira mole	Macromolécula com ramificações tridimensionais, feita de unidades de metoxifenilpropano.	Material de rejunto na célula da madeira, responsável pelo endurecimento da madeira.

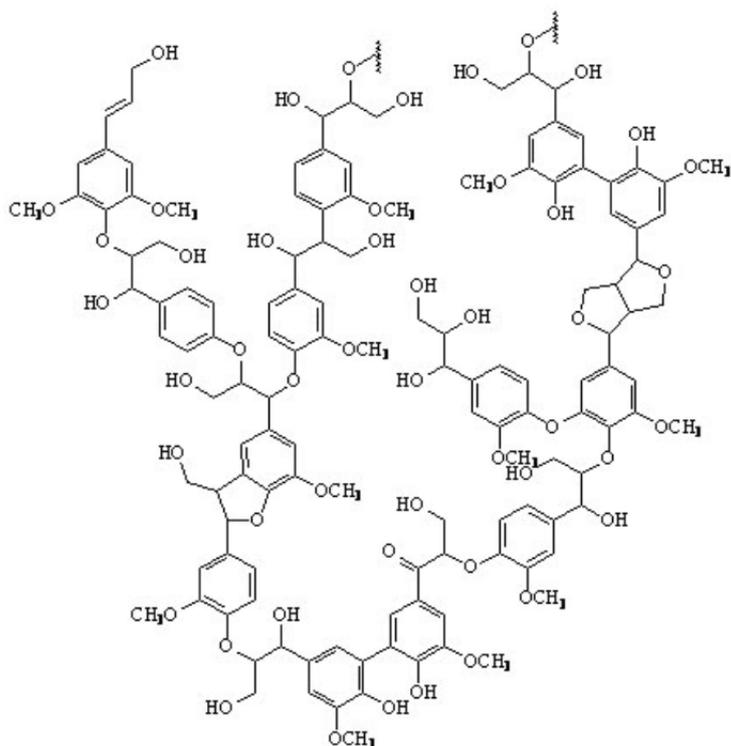
Os componentes da madeira são classificados como polímeros complexos e em termos elementar são distribuídos da seguinte maneira:

- 50% carbono;
- 44% oxigênio;
- 6,0% hidrogênio;
- traços de muitos íons metálicos<sup>[5]</sup>.

### 3.1.1.1. Ligninas

As ligninas são definidas como constituinte da parede celular, de natureza polimérica e tridimensional, extremamente complexas, formadas pela polimerização desidrogenativa, catalisada por enzimas, via radical livre, dos precursores do ácido cinâmico. São constituídas de unidades de fenil-propano unidas por ligações C-O-C e C-C e com diferentes teores de grupos alcoólicos e metoxílicos dependendo da madeira<sup>[3]</sup>.

A Figura 3.1 ilustra a estrutura da Lignina.



**Figura 3.1: Estrutura da Lignina<sup>[7]</sup>.**

No que se refere às propriedades físicas da lignina os aspectos mais importantes são a rigidez e a dureza que ela atribui às paredes celulares onde ela está presente, ou seja, é a lignina que confere rigidez e dureza ao aglomerado de cadeias da celulose, dessa forma proporcionando resistência mecânica à madeira. Diversas propriedades físicas e mecânicas da madeira estão relacionadas à presença de lignina<sup>[5]</sup>.

A lignina é o componente de maior relevância na produção de carvão vegetal, pois ela tem grande influência no rendimento gravimétrico e no teor de carbono fixo. O percentual de lignina influencia de maneira positiva o rendimento gravimétrico em carvão e o teor de carbono fixo do carvão produzido<sup>[8]</sup>.

A maior resistência à decomposição térmica da lignina, quando comparada à celulose e a hemicelulose, se deve à sua estrutura complexa. De maneira semelhante, os maiores teores de carbono fixo em carvão produzido através de madeiras com maior teor de lignina se devem à maior porcentagem de carbono elementar na composição da mesma<sup>[8]</sup>.

A existência de fenóis e diversos outros compostos aromáticos na constituição do bio-óleo se deve à lignina, sendo que ela se destaca na formação do carvão vegetal e outros produtos, por exemplo, metanol e parte do ácido acético<sup>[9]</sup>.

No intervalo de temperatura de 150 a 300°C ocorre a quebra de ligações éter  $\alpha$  e  $\beta$ -aryl-aquil. Aproximadamente a 300°C, as cadeias alifáticas se separam das cadeiras aromáticas. As ligações carbono-carbono entre as unidades estruturais da lignina são rompidas entre as temperaturas de 370 e 400°C. A degradação da lignina se inicia em uma faixa de temperatura menor que a hemicelulose, no entanto a degradação da lignina é mais lenta, dessa forma a lignina é a principal responsável pela formação de carvão vegetal<sup>[10]</sup>.

### 3.1.1.2. Celulose

A celulose (Figura 3.2) pode ser definida como um polímero linear constituído por unidades de D-glicopirranose unidas linearmente por ligações glicosídicas 1- $\beta$ ,4. O número de resíduos de glicose varia de 7000 a 10000. As moléculas de Celulose estão ligadas lateralmente por pontes de hidrogênio em feixes lineares<sup>[8]</sup>.

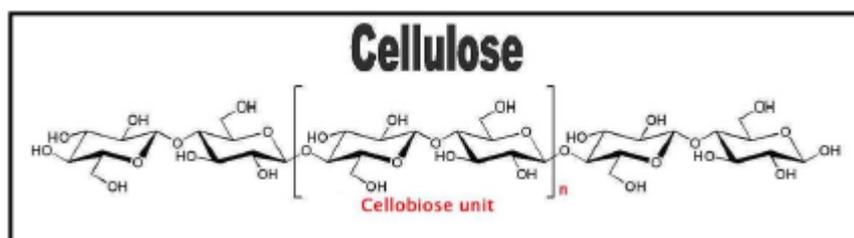


Figura 3.2: Estrutura da celulose<sup>[7]</sup>.

As moléculas de celulose são formadas por cadeias totalmente lineares e apresentam acentuada tendência em se ligar entre si por meio de pontes de hidrogênio inter e intramoleculares. Moléculas de celulose se unem na forma de microfibrilas onde regiões de elevada ordenação (cristalinas) se alternam com regiões de mais baixa ordenação (amorfas)<sup>[3]</sup>.

As microfibrilas formam fibrilas e elas formam as Fibras Celulósicas. Dessa forma, a estrutura fibrosa da celulose agrega a ela alta resistência à tração e a torna insolúvel na maioria dos solventes<sup>[3]</sup>.

### 3.1.1.3. Hemiceluloses

As hemiceluloses podem ser classificadas como polissacarídeos que possuem composição química bastante heterogênea. Dentre os monômeros formadores da hemicelulose pode-se citar: a xilose, glicose, galactose, manose e arabinose<sup>[7]</sup>.

Quanto às cadeias poliméricas das hemiceluloses, elas são bastante ramificadas com um grau de polimerização relativamente baixo. As cadeias possuem, apenas, entre 50 e 250 unidades monoméricas<sup>[7]</sup>.

A Tabela III.2 lista as principais diferenças encontradas entre uma molécula de Celulose hemicelulose.

**Tabela III.2: Principais diferenças entre celulose e hemicelulose<sup>[11]</sup>.**

<b>Celulose</b>	<b>Hemicelulose</b>
Consiste em unidades de glicose ligadas entre si	Consiste em diferentes unidades de açúcares ligadas entre si
Tem grau de polimerização elevado	Tem grau de polimerização baixo
Forma arranjo fibroso	Não forma arranjo fibroso
É lentamente atacada por ácido mineral diluído	É rapidamente atacada por ácido mineral diluído quente
É insolúvel em álcali	É solúvel em álcali

### 3.1.2. Massa específica da Madeira

A massa específica da madeira, no que diz respeito à sua qualidade, é uma das mais relevantes características a ser analisada, pois a mesma está conectada de forma direta com aspectos tecnológicos e econômicos importantes. Como exemplos, pode-se citar: a contração e o inchamento, a resistência mecânica das peças, o rendimento e a qualidade da polpa celulósica, a produção e a qualidade do carvão, além de custos de logística<sup>[8]</sup>.

Madeiras que possuem maior valor de densidade apresentam maior poder calorífico por unidade de volume. Para fins energéticos, o uso de madeiras que apresentam maior massa específica tem as seguintes vantagens<sup>[8]</sup>:

- a) Menor área de estocagem e manuseio da madeira;
- b) Maior rendimento das caldeiras para queima direta da madeira;

- c) Maior rendimento dos gaseificadores da madeira para produção de gasogênio ou gás de síntese do metanol;
- d) Maior rendimento dos reatores para hidrólise ácida<sup>[8]</sup>.

A densidade básica da madeira é uma das propriedades mais significativas a se considerar quando se pretende determinar gêneros de madeira que darão origem a carvão de boa qualidade. Carvão com maior densidade aparente é gerado através de madeiras que apresentam maior densidade, logo o carvão exibirá maiores valores de resistência mecânica e maior capacidade calorífica por unidade de volume<sup>[8]</sup>.

Na siderurgia, também, haverá vantagem no uso de madeira mais densa, pois o volume requerido de termorreductor será menor.

### 3.1.3. Umidade

A madeira, segundo Vital (1984) *apud* Trugilho *et al.* (1990), é um material higroscópico que adquire diferentes conteúdos de umidade, quando está sob distintas condições de umidade relativa e temperatura<sup>[12]</sup>.

O grau de umidade da madeira, em base seca, é a quantidade de água presente na madeira expresso como uma porcentagem em relação à massa da madeira seca, dessa forma, também sendo uma variável de grande relevância no que se refere às propriedades da madeira. O teor de água de madeiras recém cortadas ou verdes oscila muito com a espécie e com a estação do ano<sup>[5]</sup>. A umidade está presente na madeira de duas formas:

- Água no interior da cavidade das células ocas (fibras).
- Água absorvida nas paredes das fibras.

Muitas das propriedades físicas e mecânicas da madeira são dependentes do teor de umidade da madeira. O teor de umidade (MC) é geralmente expresso como uma porcentagem e pode ser calculado através da equação (3.1)<sup>[13]</sup>:

$$MC = \frac{m_{\text{água}}}{m_{\text{madeira}}} (100\%) \quad (3.1)$$

Onde  $m_{\text{água}}$  é a massa de água da amostra e  $m_{\text{madeira}}$  é a massa da madeira seca.

### **3.1.4. Condutividade Térmica**

Muitos são os fatores que interferem na Condutividade Térmica da madeira, dentre tais fatores pode-se citar: densidade, teor de umidade, teor de extrativos, direção dos grãos, irregularidades estruturais, tais como nós, e temperatura<sup>[13]</sup>.

O aumento da densidade, do teor de umidade, da temperatura ou do teor de extrativos da madeira leva ao aumento da condutividade térmica, sendo que ela é praticamente a mesma nas direções radial e tangencial. Entretanto, a condutividade térmica nos contornos de grãos da madeira são maiores do que dentro dos grãos da mesma<sup>[13]</sup>.

### **3.1.5. Coeficiente de Expansão Térmica**

O coeficiente de expansão térmica é uma medida da mudança relativa de dimensões causadas pela mudança de temperatura. Os coeficientes de expansão térmica de madeiras completamente secas são positivos em todas as direções, isto é, madeiras se expandem no aquecimento e se contraem no resfriamento<sup>[13]</sup>.

## **3.2. Carbonização**

Esta seção aborda o conceito de carbonização, suas fases, como ocorre esta reação química dos principais componentes da madeira, os produtos e subprodutos de tal reação, além das principais técnicas de produção de carvão vegetal.

### **3.2.1. Definição de carbonização, destilação seca da madeira e pirólise**

A carbonização se baseia em aquecer, com reduzida presença de ar, material lignocelulósico, comumente a madeira, até a decomposição termoquímica parcial dos seus compósitos. Como produto deste tratamento, tem-se a formação do carvão vegetal e de produtos voláteis, que podem ser condensáveis ou não, chamados de produtos da destilação da madeira. Dessa forma, o mesmo processo químico possui dois termos equivalentes, “carbonização” quando se objetiva principalmente a produção de carvão vegetal ou “destilação seca” quando a obtenção dos outros produtos químicos do processo são mais importantes<sup>[14]</sup>.

Outro termo equivalente à carbonização comumente utilizado é pirólise que é definida como um processo de decomposição termoquímica em que o material orgânico é convertido em um sólido rico em carbono e material volátil, por meio de aquecimento na quase completa ausência de oxigênio. A pirólise pode ser dividida em pirólise rápida e pirólise lenta<sup>[15]</sup>.

### **3.2.1. 1. Pirólise rápida**

A pirólise rápida é caracterizada por altas taxas de aquecimento e baixos tempos de residência de vapor. A pirólise rápida necessita de partículas com dimensões pequenas e um “design” que permita a saída rápida dos vapores em sólidos quentes. A temperatura de trabalho é acima de 500°C<sup>[15]</sup>.

A pirólise rápida tem como principal objetivo a produção de líquido. A pirólise rápida pode produzir de 60 a 75% em peso de bio-óleo, 15 a 25% em peso de carvão vegetal e 10 a 20% em peso de gases não condensáveis, dependendo do tipo de biomassa utilizada<sup>[16]</sup>.

### **3.2.1. 2. Pirólise Lenta**

A pirólise lenta é caracterizada por baixas taxas de aquecimento e tempos de residência de vapor alto. Vapores não escapam tão rapidamente quanto na pirólise rápida. Dessa forma, a fase vaporizada continua a reagir com as outras fases, como o carvão sólido ou líquido formado<sup>[16]</sup>.

Geralmente, a temperatura de trabalho é menor que aquela inerente a pirólise rápida, sendo aproximadamente 400°C. O principal intuito é a produção de carvão vegetal<sup>[15]</sup>.

A Tabela III.3 apresenta uma comparação entre a pirólise convencional (lenta), rápida e muito rápida.

**Tabela III.3: Faixa dos principais parâmetros operacionais para processos de pirólise<sup>[17]</sup>.**

	<b>Pirólise convencional</b>	<b>Pirólise rápida</b>	<b>Pirólise muito rápida</b>
Temperatura da pirólise (K)	550-950	850-1250	1050-1300
Taxa de Aquecimento (K/s)	0,1-1	10-200	>1000
Tamanho de partícula (mm)	5-50	<1	<0,2
Tempo de residência do sólido (s)	450-550	0,5-10	<0,5

As principais mudanças que ocorrem durante a pirólise são:

- 1) Transferência de calor a partir de uma fonte externa de calor para o aumento de temperatura no interior do combustível.
- 2) O início das reações primárias de pirólise libera voláteis e forma carvão vegetal.
- 3) O fluxo de voláteis quentes em direção a partes sólidas frias resulta em transferência de calor entre voláteis quentes e “combustível” frio não pirolisado.
- 4) Há a condensação de alguns compostos voláteis nas partes mais frias da biomassa, seguido de reações secundárias que produzem alcatrão.
- 5) Reações secundárias de pirólise auto catalítica prosseguem, enquanto reações de pirólise primária acontecem de maneira simultânea concorrentemente.
- 6) Além da decomposição térmica, reformulação, reações de deslocamento de vapor de água, recombinação de radicais e desidratações podem também ocorrer, dependendo do tempo e pressão de residência<sup>[16]</sup>.

### **3.2.2. Evolução da carbonização ou destilação seca da madeira**

A teoria da carbonização da madeira, em termos de processo, em nada foi modificada ao longo do tempo, apenas foram introduzidos equipamentos com inovações tecnológicas.

Brito e Barrichelo (1981) realizaram uma destilação típica em laboratório, em retorta com aquecimento externo, e encontraram os resultados descritos a seguir<sup>[14]</sup>.

Até a temperatura de 200°C ocorre à secagem da madeira, nesta etapa a água que está impregnada no interior da madeira sai na forma de vapor d'água<sup>[14]</sup>.

A reação de carbonização ocorre entre as temperaturas de 270°C e 300°C. A reação de carbonização é uma reação exotérmica, no caso em questão cerca de 210 calorias por quilo de

madeira. Durante a carbonização há um forte desprendimento de gases que são compostos, principalmente, de ácido acético, álcool metílico, frações leves de alcatrão e gases combustíveis<sup>[14]</sup>.

Entre as temperaturas de 300°C e 600°C, à medida que a temperatura eleva-se, os grandes volumes de gases tendem a diminuir e serão compostos na sua maior parte de frações de alcatrão<sup>[14]</sup>.

Acima da temperatura de 600°C há formação de pouca quantidade de gases (altamente hidrogenados) em uma fase denominada Fase do Hidrogênio. Nessa fase o carvão começa a se dissociar<sup>[14]</sup>.

A Tabela III.4 resume o experimento realizado.

**Tabela III.4: Evolução da destilação seca da madeira<sup>[14]</sup>.**

Período de carbonização	Saída de água	Saída de gases oxigenados	Início da saída de hidrocarbonetos	Fases de hidrocarbonetos C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	Dissociação	Fases do hidrogênio
Temperatura (°C)	150-200	200-280	280-380	380-500	500-700	700-900
Teor e carbono (% carvão)	60	68	78	84	89	91
Gases não condensáveis (%)						
CO <sub>2</sub>	68,0	66,5	35,5	31,5	12,2	0,5
CO	30,0	30,0	20,5	12,3	24,6	9,7
H <sub>2</sub>	0,0	0,2	6,5	7,5	42,7	80,9
Hidrocarbonetos	2,0	3,3	37,5	48,7	20,5	8,9
Poder calorífico por m <sup>3</sup> de gás, em calorías	1.100	1.210	3.920	4.780	3.630	3.160
Constituintes condensáveis do gás	Vapor d'água	Vapor d'água e ácido acético	Ácido acético Álcool metílico Alcatrão leve	Muito alcatrão pesado	Alcatrão	Pouco condensação
Quantidade de gás	Muito Pouca	Pouca	Importante	Importante	Pouca	Muito pouca

Através de experimentos em laboratório pôde se quantificar os produtos e subprodutos resultantes da carbonização do *Eucalyptus Grandis* (a espécie adotada na maioria dos plantios nos anos 70 e 80), a Tabela III.5 (% em massa, base seca) apresenta os resultados dos experimentos<sup>[18]</sup>.

**Tabela III.5: Produtos da carbonização<sup>[18]</sup>.**

Carvão Vegetal	33,0%
Líquido pirolenhoso	35,5%
Alcatrão insolúvel	6,5%
Gases não condensáveis	25,0%

A composição dos gases não condensáveis e dos demais produtos da destilação varia com a madeira utilizada e com o método de carbonização empregado<sup>[18]</sup>. A composição média quantitativa dos produtos gasosos é mostrada na Tabela III.6.

**Tabela III.6: Composição química média dos produtos gasosos da destilação seca da madeira<sup>[18]</sup>.**

Produto	Porcentagem
Gás Carbônico (CO <sub>2</sub> )	60,0
Monóxido de Carbono (CO)	30,0
Metano (CH <sub>4</sub> )	3,0
Hidrogênio	3,0
Vapores de ácido pirolenhoso	1,5
Outros	2,5

### 3.2.3. Produtos da carbonização

O carvão vegetal é definido como um produto sólido da pirólise da madeira que possui propriedades que o tornam combustível e redutor. Devido a tais características a principal área de aplicação do carvão vegetal é a siderurgia, em razão da importância do carvão vegetal no processo dos Altos-Fornos<sup>[19]</sup>.

O tipo de carvão vegetal pode variar de acordo com os procedimentos utilizados para sua produção e a finalidade em que se deseja aplicá-lo. O rendimento em carvão vegetal se encontra entre 25 e 35%, considerando-se a madeira seca<sup>[14]</sup>.

O carvão vegetal (Figura 3.3) produzido através da carbonização ou pirólise da madeira possui uma densidade energética cerca de duas vezes maior do que a do material que lhe deu origem e pode ser trabalhado a altas temperaturas<sup>[20]</sup>.



**Figura 3.3: Carvão vegetal granulado<sup>[21]</sup>.**

A produção de carvão vegetal no Brasil, além de ser amplamente voltada para as indústrias siderúrgicas, também abastece outros segmentos, como: indústrias metalúrgicas, de cimento e aplicações rurais e urbanas<sup>[22]</sup>.

Muitas têm sido às pesquisas realizadas no campo da produção e caracterização de carvão vegetal, com o objetivo de melhorar a eficiência de processos.

Assis (2008) caracterizou amostras de carvão vegetal para a injeção em altos fornos a carvão vegetal de pequeno porte e concluiu que amostras de tal combustível com maior teor de carbono fixo apresentam melhor índice de combustão que amostras contendo menor teor de carbono fixo, para a mesma Taxa de Injeção, inferiu-se também que o aumento da porosidade do carvão vegetal não favorece a combustibilidade<sup>[23]</sup>.

Os gases não condensáveis (GNC) podem ser definidos como um combustível gasoso, cuja composição varia bastante com o meio de carbonização, mas, basicamente, é constituído de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{C}_n\text{H}_m$ <sup>[19]</sup>.

Através de experimentos em laboratório foi determinado os constituintes principais dos gases não condensáveis (em % de massa), de acordo com a Tabela III.7.

**Tabela III.7: Fração dos gases presentes nos gases não condensáveis<sup>[18]</sup>.**

$\text{H}_2$	0,63
$\text{CO}$	34,0
$\text{CO}_2$	62,0
$\text{CH}_4$	2,43
$\text{C}_2\text{H}_6$	0,13

O ácido pirolenhoso é composto de: ácidos (acético e fórmico), alcatrão solúvel, pequena proporção de metanol (cerca de 1%) e água. A proporção de alcatrão total (solúvel + insolúvel) é de 12%<sup>[19]</sup>.

O alcatrão insolúvel (Alcatrão A) é definido como um produto de coloração negra, mais denso e viscoso do que o ácido pirolenhoso e se separa dele por gravidade. Um composto de caráter fenólico contendo ácidos orgânicos e compostos oxigenados e Hidrocarbonetos<sup>[19]</sup>.

#### **3.2.4. Carbonização da madeira e de seus componentes**

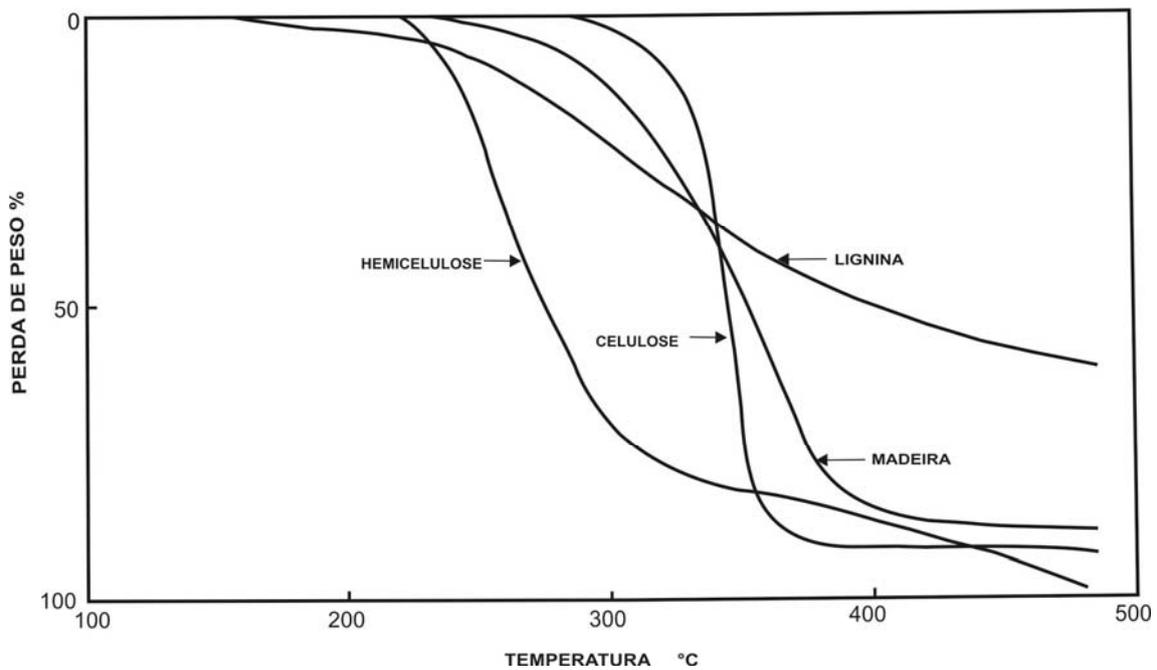
Durante o processo de carbonização, o comportamento da madeira se procede, de maneira próxima, ao somatório dos comportamentos dos principais componentes (celulose, hemicelulose e lignina) da mesma<sup>[24]</sup>.

A celulose, hemicelulose e lignina participam de modo distinto, produzindo produtos diversos, fato que pode ser explicado pela diferença de composição química entre tais componentes e ao fato dos mesmos se degradar em temperaturas diferentes<sup>[24]</sup>.

Cada componente da madeira pode ser distinguido devido as suas características específicas durante as reações que envolvem liberação ou absorção de energia e por suas perdas de massa específica<sup>[24]</sup>.

A perda de massa da madeira e de cada componente específico dela, quando ocorre aquecimento contínuo e controlado, pode ser representada por uma curva técnica (termogravimetria)<sup>[24]</sup>.

A termogravimetria é uma importante técnica para se determinar os ciclos que acontecem na carbonização. O resultado obtido é apresentado na Figura 3.4, onde é mostrado o progresso da perda de massa que os constituintes da madeira sofrem em função da temperatura de aquecimento<sup>[24]</sup>.



**Figura 3.4: Análise Termogravimétrica da madeira e de seus componentes<sup>[24]</sup>.**

A celulose é um constituinte da madeira que se degrada rapidamente. Essa degradação provoca significativas mudanças na sua estrutura química, pois a celulose perde, cerca de, 77% de seu peso<sup>[24]</sup>.

Sergeeva e Vaivads *apud* Beall e Eickner (1970), realizaram a degradação da celulose ao ar e fizeram análise através de DTA (*Differential thermal analysis*). Eles interpretaram os vários picos endotérmicos e exotérmicos e concluíram que<sup>[25]</sup>:

- Há reação endotérmica entre 95 e 100°C: Patamar em que ocorre a evaporação da água;
- Entre 155 e 259°C: Patamar em que ocorre o aquecimento da celulose sem que haja sua degradação;
- Há reação exotérmica entre: 259 e 389°C, 389 e 414°C e 414 e 452°C. Nestes intervalos de temperatura ocorre quebra da molécula de celulose;
- Entre 452 e 500°C: Patamar em que há formação de substâncias estáveis.
- Há reação endotérmica entre 500 e 524°C: Faixa de temperatura em que há o fim das reações<sup>[25]</sup>.

A degradação da hemicelulose se inicia em temperaturas por volta de 225°C, sendo sua degradação quase totalmente consumada na temperatura de 325°, portanto, é o componente menos estável<sup>[24]</sup>.

Sergeeva e Vaivads *apud* Beall e Eickner (1970), estudaram as características DTA (*Differential thermal analysis*) da hemicelulose isolada. Tais autores concluíram que<sup>[25]</sup>:

- Entre 175° e 210°C: Patamar que precede as reações endotérmicas primárias.
- A decomposição é completa em 273°C, e é seguida por um aquecimento da massa residual entre 273° e 330°C.
- Após este aquecimento ocorre uma grande endotermia que é atribuída às reações secundárias que conduzem à formação dos gases<sup>[25]</sup>.

A lignina, como já exposto anteriormente, é o constituinte mais importante quando se visa à produção de carvão vegetal, pois o rendimento gravimétrico do processo de carbonização está intimamente ligado ao conteúdo de lignina da madeira<sup>[24]</sup>.

A lignina começa a se degradar em temperaturas relativamente baixas, cerca de 150°C, diferentemente da celulose e da hemicelulose, sua degradação acontece de maneira mais lenta<sup>[24]</sup>.

A lignina perde peso mesmo em faixas de temperaturas superiores a 500°C, se transformando em um resíduo carbonoso. A perda de peso final da lignina é menor se comparada com a hemicelulose e a celulose presentes na madeira<sup>[24]</sup>.

Uma relação de dependência entre o teor de lignina contido na madeira e o rendimento gravimétrico em carvão foi estabelecida. A Figura 3.5 apresenta o resultado obtido em laboratório<sup>[26]</sup>.

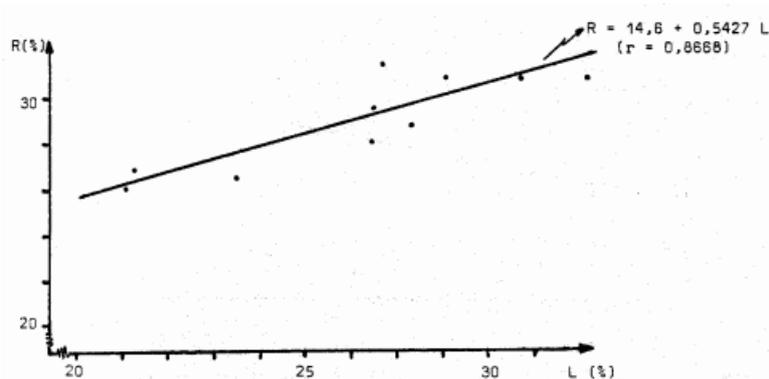


Figura 3.5: Rendimento gravimétrico em carvão x teor de lignina<sup>[26]</sup>.

O rendimento é mais elevado para amostras que possuem maiores teores de lignina, devido a tal componente da madeira apresentar melhor resistência à decomposição térmica, quando comparado à celulose e hemicelulose, fato que se deve a sua estrutura complexa<sup>[26]</sup>.

As diferentes estabilidades térmicas da celulose, hemicelulose e lignina possibilitam a utilização de fracionamento por pirólise de biomassa em produtos que podem substituir derivados do petróleo<sup>[27]</sup>.

A Figura 3.6 apresenta uma visão esquemática de diferentes regimes de estabilidade térmica de cada uma das frações principais da biomassa. As alturas das barras de estabilidade térmica representam a faixa de temperatura aproximada na qual ocorre à degradação térmica do componente de biomassa, sob condições isotérmicas e numa atmosfera inerte, atinge um máximo, como medido por análise termogravimétrica<sup>[27]</sup>.

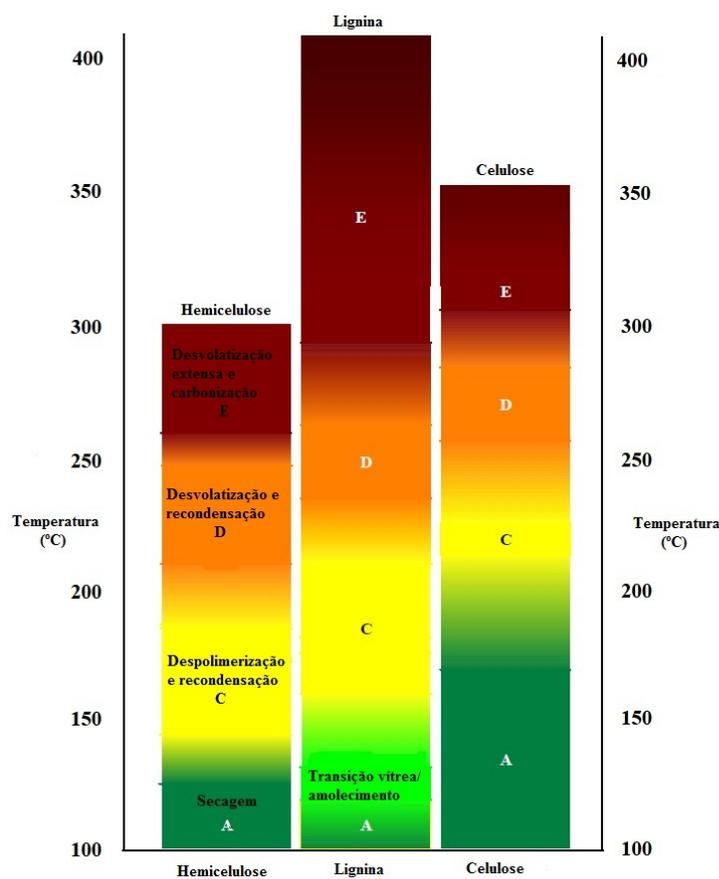


Figura 3.6: Regime de estabilidade térmica para hemicelulose, lignina e celulose<sup>[27]</sup>.

A Figura 3.7 indica o potencial de fracionamento térmico da biomassa. A taxa de degradação e os produtos são determinados pela ordem de estabilidade térmica dos constituintes individuais da biomassa<sup>[27]</sup>.

O conceito de uma pirólise gradual para extrair os produtos químicos valiosos lignocelulósicos da biomassa está graficamente ilustrado na Figura 3.7<sup>[27]</sup>.

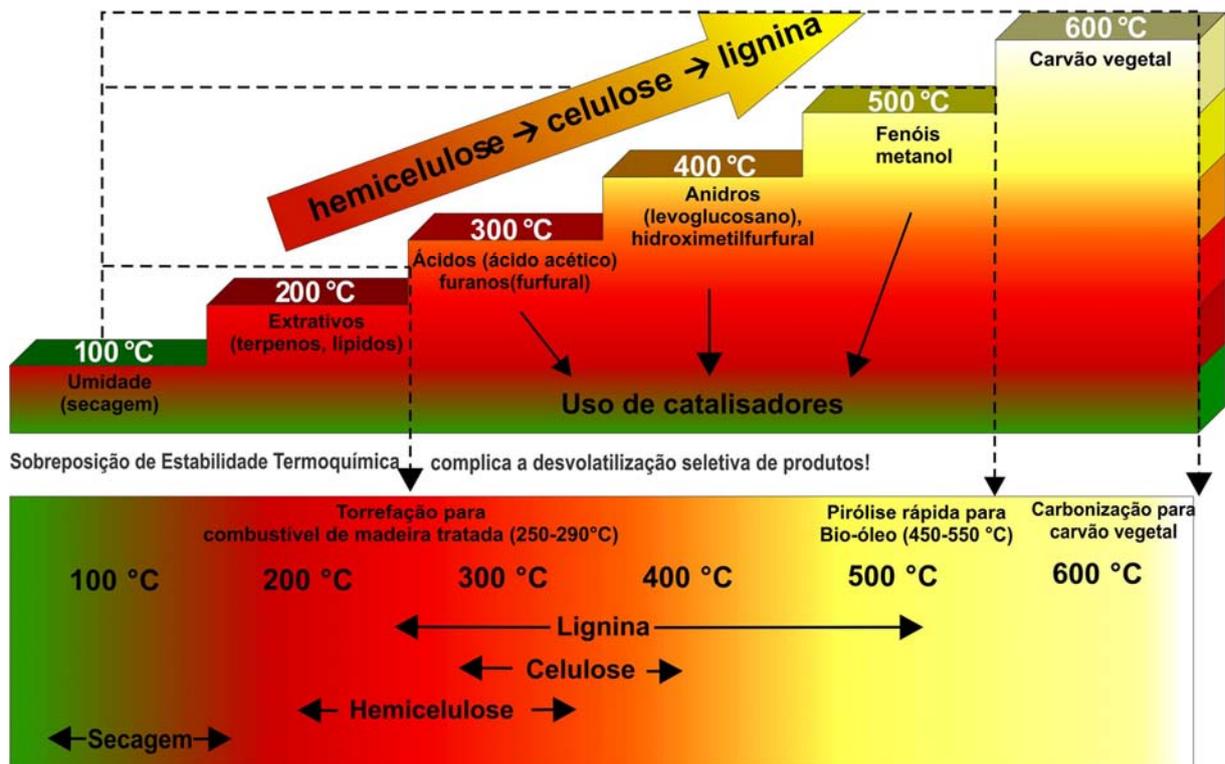


Figura 3.7: Conceito de desgaseificação realizada, como um exemplo do fracionamento térmico de biomassa, através de uma abordagem de pirólise passo a passo<sup>[27]</sup>.

### 3.2.5. Rendimento da Carbonização

A carbonização de material lignocelulósico pode gerar até 40kg de carvão vegetal, partindo de 100kg de madeira seca. O que equivale a uma eficiência de 40% do processo de carbonização. Benites *et al.* relatam que em um experimento de carbonização realizado, partindo-se de 130kg de madeira úmida (100kg de madeira seca) foram gerados: 61kg de água, 13kg de óleo e 16kg de gases não condensáveis ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ )<sup>[28]</sup>.

A Figura 3.8 mostra de maneira esquemática como se dá o processo de carbonização.

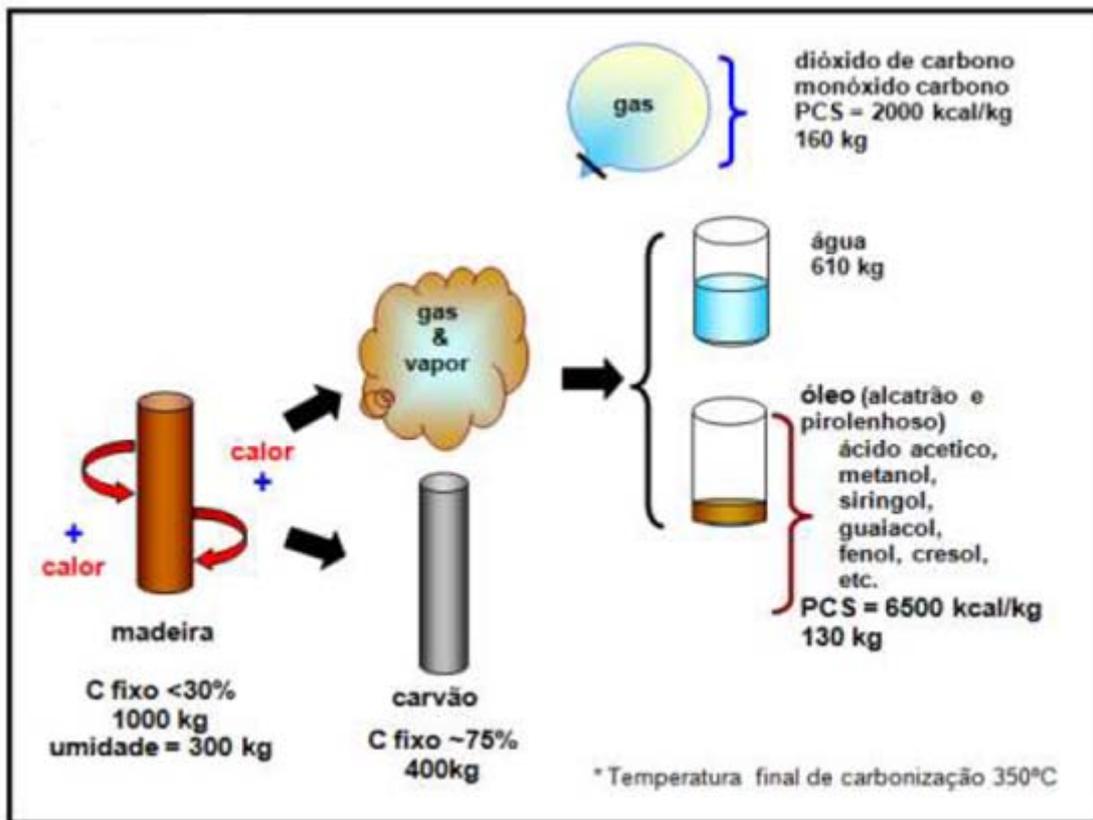


Figura 3.8: Visão esquemática do processo de carbonização e da distribuição dos produtos<sup>[28]</sup>.

O rendimento do processo de carbonização pode ser representado de acordo com a equação (3.2), onde  $\eta_{carvão}$  representa o rendimento gravimétrico ou taxa de conversão de carvão,  $M_{carvão}$  representa a massa seca de carvão vegetal produzido (kg) e  $M_{biomassa}$  representa a massa de biomassa seca (estufa) utilizada (kg)<sup>[29]</sup>.

$$\eta_{carvão} = \frac{M_{carvão}}{M_{Biomassa}} \times 100 \quad (3.2)$$

### 3.2.6. Fornos de Carbonização

Dentre os processos utilizados para a carbonização da madeira destacam-se: os que utilizam Forno Rabo Quente, Forno de Encosta, Forno retangular da Vallourec & Mannesman e o processo DPC (*Drying Pyrolysis Cooling*). Todos estes processos são abordados a seguir.

### 3.2.6.1. Forno Rabo Quente

O Forno de Rabo Quente (Figura 3.9) é um tipo de forno de carbonização bastante utilizado e se destaca pelo seu baixo custo de construção e pela sua simplicidade. Geralmente é construído em locais planos que não necessitam de muito preparo do terreno. É um forno que na maioria das vezes se encontra em conjunto com outros fornos semelhantes<sup>[30]</sup>.



Figura 3.9: Fornos tipo “Rabo Quente” de superfície<sup>[31]</sup>.

Os principais materiais utilizados para a construção do Forno Rabo Quente são tijolos de barro “cozido” e argamassa de barro e areia. A argamassa destinada à construção do forno é um combinado de terra, areia e água em quantidades adequadas para que o barro formado seja de fácil manuseio. A mistura de areia utilizada tem como intuito a redução de trincas que surgem durante as carbonizações<sup>[30]</sup>.

A operação do forno se processa basicamente em quatro estágios, sendo eles: carregamento do forno, a carbonização, o resfriamento e a descarga do carvão produzido<sup>[30]</sup>.

O carregamento do forno, para que a carbonização tenha um melhor rendimento, deve ser feita com madeira seca, pois o teor de umidade da lenha tem grande influência na eficiência do forno. O tamanho da lenha também é um parâmetro de grande importância, pois toras de lenha de grande diâmetro e grande comprimento retardam a carbonização, gerando maior quantidade de tiços (carbonização parcial)<sup>[30]</sup>.

O arranjo da madeira no interior do forno também é um parâmetro importante, uma vez que ele também tem relevante influência no rendimento gravimétrico do forno. A madeira de

menor espessura deve ser colocada nos espaços entre os toletes de maior espessura, a primeira camada de madeira deve ser colocada na vertical, enquanto a segunda camada de lenha deve ser colocada na horizontal<sup>[30]</sup>.

Deve-se evitar que haja espaços vazios no interior do forno, pois além de não permitirem o aproveitamento adequado do volume do forno, tais espaços prejudicam o processo de carbonização, dessa forma afetando negativamente o rendimento gravimétrico do processo<sup>[30]</sup>.

O acendimento do forno é feito em um orifício deixado na parte superior, colocando-se algum material que se inflame facilmente, por exemplo, folhas secas e galhos. O controle do forno é feito empiricamente, através da cor da fumaça que sai durante o processo. É analisada cada fase em que a carbonização se encontra, a fumaça de cor esbranquiçada significa o início da carbonização, enquanto que a fumaça de cor azulada significa que a carbonização está em seu ápice<sup>[30]</sup>.

Após a carbonização, que nos Fornos Rabo Quente leva um longo tempo, parte-se para o resfriamento do forno, etapa importante, pois a caso a carga seja retirada do forno a altas temperaturas visto que a entrada de ar pode causar a ignição e conseqüente incêndio do carvão. A temperatura ideal para que se proceda a descarga do forno, com segurança, é de 60°C<sup>[30]</sup>.

#### **3.2.6.2. Forno de Encosta**

O Forno de Encosta, Figura 3.10, pode ser entendido como uma adaptação do Forno Rabo Quente, sendo que a principal diferença entre o Forno de Encosta e o Forno Rabo Quente é o uso do desnível natural de terrenos acidentados para sua construção. Para construí-los corta-se o barranco em forma circular e apóia-se a copa do forno sobre a borda do terreno, dessa forma a borda do terreno funciona como a parede do forno<sup>[30]</sup>.



**Figura 3.10: Forno tipo Encosta<sup>[32]</sup>.**

Quanto às características de operação, acendimento do forno, controle da carbonização e qualidade do carvão produzido, o Forno de Encosta se assemelha ao Forno Rabo Quente<sup>[30]</sup>.

O acendimento do Forno de Encosta também é feito pela parte superior do forno. As fumaças, após o fechamento do buraco de acendimento, começam a deixar o forno através das “baianas” e estas são fechadas ao passo que as fumaças adquirem cor azulada<sup>[30]</sup>.

O controle da carbonização é feito considerando-se a quantidade e cor das fumaças que saem pelas chaminés, além disto, também pode ser monitorado pela temperatura das paredes do forno<sup>[30]</sup>.

No momento em que a fumaça se apresenta pouco densa e com a coloração azulada em alguma chaminé, fecham-se todas as entradas de ar, pois está é a maneira de se determinar que a frente de carbonização já esta distribuída homogeneamente pelo forno. Posteriormente à carbonização parte-se para o resfriamento do forno, quando a temperatura alcança 60°C pode-se executar a descarga do forno, os cuidados a serem tomados são semelhantes àqueles do Forno Rabo Quente<sup>[30]</sup>.

### **3.2.6.3. Forno de Superfície**

Os fornos de superfície, como ilustrado na Figura 3.11, são muito utilizados pelos grandes produtores de carvão vegetal no Brasil para a produção de carvão destinada, principalmente, às indústrias siderúrgicas. Os fornos de superfície apresentam dimensões de 3 a 8m de

diâmetro na base, sendo o diâmetro de 5m o mais comum, altura variando entre 2,3m e 5m e volume efetivo entre 5 e 200 toneladas de madeira<sup>[33]</sup>.



**Figura 3.11: Forno de superfície<sup>[34]</sup>.**

O forno de superfície vem sofrendo alterações para sua melhoria ao longo do tempo, por exemplo, passou de 6 chaminés para 1 única chaminé central ou lateral. Seu ciclo médio de produção é de 8 a 10 dias<sup>[35]</sup>.

A fase de carbonização em fornos de superfície consiste em carregar os fornos com madeira seca e fechar o forno, deixando uma abertura na parte superior para que seja realizada a ignição e alguns outros orifícios no chão para que aconteça a entrada de ar<sup>[36]</sup>.

A ignição é realizada pelo orifício da cúpula com tocos secos, a entrada de ar pelos orifícios da base é controlada aumentando-se ou diminuindo-se o seu tamanho, dessa forma o processo de carbonização se processa lentamente sem que o ar que está entrando seja suficiente para queimar o carvão já formado<sup>[36]</sup>.

Após o período de carbonização procede-se ao resfriamento do forno para que a carga possa ser retirada sem que haja riscos de ignição da mesma.

#### **3.6.2.4. Fornos retangulares da Vallourec & Mannesman**

Raad (2000) *apud* Barcellos (2002) define os Fornos retangulares da Vallourec & Mannesman (Figura 3.12) como: Fornos de grande capacidade volumétrica, construídos de modo a

permitir carga e descarga mecanizada. Uma de suas características é a cinética de carbonização não uniforme dentro do forno, fato que se deve ao grande tamanho do forno. O monitoramento da carbonização de tais fornos é feita por meio da leitura da temperatura em vários pontos, através de um aparelho de infravermelho. Apresentam sistema de recuperação de alcatrão e o tempo necessário para o processamento da madeira é de 12 a 15 dias<sup>[37]</sup>.

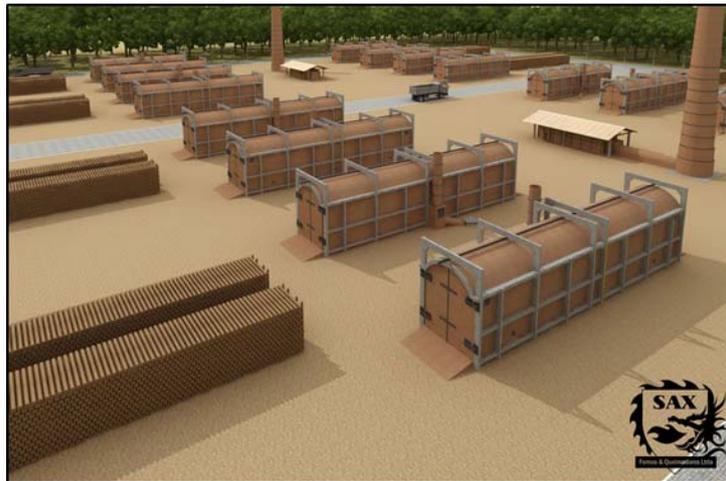


Figura 3.12: Forno da V&M Florestal<sup>[38]</sup>.

#### 3.6.2.5. O Processo DPC (Drying Pyrolysis Cooling)

O processo DPC se baseia em alguns fundamentos básicos, que são os seguintes:

- Uso dos gases (condensáveis e não condensáveis) emitidos durante o processo de carbonização como fonte de energia que é requerida pelo processo de carbonização.
- Uso dos gases emitidos pela madeira que está sendo carbonizada como um fluido que auxilia na transferência de calor, enquanto ocorre a fase endotérmica da carbonização.
- A secagem da madeira, carbonização e o resfriamento do carvão vegetal produzido ocorrem concomitantemente em no mínimo três reatores, como mostra a Figura 3.13<sup>[39]</sup>.

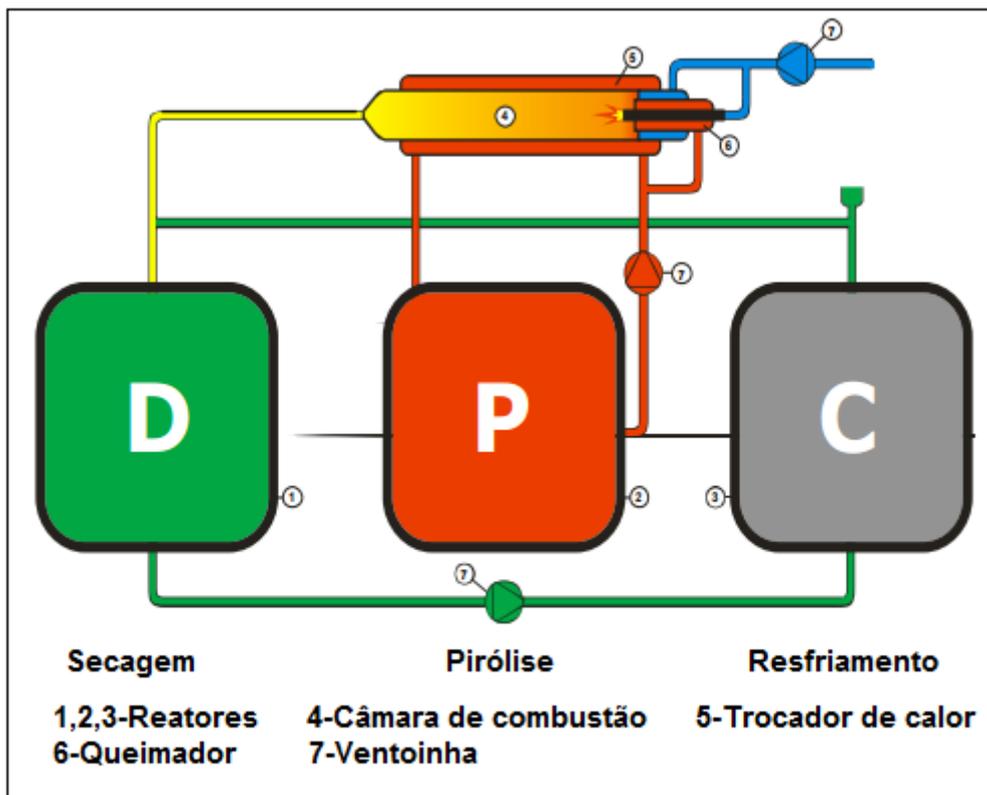


Figura 3.13: Diagrama Básico DPC-Utilização da Biomassa na Indústria Siderúrgica<sup>[39]</sup>.

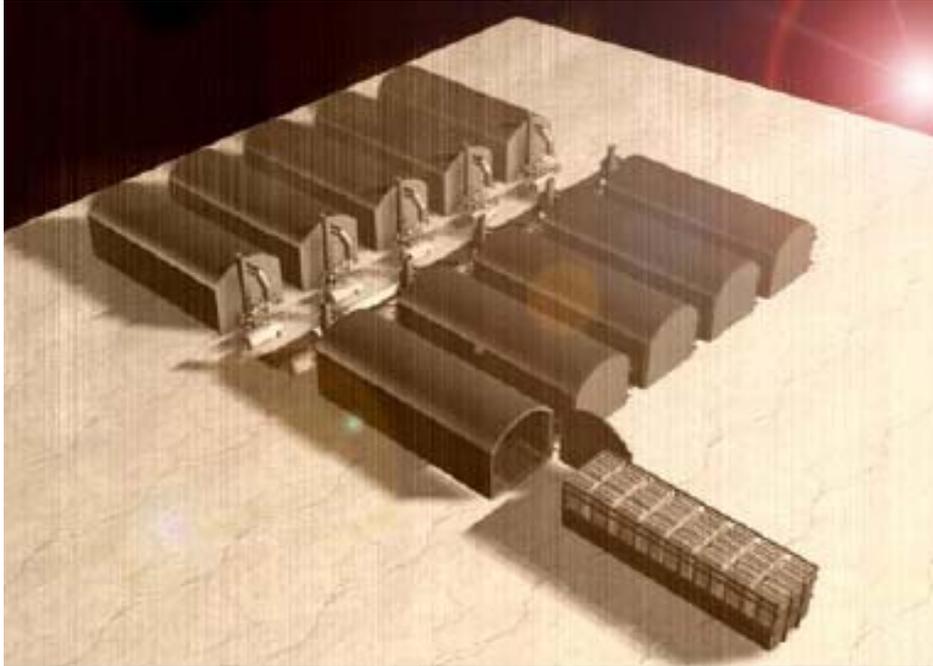
Os gases gerados durante a carbonização apresentam um poder calorífico significativo e são queimados em uma câmara de combustão, produzindo dessa forma gases quentes. Esses gases quentes são utilizados no reator de secagem da madeira<sup>[39]</sup>.

A madeira utilizada como matéria-prima no processo DPC pode ser colocada no interior do reator com qualquer comprimento, assim se adequando às características das florestas plantadas para tal finalidade<sup>[39]</sup>.

A principal peculiaridade do processo DPC está no uso dos gases produzidos durante a carbonização da madeira como fonte energética. Como não se consome parte da carga para sustentar energeticamente o forno, há um aumento do rendimento gravimétrico do processo<sup>[39]</sup>.

Os métodos atualmente usados para a carbonização da madeira requerem madeira com um teor máximo de 30% de umidade. Os gases gerados durante o processo DPC são capazes de secar madeira com até 50% de umidade, valor que representa o teor máximo de umidade que a mesma pode conter após o corte, portanto no processo DPC não existe limitação quanto ao teor de umidade contido na madeira<sup>[39]</sup>.

As etapas de secagem, pirólise e resfriamento podem ser realizadas em qualquer reator. Pode-se utilizar mais de três reatores, dependendo da capacidade final desejada. A Figura 3.14 mostra os conceitos do processo DPC aplicados a 10 reatores<sup>[39]</sup>.



**Figura 3.14: Planta DPC com 10 reatores interligados<sup>[39]</sup>.**

O sistema é adequado para qualquer grau de mecanização e automação. O caminhão transporta a biomassa e a coloca, juntamente com a caçamba, dentro do reator, como mostrado na Figura 3.15<sup>[39]</sup>.

Com o término do processo de carbonização, o caminhão do tipo “roll on” retira a caçamba que contem o carvão, como apresentado na Figura 3.16, e a leva para o silo onde o carvão vegetal é descarregado<sup>[39]</sup>.



**Figura 3.15:** Caminhão tipo “roll on roll off” colocando container em um reator DPC<sup>[39]</sup>.



**Figura 3.16:** Carvão produzido sendo retirado do Reator DPC<sup>[39]</sup>.

O reator em operação (Figura 3.17) foi aprimorado através da instalação de uma câmara de combustão e de trocador de calor em cada reator, assim possibilitando uma diminuição importante no número e no comprimento de dutos e também na quantidade de válvulas<sup>[39]</sup>.



**Figura 3.17: Reator DPC em operação<sup>[39]</sup>.**

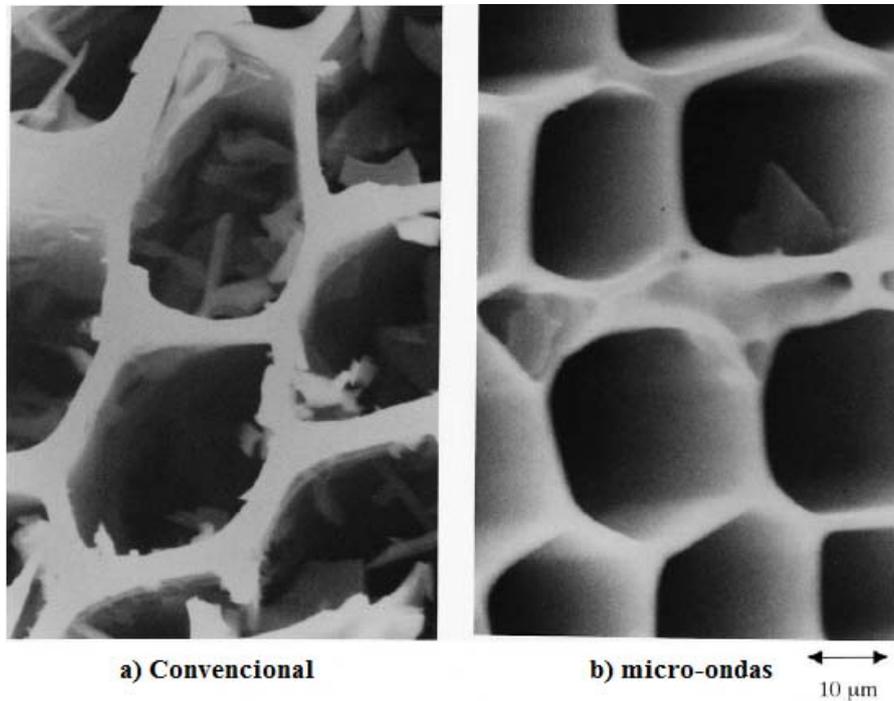
O processo DPC apresenta importantes vantagens em relação a outros processos de carbonização, dentre as quais pode-se citar:

- Não há emissão de gases nocivos a atmosfera, pois os mesmos são queimados;
- A madeira utilizada pode ser cortada em qualquer comprimento;
- Não é preciso armazenar a madeira para sua secagem;
- Rendimento gravimétrico mais elevado que em outros processos de carbonização;
- Controle adequado do processo de carbonização, o que facilita obter carvão vegetal de acordo com as especificações do consumidor;
- Processo de alta produtividade, o tempo de residência da madeira, recentemente cortada, é de aproximadamente 60 horas;
- O custo de investimento expresso, em reais por tonelada de carvão vegetal, é inferior ao dos processos de retorta<sup>[39]</sup>.

### **3.2.7. Diferença estrutural de carvão vegetal produzido por aquecimento com micro-ondas e por aquecimento convencional**

A Figura 3.18 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura de duas amostras de carvão vegetal. O carvão mostrado em (a) foi produzido através de aquecimento

convencional, enquanto que o carvão em (b) foi produzido por meio de aquecimento com micro-ondas<sup>[40]</sup>.



**Figura 3.18: Microscopia eletrônica de varredura do carvão vegetal: a) preparado pelo método convencional de aquecimento; b) preparado pelo método de aquecimento com micro-ondas<sup>[40]</sup>.**

As duas amostras de carvão vegetal apresentam disparidade quanto à estrutura e quanto ao carbono aderente (pequenas partículas de carbono pirolisado que são depositadas no microporo)<sup>[40]</sup>.

Na amostra de carvão (a) produzido pelo aquecimento convencional, os microporos são preenchidos por uma grande quantidade de carbono aderente, pois neste tipo de aquecimento a matéria volátil produzida na região central da peça de madeira será transferida para a camada externa. A taxa de escape de materiais voláteis não é rápida suficiente para se evitar a decomposição térmica de produtos voláteis devido à baixa taxa de transferência de calor. Dessa forma, durante a carbonização, carbono pirolisado, como resultado de quebra, depositará nos poros<sup>[40]</sup>.

Já na amostra de carvão vegetal produzido pelo aquecimento de micro-ondas, os microporos estão livres e apresentam uma estrutura mais aberta como resultado da liberação de materiais voláteis. Há muitos carbonos aderentes nos microporos. Como adsorvente, uma grande área superficial específica é uma das características mais importantes do carvão vegetal. A área

superficial específica no carvão produzido com aquecimento de micro-ondas é maior que naquele carvão produzido através de aquecimento convencional<sup>[40]</sup>.

Pesquisa realizada em laboratório da Universidade Federal de Ouro Preto, que usou micro-ondas para a carbonização de *Eucalyptus Grandis*, apresentou resultados de análise química imediata que evidencia que amostras carbonizadas pelo método em discussão possuem propriedades químicas semelhantes, e dependendo das condições de carbonização, até mesmo melhores que amostras de carvão vegetal produzidos por métodos tradicionais<sup>[41]</sup>.

### **3.3. Gases Provenientes da carbonização da madeira**

Esta seção trata os principais gases não condensáveis produzidos durante a carbonização da madeira.

#### **3.3.1. Gases não condensáveis**

Segundo diversos autores, os principais constituintes dos gases não condensáveis, oriundos da carbonização da madeira, são: o dióxido de carbono, metano, hidrogênio, nitrogênio, monóxido de carbono e em frações menores hidrocarbonetos, como o etano.

O emprego mais comum e relevante dos gases não condensáveis, provenientes da carbonização da madeira, é como combustível. Diversos autores relatam que em alguns ensaios realizados verificou-se que após a condensação, e a começar em determinada temperatura de carbonização, os gases não condensáveis são combustíveis. A composição e o poder calorífico dos gases não condensáveis são função da temperatura de carbonização<sup>[42]</sup>.

Quanto maior a temperatura de carbonização mais acentuada será o grau de destilação da madeira, dessa forma haverá um aumento na geração de líquido pirolenhoso e de gases não condensáveis<sup>[42]</sup>.

A Tabela III.8 ilustra o que foi descrito anteriormente.

**Tabela III.8: Variação do rendimento em Carvão, Líquido pirolenhoso e Gases não condensáveis em função da temperatura de carbonização. "Eucalipto grandis" idade entre 6 e 10 anos. Umidade > 15%<sup>[42]</sup>.**

Temperatura de Carbonização (°C)	Rendimento (%)		
	Carvão	Líquido pirolenhoso	Gases não condensáveis
300	42	37	21
500	33	42	25
700	30	44	26

Em experimento de laboratório foi carbonizado *Eucaliptus grandis*, tomando como base 100kg e temperatura de 450°C, e por meio de balanço de massa obteve-se os resultados apresentados na Tabela III.9<sup>[43]</sup>.

**Tabela III.9: Resultado da carbonização realizada em laboratório<sup>[43]</sup>.**

Entradas		Saídas	
Material	kg	Material	kg
Madeira seca	100,0	Carvão Vegetal	42,0
		Gases não condensáveis	20,0
		Vapores aquosos condensáveis	35,5
		Vapores orgânicos condensáveis	4,5
Total	100,0		100,0

O balanço indica que o processo teve um rendimento em peso de 42% em base seca. Foi determinado que os gases não condensáveis produzidos através da carbonização apresentavam volume de 11,2Nm<sup>3</sup> e um poder calorífico de 1.531kcal/Nm<sup>3</sup>. Dessa forma, a queima desses gases pode gerar, cerca de 17.150kcal<sup>[43]</sup>.

### 3.3.1.1. Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>)

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), comumente chamado de gás carbônico, é uma substância pura, incolor, inodoro e se encontra no estado gasoso à temperatura ambiente. O ponto de ebulição do dióxido de carbono é de -78,5°C e o seu ponto de sublimação de -56,6°C. O referido gás apresenta uma densidade de 1,99kg/m<sup>3</sup>, pressão de vapor de 5.900kPa (60,16 kgf/cm<sup>2</sup>) e é solúvel em água<sup>[44]</sup>.

O dióxido de carbono forma ácido carbônico quando reage com a água, como exemplificado na reação (3.3), portanto estando o dióxido de carbono intimamente relacionado com um sério problema ambiental, a chuva ácida<sup>[44]</sup>.



Em regiões não contaminadas por emissões causadas pelo homem o pH (potencial de hidrogênio) da chuva é por volta de 5,6. Tal fato se deve ao equilíbrio entre o  $\text{CO}_2$  e  $\text{HCO}_3^-$  na atmosfera. Se o pH estiver abaixo do valor citado a chuva é considerada ácida<sup>[45]</sup>.

O dióxido de carbono também está intimamente ligado ao Efeito Estufa, sendo considerado um dos principais gases causadores de tal problema. Em países desenvolvidos a principal fonte de emissão do gás em discussão é a queima de combustíveis fósseis. No Brasil, a maior parte das emissões estimadas de  $\text{CO}_2$  se deve a remoção de florestas para uso na agricultura e pecuária<sup>[46]</sup>.

### 3.3.1.2. Metano ( $\text{CH}_4$ )

O metano ( $\text{CH}_4$ ) é um gás incolor, inflamável, tóxico e que possui odor que lembra o odor do óleo. O metano é o principal constituinte do gás natural<sup>[47]</sup>.

Os átomos de hidrogênio do metano se encontram unidos ao átomo de carbono por meio de ligação covalente, ou seja, há um compartilhamento do par de elétrons, como mostrado na Figura 3.19. O metano possui uma estrutura tetraédrica, comprovada experimentalmente por meio de difração de elétrons, em que o átomo de carbono se encontra no centro<sup>[48]</sup>.

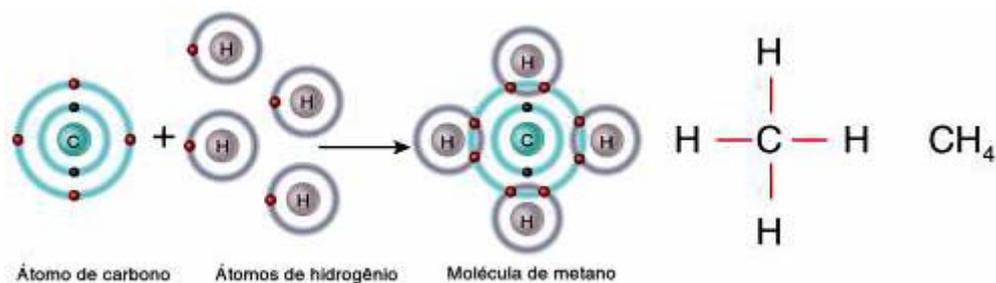
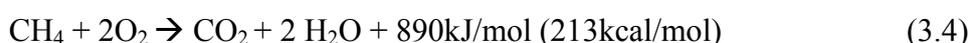


Figura 3.19: Diagrama da estrutura atômica e molecular do metano ( $\text{CH}_4$ )<sup>[49]</sup>.

A elevada simetria da molécula de metano faz com que a polaridade das várias ligações carbono-hidrogênio se cancelem umas com as outras, dessa forma sendo tal gás uma molécula apolar<sup>[48]</sup>.

O metano possui peso molecular de 16 gramas, ponto de fusão de  $-182^{\circ}\text{C}$ , ponto de ebulição de  $-161^{\circ}\text{C}$ , densidade relativa de 0,6 e temperatura de auto-inflamação de  $595^{\circ}\text{C}$ <sup>[50]</sup>. O metano não reage com ácidos, bases, oxidantes e nem com redutores<sup>[48]</sup>.

O calor de combustão do metano a  $25^{\circ}\text{C}$  e a pressão constante é de  $890,36\text{kJ/mol}$ <sup>[43]</sup>, as reações com o oxigênio produzem dióxido de carbono e água, além de uma considerável quantidade de energia liberada. O metano reage com o oxigênio segundo a reação<sup>[51]</sup>:



Nas reações de combustão dos hidrocarbonetos, caso do metano, as fortes ligações carbono-hidrogênio são trocadas pelas ainda mais fortes ligações O-H ( $463\text{kJ/mol}$ ) e a ligação oxigênio-oxigênio ( $496\text{kJ/mol}$ ) são substituídas por duas ligações C-O muito intensas. A parcela de energia remanescente é liberada na forma de calor<sup>[52]</sup>.

### 3.3.1.3. Hidrogênio ( $\text{H}_2$ )

Rifkin (2003) *apud* Linardi (2008) afirma que o hidrogênio é o elemento encontrado em maior quantidade na natureza. No universo o hidrogênio se encontra, quase que em sua totalidade, ligado na forma de compostos, representando, cerca de, 70% da superfície da Terra. Tal elemento foi detectado inicialmente pelo cientista Britânico Henry Cavendish em 1776 e designado como “ar inflamável”<sup>[53]</sup>.

Os átomos de hidrogênio estão ligados por meio de ligação covalente, um ou mais elétrons são compartilhados entre dois átomos, como mostrado na Figura 3.20, dessa forma criando uma força de atração entre os átomos que participam da ligação. Como os dois lados da molécula de hidrogênio são iguais a ligação é totalmente apolar<sup>[54]</sup>.



Figura 3.20: Diagrama da estrutura atômica e molecular do hidrogênio ( $\text{H}_2$ )<sup>[49]</sup>.

O hidrogênio é uma substância pura que se encontra no estado gasoso à temperatura ambiente. O hidrogênio é um gás incolor e inodoro que apresenta ponto de ebulição de  $-252,8^{\circ}\text{C}$ , ponto de congelamento de  $-259,2^{\circ}\text{C}$  e temperatura de auto-ignição da ordem de  $570^{\circ}\text{C}$ <sup>[55]</sup>. O hidrogênio possui densidade extremamente baixa, da ordem de  $0,08\text{kg/m}^3$ <sup>[56]</sup>.

O hidrogênio difunde-se com certa facilidade através de materiais e em muitos gases devido à sua baixa densidade<sup>[57]</sup>, assim o referido gás pode escapar dos cilindros utilizados para seu armazenamento sem grandes dificuldades, dessa forma é preciso que ele seja mantido sob altas pressões e em recipientes de materiais ultra-resistentes, a fim de se evitar oxidação e vazamentos<sup>[58]</sup>.

O hidrogênio deve ser armazenado e usado com ventilação adequada, deve ser mantido longe de alguns gases, tais como, oxigênio, cloro e outros oxidantes. Como é um gás altamente combustível não devem existir fontes de faíscas e chamas perto dos cilindros que contem o referido gás<sup>[56]</sup>.

O gás hidrogênio, quando queimado, reage com o oxigênio ( $\text{O}_2$ ) formando água, como exemplificado na equação (3.5) abaixo<sup>[59]</sup>:



Neto (2005) *apud* Linardi (2008) explica que cerca de  $1,0\text{kg}$  de hidrogênio tem energia equivalente a  $2,75\text{kg}$  da energia correspondente à gasolina. No entanto, devido à massa específica do hidrogênio ser muito baixa, cerca de  $0,0899\text{kg/Nm}^3$  (a  $0^{\circ}\text{C}$  e  $1\text{atm}$ ), a energia correspondente a um litro de hidrogênio é compatível com a energia gerada por  $0,27$  litro de gasolina<sup>[53]</sup>.

O uso do hidrogênio como fonte de energia, produzido através de biomassas e biocombustíveis tem sido considerado como uma maneira eficiente e ambientalmente expressiva<sup>[60]</sup>.

O uso do hidrogênio como fonte energética pode ocorrer em vários processos e tecnologias, sendo que atualmente existe grande importância do seu uso na geração distribuída de energia e nas aplicações como combustível para automóveis. A primeira está associada ao uso de motores de combustão interna, turbinas, células a combustível e sistemas híbridos turbinas/células a combustível para a geração de energia elétrica<sup>[60]</sup>.

As principais vantagens quanto ao uso do hidrogênio são:

- É o elemento químico mais frequente na natureza e pode ser obtido de variadas fontes;
- A queima do hidrogênio produz apenas água, portanto sendo um grande benefício no que diz respeito ao meio ambiente;
- Apresenta boa eficiência no que se refere à energia no uso em células de combustíveis;
- Possui alta densidade de energia por massa;
- Alta reatividade<sup>[61]</sup>.

#### **3.3.1.4. Nitrogênio**

O ar atmosférico é composto de aproximadamente de 78% de nitrogênio (N<sub>2</sub>), sendo, portanto o gás em maior abundância na atmosfera<sup>[62]</sup>.

O nitrogênio se encontra no estado gasoso à temperatura ambiente, sendo um gás incolor, inodoro e não tóxico. O ponto de congelamento do nitrogênio é de -209,9°C e seu ponto de ebulição de -195,8°C. O nitrogênio apresenta uma densidade de 1,161kg/m<sup>3</sup> e é um gás pouco solúvel em água<sup>[63]</sup>.

O nitrogênio é um gás estável e quimicamente inerte. Em temperaturas elevadas o nitrogênio pode reagir com oxigênio e o hidrogênio<sup>[64]</sup>.

O nitrogênio é um gás inerte de baixo custo, por isso ele é largamente aplicado como atmosfera protetora em diversos segmentos da indústria, dentre as mais importantes podemos destacar a indústria alimentícia, eletrônica e petroquímica<sup>[65]</sup>.

Como principais aplicações para o nitrogênio pode-se citar<sup>[66]</sup>:

- Utilizado no processo Haber para a obtenção de gás amoníaco;
- É utilizado como atmosfera inerte em tanques de armazenamento de óleos vegetais e animais;
- É utilizado como gás refrigerante em laboratório.

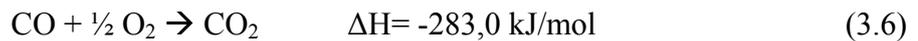
#### **3.3.1.5. Monóxido de carbono (CO)**

O monóxido de carbono (CO) a temperatura ambiente e pressão de 1atm se encontram estado gasoso, sendo incolor e inodoro. O ponto de ebulição do monóxido de carbono é de -191,5°C, seu ponto de congelamento de -205,1°C e sua temperatura de auto-ignição de

630°C. O referido gás apresenta densidade igual a 1,15kg/m<sup>3</sup> (a 21°C e 1atm) e é levemente solúvel em água<sup>[67]</sup>.

O monóxido de carbono é um gás tóxico e inflamável, além de ser incolor e inodoro, como citado anteriormente<sup>[68]</sup>.

O monóxido de carbono reage com o oxigênio conforme a reação abaixo<sup>[69]</sup>.



A produção de monóxido de carbono se deve a quantidade restrita de oxigênio livre para a combustão do combustível que possui o carbono em sua estrutura, dessa forma não há a produção de dióxido de carbono e sim há a geração de monóxido de carbono, tal processo é denominado combustão incompleta<sup>[70]</sup>.

O monóxido de carbono é classificado como um gás tóxico<sup>[67,68]</sup>. Se inalado o monóxido de carbono ao atingir os pulmões pode se associar a hemoglobina do sangue fazendo que o oxigênio não se combine com a hemoglobina ou se combine de maneira reduzida, assim impedindo a respiração dos tecidos o que pode resultar na morte do indivíduo<sup>[70]</sup>.

O monóxido de carbono é bastante utilizado nas indústrias químicas, pois ele pode ser produzido através de reservas carbonadas tais como carvão ou gás natural, além de o monóxido de carbono ser unidade básica para a geração de moléculas orgânicas mais complexas<sup>[70]</sup>.

### 3.4. Líquido Pirolenhoso

O produto líquido gerado durante a carbonização da madeira é o líquido pirolenhoso que é composto de ácido pirolenhoso e alcatrão insolúvel<sup>[19]</sup>. O líquido pirolenhoso produzido durante o processo de carbonização se encontra no estado gasoso, podendo ser regenerado por meio de ciclone e resfriamento em um reator de recuperação<sup>[71]</sup>.

O ácido pirolenhoso pode ser definido como uma solução aquosa de coloração marrom formada por vários componentes, tais como: ácido acético, metanol, alcatrão solúvel e outros constituintes em menores quantidades<sup>[19]</sup>.

O alcatrão insolúvel pode ser definido como um produto negro, com densidade e viscosidade maiores que do ácido pirolenhoso, assim se separa do referido ácido através de forças

gravitacionais. O alcatrão insolúvel possui caráter fenólico e é formado por ácidos orgânicos, compostos hidrogenados e hidrocarbonetos<sup>[19]</sup>.

O alcatrão é um combustível líquido que pode ser empregado em aplicações que se utilizam óleos combustíveis derivados do petróleo<sup>[72]</sup>.

A Figura 3.21 mostra o líquido pirolenhoso processado em diferentes tempos e modos.



**Figura 3.21: Amostras de líquido pirolenhoso<sup>[73]</sup>.**

A amostra número 1 foi decantada por seis meses e filtrada em carvão ativado, a de número 2 foi decantada por seis meses e destilada uma vez, a de número 3 foi decantada por seis meses e destilada duas vezes, a de número 4 foi fotografada logo após a coleta do forno e as amostras 5 e 6 são os resíduos que ficam no fundo do reservatório após a decantação de seis meses<sup>[73]</sup>.

### **3.4.1. Composição Química do Alcatrão**

O alcatrão insolúvel também pode ser definido como sendo um líquido de coloração negra que se separa do líquido pirolenhoso por meio da decantação, assim fica sedimentado no fundo do reservatório onde é coletado após a decantação<sup>[42]</sup>.

Os principais constituintes químicos do alcatrão, detectados ao se fazer o seu fracionamento, são: benzol, tolueno, xilenol, parafinas, fenol, cresol, picoratequina, guaiacol, furfural, além de ácido acético e metanol<sup>[42]</sup>.

Biocarbo (1999) *apud* Alves (2003) reitera as composições do extrato pirolenhoso e do alcatrão vegetal, como mostrado na Tabela III.10, são<sup>[74]</sup>:

**Tabela III.10: Componentes Fenólicos do licor pirolenhoso<sup>[74]</sup>.**

Componentes Fenólicos	Extrato Pirolenhoso	Alcatrão vegetal
Fenol	0,20%	6,00%
Guaiacol	0,10%	6,00%
2,6-Xilenol	X	1,00%
Cesol	0,10%	1,00%
o-Cresol	1,10%	6,00%
p,m-Cresol	X	7,00%
4-Etil-guaiacol	0,20%	1,00%
4-Propil-guaiacol	X	0,10%
3,5-Xilenol	X	5,00%
Siringol	1,00%	35,00%
4-Metil-siringol	1,10%	11,00%
4-Etil-siringol	0,60%	5%
4-Propil-siringol	X	X
4-Alil-siringol	0,20%	X
Água	80%	16~20%

\*: X representa componentes fenólicos não encontrados.

O emprego mais expressivo e comum do alcatrão insolúvel é como combustível, substituindo o óleo combustível. O calor de combustão do alcatrão insolúvel é de aproximadamente 6.200cal/g<sup>[42]</sup>.

### 3.4.2. O alcatrão como combustível – Propriedades físicas e químicas

As principais propriedades físicas do alcatrão, quando se pretende usá-lo como combustível são:

- Poder calorífico;
- Densidade;
- Viscosidade;
- Ponto de Inflamação;
- Ponto de Fulgor;

- Temperatura de Chama<sup>[75]</sup>.

O poder calorífico está associado ao teor de umidade do alcatrão. Através de experimentos realizados em escala de laboratório no CETEC (Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais) pôde-se montar a Tabela III.11, que apresenta a variação do poder calorífico em função do teor de umidade para o alcatrão<sup>[75]</sup>.

**Tabela III.11: Variação do poder calorífico do alcatrão insolúvel com umidade para algumas espécies de *Eucalyptus*<sup>[75]</sup>.**

Umidade (%)	Poder Calorífico kcal/kg
4	6.420
10	6.183
18	6.075
25	5.418
31	5.521
38	5.365

O valor da viscosidade, propriedade relevante no uso do alcatrão como combustível, decresce à medida que a temperatura aumenta, como apresentado na Tabela III.12, tal comportamento é desejável quando se pretende aplicar o alcatrão como combustível<sup>[75]</sup>.

**Tabela III.12: Influência da temperatura na viscosidade do alcatrão de forno de alvenaria<sup>[75]</sup>.**

T (°C)	Viscosidade (Saybolt Furol)	(Stokes x 10 <sup>-2</sup> )
20	2526	5370
30	468	997
40	142	302
50	56	120
60	26	56
70	14	30
80	8	17
90	5	10
100	3	7
110	2	5
120	1	3

O alcatrão apresenta elevada fluidez mesmo à temperatura ambiente, o que possibilita seu uso em queimadores de óleos leves. A Tabela III.13 compara as viscosidades do alcatrão com outros combustíveis em diferentes temperaturas, nota-se novamente que o aumento da temperatura decresce os valores de viscosidade<sup>[72]</sup>.

**Tabela III.13: Comparação entre as viscosidades do alcatrão com outros combustíveis em diferentes temperaturas<sup>[2]</sup>.**

Combustível	Viscosidade Saybolt Universal (SSU)			
	40°C	50°C	60°C	100°C
Alcatrão vegetal	201	-	74	-
Óleo combustível BPF	10.000	-	1700	260
Óleo combustível Tipo E	-	8.000	4300	370
Óleo Diesel	39	-	-	-

A densidade do alcatrão pouco se altera com a linhagem do Eucalipto e a densidade do alcatrão decresce com o aumento da temperatura, como exemplificado, na Tabela III.14<sup>[75]</sup>.

**Tabela III. 14: Influência da temperatura na densidade do alcatrão em forno de Alvenaria<sup>[75]</sup>.**

T (°)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )
20	1,1739
30	1,1584
40	1,1429
50	1,1274
60	1,1119
70	1,0964
80	1,0809
90	1,0655
100	1,0500
110	1,0345
120	1,0190

O poder calorífico do alcatrão varia em função da composição química e do teor de umidade do mesmo, como apresentado na Tabela III.15<sup>[72]</sup>.

**Tabela III.15: Poder calorífico do alcatrão em função da composição química e umidade<sup>[72]</sup>.**

C (%)	H (%)	O (%)	Outros (S,N) (%)	Umidade (%)	PCI (kcal/kg)
60,9	6,8	31,8	0,5	24	4502
64,3	6,4	29,2	0,1	15	6161
54,8	7,0	36,8	1,4	10	5560

Quanto à corrosividade do alcatrão, o agente corrosivo presente nele é o ácido pirolenhoso residual, sendo que a corrosão causada por este ácido é acentuada com o aumento da temperatura, como apresenta a Tabela III.16, que exhibe dados da perda de peso de um aço mergulhado em alcatrão em diferentes temperaturas<sup>[72]</sup>.

**Tabela III.16: Perda de peso de um aço mergulhado em alcatrão em função da temperatura<sup>[72]</sup>.**

Temperatura (°C)	Lâmina de aço SAE mergulhada em Alcatrão Vegetal Durante 6 horas
	Perda de Peso (mg/cm <sup>3</sup> )
40	0,35
60	0,85
100	6,72

### 3.4.3. Processos de recuperação de alcatrão

A recuperação do alcatrão se baseia no aproveitamento da fumaça que é gerada no processo de carbonização da madeira nos diferentes tipos de fornos. A fumaça é conduzida para os recuperadores de alcatrão onde procede-se o resfriamento ou a ciclonação<sup>[72,73,76]</sup>.

Quatro processos de recuperação de alcatrão, proveniente da carbonização da madeira, são citados, sendo eles:

- Processo de recuperação de alcatrão em fornos de alvenaria por absorção.
- Processo de recuperação de alcatrão em fornos de alvenaria por impacto e coalescência.
- Processo de recuperação de alcatrão em fornos de alvenaria por mistura mecânica.
- Processo de recuperação de alcatrão em fornos de alvenaria por precipitação eletrostática<sup>[77]</sup>.

A Figura 3.22 mostra o alcatrão sendo coletado de um Forno Rabo Quente, através de um recipiente instalado na parte externa inferior do forno, sendo que o mecanismo de resfriamento que foi utilizado foi uma corrente de vento natural ao redor do recipiente<sup>[78]</sup>. A Figura também mostra os gases não condensáveis sendo lançados na atmosfera.



Figura 3.22: Recipiente instalado no Forno Rabo Quente para coleta de alcatrão<sup>[74]</sup>.

#### 3.4.4. Principais aplicações do alcatrão

Além da viabilidade do uso do alcatrão como combustível em substituição de óleos combustíveis<sup>[72]</sup>, ou até mesmo a utilização para gerar energia para o próprio processo de carbonização<sup>[78]</sup>, o alcatrão possui diversas outras aplicações, dentre tais aplicações pode-se destacar<sup>[79]</sup>:

- Uso veterinário;
- Uso farmacêutico;
- Indústria química;
- Fabricação de espumas de poliuretano<sup>[79]</sup>.

#### 3.5. Equipamentos utilizados no processo

Esta seção aborda os principais equipamentos que estão presentes no fluxo produtivo da UPEC-250. Também, trata os princípios: do aquecimento através de micro-ondas, do funcionamento de motores de combustão interna (que operam segundo Ciclo Otto e Ciclo

Diesel) do funcionamento de geradores e da produção de energia com o uso de biogás como combustível.

### 3.5.1. Lavadores de gases/Ciclones

Os Ciclones são cilindros verticais com uma entrada horizontal por onde penetram os gases e através de um escoamento rotativo, que gera uma força centrífuga, há a separação das partículas<sup>[80]</sup>.

Os efluentes gerados no processo de carbonização podem ser separados, em gases não condensáveis e em gases condensáveis, por meio de Lavadores de gases que possuem princípio de funcionamento semelhante ao dos ciclones<sup>[81]</sup>.

Na parte superior do lavador o bio-óleo resfriado é borrifado e forma um escoamento decrescente que entra em contato com os gases que entram na parte média do lavador, assim há troca de calor entre estes dois fluxos fazendo com que os gases condensáveis se liquefaçam e sejam coletados na parte inferior do lavador, enquanto que os gases não condensáveis, devido à sua menor volatilidade, ascendem e são coletados na parte superior do equipamento<sup>[81]</sup>.

A Figura 3.23 mostra um ciclone utilizado para a separação gás-sólido que tem seu princípio de funcionamento e aparência semelhante ao Lavador de gases utilizado para a separação gás-líquido.

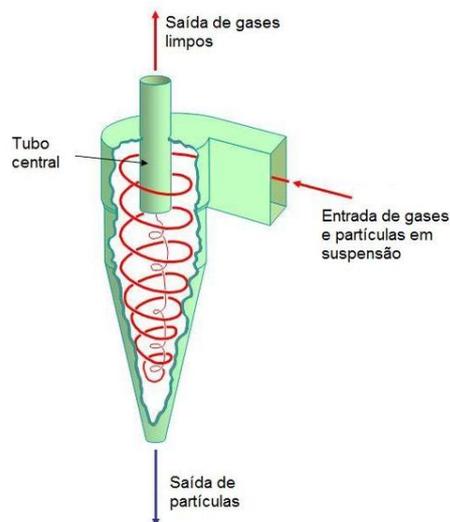


Figura 3.23: Separador ciclônico utilizado para separação de partículas sólidas de gases<sup>[82]</sup>.

### 3.5.2. Tanque coletor de bio-óleo

O Tanque coletor de bio-óleo tem a função de recolher e armazenar o bio-óleo proveniente do Lavador de gases. Parte deste bio-óleo retorna para o processo de lavagem dos gases como líquido de resfriamento e outra parte segue para um emulsificador. Para que não aconteça decantação de uma das fases há agitação contínua<sup>[81]</sup>.

O tanque coletor de bio-óleo é construído utilizando-se polímeros termoplásticos anticorrosivos, como polipropileno e polietileno, podem ser instaladas em áreas abrigadas ou ao tempo, a temperatura de trabalho no caso do tanque construído em polipropileno é de 80°C, enquanto que, o tanque construído em polietileno é de 60°C<sup>[83]</sup>.

A Figura 3.24 apresenta um exemplo de tanque para armazenamento de mistura com a presença de um agitador vertical, semelhante ao que é aplicável para o armazenamento do bio-óleo.



Figura 3.24: Tanque para sistema de misturas<sup>[83]</sup>.

### 3.5.3. Bomba para recirculação de bio-óleo resfriado e bomba de bio-óleo para o emulsificador

Bombas são utilizadas para a recirculação do bio-óleo resfriado e para o bio-óleo do emulsificador. Ambas possuem a mesma potência (1/3 de cv), são trifásicas e dispõem de inversor de frequência para controle de rotação<sup>[81]</sup>.

### 3.5.4. Tanque emulsificador

O Tanque emulsificador é o local em que é realizado o preparo do combustível, por meio do acréscimo de um aditivo ao bio-óleo, para que se origine a emulsão<sup>[81]</sup>.

### 3.5.5. Motor-gerador

Para a produção de energia elétrica através do biogás, derivados de dejetos de suínos, são utilizados motores de combustão interna Ciclo Otto (álcool e gasolina) adaptado para o biogás. O motor fornece energia mecânica para um gerador acoplado ao mesmo que converte a energia mecânica em energia elétrica<sup>[84]</sup>.

O motor-gerador para a produção de energia por meio da queima de gases não condensáveis é semelhante ao citado anteriormente<sup>[84]</sup>. De acordo com o Projeto GT-496, o motor-gerador apresenta uma potência de 140 kWh<sup>[81]</sup>.

A Figura 3.25 mostra um motor desenvolvido pela Companhia Branco Motores, destinado à transformação de biogás em energia. O motor em questão consome 2,0 metros cúbicos de biogás por hora de trabalho gerando uma potência máxima de 11 cavalos<sup>[85]</sup>.



Figura 3.25: Motor que utiliza biogás como combustível<sup>[85]</sup>.

A Figura 3.26 apresenta um gerador, também desenvolvido pela Companhia Branco Motores, que utiliza tanto biogás como álcool como combustível. Tal gerador consome 4,0 metros cúbicos de biogás por hora de trabalho ou 3,8 litros de álcool por hora de trabalho, gerando uma potência máxima de 9,5 kva<sup>[85]</sup>.



**Figura 3.26: Gerador que utiliza biogás ou álcool como combustível<sup>[85]</sup>.**

O princípio de funcionamento de um motor-gerador se baseia na explosão gerada pela queima de combustível, em um motor de combustão interna, que movimenta um pistão, e este faz com que o eixo de um gerador de eletricidade também se movimente<sup>[80]</sup>.

### **3.5.6. Princípio de funcionamento de um motor de acordo com o Ciclo Diesel**

Os motores térmicos são equipamentos que transformam energia térmica em trabalho mecânico. Em motores de combustão interna a mistura admitida para o interior do dispositivo é queimada e sua energia térmica transformada em energia mecânica<sup>[86]</sup>.

Rudolph Diesel, em 1892, idealizou um modelo de motor com ignição espontânea, denominado motor Diesel que tem os seguintes princípios de funcionamento<sup>[86]</sup>:

- I) Admissão: Nesta etapa a válvula de admissão está aberta, enquanto que a válvula de escape está fechada. O pistão se desloca do ponto motor superior ao ponto motor inferior fazendo com que apenas o ar penetre para dentro do cilindro.
- II) Compressão: Nesta etapa a válvula de admissão está fechada, enquanto que a válvula de escape está aberta. O pistão se desloca do ponto motor inferior ao ponto motor superior

comprimindo o ar. Antes que o pistão atinja o ponto motor superior há a entrada do combustível que se mistura com o ar gerando a combustão.

III) Expansão: Nesta etapa tanto a válvula de admissão quanto a válvula de escape estão fechadas. A combustão faz com que a expansão dos gases empurrem o pistão, levando o mesmo do ponto motor superior para o ponto motor inferior.

IV) Escapamento: Nesta etapa a válvula de admissão está fechada, enquanto que a válvula de escape está aberta. O pistão se desloca do ponto motor inferior para o ponto motor superior fazendo com que os gases queimados saiam do cilindro<sup>[86]</sup>.

A Figura 3.27 ilustra o processo de Admissão, Compressão e Escapamento, respectivamente.

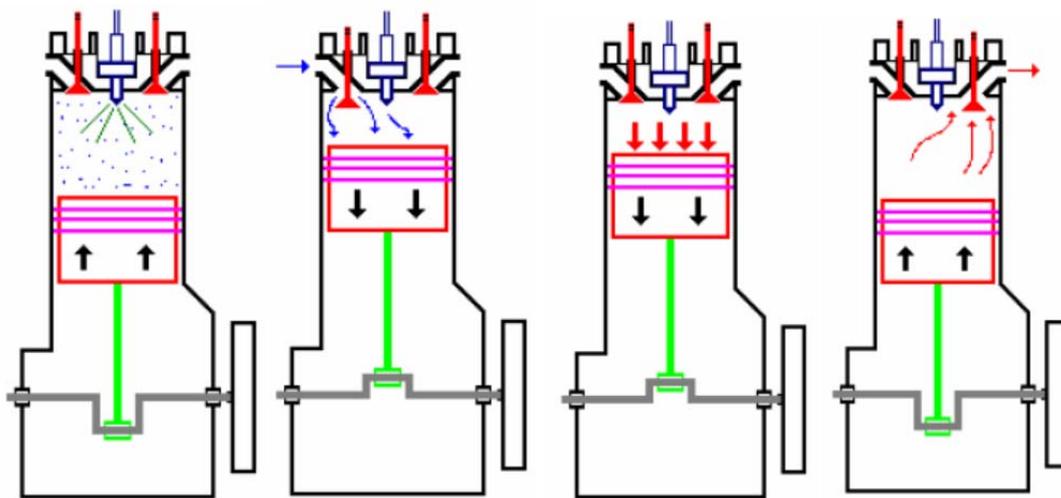


Figura 3.27: Processo de Admissão, Compressão, Expansão e Escapamento, respectivamente<sup>[86]</sup>.

Os motores que operam no Ciclo Diesel podem operar a taxas de compressão mais elevadas, se comparadas aos motores que operam no Ciclo Otto, como será apresentado posteriormente. Não há auto-ignição nos motores que trabalham de acordo com o Ciclo Diesel o que favorece o uso de combustíveis menos refinados e de mais baixo custo<sup>[86]</sup>.

O Ciclo Diesel se baseia em uma compressão isentrópica, um processo de adição de calor a pressão constante, um processo isentrópico e um processo de rejeição de calor a volume constante, como ilustra a Figura 3.28<sup>[86]</sup>.

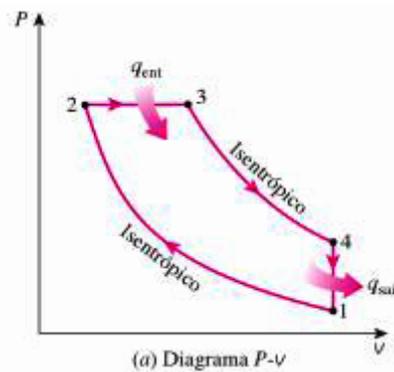


Figura 3.28: Diagrama P-V do Ciclo Diesel<sup>[87]</sup>.

### 3.5.7. Princípio de funcionamento de um motor de acordo com o Ciclo Otto

O Motor de ignição por faíscas foi desenvolvido por August Otto em 1876 e obedece à seguinte sequência<sup>[86]</sup>:

I) Admissão: Nesta etapa a válvula de admissão está aberta, enquanto que a válvula de escape está fechada. O pistão se movimenta do ponto motor superior ao ponto motor inferior fazendo com que penetre para o interior do cilindro a mistura ar/combustível.

II) Compressão: Nesta etapa tanto a válvula de admissão quanto a válvula de escape estão fechadas. O pistão se movimenta do ponto motor inferior ao ponto motor superior comprimindo o ar e combustível. Antes que o pistão chegue o ponto motor superior há a faísca necessária para que haja combustão.

III) Expansão: Nesta etapa tanto a válvula de admissão quanto a válvula de escape estão fechadas. A combustão faz com que a expansão dos gases empurrem o pistão, causando o movimento do pistão do ponto motor superior para o ponto motor inferior.

IV) Escapamento: Nesta etapa a válvula de admissão está fechada, enquanto que a válvula de escape está aberta. O pistão se desloca do ponto motor inferior para o ponto motor superior fazendo com que os gases queimados saiam do cilindro<sup>[86]</sup>.

A Figura 3.29 ilustra o processo de Admissão, Compressão e Escapamento, respectivamente.

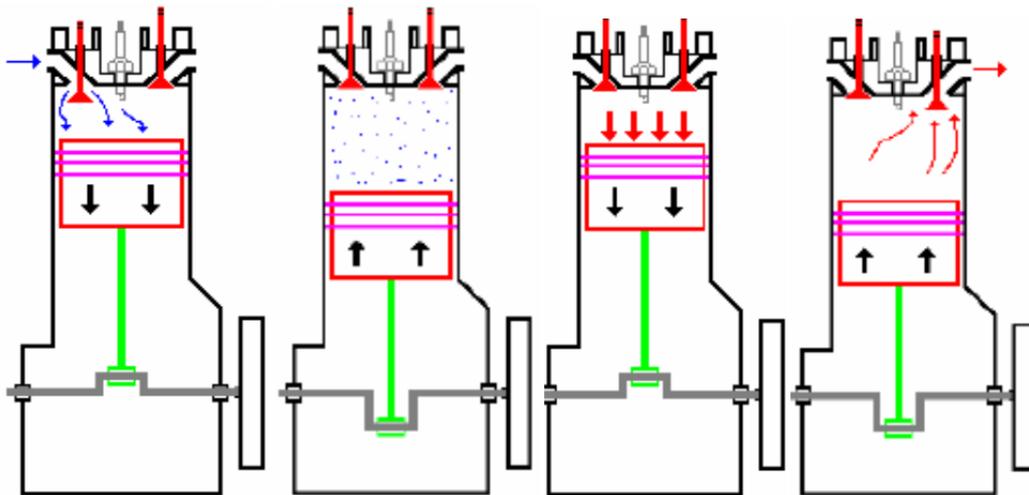


Figura 3.29: Processo de Admissão, Compressão, Expansão e Escapamento, respectivamente, para o Ciclo Otto<sup>[86]</sup>.

O Ciclo Otto ideal obedece aos seguintes processos reversíveis<sup>[86]</sup>:

- Compressão isentrópica (1-2);
- Fornecimento de calor a volume constante (2-3);
- Expansão isentrópica (3-4);
- Rejeição de calor a pressão constante (4-1).

A Figura 3.30 ilustra os processos reversíveis citados.

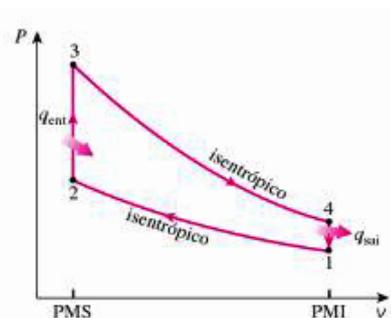


Figura 3.30: Diagrama P-V do Ciclo Otto ideal<sup>[87]</sup>.

### 3.5.8. Princípio de funcionamento dos geradores

Um gerador elétrico é definido como um equipamento que gera corrente elétrica através de movimento mecânico, em sua forma mais elementar, um gerador é composto de uma espira que é forçada a girar quando está sob a ação de um campo magnético fixo<sup>[88]</sup>.

Os geradores são basicamente de dois tipos: os de corrente alternada e os de corrente contínua.

Os geradores de corrente alternada funcionam através de indução eletromagnética, de maneira simplificada uma tensão é induzida em um condutor quando este se locomove por um campo magnético cortando as linhas de força, dessa forma gerando uma corrente elétrica no condutor<sup>[89]</sup>.

A força eletromotriz (corrente) gerada no condutor é bem representada por uma variação senoidal, como mostra a Figura 3.31, em que os pontos a e c representam o maior valor da força eletromotriz, em módulo, e os pontos b e d representam os menores valores da força eletromotriz em módulo<sup>[90]</sup>.

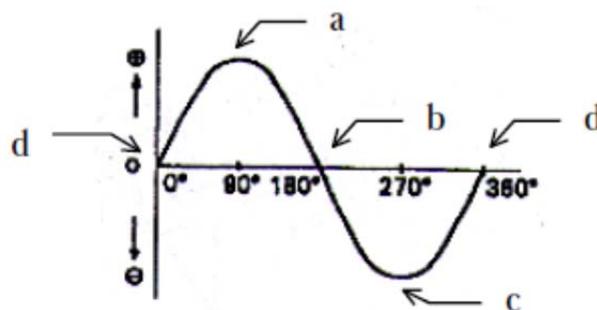


Figura 3.31: Força eletromotriz induzida em função do tempo<sup>[90]</sup>.

Tanto os geradores de corrente alternada quanto os geradores de corrente contínua dependem de energia mecânica para operarem, podendo ser essa energia mecânica proveniente de diversas fontes, tais como turbinas de vapor, motor a diesel entre outras<sup>[89]</sup>.

Um gerador de corrente contínua em sua forma mais simples é composto de um enrolamento de armadura que contém uma espira de fio, sendo que tal enrolamento corta um campo magnético para gerar a tensão<sup>[91]</sup>.

O princípio de funcionamento de um gerador de corrente contínua se baseia em uma espira giratória acoplada a um circuito externo através de um comutador que tem o arranjo de um anel fendido. Assim, durante os giros da espira, a ligação é invertida duas vezes por volta, portanto a diferença de potencial induzida que é gerada possui sempre o mesmo sinal<sup>[90]</sup>.

A Figura 3.32 ilustra o princípio de funcionamento de um gerador de corrente contínua em sua forma mais simples.

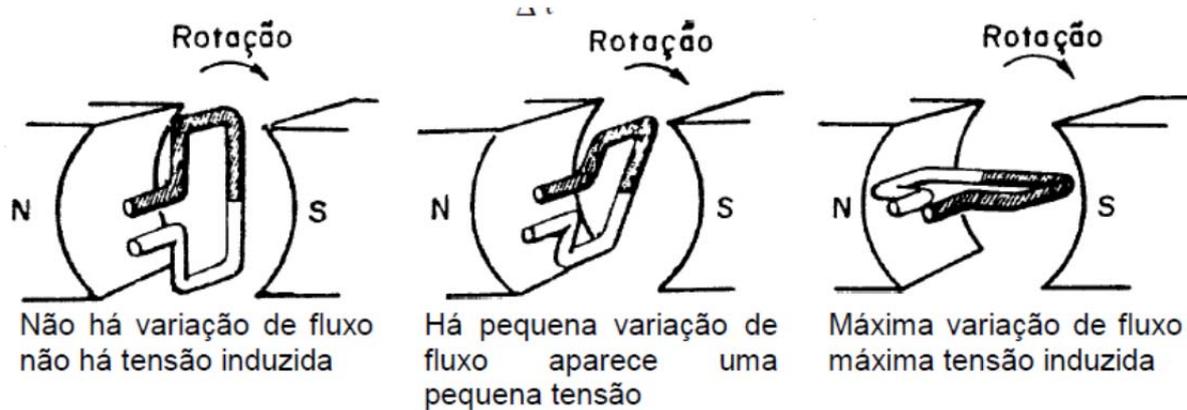


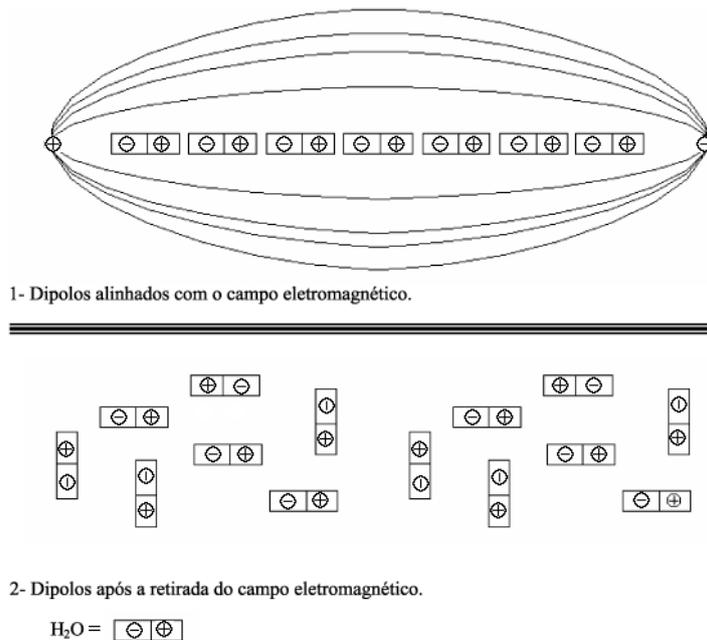
Figura 3.32: Princípio de funcionamento de um gerador de corrente contínua<sup>[92]</sup>.

### 3.5.9. Aquecimento através de micro-ondas

As micro-ondas são definidas como ondas eletromagnéticas cuja frequência está situada na faixa de 300MHz a 300GHz<sup>[93]</sup>. As micro-ondas aquecem por dois mecanismos: rotação de dipolo e condução iônica. Em uma reação mista, por exemplo, solventes de moléculas polares estão sob efeito da polarização por dipolo, enquanto que as partículas com carga em uma amostra, comumente íons, são afetadas pela condução iônica<sup>[94]</sup>.

Quando irradiados com de micro-ondas, os dipolos ou íons da amostra alinham em função do campo elétrico aplicado. À medida que o campo elétrico oscila, ou até mesmo devido a sua remoção, os dipolos ou íons tentam realinhar-se (voltar a um estado desordenado), dessa forma a energia absorvida para a orientação dos dipolos ou íons é convertida e dissipada na forma de calor<sup>[94]</sup>.

A Figura 3.33 mostra moléculas de água com e sem a influência do campo elétrico.



**Figura 3.33: Moléculas de água com e sem a influência do campo elétrico<sup>[95]</sup>.**

O segundo modo de aquecimento por micro-ondas é denominado condução iônica, neste método o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem por meio da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. Tais perdas dependem do tamanho, carga, condutividade dos íons dissolvidos e interação destes últimos com o solvente<sup>[95]</sup>.

A capacidade de determinado material de absorver energia de micro-ondas e convertê-la em energia térmica é importante no aquecimento por micro-ondas. Isto depende das propriedades dielétricas do material, por exemplo, constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e perda dielétrica ( $\epsilon''$ )<sup>[96]</sup>.

A constante dielétrica relaciona-se com a capacidade das moléculas de serem polarizadas por um campo elétrico, enquanto que a constante dielétrica de perda está ligada à eficiência com que a energia da radiação eletromagnética pode ser convertida em calor<sup>[96]</sup>.

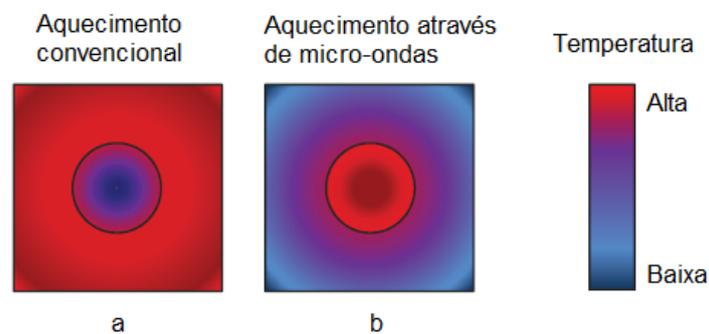
A taxa de perda dielétrica pela constante dielétrica dá origem à "tangente de perda"  $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ , a qual é um parâmetro usado para descrever a eficiência global de um material para utilização de energia proveniente de radiação de micro-ondas. Os materiais podem ser classificados, de acordo com suas interações com as micro-ondas, em três tipos: condutores (reflexivo), isoladores (transparente) e dielétricos (absorção)<sup>[96]</sup>.

Os materiais podem ser classificados quanto a sua absorção de micro-ondas. Materiais que possuem  $\tan \delta > 0.5$  são materiais de alta absorção, materiais com  $\tan \delta$  entre 0.1–0.5 são de média absorção, enquanto que materiais com  $\tan \delta < 0.1$  são de baixa absorção<sup>[96]</sup>.

No aquecimento convencional o calor é transferido das extremidades e superfície para o centro do material, através de convecção, condução ou radiação. Enquanto que, o aquecimento por micro-ondas representa a transferência de energia eletromagnética em energia térmica, pois micro-ondas podem penetrar em materiais e depositar energia, dessa forma o aquecimento por micro-ondas se dá por meio de conversão de energia e não através de transferência de calor<sup>[97]</sup>.

Quando se aquece o material por meio de micro-ondas a temperatura no interior do material é maior que nas suas extremidades, diferentemente do aquecimento convencional em que acontece o oposto, a temperatura é maior nas extremidades do material que no centro<sup>[97]</sup>.

A Figura 3.34 ilustra a diferença entre o aquecimento por micro-ondas e o aquecimento convencional.



**Figura 3.34: Comparação do gradiente de temperatura no interior de amostras aquecidas por: a) Aquecimento convencional b) Aquecimento através de micro-ondas<sup>[97]</sup>.**

A Tabela III.17 apresenta uma comparação que sintetiza as características do aquecimento convencional e do aquecimento por micro-ondas.

**Tabela III.17: Aquecimento com micro-ondas x Aquecimento convencional<sup>[98]</sup>.**

<b>Aquecimento por micro-ondas</b>	<b>Aquecimento convencional</b>
Acoplamento energético	Condução/Convecção
Acoplamento em nível molecular	Aquecimento superficial
Rápido	Lento
Volumétrico	Superficial
Seletivo	Não seletivo
Depende das propriedades do material	Depende menos das propriedades do material

### **3.5.10. Geração de energia elétrica com o uso de gases não condensáveis**

De acordo o Projeto GT-496, os gases não condensáveis provenientes da carbonização da madeira, através de micro-ondas, podem ser aplicados em sistemas de cogeração para a produção de energia elétrica. Segundo dados do referido Projeto, durante a carbonização de uma tonelada de madeira são produzidos: 250kg/h de carvão e 750kg/h de gases, sendo 322,5kg/h de gases não condensáveis e 427,5kg/h de gases condensáveis<sup>[81]</sup>.

Os gases não condensáveis apresentam um poder calorífico inferior de 1,5MWh/t e podem produzir 0,4MWh/h de energia. Também segundo dados do Projeto GT-496, o conjunto motor-gerador utilizado para a geração de energia apresenta uma potência de 140kWh<sup>[81]</sup>.

O sistema utilizado para a geração de energia elétrica através da combustão dos gases não condensáveis se assemelha aqueles utilizados para a produção de energia elétrica por meio da combustão de biogás.

O biogás é um combustível gasoso que possui valor energético semelhante ao do gás natural, sendo formado por uma mistura de gases. A porcentagem de cada gás que compõe a mistura varia em função das características do resíduo e o as condições de funcionamento do biodigestor<sup>[99]</sup>.

O biogás é composto em sua maior parte por metano, cerca de 50 a 60%, e Dióxido de carbono, aproximadamente 30 a 40%. Há também a presença de outros gases, Hidrogênio, Sulfeto de hidrogênio e Monóxido de carbono, em menores quantidades<sup>[100,101]</sup>.

O poder calorífico do biogás é de aproximadamente 5.500 kcal/m<sup>3</sup>, sendo variável, pois depende da composição do gás<sup>[102]</sup>.

As usinas de cogeração que utilizam biogás geralmente são equipadas com motores de combustão acoplados a um gerador. As rotas mais utilizadas para conversão são motores que operam conforme o ciclo Otto, que teve seu princípio de funcionamento detalhado anteriormente, e microturbinas<sup>[103]</sup>.

Motores que operam de acordo com o ciclo Otto são largamente utilizados para a combustão do biogás devido a algumas características, tais como: maior rendimento elétrico e custos menores se comparados com outros equipamentos. Algumas pequenas modificações no sistema de alimentação, ignição e taxa de compressão são requeridas para se realizar a combustão em motores ciclo Otto<sup>[103]</sup>.

O Projeto GT-496 detalha que o conjunto motor-gerador utilizado para a conversão energética dos gases não condensáveis é análogo aos utilizados para a conversão energética do biogás.

### 3.5.11. Cálculo do potencial elétrico do biogás

O cálculo do potencial elétrico diário gerado pelo biogás pode ser efetuado de acordo com a equação 3.7<sup>[104]</sup>:

$$PE = \frac{Q_{biogás} \times PCI_{biogás} \times \eta_{gerador} \times 4,1868}{86.400} \quad (3.7)$$

Onde:

PE = potência elétrica (KW);

$Q_{biogás}$  = vazão (produção média) do biogás (m<sup>3</sup>/dia);

$PCI_{biogás}$  = poder calorífico do biogás (kcal/m<sup>3</sup>);

$\eta_{gerador}$  = valor da eficiência do gerador;

4,1868 = fator de conversão de “kcal” (quilo caloria) para “kJ” (quilo joule), onde 1 kJ/s corresponde a 1MW<sup>[104]</sup>.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo aborda e descreve como foi realizado o processo de carbonização da madeira, bem como os fornos utilizados. Também, detalha a separação dos efluentes gasosos que ocorreu por meio de um separador de gases que tem seu funcionamento baseado na troca de calor e na diferença de volatilidade dos seus constituintes. Os gases não condensáveis oriundos da pirólise com micro-ondas foram quantificados por meio de cromatografia gasosa, enquanto que os gases condensáveis foram quantificados por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectômetro de massa. Através dos resultados obtidos pelos métodos cromatográficos pôde-se efetuar o cálculo do poder calorífico inferior dos gases não condensáveis e dos gases condensáveis.

### 4.1. Matéria-prima e carbonização

A biomassa utilizada na carbonização para análise do potencial energético dos efluentes foi o *Eucalyptus citriodora*. A madeira utilizada, foi cortada em toletes de 20cm para que pudessem ser admitidos no forno.

Previamente, toda a madeira utilizada para os testes teve sua massa medida através de uma balança de alimentação, assim como foi determinado o seu conteúdo de umidade, para alguns toletes selecionados por meio de amostragem.

Os fornos empregados para a carbonização da madeira, neste estudo, foram: um forno piloto e um forno industrial (UPEC-250), ambos construídos pela ONDATEC-Tecnologia Industrial em Micro-ondas, empresa com sede em Uberaba no Triângulo Mineiro.

O forno piloto adotado para a carbonização apresenta a seguinte configuração: uma esteira de alimentação de cavacos, uma balança de alimentação, uma cavidade de secagem por micro-ondas, uma cavidade de pirólise por micro-ondas e um silo de armazenamento de carvão.

A Figura 4.1 ilustra o arranjo descrito.



**Figura 4.1: Sistema de carbonização por micro-ondas.**

O forno utilizado para a carbonização contínua da madeira, denominado UPEC-250 (Unidade de produção de Energia e Carvão), apresentado na Figura 4.2, se trata de um modelo de forno de elevada tecnologia, que além da carbonização contínua da madeira, visa aplicar os efluentes gerados no processo para a geração de energia elétrica<sup>[105]</sup>.



**Figura 4.2: Unidade de produção de Energia e Carvão, UPEC-250<sup>[105]</sup>.**

O Forno UPEC-250 possui um comprimento total de 42 metros, sendo distribuídos 30 metros para a área de carbonização e 6 metros para o pré-resfriamento. O tempo de residência da madeira no interior do forno é de 3 a 4 horas. A temperatura de trabalho no interior do forno se situa em um patamar de 400 a 500°C. O resfriamento do carvão produzido se dá em “containers” projetados para tal fim e o tempo necessário é de 24 horas<sup>[105]</sup>.

O funcionamento do forno se baseia no aquecimento da madeira, por meio de micro-ondas que fornecem a energia necessária para que aconteçam as reações químicas que transformam a madeira em carvão vegetal, além de alguns subprodutos, como bio-óleo e gases não condensáveis<sup>[105]</sup>.

O processo de carbonização da madeira realizado pela UPEC-250 possui alto nível de automação, o que permite gerenciar o perfil térmico do forno, além dos ajustes de velocidade da esteira, potência elétrica, entre outros parâmetros que podem ser ajustados<sup>[105]</sup>.

No forno UPEC-250, a madeira é alimentada em forma de toletes com 20cm de comprimento, pesando no máximo 2kg, tal alimentação ocorre na base do forno. Um ambiente completamente diferente dos tradicionais.

A Figura 4.3 ilustra a característica de trabalho descrita.



**Figura 4.3: Alimentação dos toletes na UPEC-250 em temperatura ambiente.**

Os toletes são transportados através de uma esteira metálica no interior do forno, enquanto recebem energia de micro-ondas que promovem a secagem e a ignição da pirólise. Todo o processo ocorre em atmosfera controlada, sem queima da madeira, produzindo um gás combustível com elevado poder calórico.

A Figura 4.4 apresenta a pista de carbonização da UPEC-250 em funcionamento.



**Figura 4.4: Pista de carbonização da UPEC-250 em funcionamento.**

O funcionário não tem contato direto com a carga em nenhuma das fases de operação, dessa forma em toda a planta não há carvão espalhado pelo chão. A descarga do carvão produzido, que acontece após a secagem e carbonização da biomassa é ilustrada na Figura 4.5.



**Figura 4.5: Descarga do carvão em caixas para resfriamento.**

Os gases produzidos continuamente pela carbonização podem ser aproveitados de diversas formas: na secagem da madeira, para cogeração de energia elétrica, para produção de vapor d'água, entre outros fins.

A massa de madeira enfornada no protótipo de engenharia foi de 3043kg. A massa de madeira seca representava 2878 kg, assim o teor de umidade era de aproximadamente 5,4%.

A massa de madeira enfornada na UPEC-250 foi de 4172kg, sendo que a massa de madeira seca representava 3947kg, dessa forma o teor de umidade era de aproximadamente 5,4%.

A madeira foi enfornada na base dos fornos de maneira contínua e após o alcance do regime estacionário, iniciou-se a amostragem dos efluentes gerados. A tecnologia UPEC-250 produz em média 250kg de carvão vegetal por hora. A temperatura no interior do forno é distribuída em três zonas: a primeira é a zona de secagem que opera em temperaturas entre 100 e 150°C, a segunda é a zona de extração de voláteis que opera entre 150 e 250°C e a terceira é a zona de pirólise que opera em temperaturas entre 250 e 350°C. A temperatura mencionada é a temperatura do ambiente do forno, sendo a temperatura do material no interior do forno, aproximadamente, 1,5 vezes maior.

#### **4.2. Separação, coleta e amostragem dos gases não condensáveis**

A separação dos efluentes gerados durante o processo de carbonização da madeira, tanto no protótipo de engenharia quanto na UPEC-250, foi realizada através de um Lavador de gases, na planta da ONDATEC. Após a passagem pelo sistema de exaustão, os gases quentes oriundos da pirólise entraram pela parte média do lavador.

No topo do separador bio-óleo resfriado foi aspergido, através do contato entre o fluxo descendente de bio-óleo resfriado e os gases quentes que entravam no separador houve troca de calor, assim os gases foram separados. A fração não condensável (maior volatilidade) saiu pela parte superior do lavador, enquanto que a parcela condensável, de menor volatilidade, saiu pela parte inferior do lavador.

Os dispositivos necessários para a execução das análises foram instalados de modo “online” ao processo, junto à chaminé. As coletas e análises de gases ocorreram em intervalos de 4 horas.

A Tabela IV.1 apresenta a sistemática de análises aplicada à pesquisa.

**Tabela IV.1. Sistemática de avaliação aplicada ao estudo**

	Componente				
	Madeira	Carvão	GNC	GC	Alcatrão
<b>Calorimetria</b>	3 amostras	3 amostras	**	***	AC4
<b>Espectrometria de massa</b>	---	---	---	AC4	---
<b>Cromatografia gasosa</b>	---	---	AC4	---	---
<b>Pesagem</b>	3 amostras	3 amostras	#	AC4	AC4

\*\* Determinação por meio de balanço de massa e poderes caloríficos.

\*\*\* Cálculo por meio de balanço de massa e energia.

# Determinação de massa por meio de cromatografia gasosa.

AC4 Amostra composta a cada 4 h.

Os gases residuais gerados no processo de carbonização foram periodicamente coletados, de maneira que os gases não condensáveis foram analisados no local, por meio de Cromatografia gasosa. Enquanto que a parcela condensável foi colhida e armazenada para posterior análise da sua composição química, através de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa.

A Cromatografia é definida como um método físico de separação que se baseia no fracionamento dos componentes através da distribuição entre duas fases, sendo uma fase fixa de grande área superficial, denominada fase estacionária, e a outra fase é representada por um fluido que percola através da fase estacionária, dessa forma denominada fase móvel<sup>[106]</sup>.

Os métodos de Cromatografia podem ser classificados em dois grandes grupos, sendo eles: Cromatografia líquida, quando a fase móvel for um líquido e Cromatografia gasosa quando a fase móvel for um gás.

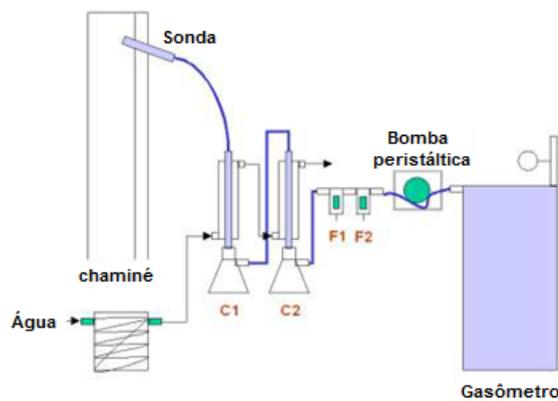
A Cromatografia gasosa é um método bastante utilizado em separação de misturas e apresenta excelente poder de resolução, permitindo que várias substâncias sejam analisadas em uma mesma amostra<sup>[107]</sup>.

A fase estacionária na Cromatografia gasosa é uma coluna composta de material, líquido ou sólido, que possibilita a separação da mistura por meio de processos físicos e químicos. A fase móvel é um gás de arraste, comumente é utilizado hélio (He), hidrogênio (H<sub>2</sub>), nitrogênio (N<sub>2</sub>) ou argônio (Ar). O gás de arraste tem a função de transportar a amostra pela coluna de separação até o detector, onde os compostos separados são detectados<sup>[107]</sup>.

A Cromatografia gasosa dos gases não condensáveis foi realizada através de um Cromatógrafo gasoso composto de detectores de condutividade térmica (TCD).

Com a finalidade de diminuir as chances de possíveis erros nas amostragens, as medições se iniciaram posteriormente ao alcance da estabilidade do sistema (regime permanente). Dessa forma, manteve-se o procedimento padrão de operação do sistema de carbonização durante a coleta dos gases.

A amostragem dos gases não condensáveis foi executada por meio de equipamentos instalados juntos à chaminé do forno. A Figura 4.6 ilustra o mecanismo utilizado para a coleta precisa dos referidos gases.



**Figura 4.6:** Layout do mecanismo de amostragem dos gases não condensáveis.

Os aparelhos foram programados para realizar 5 sessões de amostragem com duração de 10 minutos por hora, a uma taxa de 1,5L/minuto. O gás coletado a cada intervalo de 4 horas (acumulando-se 5 sessões de amostragem com duração de 10 minutos) foi armazenado em um gasômetro com capacidade de 60 L.

A cada intervalo de 4 horas, uma amostra dos gases não condensáveis contida no gasômetro foi coletada em bolsas de Tedlar, como mostrado na Figura 4.7. Durante tal espaço de tempo, foi realizada a limpeza e substituição da vidraria e dos filtros do aparato de amostragem.



**Figura 4.7:** Bolsa de Tedlar para armazenagem dos gases não condensáveis.

Os métodos de cromatografia permitiram quantificar os gases de exaustão do processo de carbonização. Dessa forma, através dos resultados obtidos pôde-se realizar um balanço de massa do processo e estimar o potencial energético dos gases gerados durante a carbonização por micro-ondas.

O cálculo do rendimento gravimétrico do processo de carbonização pôde ser efetuado, após o fim do intervalo de amostragem, através de uma relação entre a massa seca da carga de madeira e o carvão vegetal produzido. Os métodos de amostragem e cálculos do balanço de massa foram executados com base em adaptação à norma UNFCCC AM0041 versão 1.

### 4.3. Cálculo do poder calorífico

O poder calorífico de um gás pode ser definido como a energia térmica liberada durante a queima completa de uma quantidade unitária de combustível. O poder calorífico pode ser dividido em poder calorífico superior e inferior<sup>[108]</sup>.

De acordo com Briane e Doat *apud* Quirino *et al.*, no poder calorífico superior a combustão ocorre a volume constante e a água formada durante a combustão é condensada, sendo que o calor gerado pela condensação é readquirido<sup>[109]</sup>.

Briane e Doat *apud* Quirino *et al.* explicam que o poder calorífico inferior é a energia disponível por unidade de massa após se considerar as perdas com a evaporação da água<sup>[109]</sup>.

Para precisar o poder calorífico total da parcela não condensável dos gases provenientes da carbonização da madeira foram considerados os poderes caloríficos de seus componentes principais (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO). A equação 4.1 representa o cálculo efetuado:

$$PCIg = \sum PCIgi \times Ci \quad (4.1)$$

Em que:

PCIg - Poder calorífico do gás, MJ/kg;

PCIgi - Poder calorífico do gás i, MJ/kg;

Ci - Concentração volumétrica do gás i, medidas em porcentagem ou kg.

O potencial energético horário pode ser calculado por meio da equação 4.2:

$$P_{GNC} = \frac{PCI_g}{t} \quad (4.2)$$

O poder calorífico dos gases condensáveis pôde ser estimado através do somatório do poder calorífico dos seus principais componentes, que tiveram seu percentual determinado por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectômetro de massa.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a carbonização, por meio de micro-ondas, da madeira enforada pôde-se realizar um balanço de massa do processo. A Tabela V.1 apresenta resultados de valores médios de cinco ensaios realizados no protótipo de engenharia, enquanto que a Tabela V.2 apresenta os resultados para ensaio realizado na UPEC-250.

**Tabela V.1. Massas médias de madeira enforada e carvão produzido no protótipo de engenharia.**

Madeira enforada		Produtos sólidos gerados	
$M_{\text{madeira alimentada}}$	3043 kg	$M_{\text{carvão úmido}}$	1072 kg
$M_{\text{madeira seca}}$	2878 kg	$M_{\text{carvão seco}}$	1061 kg
Umidade BC	5,42%	Umidade BC	1,00%
		$M_{\text{tiço}}$	62 kg

**Tabela V.2. Massa de madeira enforada e carvão produzido na UPEC-250.**

Madeira enforada		Produtos sólidos gerados	
$M_{\text{madeira alimentada}}$	4172 kg	$M_{\text{carvão úmido}}$	1778 kg
$M_{\text{madeira seca}}$	3947 kg	$M_{\text{carvão seco}}$	1761 kg
Umidade BC	5,40%	Umidade BC	1,00%
		$M_{\text{tiço}}$	103 kg

O rendimento gravimétrico em carvão vegetal ( $\eta_{cv}$ ) tanto para o protótipo de engenharia quanto para a UPEC-250, pode ser calculado através da razão entre a quantidade de madeira enforada e a quantidade de carvão vegetal produzida, como representado na equação 5.1.

$$\eta_{cv} = \frac{M_{\text{carvão vegetal produzido}}}{M_{\text{madeira enforada}}} \quad (5.1)$$

Assim, tem-se para o protótipo de engenharia:

$$\eta_{cv} = \frac{1072}{3043} = 35,23\%$$

Assim, tem-se para a UPEC-250:

$$\eta_{cv} = \frac{1778}{4172} = 42,62\%$$

De acordo com os cálculos acima, a UPEC-250 apresentou um resultado superior ao do protótipo, em termos de rendimento gravimétrico, o que pode ser explicado pelo monitoramento mais adequado do processo, por exemplo, como o controle da entrada de ar no interior do forno que foi realizado na planta industrial e não no protótipo de engenharia.

A Tabela V.3 apresenta os resultados da composição química dos gases não condensáveis obtidos através de cromatografia gasosa. Os valores a seguir são valores médios referentes àqueles obtidos durante a carbonização realizada na planta do protótipo de engenharia e na planta UPEC-250.

**Tabela V.3: Massa média dos GNC.**

	<b>Massa dos GNC - Protótipo [kg]</b>	<b>Massa dos GNC - UPEC [kg]</b>
Massa de H <sub>2</sub>	1	1,7
Massa de O <sub>2</sub>	225	37,8
Massa de N <sub>2</sub>	1085	189,87
Massa de CO <sub>2</sub>	704	117,32
Massa de CO	283	470,29
Massa de CH <sub>4</sub>	60	98,85
Massa de GNC	2358	915,83

Durante a carbonização realizada no protótipo de engenharia foram gerados aproximadamente 1024kg de gases condensáveis, enquanto que na carbonização realizada na UPEC-250 foram produzidos aproximadamente 1375kg de gases condensáveis. A Tabela V.4 apresenta um balanço de massa de valores médios no protótipo de engenharia.

**Tabela V.4: Balanço de massa de valores médios no protótipo de engenharia.**

	<b>Massa de entrada (kg)</b>	<b>Massa de saída (kg)</b>
Madeira seca	2878	-
Carvão Vegetal	-	1072
Gases não condensáveis	-	2358
Gases condensáveis	-	1024
Tiço	-	62
<b>Total</b>	2878	4516

Observou-se uma diferença de 1638kg entre as massas de entrada e saída no protótipo de engenharia, ao se efetuar o balanço de massa, valores médios, do mesmo. Esta diferença se

deve a entrada de ar no interior do protótipo. A entrada de ar no interior do forno é desvantajosa, pois ela está associada ao aumento do risco de explosão.

O poder calorífico inferior dos gases não condensáveis foi calculado tomando-se como base os valores de poderes caloríficos individuais de seus principais componentes (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO).

O cálculo pode ser efetuado, através da equação 5.2:

$$PCI_g = \sum PCI_{gi} \times C_i \quad (5.2)$$

A Tabela V.5 apresenta os valores de poder calorífico inferior constante na literatura<sup>[110]</sup>.

**Tabela V. 5: Valor do Poder Calorífico Inferior<sup>[110]</sup>.**

Composto Químico	Poder Calorífico Inferior (kJ/g)
H <sub>2</sub>	120
CH <sub>4</sub>	50,00
CO	9,13

Cálculo dos valores de PCI para o protótipo de engenharia.

$$Energia_{H_2} = (1 \times 1000) \times 120 = 120 MJ$$

$$Energia_{CH_4} = (60 \times 1000) \times 50 = 3000 MJ$$

$$Energia_{CO} = (283 \times 1000) \times 9,13 = 2585 MJ$$

$$Energia_{GNC} = Energia_{H_2} + Energia_{CH_4} + Energia_{CO}$$

$$Energia_{GNC} = 5075 MJ$$

$$PCI_{GNC} = \frac{Energia_{GNC}}{massa_{GNC}}$$

$$PCI_{GNC} = \frac{5075 MJ}{2358 kg} = 2,15 MJ / kg$$

Cálculo dos valores de PCI para UPEC-250.

$$Energia_{H_2} = (1,7 \times 1000) \times 120 = 204 MJ$$

$$Energia_{CH_4} = (98,85 \times 1000) \times 50 = 4924 MJ$$

$$Energia_{CO} = (470,29 \times 1000) \times 9,13 = 4294 MJ$$

$$Energia_{GNC} = Energia_{H_2} + Energia_{CH_4} + Energia_{CO}$$

$$Energia_{GNC} = 9422 MJ$$

$$PCI_{GNC} = \frac{Energia_{GNC}}{massa_{GNC}}$$

$$PCI_{GNC} = \frac{9422 MJ}{915,83 kg} = 10,30 MJ / kg$$

O baixo valor do poder calorífico inferior dos gases não condensáveis pode ser explicado pelo alto teor de compostos como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, presentes na mistura gasosa. A presença destes gases se deve, principalmente, à entrada de ar no forno durante o processo e a não retirada de vapores de água no protótipo de engenharia.

A entrada de ar durante o processo de carbonização está intimamente ligada à oxidação do carbono (combustão), que gera, dentre outros, CO<sub>2</sub>.

O potencial energético pode ser calculado por meio da equação 5.3:

$$P_{GNC} = \frac{Energia_{GNC}}{t}$$

Onde:

P<sub>GNC</sub> = Potencial energético gerado pelos gases não condensáveis

E<sub>GNC</sub> = Poder calorífico inferior dos gases não condensáveis

t = Tempo

Para o protótipo tem-se:

$$P_{GNC} = \frac{5075 MJ}{3600 s}, \text{ portanto:}$$

$$P_{GNC} = 1,41 MWh$$

Para a UPEC-250 tem-se:

$$P_{GNC} = \frac{9422MJ}{3600s}$$

$$P_{GNC} = 2,62MWh$$

De acordo com os cálculos anteriores, os gases não condensáveis gerados no processo de carbonização realizados no protótipo de engenharia em estudo tem uma disponibilidade energética de aproximadamente 1,41MWh. Enquanto que, os gases não condensáveis oriundos da carbonização realizada na UPEC-250 tem uma disponibilidade energética de 2,62MWh.

Com a utilização de um sistema de geração de energia com rendimento de 40%, pode-se obter 0,57MWh de energia elétrica por tonelada de carvão produzido para o protótipo de engenharia e 1,05MWh de energia elétrica por tonelada de carvão para a UPEC-250.

O aumento no valor do poder calorífico inferior de 2,15 MJ/kg para 10,30 MJ/kg, quando se compara os resultados obtidos no protótipo de engenharia com os resultados obtidos na UPEC-250, se deve à diminuição de entrada de gases como oxigênio e nitrogênio. A redução na entrada de oxigênio no sistema acarreta em uma menor geração de dióxido de carbono.

A Tabela V.6 apresenta os principais constituintes dos gases condensáveis provenientes da carbonização realizada no protótipo de engenharia e naquela realizada na UPEC-250. Os resultados mostrados a seguir foram obtidos por meio de cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massa, sendo que as análises foram realizadas em laboratório externo.

**Tabela V.6: Massa dos principais constituintes dos gases condensáveis.**

Item	Componente	Massa dos GC- Protótipo de engenharia (kg)	Massa dos GC- UPEC-250 kg
1	Metanol	30,7	50,97
2	Acetona	3,8	6,32
3	Acetato de metila	18,1	30,06
4	2,3-Butanenodiona	7,5	12,46
5	2-Butanona	2,1	3,50
6	Ácido acético	106,7	177,13
7	Acetol	17,6	29,23
8	Butanenodiol	3,3	5,49
9	Furaldeído	37,2	61,76
10	2-Furanmetanol	8,5	14,12
11	2-Propanona, 1-hidróxi-acetato	3,5	5,82
12	Dimetoxitetrahydrofurano	4,8	7,98
13	2-Metil, 2-ciclopentenona	4,4	7,31
14	Etanona, 1-(2-furanil)-	1,8	3,01
15	1-2-Ciclopentanediona	5,9	9,80
16	2-Furancarboxialdeído, 5-metil	14,4	23,91
17	Corilon	13,9	23,07
18	p-Cresol	9,8	16,29
19	2-Metoxi fenol	20,5	34,09
20	4-Metoxi-3-metilfenol	1,7	2,83
21	P-Cresol. 2-metoxi	24,7	41,00
22	3-Metoxi-1,2-benzenediol	21,7	36,02
23	4-Etil 2-metoxi fenol	6,9	11,48
24	4-Metil-1,2-benzenediol	2,5	4,16
25	2,6-Dimetoxifenol	37,3	61,93
26	1,2,4-Trimetoxibenzeno	25	41,51
27	1,2,3-Trimetoxi-5-metil-benzeno	29,5	48,97
28	Alcatrão	139,5	238,57
29	Água	337,5	227,34
30	Outros	83,2	139,16
<b>Massa total (kg)</b>		<b>1024</b>	<b>1375,29</b>

O poder calorífico inferior dos gases condensáveis foi estimado tomando-se como base o balanço de massa e energia do processo de carbonização. Os valores do poder calorífico dos gases condensáveis gerados no protótipo de engenharia e na UPEC-250 são apresentados na Tabela V.7.

**Tabela V.7: Composição do gás condensável (CG) (ácido pirolenhoso + alcatrão)**

<b>Gases</b>	<b>Massa Protótipo de engenharia (kg)</b>	<b>Massa UPEC-250 (kg)</b>	<b>Energia Protótipo de engenharia (MJ)</b>	<b>Energia UPEC-250 (MJ)</b>
Pirolenhoso	463,8	770,22	13017	21615
N/D	83,2	139,16	N/A	N/A
Água	337,5	227,34	N/A	N/A
Alcatrão	139,5	238,57	3126	5185
Total	1024,0	1375,29	16143	26800
		PCI Relato MJ/kg	15,76	19,49

Utilizando-se a equação 5.3 apresentada anteriormente pode-se calcular o potencial energético dos gases condensáveis, assim tem-se:

Para o protótipo de engenharia:

$$P_{GC} = \frac{16143MJ}{3600s}$$

$$P_{GC} = 4,48MWh$$

Para a UPEC-250:

$$P_{GC} = \frac{26800MJ}{3600s}$$

$$P_{GC} = 7,44MWh$$

Os gases condensáveis, provenientes na carbonização no protótipo de engenharia, apresentam um potencial de geração de 4,48MWh de energia térmica por tonelada de carvão vegetal produzido. Utilizando-se um sistema de geração de energia elétrica com rendimento de 40%, pode-se obter 1,79MWh de energia elétrica por tonelada de carvão.

A UPEC-250 apresenta um potencial de geração de 7,44MWh de energia térmica por tonelada de carvão vegetal produzido. Utilizando-se um sistema de geração de energia elétrica com rendimento de 40%, pode-se obter 2,98MWh de energia elétrica por tonelada de carvão.

Somando-se o potencial de geração de energia dos efluentes gasosos do protótipo de engenharia e da UPEC-250, tem-se, respectivamente, 2,36MWh e 4,03MWh, por tonelada de carvão vegetal produzido.

O consumo de energia elétrica para a produção de uma tonelada de carvão vegetal no protótipo de engenharia é de 1,4MWh, portanto há um excedente de 0,96MWh de energia. Já para a UPEC-250 há um consumo de energia elétrica de 3,3MWh por tonelada de carvão vegetal produzindo, portanto havendo o excedente de 0,73MWh de energia.

Conforme dados do Ministério de Minas e Energia (2015) a produção brasileira de carvão vegetal em 2014 foi de 6301 mil toneladas<sup>[111]</sup>. Considerando os resultados de rendimento de processo dados pela ONDATEC (38% em carvão vegetal, 29% em gases não condensáveis e 33% em gases condensáveis) e supondo que toda a produção brasileira de carvão vegetal fosse realizada através do processo UPEC-250, além de um rendimento do motogerador de 40%, seria possível a produção de cerca de  $5,5 \times 10^6$  MWh e  $11,9 \times 10^6$  MWh, através de gases não condensáveis e condensáveis gerados no processo de carbonização com micro-ondas, respectivamente. Os cálculos a seguir comprovam o que foi descrito.

$$\begin{array}{r|l} 6301 \times 10^3 \text{t de carvão vegetal} & 0,38 \\ \hline X & 0,33 \\ \hline \end{array}$$

X= 5472x10<sup>3</sup>t de gases condensáveis

Assim, de acordo com os cálculos haveria a geração de 5472x10<sup>3</sup>t de gases condensáveis.

$$\begin{array}{r|l} 6301 \times 10^3 \text{t de carvão vegetal} & 0,38 \\ \hline X & 0,29 \\ \hline \end{array}$$

X= 4809x10<sup>3</sup>t de gases não condensáveis

Assim, de acordo com os cálculos haveria a geração de 4809x10<sup>3</sup>t de gases não condensáveis.

Segundo os resultados obtidos nos experimentos realizados na UPEC-250, o PCI dos gases não condensáveis é igual a 10,30MJ/kg de gases não condensáveis, dessa forma pode-se calcular o potencial de geração dos gases não condensáveis, através da seguinte relação:

Potencial de geração do GNC

10,30MJ	$10^{-3}t$
X	$4809 \times 10^3 t$

$X = 4,95 \times 10^{10} \text{MJ}$

Considerando um rendimento de 40% e convertendo para MWh, tem-se para os gases não condensáveis um potencial de geração de  $5,5 \times 10^6 \text{MWh}$ .

Da mesma maneira, segundo os resultados obtidos nos experimentos realizados na UPEC-250, o PCI dos gases condensáveis é igual a 19,49MJ/kg de gases condensáveis, dessa forma pode-se calcular o potencial de geração dos gases condensáveis, através da seguinte relação:

Potencial de geração do GC

19,49MJ	$10^{-3}t$
X	$5472 \times 10^3 t$

$X = 1,07 \times 10^{11} \text{MJ}$

Considerando um rendimento de 40% e convertendo para MWh, tem-se para os gases condensáveis um potencial de geração de  $11,9 \times 10^6 \text{MWh}$ .

A soma do potencial de geração de energia dos efluentes oriundos da carbonização da madeira com micro-ondas é igual a:  $5,5 \times 10^6 + 11,9 \times 10^6 = 17,4 \times 10^6 \text{MWh}$ .

Segundo a Empresa de Pesquisa Energética (2014) o consumo médio residencial mensal brasileiro é de  $166 \text{kWh}^{[112]}$ , dessa forma supondo que toda a produção brasileira de carvão vegetal fosse realizada utilizando a rota da UPEC-250 e todo o efluente gerado no processo fosse utilizado para a produção de energia elétrica, pode-se calcular o número de domicílios que poderiam ser abastecidos com tal energia, por meio da seguinte razão:

$$\frac{\text{Potencial de geração dos efluentes}}{\text{Consumo residencial médio anual}} = \frac{17,4 \times 10^6 \text{MWh}}{12 \times 166 \times 10^{-3} \text{MWh}} = 8,73 \times 10^6 \text{ residências}$$

De acordo com os cálculos acima, caso todo o carvão vegetal produzido no Brasil fosse por meio da UPEC-250, seria possível o abastecimento de cerca de 8 milhões e 700 mil residências, durante o período de um ano, com o uso dos efluentes gerados na rota em discussão como fonte energética.

## 6. CONCLUSÃO

A tecnologia de carbonização, através de micro-ondas, desenvolvida pela ONDATEC é adequada para um melhor aproveitamento da biomassa, pois diferentemente de métodos convencionais de carbonização tal técnica aproveita todos os efluentes gerados durante a pirólise da madeira, dessa forma amenizando os impactos ambientais inerentes ao processo.

O princípio de carbonização através de micro-ondas requer um menor tempo para que aconteçam as reações químicas de carbonização da madeira, um carvão vegetal produzido com maior homogeneidade, com maior resistência mecânica e um maior rendimento gravimétrico do processo.

O rendimento gravimétrico para a carbonização realizada na UPEC-250 é superior ao valor do rendimento gravimétrico de processos que utilizam Fornos Rabo Quente, Fornos Retangulares ou processo DPC (Drying, Pyrolysis, Cooling), pois esses processos apresentam rendimentos gravimétricos médios, de aproximadamente, 25%, 35% e 40%, respectivamente, enquanto que a UPEC-250 apresentou um rendimento gravimétrico de 42%. Ressalta-se que é possível ajustar o rendimento gravimétrico do processo de carbonização realizado pela UPEC-250 por meio de “software.”

Os gases não condensáveis gerados durante o processo de carbonização do *Eucalyptus Citriodora* apresentaram um potencial de geração de 0,57MWh para o protótipo e de 1,05MWh para a UPEC-250, ambos por tonelada de carvão produzido e considerando-se o sistema de geração com um rendimento de 40% que é aquele fornecido pelo fabricante.

Os gases condensáveis gerados durante o processo de carbonização do *Eucalyptus Citriodora* apresentaram um potencial de geração de 1,79MWh para o protótipo e de 2,98MWh para a UPEC-250, ambos por tonelada de carvão produzido e considerando-se o sistema de geração com um rendimento de 40% que é aquele fornecido pelo fabricante.

O consumo de energia elétrica no protótipo para a produção de uma tonelada de carvão vegetal é de 1,4MWh, com a possibilidade de produção de 2,36MWh, dessa forma tem-se um excedente de 0,96MWh por tonelada de carvão vegetal produzido.

O consumo de energia elétrica na UPEC-250 para a produção de uma tonelada de carvão vegetal é de 3,3MWh, com a possibilidade de produção de 4,03MWh, portanto tem-se um excedente de 0,73MWh por tonelada de carvão vegetal produzido.

De acordo com os números expostos anteriormente existe viabilidade energética, no uso de micro-ondas na indústria de carvão vegetal, para a planta industrial UPEC-250.

Caso todo o carvão vegetal brasileiro fosse produzido por meio da tecnologia da UPEC-250 e todo o efluente gerado no processo fosse utilizado na produção de energia elétrica, seria possível o abastecimento de cerca de 8,7 milhões de residências durante o período de um ano, o que ajudaria a amenizar problemas na matriz energética brasileira, bem como contribuiria no âmbito ambiental com a não emissão dos efluentes gerados no processo de carbonização da madeira.

## **7. SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar estudo detalhado das características do bio-óleo (gás condensável) visando melhoria nas suas propriedades, como: poder calorífico inferior, fluidez e, principalmente, pH, pois a elevada acidez, que causa corrosão em alguns meios, é um dos principais problemas relacionados ao uso do bio-óleo como combustível.
- Realizar estudo detalhado com o intuito de aumento do poder calorífico dos gases não condensáveis.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, EPE. **Balanco Energético Nacional. Ministério de Minas e Energia, Brasília**, 2015. Disponível em:

<<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioFinal.aspx?anoColeta=2014&anoFimColeta=2013>>

Acesso: 15/06/2015.

2. VALENTE, O.F.; ALMEIDA, J.M. de, VITAL, B.R. e LUCIA, R.M.D. **Efeito da temperatura de carbonização nos rendimentos e propriedades do carvão vegetal produzido**. Revista *Árvore*, Viçosa, v.9, N.1, p. 28-39, 1985.

3. KLOCK, U. et al. **Química da Madeira**. 3ª Edição revisada. Universidade Federal do Paraná. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal. Curitiba, 2005.

Disponível em: <<http://www.marioloureiro.net/ciencia/biomass/quimicadamadeira.pdf>>

Acesso 02/04/2014.

4. BRITO, J.O. **O uso energético da madeira**. Estudos Avançados, v.21, n.59, p. 185-193, 2007. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ea/v21n59/a14v2159.pdf>>

Acesso 18/07/2013.

5. BRITZ, C.A. e NOGUEIRA, V. **Inter-relação entre as propriedades e a microestrutura das madeiras**. Princípios da Ciência dos Materiais Aplicados aos Materiais de Construção Civil. São Paulo, 2006.

Disponível em: <[http://netulio.weebly.com/uploads/9/0/6/6/9066781/madeira\\_-\\_ipt\\_-\\_microestrutura.pdf](http://netulio.weebly.com/uploads/9/0/6/6/9066781/madeira_-_ipt_-_microestrutura.pdf)> Acesso 18/07/2013.

6. JUVILLAR, J.B. **O carvoejamento da madeira e seus reflexos na qualidade do carvão: qualidade da madeira**. Circular Técnica-Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais, 1979.

7. ISENMANN, A.F. **Química a partir de Recursos Renováveis**. 1ª Edição. Timóteo, 2012.

Disponível em:

<[http://www.timoteo.cefetmg.br/site/sobre/cursos/quimica/repositorio/livros/recrenovaveis/R\\_eursos\\_renovaveis\\_Fev-13.pdf](http://www.timoteo.cefetmg.br/site/sobre/cursos/quimica/repositorio/livros/recrenovaveis/R_eursos_renovaveis_Fev-13.pdf)> Acesso 10/07/2013.

8. PEREIRA, J. C. D.; STURION, J. A.; HIGA, A. R.; HIGA, R. C. V.; SHIMIZU, J. Y. **Características da Madeira de Algumas Espécies de Eucaliptos plantadas no Brasil.**

Embrapa Florestas. Documentos, 38. Paraná, 2000. Disponível em:

<<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/doc38ID-Mw8eMekWla.pdf>>

Acesso 10/07/2013.

9. PEREZ, Juan Miguel Mesa. **Testes em uma planta de pirolise rápida de biomassa em leite fluidizado: criterios para sua otimização.** 2004. 189 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, 2004.

10. VITAL, B.R.; ANDRADE, A.M. de e VALENTE, O.F. **Efeito do tratamento da madeira com sais ignífugos, visando à produção de carvão vegetal.** Revista *Árvore*, Viçosa, v.16, N.1, p.97-103, 1992.

11. CASTRO, H.F. **Papel e celulose.** Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, 2009.

12. TRUGILHO, P. F. *et al.* **Comparação de Métodos de Determinação da Densidade Básica em Madeira,** *Acta amazônica*, v.20, p. 307-319, 1990.

13. WOOD HANDBOOK. **Wood as an Engineering Material.** United State Department Agriculture. Centennial Edition. 2010. Disponível em:

<[http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplgr/fpl\\_gr190.pdf](http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplgr/fpl_gr190.pdf)> Acesso 10/07/2013.

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

Disponível em: <<http://www.ipef.br/publicacoes/stecnica/nr05/cap01.pdf>>

Acesso 03/07/2013.

15. BROWNSORT, Peter A. **Biomass Pyrolysis Processes: Review of Scope, Control and Variability**. 2009. 39 folhas. Newcastle University. Disponível em: <[www.biochar.org.uk](http://www.biochar.org.uk)> Acesso: 16/05/2015.
16. MOHAN, D.; PITTMAN, C.; STEELE, P. **Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review**. *Energy & Fuels*, v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ef0502397>> Acesso: 22/05/2015.
17. DEMIRBAS, A; ARIN, G. **An overview of biomass pyrolysis**. *Energy sources*, v. 24, n. 5, p. 471-482, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0146638099001205>> Acesso: 22/05/2015.
18. FERREIRA, O.C. **Emissões de gases de efeito estufa na produção e no uso do carvão vegetal**. *Economia e Energia*, v.4, n. 20, 2000. Disponível em: <<http://ecen.com/eee20/emiscarv.html>> Acesso 04/07/2013.
19. MATOS, Marcelo de; ALMEIDA, Mauro R. de e OLIVEIRA, Lupércio T. de. Características dos produtos da carbonização da madeira. Centro Tecnológico de Minas Gerais. **Gaseificação de madeira e carvão vegetal**. Belo Horizonte, 1981, p. 34-43.
20. Atlas de Energia Elétrica do Brasil, Agência Nacional de Energia Elétrica. 3. ed., Brasília, Aneel, 2008. Disponível em: <[http://www.aneel.gov.br/visualizar\\_texto.cfm?idtxt=1689](http://www.aneel.gov.br/visualizar_texto.cfm?idtxt=1689)> Acesso 03/07/2013.
21. Disponível em: <<http://www.brasilecola.com/geografia/carvao-vegetal.html>>. Acesso 27/01/2014.
22. BRITO, José Otávio. **Carvão vegetal no Brasil: Gestões econômicas e ambientais**. Estudos Avançados. Publicado originalmente em São Paulo Energia, nº 64, maio/junho de 1990. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ea/v4n9/v4n9a11>> Acesso 10/07/2013.
23. ASSIS, Carlos Frederico. **Caracterização de Carvão Vegetal para a sua injeção em Altos-Fornos a Carvão Vegetal de Pequeno Porte**. 2008. 165 folhas. Dissertação

(Mestrado em Análise e Seleção de Materiais)–Setor de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.

24. OLIVEIRA J.B.; FILHO A.V.; MENDES G.M. E GOMES P.A. Produção de carvão vegetal - Aspectos técnicos. Centro Tecnológico de Minas Gerais. **Produção e utilização de carvão vegetal**. Belo Horizonte, 1982, p. 58-73.

25. BEALL, Francis C. e EICKNER, Herbert W. **Thermal Degradation of Wood Components: a review of the literature**. Maio, 1970.

Disponível em: <<http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/fplrp/fplrp130.pdf>> Acesso 16/08/2013.

26. BRITO, J.O. e BARRICHELO, L.E.G. **Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: I. Densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto**. IPEF, Piracicaba, n.24, p. 9-20, 1977.

Disponível em: <<http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr14/cap01.pdf>>

Acesso 27/01/2014.

27. DE WILD, P.; REITH H. e HEERES H.J. **Biomass Pyrolysis for chemicals**. Biofuels. v.2, n. 2, p. 185-208, 2011.

28. BENITES, V.M.; TEIXEIRA W.G.; REZENDE M.E. e PIMENTA A.S. **Utilização de carvão e subprodutos da carbonização vegetal na agricultura: Aprendendo com as Terras Pretas de Índio**. 2010.

Disponível em: <[http://www.biochar.org/joomla/images/stories/Cap\\_22\\_Vinicius.pdf](http://www.biochar.org/joomla/images/stories/Cap_22_Vinicius.pdf)>

Acesso 27/01/2014.

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

Disponível em: <<http://www.renabio.org.br/07-B&E-018-PinheiroPCC-2005-p159-168.pdf>>

Acesso 14/08/2013.

30. Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC). **Manual de construção e operação de fornos de carbonização**. Belo Horizonte, 1982.

31. COLOMBO, S. F.; PIMENTA, A. S. e HATAKEYAMA, K. **Produção de carvão vegetal em fornos cilíndricos verticais: um modelo sustentável.** In: Simpósio de Engenharia de Produção- SIMPEP, v.13. São Paulo, 2006.  
Disponível em: <[http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais\\_13/artigos/1208.pdf](http://www.simpep.feb.unesp.br/anais/anais_13/artigos/1208.pdf)>. Acesso 05/11/2010.
32. PINHEIRO, P. C. C., **Seminário “Encuentro Regional sobre biocombustibles y Energias Renovables”**, Udelar, Montevideu, Uruguai, 2009.
33. ASSIS, Claudinéia Olímpia de. **Sistema alternativo para carbonização de madeira.** 2007. 59 folhas. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Florestal) – UFLA, 2007.
34. AMODEI, Juliana Bernardo. **Avaliação do processo de carbonização da empresa Saint Gobain LTDA.** 2008. 28 folhas. Monografia (Monografia apresentada ao curso de Engenharia Florestal) – UFRRJ, 2008.
35. De Oliveira, Rogério Lima Mota. **Instrumentação e análise térmica do processo de produção de carvão vegetal.** 2009.129 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – UFU, 2009.
36. DE MOURA, A. P. M.; CAMPOS, J. E.; MAGALHÃES, S. R. **Melhoria da qualidade de serviço na produção de carvão no setor de carbonização: um estudo de caso.** Revista da Universidade Vale do Rio Verde, v. 8, n. 1, p. 19-26, 2010.
37. BARCELLOS, Daniel Câmara. **Forno Container para Produção de Carvão Vegetal: Desempenho, Perfil Térmico e Controle da Poluição.** 2002. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Universidade Federal de Viçosa, 2002.  
. Disponível em: <<http://www.saxfornosequeimadores.com.br/fornos-retangulares>> Acesso 28/01/2014.
38. Disponível em: <<http://www.saxfornosequeimadores.com.br/fornos-retangulares>> Acesso 28/01/2014.

39. LÚCIO, A. **Utilização da Biomassa na Indústria Siderúrgica**. 2006.  
Disponível em: < <http://www.sindicarv.com.br/arquivos/anexos/13.pdf> > Acesso 07/06/2011.
40. MIURA, M. et al. **Rapid pyrolysis of wood block by microwave heating**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 71, n. 1, p. 187-199, 2004.
41. Leal, Thales Eduardo. **Produção de carvão vegetal através de micro-ondas**. 2011. 53 folhas. Monografia (Monografia do curso de graduação em Engenharia Metalúrgica)-UFOP, 2011.
42. GOMES, P.A. e OLIVEIRA, J.B. de. Teoria da Carbonização da madeira. Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC) **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte, 1980, p. 27-38.
43. JUVILLAR, J.B. Tecnologias de transformação da madeira em carvão. Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC). **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte, 1980, p. 67-82.
44. LINDE GAS. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico. Dióxido de Carbono**, 2002. Disponível em:  
<[http://www.lindegas.com.br/international/web/lg/br/like/gbr.nsf/repositorybyalias/pdf\\_msds\\_c/\\$file/Carbon%20Dioxide.pdf](http://www.lindegas.com.br/international/web/lg/br/like/gbr.nsf/repositorybyalias/pdf_msds_c/$file/Carbon%20Dioxide.pdf)>  
Acesso 28/01/2014.
45. ANDRADE, J.B. de e SARNO, P. **Química Ambiental em ação: Nova Abordagem para tópicos de Química Relacionados com o Ambiente**. Instituto de Química, UFBA, Campus de Ondina. Salvador, Bahia, 1990.  
Disponível em:< [http://quimicanova.s bq.org.br/qn/qnol/1990/vol13n3/v13\\_n3\\_%20\(11\).pdf](http://quimicanova.s bq.org.br/qn/qnol/1990/vol13n3/v13_n3_%20(11).pdf)>  
Acesso 28/01/2014.
46. GOVERNO FEDERAL. Comitê Interministerial Sobre Mudança do Clima. **Plano Nacional Sobre Mudança do Clima, PNMC**. Brasília, 2008. Disponível em:  
<[http://www.mma.gov.br/estruturas/169/\\_arquivos/169\\_29092008073244.pdf](http://www.mma.gov.br/estruturas/169/_arquivos/169_29092008073244.pdf)>  
Acesso 16/09/2013.

47. GAMA GASES. **Metano**, 2005.

Disponível em: <[http://www.gamagases.com.br/propriedades\\_metano.htm](http://www.gamagases.com.br/propriedades_metano.htm)>

Acesso 28/01/2014.

48. MORRISON, R. T. e BOYD R.N. **Química Orgânica**. 3ª Edição. 1967.

49. TORTORA, G.J. e DERRICKSON, B. **Corpo Humano Fundamentos de Anatomia e Fisiologia**. 8ª Edição Atmed, 2012.

50. MESSER. **Ficha de Segurança do Metano**. 2010. Disponível em:

<[http://www.messer.pt/Produtos\\_Fornecimento/Gases/fichas\\_dados/FS\\_ACET DISSOL.pdf](http://www.messer.pt/Produtos_Fornecimento/Gases/fichas_dados/FS_ACET DISSOL.pdf)

Acesso 20/10/2013.

51. MURRY, J.C. **Química Orgânica**. 6ª Edição. 2004.

52. ATKINS, P. e JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Bookman. 2001.

53. LINARDI, M. **Hidrogênio e Células a Combustível**. Associação Brasileira do Veículo Elétrico (ABVE). 2008.

Disponível em: <<http://www.abve.org.br/destaques/2008/destaque08051.asp>>

Acesso 25/10/2013.

54. PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia. Microestrutura e Propriedades**. Hemus Livraria, Distribuidora e Editora S.A. Curitiba, 2007.

55. LINDE GAS. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico. Hidrogênio**, 2002. Disponível em:

<[http://hiq.lindegas.com.br/international/web/ig/br/like35lgspgbr.nsf/repositorybyalias/pdf\\_msds\\_h/\\$file/Hydrogen.pdf](http://hiq.lindegas.com.br/international/web/ig/br/like35lgspgbr.nsf/repositorybyalias/pdf_msds_h/$file/Hydrogen.pdf)> Acesso 28/01/2014.

56. IBG. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Hidrogênio**. 2008.

Disponível em: <<http://www.ibg.com.br/portal/pdf/Hidrogenio.pdf>> Acesso 28/01/2014.

57. ESTÊVÃO, Tânia Esmeralda Rodrigues. **O Hidrogênio como Combustível**. 2008. 113 folhas. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica) Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto- Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, 2008.  
Disponível em: <<http://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/58102>> Acesso 02/04/2014.
58. Disponível em <<http://www.biodieselbr.com/destaques/2006/biodieselvshidrogenio.htm>>  
Acesso 17/10/2013.
59. ROCHA, J.C.; ROSA, A.H. e CARDOSO, A.A. **Introdução à Química Ambiental**. 2ª Edição Bookman. Porto Alegre, 2009.
60. CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade, 2010-2025; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários**. Brasília, 2010.  
Disponível em: <<http://www.cgee.org.br/publicacoes/hidrogenio.php>> Acesso 28/01/2014.
61. ARAÚJO, S.C. de S. **A Energia do Hidrogênio-Desafios**. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis Ministério de Minas e Energia. São Paulo, 2009.  
Disponível em: <<http://www.emtu.sp.gov.br/EMTU/pdf/p14mme.pdf>> Acesso 28/01/2014.
62. CHANG, R. **Química Geral Conceitos Essências**. Quarta Edição. Editora Bookman. Porto Alegre, 2006.
63. LINDE GAS. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico. Nitrogênio**, 2002. Disponível em:  
<[http://hiq.lindegas.com.br/international/web/lg/br/like35lgspgbr.nsf/repositorybyalias/pdf\\_m sds\\_n/\\$file/Nitrogen.pdf](http://hiq.lindegas.com.br/international/web/lg/br/like35lgspgbr.nsf/repositorybyalias/pdf_m sds_n/$file/Nitrogen.pdf)> Acesso 28/01/2014.
64. IBG. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Nitrogênio**. 2008.  
Disponível em: <<http://www.ibg.com.br/portal/pdf/Nitrogenio.pdf>> Acesso 28/01/2014.
65. GAMA GASES. **Nitrogênio**, 2005. Disponível em:  
<[http://www.gamagases.com.br/propriedades\\_nitrogenio.html](http://www.gamagases.com.br/propriedades_nitrogenio.html)> Acesso 28/01/2014.

66. Wikipédia, 2013. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Nitrog%C3%AAnio>> Acesso 28/01/2014.
67. LINDE GAS. **Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico. Monóxido de Carbono**, 2002. Disponível em: <[http://www.lindegas.com.br/international/web/ig/br/likeigbr.nsf/repositorybyalias/pdf\\_msdsc/\\$file/Carbon%20Monoxide.pdf](http://www.lindegas.com.br/international/web/ig/br/likeigbr.nsf/repositorybyalias/pdf_msdsc/$file/Carbon%20Monoxide.pdf)> Acesso 28/01/2014.
68. GAMA GASES. **Monóxido de Carbono**, 2005. Disponível em: <[http://www.gamagases.com.br/propriedades\\_monoxidodecarbono.htm](http://www.gamagases.com.br/propriedades_monoxidodecarbono.htm)> Acesso 28/01/2014.
69. HOOGERS, G. **Fuel Cell Technology Handbook**. Impresso por CRC, 2003.
70. FILHO, R.C.R. **Monóxido de Carbono**. Química Nova Escola. 1999. Disponível em: <<http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc09/actual.pdf>> Acesso 28/01/2014.
71. ALVES, Carlos Roberto. **Utilização de frações de alcatrão vegetal na síntese de resinas fenólicas para substituição parcial de fenol e formaldeído**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2003. Disponível em: <[dspace.c3sl.ufpr.br](http://dspace.c3sl.ufpr.br)> Acesso 28/01/2014.
72. CASTRO, P.F. de. Obtenção do alcatrão vegetal em fornos de alvenaria. Centro Tecnológico de Minas Gerais, CETEC **Produção e utilização de carvão vegetal**. Belo Horizonte, 1982, p. 189-196.
73. CAMPOS, A.D. **Técnicas para produção de Extrato Pirolenhoso para Uso Agrícola**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Circular técnica, v. 65. Pelotas, 2007.
74. ALVES, C.R. Utilização de frações de alcatrão vegetal na síntese de resinas fenólicas para substituição parcial de fenol e formaldeído. 2003. Teses (Doutorado em Engenharia Florestal) Universidade Federal do Paraná, 2003. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/handle/1884/26717/T%20%20ALVES,%20CARLOS%20ROBERTO.pdf?sequence=1>> Acesso 17/11/2013.

75. ALMEIDA, M.R. de. Recuperação de alcatrão em fornos de alvenaria. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, CETEC. **Produção e utilização de carvão vegetal**. Belo Horizonte, 1982, p. 175-180.

76. MEDEIROS, A.C. e REZENDE, M.E.A. **Alcatrão Vegetal: Perspectivas de Produção e Utilização**. Fundação João Pinheiro, Belo Horizonte, 1983.

77. SIQUEIRA, A.B. e SCHARLÉ, E.A. Processos de recuperação de alcatrão em fornos de alvenaria. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, CETEC. **Produção e utilização de carvão vegetal**. Belo Horizonte, 1982, p. 181-188.

78. GONÇALVES, F.G.; SILVA, A.G. da; FERRANO, A.C.; COSTA, N.N.M. da, SOUZA, R.A.B. e TOSATO, A.F. **Captação de líquido pirolenhoso da carbonização da madeira de Eucalyptus cloeziana em forno rabo quente**. Revista Brasileira de Ciências Agrárias. Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2010. Disponível em:  
<[http://www.agraria.pro.br/sistema/index.php?journal=agraria&page=article&op=view&path%5B%5D=agraria\\_v5i2a647&path%5B%5D=709](http://www.agraria.pro.br/sistema/index.php?journal=agraria&page=article&op=view&path%5B%5D=agraria_v5i2a647&path%5B%5D=709)> Acesso 10/11/2013.

79. CAMPESTRE, 2005. Disponível em:  
<<http://www.campestre.com.br/alcatrao-vegetal.shtml>> Acesso: 10/12/2013.

80. ROSA, A.H.; FRACETO, L.F. E CARLOS, V.M. **Meio Ambiente e Sustentabilidade**. Porto Alegre. Editora Bookman, 2012. 412 p.

81. PROJETO GT-496. **Projeto de Pesquisa na Área do Setor Elétrico. Parceria CEMIG TRANSMISSÃO e GERAÇÃO S.A.** 2013.

82. **WIKIPEDIA**, 2013. Disponível em:  
<[http://pt.wikipedia.org/wiki/Separador\\_cicl%C3%B4nico](http://pt.wikipedia.org/wiki/Separador_cicl%C3%B4nico)> Acesso 26/12/2013.

83. **GABRE**. Gabre Bombas e Equipamentos Industriais, 2008. Dados obtidos do endereço eletrônico: <http://www.grabe.com.br>. Acesso 18/12/2013.

84. OLIVEIRA, P.A.V. de e HIGARASHI, M.M. **Geração e utilização de biogás em unidades de produção de suínos.** Embrapa Suínos e Aves, 2006.  
Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/856124/1/doc115.pdf>>  
Acesso 18/12/2013.
85. **COMPANHIA BRANCO MOTORES**, 2012. Disponível em:  
<<http://www.branco.com.br>> Acesso 26/12/2013.
86. OLIVEIRA JUNIOR, D.P. de. **Motores de Combustão Interna.** Piracicaba, 1997.  
Disponível em:  
<[http://www.scooterclube.com.br/download/motores\\_de\\_combustao\\_interna.pdf](http://www.scooterclube.com.br/download/motores_de_combustao_interna.pdf)>  
Acesso 20/12/2013.
87. ÇENGEL, Y.A. e BOLES, M.A. **Termodinâmica.** 7ª Edição. Editora Bookman, 2013.
88. BAUER, W.; WESTFALL G.D. e DIAS HELIO. **Física para Universitários. Eletricidade e Magnetismo.** Editora AMGH. 2012.
89. PETRUZELLA, F.D. **Eletrotécnica II: Série Tekne.** Editora Mc Graw-Hill, 2013. 442 p.
90. ALVES, M.F. **ABC das máquinas eléctricas.** Departamento de Engenharia Eletrotécnica. Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2003.  
Disponível em: <[http://ave.dee.isep.ipp.pt/~mjf/PubDid/ABC\\_ME.pdf](http://ave.dee.isep.ipp.pt/~mjf/PubDid/ABC_ME.pdf)> Acesso 17/01/2014.
91. GUSSOW, M. **Eletricidade Básica:** Coleção Schaum. 2ª Edição. Editora McGraw-Hill, 2007.
92. SENAI. Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial. **Materiais e equipamentos em sistemas de baixa tensão.** Espírito Santo, 1997.
93. ULABY, F.T. Eletromagnetismo para Engenheiros. 1ª Edição. Porto Alegre. Bookman, 2007. 372p.

94. KAPPE, C.O. **Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry**. Chemical Society Reviews, v. 37, n. 6, p. 1127–1139, 2008.
95. SANSEVERINO, A. M. **Microondas em síntese orgânica**. Química Nova, São Paulo, v. 25, n. 4, Julho de 2002, p. 660-667. Disponível em:  
<[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S010040422002000400022&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010040422002000400022&lng=en&nrm=iso)>. Acesso em 5 de Maio de 2015.
96. YIN, C. **Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production**. Bioresource technology, v.120, p. 273-284, 2012.
97. FERNANDEZ, Y.; ARENILLAS, A. e MENENDEZ, J.A. **Microwave heating applied to pyrolysis**. S. Grundas (Ed.), Advances in induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials p. 723-752, 2011.
98. DE LA HOZ, A.; DIAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A. **Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects**. Chemical Society Reviews, v. 34, n. 2, p. 164-178, 2005.
99. SOUZA, S.N.M. de et al. **Custo da eletricidade gerada em conjunto motor gerador utilizando biogás da suinocultura**. Acta Scientiarum Technology, v. 26, n. 2, p. 127-133, 2004. Disponível em:  
<[http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022004000100042&script=sci\\_arttext](http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?pid=MSC0000000022004000100042&script=sci_arttext)> Acesso: 07/04/2014.
100. Disponível em: <<http://www.resinorte.pt/valener/biogas>> Acesso 07/04/2014.
101. PRATI, Lisandro. **Geração de energia elétrica a partir do biogás gerado por biodigestores**. 2010. 83 folhas. Monografia (Monografia do curso de graduação em Engenharia Elétrica)-UFPR, 2010.  
Disponível em: <<http://www.eletrica.ufpr.br/ufpr2/tccs/148.pdf>> Acesso 07/04/2014.

102. PECORA, V.; FIGUEIREDO, N.; COELHO, S.T. E VELÁZQUEZ S. **Biogás: estudo de caso em São Paulo**. Encontro brasileiro-britânico: energias renováveis para uma vida sustentável. São Paulo, 2008. Disponível em:

<<http://cenbio.iee.usp.br/download/publicacoes/britishcouncil-vanessa.pdf>>

Acesso 07/04/2014.

103. ICLEI – Governos locais pela sustentabilidade. **Manual para aproveitamento de biogás**: Volume 1 – Aterros Sanitários. São Paulo, 2009. 80p.

104. SANTANA, N. e COHIM E. **Geração de energia elétrica a partir do biogás produzido na estação de tratamento de esgotos de Madre de Deus–Bahia**. Faculdade de tecnologia e ciências. Diretoria de pesquisa e pós-graduação *stricto sensu*. Salvador, 2010.

Disponível em: <<http://www.acquacon.com.br/cobesa/apresentacoes/pap/pap001785.pdf>>

Acesso 04/04/2014.

105. ONDATEC, Ondatec Tecnologia Industrial em Micro-ondas. 2013. Disponível em:

<<http://www.ondatec.com>> Acesso 10/12/2013.

106. LANÇAS, Fernando M.; MCNAIR, Harold M. **Cromatografia em fase gasosa. 1. Teoria Elementar**. Química Nova, v. 6, n. 1, p. 6-13, 1983.

Disponível em: <[http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1983/vol6n1/v06\\_n1\\_%20\(3\).pdf](http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1983/vol6n1/v06_n1_%20(3).pdf)>

Acesso em: 21/02/2014.

107. PERES, Terezinha Bonanho. **Noções básicas de cromatografia**. Revista Biológica, São Paulo, v. 64, n. 2, p. 227-229, 2002. Disponível em:

<[http://200.144.6.109/docs/bio/v64\\_2/peres.pdf](http://200.144.6.109/docs/bio/v64_2/peres.pdf)> Acesso em: 21/02/2014.

108. CONDE, Vitor Fraga. **Gases da carbonização da madeira: Uma proposta de geração de energia**. 2006. 37 folhas. Monografia (Departamento de Engenharia Elétrica)- Universidade Federal do Espírito Santo, 2006. Disponível em:

<[http://www2.ele.ufes.br/~projgrad/documentos/PG2006\\_1/vitorfragaconde.pdf](http://www2.ele.ufes.br/~projgrad/documentos/PG2006_1/vitorfragaconde.pdf)>

Acesso em: 21/02/2014.

109. QUIRINO, Waldir F. *et al.* **Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos**. Revista da Madeira, v. 89, p. 100-106, 2005.

Disponível em: < <http://funtecg.org.br/arquivos/podercalorifico.pdf>> Acesso em: 21/02/2014.

110. RIBEIRO, S.K.; REAL, M.V. **Novos Combustíveis**. 1ª Edição. Rio de Janeiro: E-papers, 2006. 92p.

111. Ministério de Minas e Energia. **Matriz Energética Nacional**. 2015. Disponível em: <<https://ben.epe.gov.br/BENRelatorioSintese.aspx?anoColeta=2015&anoFimColeta=2014>> Acesso: 28/10/2015.

112. Empresa de Pesquisa Energética. **Resenha Mensal do Mercado de Energia Elétrica**. Ano VIII, n 86. 2014. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/>> Acesso: 28/10/2015.