

**ANÁLISE ESTATÍSTICA DO EFEITO DA PRESSÃO NA
CARBONIZAÇÃO DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis***

CRISTIANO KLÉBER DE FIGUEIREDO

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL**

**ANÁLISE ESTATÍSTICA DO EFEITO DA PRESSÃO NA
CARBONIZAÇÃO DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis***

CRISTIANO KLÉBER DE FIGUEIREDO

ORIENTADOR: WALDIR FERREIRA QUIRINO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ENGENHARIA FLORESTAL

PUBLICAÇÃO: EFLM - 105/2009

BRASÍLIA/DF: FEVEREIRO – 2009

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL**

**ANÁLISE ESTATÍSTICA DO EFEITO DA PRESSÃO NA
CARBONIZAÇÃO DA MADEIRA DE *Eucaliptus grandis***

CRISTIANO KLÉBER DE FIGUEIREDO

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA FLORESTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA
DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM CIÊNCIAS FLORESTAIS**

APROVADA POR:

**Prof. Waldir Ferreira Quirino, Dr. (LPF – SFB)
(Orientador)**

**Prof. Patrick Louis Albert Rousset, Dr. (CIRAD)
(Examinador Externo)**

**Prof. Prof. Carlos Alberto Gurgel Veras, Dr. (ENM-UnB)
(Examinador Externo)**

BRASÍLIA/DF, 04 DE FEVEREIRO DE 2009

FICHA CATALOGRÁFICA

FIGUEIREDO, CRISTIANO KLÉBER DE

Análise estatística do efeito da pressão na carbonização da madeira de *Eucalyptus grandis* [Distrito Federal] 2009.

xvii, 104p., 210 x 297 mm (EFL/FT/UnB, Mestre, Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Florestal

1. Pirólise sob Pressão

2. Carvão Vegetal

3. Fatorial

4. Siderurgia

I. EFL/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

FIGUEIREDO, C. K. DE (2009). Análise estatística do efeito da pressão na carbonização da madeira de *Eucalyptus grandis*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Florestal, Publicação EFLM-105/2009, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 104p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Cristiano Kléber de Figueiredo.

TÍTULO: Análise estatística do efeito da pressão na carbonização da madeira de *Eucalyptus grandis*.

GRAU: Mestre

ANO: 2009

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Cristiano Kléber de Figueiredo
DF 250, Km 2,5 - Etapa 03 Conjunto I Lote 07
Condomínio Mansões Entre Lagos
73255-902 Sobradinho – DF – Brasil.

Aos meus pais:
Antonio Aurélio de Figueiredo
e
Maria da Natividade de Figueiredo

Dedico esta página pelos seus esforços contínuos em fornecer educação e carinho aos
filhos, permitindo assim, que eu chegasse até aqui.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por permitir que chegasse até aqui e nos dar um mundo repleto de possibilidades;

Agradeço ao meu orientador, Prof. Waldir Ferreira Quirino por acreditar em mim, compartilhar seu conhecimento, sabedoria e amizade;

A todas as pessoas do Laboratório de Produtos Florestais do Serviço Florestal Brasileiro que contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho, iniciado ainda em 2005 na graduação, com a montagem e aperfeiçoamento do equipamento;

Ao pesquisador Patrick Louis Albert Rousset e ao CIRAD por viabilizarem o programa de pesquisa na área de carbonização sob pressão;

Aos meus companheiros de mestrado pela convivência e troca de conhecimento;

A minha esposa Andreia pelo apoio incansável e incondicional sem o qual não chegaria até aqui. Aos meus filhos Guilherme e Ana Carolina pela paz e a alegria;

Gostaria de agradecer a todos que me ajudaram de uma forma ou de outra, e que por falta de espaço não citei os nomes. A todos o meu sincero agradecimento.

Agradeço em especial ao Prof. Lúcio José Vivaldi do Departamento de Estatística da UnB, pela amizade, empenho e dedicação durante todo o projeto de mestrado, das reuniões onde discutimos o delineamento, sua ajuda nas análises dos dados com o auxílio do SAS. Fica aqui minha gratidão por tudo que aprendi nas inúmeras reuniões e nas suas aulas da pós-graduação.

RESUMO

ANÁLISE ESTATÍSTICA DO EFEITO DA PRESSÃO NA CARBONIZAÇÃO DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis*

Autor: Cristiano Kléber de Figueiredo

Orientador: Waldir Ferreira Quirino

Programa de Pós-graduação em Engenharia Florestal

Brasília, fevereiro de 2009.

O Brasil é o primeiro produtor e consumidor mundial de carvão vegetal com 75% da produção destinada a indústria siderúrgica. Os processos de carbonização utilizam de maneira geral, tecnologias artesanais de difícil controle e rendimentos gravimétricos relativamente baixos. Os valores médios normalmente admitidos estão compreendidos entre 18 e 25%. Novas tecnologias estão em curso de desenvolvimento a fim de melhorar estas cifras. A pirólise sob pressão é uma destas tecnologias. Estudos recentes mostram que a utilização de pressão pode aumentar em 50% os rendimentos gravimétricos e reduzir consideravelmente os tempos de carbonização. Dentro deste contexto o Serviço Florestal Brasileiro (SFB) em parceria com o Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agrônômica para o Desenvolvimento (CIRAD) estudaram estatisticamente o impacto da pressão sobre o processo de carbonização. Os ensaios, 36 no total, foram conduzidos com madeira de *Eucalyptus grandis*, com três pressões relativas de trabalho (0, 5 e 10 bars), duas temperaturas finais (450 e 600°C) e três umidades da madeira (0, 15 e 110%). Cinco variáveis em resposta aos experimentos foram analisadas e discutidas segundo um plano fatorial aleatório: rendimento gravimétrico (RG), rendimento em carbono fixo (RCF), densidade aparente (DA), teor de carbono fixo (TCF) e poder calorífico superior (PCS). O RG apresentou o maior ganho (+17%) quando a pressão foi elevada de 0 para 5 bars a 450°C. Para uma umidade de 110% de umidade da madeira, a DA apresentou incremento significativo (33%) quando a pressão foi elevada de 5 para 10 bar. A pressão apresentou efeito negativo sobre o TCF e o PCS, com redução respectivamente de 76 para 70%. e 7390 para 7165 Kcal/kg.

RÉSUMÉ

ANALYSE STATISTIQUE DE L'EFFET DE LA PRESSION SUR CARBONISATION DU BOIS DE L'*Eucalyptus grandis*

Auteur: Cristiano Kléber de Figueiredo

Supervisor: Waldir Ferreira Quirino

Études Supérieures en Sciences Forestières

Brasília, février de 2009

Le Brésil est le premier producteur et consommateur de charbon de bois dont 75% pour la seule sidérurgie. Les procédés de carbonisation sont généralement des technologies artisanales difficilement contrôlables et offrant des rendements gravimétriques relativement faibles. Les valeurs moyennes souvent admises sont comprises entre 18 et 25%. De nouvelles technologies sont en cours de développement afin d'améliorer ces chiffres. La pyrolyse sous pression est une de ces techniques. De récentes études ont montré que l'utilisation de la pression peut augmenter de 50% les rendements gravimétriques et réduire considérablement les temps de carbonisation. C'est dans ce contexte que le Service Forestier Brésilien (SFB) en partenariat avec le Centre de Coopération en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD) ont étudié statistiquement l'impact de la pression sur le procédé de carbonisation. Les essais, 36 au total, ont été menés sur du bois d'*Eucalyptus grandis* et ont porté sur trois pressions relative de travail (0, 5 et 10 bars), deux températures de cuisson (450 et 600 °C) et trois humidités du bois (0, 15 et 110%). Cinq variables en réponse aux expériences ont été analysées et discutées selon un plan factoriel aléatoire: le rendement gravimétrique (RG), le rendement en carbone fixe (RCF), la densité apparente (DA), le taux de carbone fixe (TCF) et le pouvoir calorifique supérieur (PCS). Le RG, affiche le gain le plus significatif (+17%) lors du passage de 0 à 5 bars à 450 °C. Entre 5 et 10 bars et un bois à 110% d'humidité, DA montre un gain de 33%. A 450 °C, la pression a un impact négatif sur la TCF et le PCS passant respectivement de 76 à 70%. et 7390 à 7165 Kcal/kg.

ABSTRACT

STATISTICAL ANALYSIS OF THE PRESSURE EFFECT ON CARBONISATION OF *Eucalyptus grandis* WOOD

Author: Cristiano Kléber de Figueiredo

Supervisor: Waldir Ferreira Quirino

Post-graduate Program in Forest Engeneering

Brasília, february of 2009

Brazil is the largest producer and consumer of charcoal with 75% for the steel industry. Carbonization processes are usually difficult to control craft technologies and offering relatively low mass yields. The average values are often admitted between 18 and 25%. New technologies are being developed to improve these numbers. Pyrolysis under pressure is one such technique. Recent studies have shown that the use of the pressure may increase by 50% gravimetric yield and reduce the carbonization time. It is in this context that the Brazilian Forest Service (SFB) in partnership with the French Agricultural research Centre for International Development (CIRAD) statistically studied the impact of pressure on the carbonization process. The trials, thirty six (36) in total, were conducted on *Eucalyptus grandis* wood specie and focused on three relative pressures (0, 5 and 10 bars), two temperatures (450 and 600 °C) and three moisture content (0, 15 and 110%). Five variables in response to the experiments were analysed and discussed using a random factorial analysis: gravimetric yield (GY), fixed carbon yield (FCY), bulk density (BD), fixed carbon content (FCC) and higher calorific value (HCV). The RG displays the highest gain (+17%) for 0 to 5 bars at 450 °C. For a 110% of wood moisture content value, the DA increase significantly (33%) between 5 to 10 bars. The pressure has a negative impact on the CFC and the HCV with respectively 76 to 70%. and 7390 to 7165 Kcal/kg.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. CONTEXTO DO ESTUDO	1
1.2. A PROBLEMÁTICA	1
1.3. A MOTIVAÇÃO	2
1.4. OBJETIVO DO ESTUDO.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. REFERENCIAL TEÓRICO	4
2.1.1. A Floresta, a madeira e o homem.....	4
2.1.2. Sustentabilidade	5
2.1.3. Papel da ciência no desenvolvimento sustentável.....	6
2.1.5. O Carvão Vegetal	6
2.2. MATÉRIA PRIMA – A MADEIRA	7
2.2.1. Química da madeira.....	7
2.2.2. Características químicas	8
2.2.3. A celulose	10
2.2.4. As hemiceluloses.....	11
2.2.5. A lignina	12
2.2.6. Extrativos	14
2.2.7. Características físicas	14
2.2.7.1. Higroscopicidade.....	14
2.2.7.2. O poder calorífico da madeira.....	15
2.2.7.3. O calor específico.....	17
2.2.7.4. A condutividade térmica.....	18
2.3. VIAS DE VALORAÇÃO TERMOQUÍMICAS	20
2.3.1. Transformações termoquímicas	21
2.4. PIRÓLISE SOB PRESSÃO	31
3. MATERIAL E METODOS	36
3.1. O EQUIPAMENTO	36
3.2. EXPERIMENTO	38
3.3. A MATÉRIA PRIMA	39
3.4. OS CORPOS DE PROVA.....	40
3.5. ANÁLISE ENERGÉTICA DO CARVÃO	41
3.6. ANÁLISE DO CARVÃO (RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO X ENERGIA)	42
4. RESULTADOS & DISCUSSÃO	43
4.1. RESULTADOS GERAIS.....	43
4.2. O EXPERIMENTO.....	44
4.3. RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO BASE SECA (RGs).....	46
4.4. RENDIMENTO EM CARBONO FIXO (RCF).....	50
4.5. DENSIDADE APARENTE.....	54
4.6. TEOR DE CARBONO FIXO.....	57
4.7. PODER CALORÍFICO SUPERIOR	61
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	62
5.1. CONCLUSÕES GERAIS.....	62
5.2. PERSPECTIVAS FUTURAS DE PESQUISA	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
APÊNDICES	70
A - ANÁLISE DE VARIÂNCIA	71

A.1 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM OS 3 FATORES (RGs)	71
A.2 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM OS 3 FATORES (RCF)	72
A.3 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM OS 3 FATORES (DA).....	73
A.4 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM OS 3 FATORES (TCF)	74
A.5 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM OS 3 FATORES (PCS)	75
B - TESTE DE TUKEY	76
B.1 - TESTE DE TUKEY (RGs).....	76
B.2 - TESTE DE TUKEY (RCF)	78
B.3 - TESTE DE TUKEY (DA).....	80
B.4 - TESTE DE TUKEY (TCF)	82
B.5 - TESTE DE TUKEY (PCS).....	84
B.6 - QUADRO GERAL DE RESPOSTA DOS TRAMENTOS	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Quatro pontos de vista sobre a sustentabilidade das florestas. Adaptado de (Davis, 2001).....	5
Tabela 2.2: valores extremos para cada constituinte químico encontrado na madeira, de acordo com as fontes estudadas. Adaptado de (Oliveira et al, 1982; Benabdallah, 1993; Coulibaly, 1993; Rousset, 1993; Heitz, 1993; Numazawa, 2000; Schenkel & Temmerman, 2005).	9
Tabela 2.3: Composição química da madeira segundo análise elementar. Adaptado de (Coulibaly, 1993; Heitz, 1993).....	9
Tabela 2.4: Diferentes grupos de hemiceluloses, adaptado de Joseleau (1980) citado por Rousset, (1993).	11
Tabela 2.5: Comparação do calor específico de diferentes materiais. Adaptado de CIRAD (1999).....	18
Tabela 2.6: Condutividade térmica de diferentes materiais. Adaptado de Condon e Odishaw (1958); Avalone e Baumeister (1996), Çengel e Boles (2006) e Halliday et al (2006).	19
Tabela 2.7: Poder calorífico de diferentes combustíveis em MJ/kg. Adaptado de Carre et al. (1991) citado por Schenkel e Temmerman (2005).	20
Tabela 2.8: Descrição de alguns tipos de pirólise (Vidal, 1994).	23
Tabela 2.9: Etapas de um processo de pirólise até 400 °C (Martins (1980).	26
Tabela 3.1: Parâmetros a serem utilizados nas carbonizações.	38
Tabela 3.2: Quadro de fontes de variação do experimento	39
Tabela 4.1: Tabela de geral de médias do experimento fatorial 3 ² X2 realizado, considerando a média das duas repetições.....	43
Tabela 4.2: Parâmetros estatísticos da ANOVA do experimento fatorial realizado 3 ² X2, considerando a média das duas repetições.	44
Tabela 4.3: Amplitude dos dados obtidos no experimento, considerando as 36 observações (N).....	45
Tabela 4.4: Quadro geral de significância a 5% (α) dos estímulos aplicados (tratamentos), sobre as variáveis respostas analisadas, Onde: * = significativo e ns = não significativo.....	45
Tabela 4.5: Classificação pelo teste de Tukey a 5% para (RGs).	47
Tabela 4.6: Classificação pelo teste Tukey a 5% para (RCF).	50
Tabela 4.7: Classificação pelo teste Tukey a 5% para (DA).	54
Tabela 4.8: Classificação pelo teste Tukey a 5% para (TCF).	58
Tabela 4.9: Classificação pelo teste Tukey a 5% para (PCS).....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Consumo mundial de energia por fonte (Brasil, 2005).	4
Figura 2.2: Três planos de referência e elementos anatômicos de uma madeira de angiosperma: a - poro (vaso); b – perfuração escalariforme do vaso; c – pontuação aureolada do vaso; d – parênquima axial com pontuações simples; e – fibra com pontuações simples e f – raio. Siau (1984) citado por Numazawa (2000).	7
Figura 2.3: Os principais componentes da madeira. Fonte: Adaptado de (Numazawa, 2000; Fengel, 1984; Rousset, 1993).	8
Figura 2.4: Estrutura molecular da celulose (Heitz, 1993).	10
Figura 2.5: Vista em cascata das fibras, microfibrilas e da celulose (Heitz, 1993).	10
Figura 2.6: Monômeros de açúcar, componentes da hemicelulose (Rowell, 2005).	12
Figura 2.7: Estruturas elementares da lignina (Rousset, 1993).	13
Figura 2.8: Esquema geral da lignina (Martins, 1980).	13
Figura 2.9: Relação entre o poder calorífico e o teor em carbono (Schenkel e Temmerman, 2005).	16
Figura 2.10: Diferentes vias de valoração da biomassa lignocelulósica (Girard, 1993).	21
Figura 2.11: As diferentes vias de conversão termoquímica da biomassa (Mezerette e Vergnet, 1994).	22
Figura 2.12: Decomposição térmica da macromolécula de celulose (Shafizade, 1981) citado por (Numazawa, 2000).	24
Figura 2.13: Principais produtos obtidos da decomposição térmica das hemicelulose (Beaumont, 1981 e Jayet, 1982) citado por (Numazawa, 2000).	24
Figura 2.14: Possíveis produtos obtidos a partir da decomposição térmica da lignina (Petroff & Doat, 1978) citado por (Numazawa, 2000).	24
Figura 2.15: Análise termográfica do choupo-do-Canadá e os componentes de sua parede celular (Rowell et al, 2005b).	26
Figura 2.16: Balanço médio de uma pirólise lenta (Mezerette e Vergnet, 1994).	28
Figura 2.17: Evolução dos produtos da pirólise (carvão, pirolenhosos e gás) em função da temperatura. Fonte: (Mezerette e Vergnet, 1994).	28
Figura 2.18: Influência da umidade da matéria prima sobre o rendimento gravimétrico da carbonização. Fonte: (Mezerette e Vergnet, 1994).	29
Figura 2.19: Esquema geral do processo de produção de ferro-gusa em mini-altos-fornos (Matarelli et al, 2001).	32
Figura 2.20: Esquema e foto do reator piloto de PSP utilizado por Antal et al, (1996).	34
Figura 3.1: Esquema geral das malhas de controle e aquisição do reator de PSP desenvolvido no SFB (Horta, 2006).	36
Figura 3.2: De cima para baixo e da esquerda para direita: base do reator, resistência tipo coleira, reator com tampa, vista da tampa com conexões e termopares, vista do reator com a posição interna dos termopares. Figuras de Pedro Horta e foto de Cristiano Figueiredo.	37
Figura 3.3: Vista geral do reator de PSP desenvolvido no SFB: Fonte de nitrogênio, reator montado na mesa, conexões de gás e eletroválvula.	37
Figura 3.4: Seqüência de desdobro do eucalipto do formato de toretes até o formato definitivo dos corpos de prova.	40
Figura 3.5: Corte transversal do reator mostrando o posicionamento dos corpos de provas e dos termopares no interior do reator.	40

Figura 4.1: Efeito da interação entre pressão e temperatura final sobre o rendimento gravimétrico base seca.	48
Figura 4.2: Efeito da pressão e da umidade da madeira sobre o rendimento gravimétrico base seca.	49
Figura 4.3: Efeito da pressão sobre o rendimento em carbono fixo.	51
Figura 4.4: Efeito da umidade sobre o rendimento em carbono fixo.	52
Figura 4.5: Efeito da pressão e temperatura final sobre o rendimento em carbono fixo.	52
Figura 4.6: Efeito da pressão e da umidade da madeira sobre o rendimento em carbono fixo.	53
Figura 4.7: Efeito da umidade da madeira e da temperatura final sobre o rendimento em carbono fixo.	53
Figura 4.8: Efeito da interação entre pressão e umidade da madeira sobre a densidade aparente.	56
Figura 4.9: Efeito da pressão e da temperatura final sobre a densidade aparente.	56
Figura 4.10: Efeito da umidade da madeira e da temperatura final sobre a densidade aparente.	57
Figura 4.11: Efeito da interação entre pressão e temperatura final sobre o teor de carbono fixo.	59
Figura 4.12: Efeito da pressão e da umidade da madeira sobre o teor de carbono fixo.	60
Figura 4.13: Efeito da umidade da madeira e da temperatura final sobre o teor de carbono fixo.	60
Figura 4.14: Efeito da interação entre pressão e temperatura final sobre o poder calorífico superior.	62

LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

ε	Erro experimental
μ	Média Geral
%	Símbolo de porcentagem
(v_2-v_1)	Estado de diferença entre duas fases
*	Significativo a 5% (α)
$ h_c $	Valor absoluto da entalpia de combustão
°C	Graus Celsius
A	Área
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de variância
ATG	Análise termogravimétrica
bar	Unidade de pressão
BEN	Balanço Energético Nacional
C	Carbono
Cal	Caloria
CH ₃ OH.CH ₃ CHO, CH ₃ CO ₂ H	Alcatrão
CH ₄	Metano
CIENTEC	Fundação de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio Grande do Sul
CIRAD	Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agrônômica para o Desenvolvimento da França
cm	Centímetro
cm ³	Centímetro cúbico
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
Cp	Calor específico
CV	Coefficiente de variação
C _x (H ₂ O) _y	Fórmula geral da celulose.
Da	Densidade aparente
DF	Distrito Federal
F Value	Valor de F estatisticamente calculado

FAL	Fazenda Água Limpa da Universidade de Brasília
FAO	Food Agriculture Organization
Fe	Ferro
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro III
FeO	Óxido de ferro II
FV	Fonte de variação
GL	Graus de liberdade
GLM SAS	Procedimento do Pacote estatístico SAS (General Linear Models)
H	Hidrogênio
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Água
<i>h_v</i>	Entalpia de vaporização da água numa temperatura especificada;
HMH%	Umidade base úmida em porcentagem
HMS%	Umidade base seca em porcentagem
IPEF	Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais
J	Joule
K	Kelvin
kg	Kilograma
kJ	Kilo Joule
kWh	Kilowatt-hora
L	Litro
LPF	Laboratório de Produtos Florestais
<i>m</i>	Massa da água;
<i>m</i>	Massa em kg
<i>m</i> ³	Metro cúbico
Mad	Massa de água deslocada;
Mcv	Massa de carvão produzido
mg	Miligrama
MH	Massa úmida
min	Minutos

MJ	Mega Joule
mm	Milímetro
MME	Ministério das Minas e Energia
Ms	Massa de carvão seco;
MS	Massa seca
N	Newton
N ₂	Nitrogênio
NBR	Norma brasileira
ns	Não significativo a 5% (α)
O	Oxigênio
P	Pressão
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PRES	Pressão
Q	Energia térmica
Q	Quantidade de calor em J
QME	Quadrado médio do erro
RCF	Rendimento em carbono fixo
RGs	Rendimento gravimétrico base seca
s	Espessura
SFB	Serviço Florestal Brasileiro
SSR	Relê de estado sólido
T	Temperatura
t	Unidade de tempo
T1 e T2	Temperaturas iniciais e finais em °C.
TCF	Teor de carbono fixo
TEMP	Temperatura
TP	Interação de 2ª ordem entre temperatura e pressão
U	Umidade
Um	Massa de carvão saturado.
UMID	Umidade
UP	Interação de 2ª ordem entre umidade e pressão
UR	Umidade relativa
UT	Interação de 2ª ordem entre umidade e temperatura

UTP	Interação de 3 ^a ordem entre umidade, temperatura, pressão
VAC	Volts em corrente alternada
η_{grav}	Rendimento gravimétrico base seca
λ	Termo condutividade

1. INTRODUÇÃO

1.1 . CONTEXTO DO ESTUDO

O carvão vegetal é um combustível e agente redutor de origem renovável, que possui importante papel na economia de diversos países e na vida de grande número de pessoas ao redor do mundo, sendo utilizado como fonte de energia doméstica e ou industrial, além de elemento chave em processos da indústria química e siderúrgica.

No Brasil, a maior parte da produção de carvão destina-se ao beneficiamento do minério de ferro, sendo utilizado como agente termo-redutor no interior dos autos-fornos das siderúrgicas.

Embora o país seja o primeiro produtor mundial de carvão vegetal e possua significativo número de pesquisas sobre o assunto, têm em geral, a produção baseada em fornos de baixa tecnologia, como: fornos “rabo-quente” e Missouri. O carvão produzido é heterogêneo em suas características físicas e químicas, devido ao baixo controle sobre o processo de carbonização e pela variedade de espécies de madeira que são carbonizadas, já que apenas metade da madeira utilizada é oriunda de plantios (Silviminas, 2006) sendo o restante proveniente de áreas de expansão de fronteiras agrícolas.

1.2. A PROBLEMATICA

Embora trabalhos realizados pelo CETEC (1988), citem rendimentos gravimétricos de até 40% para os fornos de alvenaria brasileiros, na literatura, encontram-se valores entre 18 e 25% como os rendimentos médios, normalmente aceitos pela comunidade científica (Numazawa, 2000), sendo o rendimento de 38% considerado o máximo normalmente conseguido (Antal, 1990).

Pela elevada demanda por carvão vegetal no Brasil, baixos rendimentos obtidos nos processos produtivos, além, da qualidade variável do insumo, o país vem exercendo forte

pressão sobre suas reservas florestais nativas e plantadas.

Pesquisas e desenvolvimento de novos sistemas de carbonização ou aprimoramento de tecnologias já existentes tem relevante papel na área econômica, social e de meio ambiente, reduzindo, por exemplo, as emissões de gases de efeito estufa do processo de carbonização.

1.3. A MOTIVAÇÃO

O setor siderúrgico nacional, utilizador do carvão vegetal como termo-redutor, vem alcançando significativos avanços no desenvolvimento do processo de beneficiamento do minério de ferro, a partir de pesquisas e desenvolvimento técnicos. No entanto, no processo de produção de carvão vegetal não se consegue verificar esse mesmo desenvolvimento.

Segundo Ronaldo et al. (2006), para um melhor desenvolvimento do processo de carbonização, um carvão “ideal” como redutor em alto-fornos, deve possuir características semelhantes ao coque quanto ao teor de carbono fixo e resistência à compressão, porém com o teor de cinzas baixo, como os do carvão vegetal.

Ainda segundo Ronaldo, as características desejadas do carvão redutor, deve ser agrupada em pacotes de propriedades desejáveis, quais sejam: 1 - pacote de energia (capacidade de redução), 2 - pacote de permeabilidade (volume e distribuição de vazios), 3 - pacote estrutural (resistência mecânica) e 4 - pacote de reatividade (cinética de oxidação), orientando assim a produção de carvão.

Alguns autores (Mok et al. 1992; Antal & Gronli, 2003), mostraram que os investimentos em tecnologia de produção de carvão vegetal podem ser recompensados com maior rendimento na transformação da madeira em carvão, além dos benefícios ambientais.

1.4. OBJETIVO DO ESTUDO

Com boa parte da produção mundial de carvão sendo feita em forno de baixa tecnologia e baixo rendimento operacional, em abril de 2005 foi iniciado um trabalho de pesquisa sobre a pirólise sob pressão no LPF-SFB em cooperação com o Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agronômica para o Desenvolvimento - Cirad.

Utilizando o equipamento montado na primeira fase do trabalho terminada em dezembro de 2006, justificou uma segunda de pesquisa onde o objetivo foi melhorar o rendimento gravimétrico, qualidade do carvão e melhorias no controle do processo. Esses estudos foram centrados dentro da ótica de pacotes propostos por Ronaldo et al. (2006), com base no pacote de energia/redução.

A aplicação de pressão no processo de carbonização produz aumento de rendimento gravimétrico e mudanças na característica energética. O carvão produzido nesse reator foi analisado considerando-se o “pacote de energia” (poder calorífico, teor de carbono fixo, densidade aparente e rendimento em carbono fixo - RCF), a fim de se constatar e quantificar essas diferenças. Esta constituiu a hipótese do presente trabalho.

Com este trabalho esperou-se melhorias na carbonização, no rendimento gravimétrico, redução nas emissões de voláteis, mantendo elevada qualidade do carvão vegetal produzido. Esse resultado pôde ser atingido dando-se ênfase ao estudo das reações físico-químicas envolvidas no processo de carbonização sob pressão, somado ao controle das variáveis do processo. Esse constituiu provavelmente a primeira iniciativa de uso da pressão positiva na carbonização em laboratório no Brasil.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1.1. A Floresta, a madeira e o homem

O uso da floresta e da madeira pelo homem é extremamente antigo, havendo indícios de uso por hominídeos com aproximadamente 400 mil anos, sendo até hoje a única fonte de energia em abundância disponível para vários povos. (Leão, 2000; Risbrudt, 2005; FAO, 2004).

Na figura 2.1 tem-se o consumo de energia por fonte, mostrando o montante de energia de fontes renováveis consumidos no mundo. No Brasil, o uso de energias renováveis, incluindo a biomassa é ainda mais significativo, sendo estas fontes responsáveis por 44% da oferta interna de energia (Brasil, 2005).

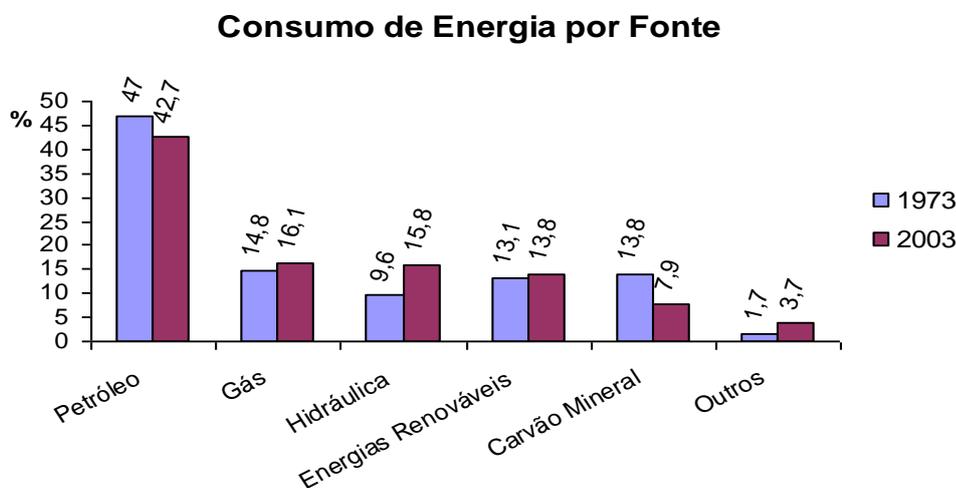


Figura 2.1: Consumo mundial de energia por fonte (Brasil, 2005).

Referindo-se ao ano de 2002, o consumo de lenha e carvão foi da ordem de 1.838.218.860 m³, atingindo próximo de 54% do consumo total mundial de madeira, que foi de 3.390.684.310 m³. Dos mais de 1,8 bilhões de m³, 43% corresponderam ao consumo de lenha na Ásia e 31% na África (FAO, 2004).

A madeira como matéria prima, é em grande parte responsável pela evolução da espécie humana (Leão, 2000). Das florestas, além da madeira utilizada para a produção de implementos e ferramentas agrícolas, armas, casas, templos, móveis, pontes, meios de transporte de pessoas e de mercadorias, etc., o homem ainda retira, frutos, sementes, raízes, cascas, folhas, flores, animais silvestres, etc., (Browning, 1963; Risbrudt, 2005; Leão, 2000).

Atualmente, embora persista o uso predatório das florestas, a humanidade já começa a compreendê-las de maneira sustentável, valorizando o seu uso múltiplo: Espaço de lazer, meditação, atuação nos ciclos ecológicos (carbono, água, oxigênio, nitrogênio), manejo de bacias, etc (Browning, 1963; Leão, 2000).

2.1.2. Sustentabilidade

Uma análise do que é sustentabilidade foi feita por Davis (2001), associando-a a condição de se perpetuar um determinado estado original, que por sua vez, varia segundo quatro pontos de vista distintos e podem ser vistos na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Quatro pontos de vista sobre a sustentabilidade das florestas. Adaptado de (Davis, 2001).

VISÃO DE SUSTENTABILIDADE DA FLORESTA	PONTO DE VISTA 1	PONTO DE VISTA 2	PONTO DE VISTA 3	PONTO DE VISTA 4
NOME COMUM	rendimento sustentável	rendimento sustentável de uso múltiplo	ecossistemas florestais funcionando naturalmente	sustentabilidade do ecossistema homem-floresta
RELACIONAMENTO DO HOMEM PARA COM A NATUREZA	humanos dominam a natureza	humanos dominam a natureza	humanos são largamente ignorados	humanos e a natureza coexistem
CONSIDERAÇÃO NO PLANEJAMENTO SOBRE A POPULAÇÃO HUMANA	não explicita; apenas em demanda por madeira	não explicita; apenas em demanda por bens e serviços	Não	os humanos são considerados num contexto de proteção ambiental
CONDIÇÕES FLORESTAIS E RESULTADOS DESEJADOS	madeira comercial	madeira, água, recreação e vida selvagem	composições, estruturas e processos florestais além das espécies nativas	todos os anteriores

Segundo Hautecouer (2005), a sustentabilidade hoje está inserida dentro do conceito de desenvolvimento sustentável, refletindo as preocupações e anseios de uma sociedade com consciência da necessidade de um eco-desenvolvimento.

2.1.3. Papel da ciência no desenvolvimento sustentável

A ciência tem importante papel no questionamento sobre os modelos de desenvolvimento analisando suas bases e princípios, tornando-se necessário trazer os avanços em pesquisa de base nas áreas de clima, ecologia, química, física, etc., aos modelos de produção Hautecouer (2005).

Hautecouer cita ainda, a necessidade da aplicação e interação de conhecimentos multidisciplinares, com ampla pesquisa fundamental e modelização de dados, para que se possa fazer melhores previsões das atividades humanas e seus impactos.

A mentalidade de aplicação de novos conhecimentos, necessidade de mais pesquisas de base, aplicação de novas tecnologias, conceitos e técnicas, surgidas e evoluídas ao longo do século XX, é ponto de partida possível de aplicação imediata e adotada neste trabalho.

2.1.5. O Carvão Vegetal

O carvão vegetal é provavelmente um dos mais antigos materiais sintéticos produzidos pelo homem, com indicações de seu uso datando de aproximadamente 38 mil anos. Indícios de seu uso nesta data podem ser vistos em desenhos rupestres, como os existentes no interior da gruta francesa de Chauvet (Antal e Gronli, 2003).

Com grande importância para o ser humano, tem aplicação bastante diversa: aquecimento de ambiente sem produzir fumaça, fonte de energia para o preparo do alimento, elemento redutor na siderurgia, no refino de metais diversos, elemento absorvente, filtrante, etc. Hoje é utilizado amplamente na indústria química, farmacêutica, e tantas outras.

2.2. MATÉRIA PRIMA – A MADEIRA

2.2.1. Química da madeira

Há um aparente consenso dentro da comunidade internacional, reflexo do contexto de desenvolvimento sustentável, onde para que ocorra um bom uso da madeira, devem-se possuir conhecimentos básicos de sua composição e estrutura (figura 2.2).

Fengel (1984) destaca que estudos químicos da madeira e seus componentes, podem resultar em aplicabilidade e viabilidade de novos processos produtivos, devendo a química da madeira e seus componentes serem observados em relação a sua estrutura. Ainda segundo Fengel, o comportamento da madeira, frente às diversas interações externas, como fontes de calor, atmosferas, etc. também devem ser consideradas quando da utilização da madeira para diferentes fins.

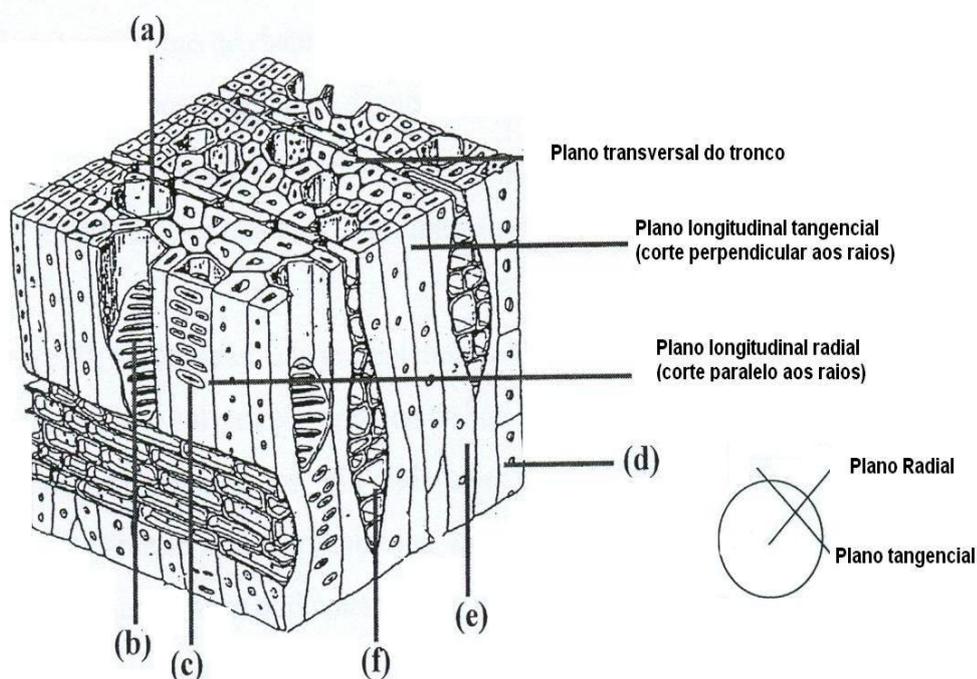


Figura 2.2: Três planos de referência e elementos anatômicos de uma madeira de angiosperma: a - poro (vaso); b - perfuração escalariforme do vaso; c - pontuação aureolada do vaso; d - parênquima axial com pontuações simples; e - fibra com pontuações simples e f - raio. Siau (1984) citado por Numazawa (2000).

2.2.2. Características químicas

Em geral, os componentes químicos da madeira podem ser divididos em componentes extrativos e componentes fundamentais (figura 2.3) (Numazawa, 2000), que devido à complexidade estrutural e organizacional, aliado a uma distribuição não uniforme ao longo dos tecidos, tornam o estudo direto das características químicas da madeira difícil (Browning, 1963).

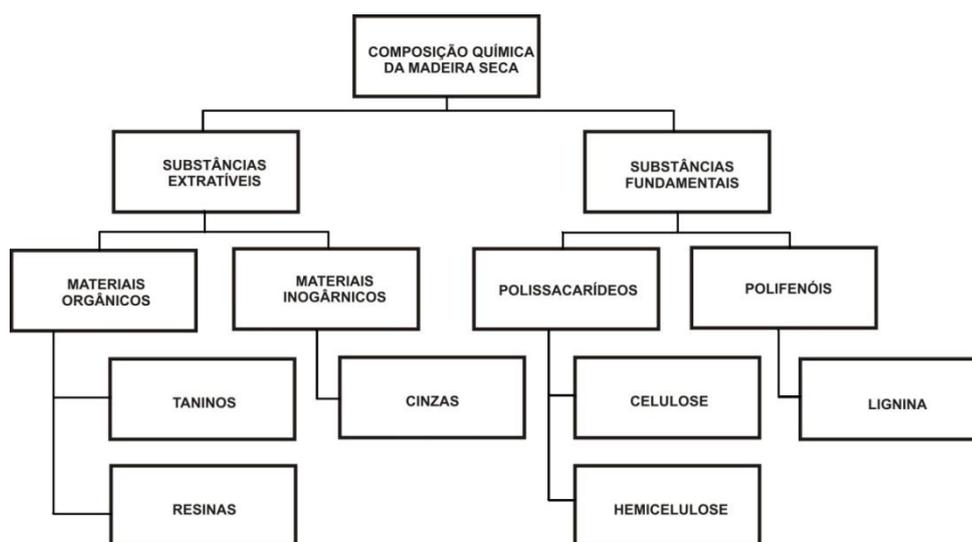


Figura 2.3: Os principais componentes da madeira. Fonte: Adaptado de (Numazawa, 2000; Fengel, 1984; Rousset, 1993).

Grande parte dos componentes constituintes são polímeros de alto peso molecular, que geralmente sofrem algum tipo de modificação quando se tenta isolar, mesmo assim, alguns métodos analíticos podem ser utilizados sem muita alteração (Martins, 1980).

Segundo Schenkel & Temmerman (2005), a composição química da madeira pode ser analisada de duas diferentes formas: com base em seus principais constituintes e considerando-se sua análise elementar.

Uma pesquisa sobre os principais constituintes da madeira e sua análise elementar (Oliveira et al. 1982; Benabdallah, 1993; Coulibaly, 1993; Rousset, 1993; Heitz, 1993; Numazawa, 2000; Schenkel & Temmerman, 2005), mostra que de uma maneira geral, a madeira é composta segundo as faixas dispostas nas tabela 2.2 e tabela 2.3.

Tabela 2.2: valores extremos para cada constituinte químico encontrado na madeira, de acordo com as fontes estudadas. Adaptado de (Oliveira et al. 1982; Benabdallah, 1993; Coulibaly, 1993; Rousset, 1993; Heitz, 1993; Numazawa, 2000; Schenkel & Temmerman, 2005).

PRINCIPAIS CONSTITUINTES QUÍMICOS BASE SECA	CELULOSE (%)	LIGNINA (%)	HEMICELULOSE (%)	EXTRATIVOS (%)
ESSÊNCIAS TEMPERADAS	38 a 60	18 a 40	20 a 40	1 a 5
ESSÊNCIAS TROPICAIS	40 a 50	7 a 35	5 a 35	1 a 8

Na tabela 2.2 pode-se observar a existência de uma ampla faixa de distribuição da composição química dos principais constituintes da madeira entre essências florestais da mesma região e entre regiões (tropicais e temperadas), a qual pode ser explicada segundo Martins (1980) como sendo resultado das diferenças entre espécies, idade, etc.

A segunda forma de considerar a composição química citada por Schenkel e Temmerman (2005), correspondente à análise elementar, que também apresenta diferença entre as fontes consultadas, porém essas diferenças são negligenciáveis. Os dados podem ser vistos na tabela 2.3.

Tabela 2.3: Composição química da madeira segundo análise elementar. Adaptado de (Coulibaly, 1993; Heitz, 1993).

ELEMENTO QUÍMICO	PORCENTAGEM DE MASSA BASE SECA (%)
CARBONO	49 a 50
OXIGÊNIO	43 a 55
HIDROGÊNIO	6
NITROGÊNIO	0,1 a 1

Para se ter uma idéia mais precisa da distribuição dos biopolímeros ou de sua análise elementar na natureza, um número maior de espécies produtoras de madeiras tropicais deve ser analisado, como ocorre em regiões temperadas, onde grande número de trabalhos

fundamentais (composição elementar, física, etc.) pode ser encontrado. A biodiversidade da região tropical ainda é amplamente desconhecida em suas diversas características.

2.2.3. A celulose

A celulose é o homopolissacarídeo mais abundante da natureza (Martins, 1980), composto de unidades β -D – glucopirranose unidas por ligações glicosídicas 1-4 (Numazawa, 2000), resultando num polímero de elevado peso molecular. Pertence a classe das aldoses, que são poliálcoois. Este tipo de carboidrato possui uma função aldeído e uma função cetona, e possuem uma fórmula geral do tipo $C_x(H_2O)_y$ (figuras 2.4 e 2.5) (Heitz, 1993).

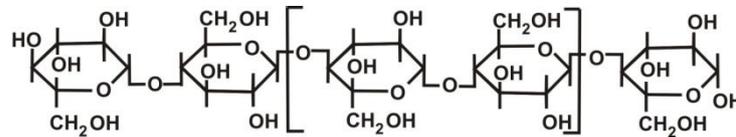


Figura 2.4: Estrutura molecular da celulose (Heitz, 1993).

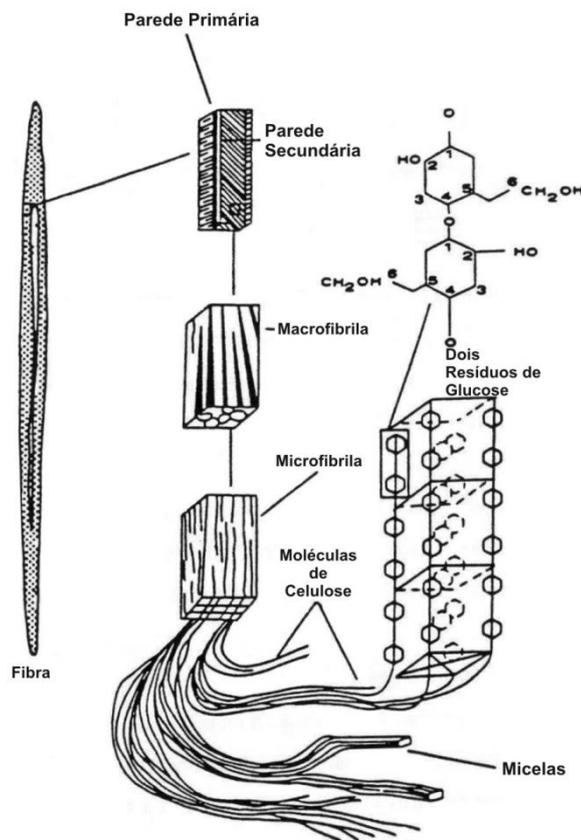


Figura 2.5: Vista em cascata das fibras, microfibrilas e da celulose (Heitz, 1993).

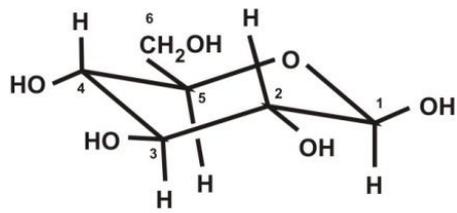
2.2.4. As hemiceluloses

Inicialmente considerada como produto biosintético da celulose (figura 2.6), hoje constitui um grupo heterogêneo de polissacarídeos com grau de polimerização menor (Numazawa, 2000) sendo composta principalmente pelos açúcares D-xilopiranosose, D- glucopiranosose, D-galactopiranosose, L-arabinofuranose, D-manopiranosose, ácido D-glucopiranosilurônico e ácido D-galactopiranosilurônico, além de outros açúcares em pequena quantidade (tabela 2.4) (Rowell et al, 2005).

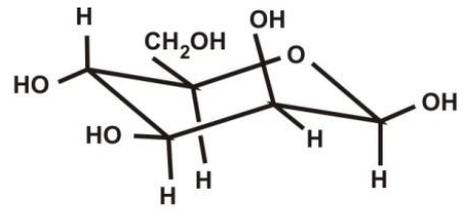
Tabela 2.4: Diferentes grupos de hemiceluloses, adaptado de Joseleau (1980) citado por Rousset (1993).

GRUPO	HEMICELULOSE (%)	TIPO DE LIGAÇÕES NA CADEIA PRINCIPAL
XILANAS	Arabinoxilanas	
	4-O-metil-glucuronoxilanas	
	Arabino-4-Ometilglucuronoxilanas	$\beta(1-4)$
	Galactoarabinoxilanas	
	Hétero xilanas complexas	
MANANAS	Galactomananas	
	Glucomananas	$\beta(1-4)$
	Galactoglucomananas	
GALACTANAS	Ácidos Galactânicos	$\beta(1-4)$ $\beta(1-6)$
	ARABINO-GALACTANAS	Glucuronoarabinogalactanas
GLUCANAS		$\beta(1-3)$ e $\beta(1-4)$

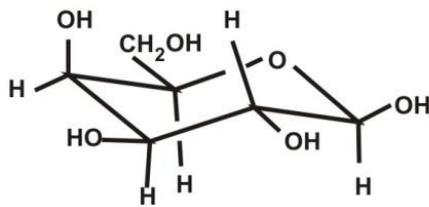
A porcentagem de hemicelulose nos vegetais varia segundo o grupo de plantas (angiospermas ou gimnospermas) (Sjöström, 1993). Segundo Rousset (1993), as hemiceluloses participam como a celulose na construção da parede celular, agindo como cimento entre as microfibrilas da celulose. Este trabalho indica ainda, que as hemiceluloses possuem importante papel quando da realização de transformações termoquímicas da madeira.



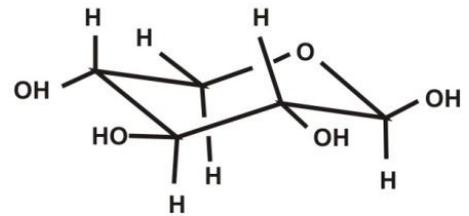
β -D-Glucose
 β -D-Glucopiranosose
 β -D-Glup



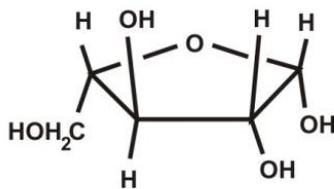
β -D-Manose
 β -D-Manopiranosose
 β -D-Manp



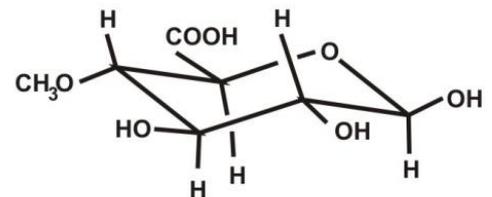
β -D-Galactose
 β -D-Galactopiranosose
 β -D-Galp



β -D-Xilose
 β -D-Xilopiranosose
 β -D-Xilp



α -D-Arabinose
 α -D-Arabinofuranose
 α -D-Araf



Ácido 4-O-Metilglucurônico
 Ácido 4-O-Metilglucupiranosilurônico
 Ácido 4-O-Me- α -D-Glup

Figura 2.6: Monômeros de açúcar, componentes da hemicelulose (Rowell, 2005).

2.2.5. A lignina

A lignina, outro importante componente da madeira, é um polímero tridimensional amorfo e heterogêneo, termoplástico, de natureza aromática, proveniente da copolimerização de três álcoois principais: álcool comarílico, álcool coniferílico e álcool sináfilico (figura 2.7) (Heitz, 1993).

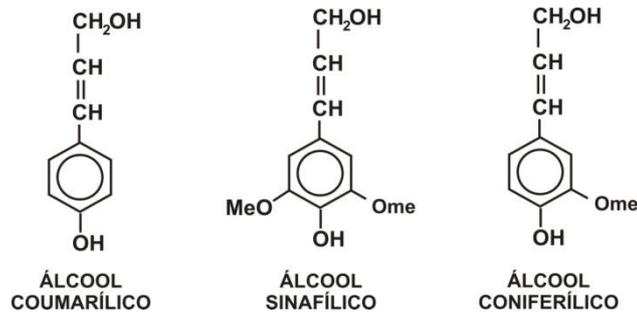


Figura 2.7: Estruturas elementares da lignina (Rousset, 1993).

É um composto altamente complexo formado principalmente por polímeros aromáticos de unidades de fenilpropano, que são considerados unidades incrustantes, consolidando os espaços interfibrilares (Rousset, 1993; Rowell et al, 2005).

A estrutura monomolecular da lignina não é bem definida devido à dificuldade de se isolar a mesma (Heitz, 1993; Rousset, 1993; Numazawa, 2000), sendo insolúvel na maioria dos solventes, sem que se provoque algum tipo de modificação em sua estrutura (Martins, 1980). Por outro lado, é sabido que sua rigidez e resistência à compressão são devidas a sua estrutura tridimensional (figura 2.8) e que a variabilidade na composição química da lignina em folhosas é maior que nas coníferas (Rousset, 1993).

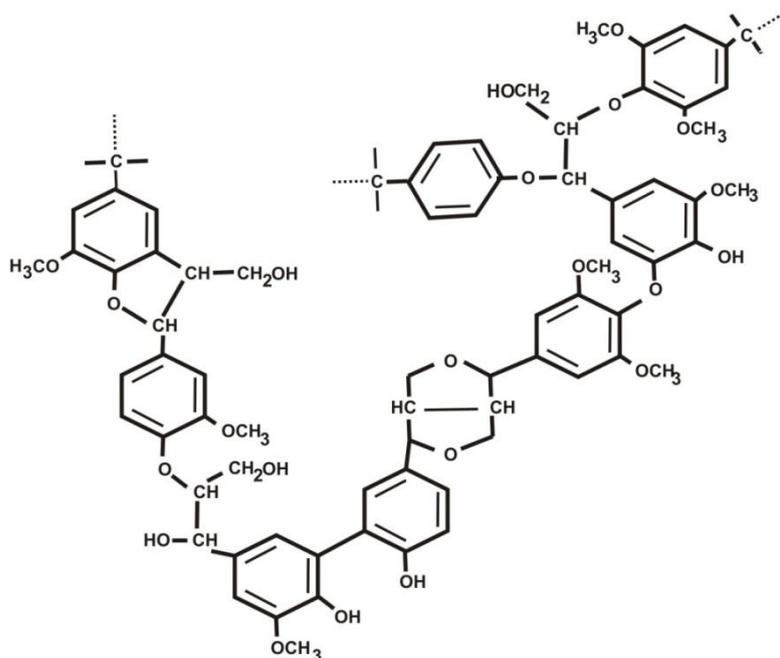


Figura 2.8: Esquema geral da lignina (Martins, 1980).

2.2.6. Extrativos

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

Dentre os principais compostos extrativos, podem ser destacados os compostos terpênicos, alifáticos (resinas, ácidos graxos, etc.) e fenólicos que compõem os taninos e flavanóides (Rousset, 1993; Heitz, 1993).

2.2.7. Características físicas

Segundo Panshin e Zeew (1970), quase todas as propriedades físicas da madeira são determinadas por fatores inerentes a sua organização estrutural, podendo ser relacionado à quantidade de substância parede celular por determinado volume de madeira, pela quantidade ou proporcionalidade da composição dos componentes na parede celular, ou ainda pelo arranjo e orientação do material da parede na célula e em diferentes tecidos.

2.2.7.1. Higroscopicidade

Uma das importantes características físicas da madeira é o fato de ser um elemento higroscópico (Briane e Doat, 1985), isto significa que a madeira tem grande afinidade com a água na forma líquida ou na forma de vapor, variando sua proporção de acordo com a temperatura e a umidade do ambiente circundante.

A higroscopicidade afeta todas as propriedades físicas e mecânicas como a contração da madeira, bem como propriedades não mecânicas, a exemplo da condutividade térmica (Panshin e Zeew, 1970). Destaca-se que esta característica também influencia em diversos custos da indústria, como por exemplo, o transporte de madeira.

De maneira geral, a umidade da madeira pode ser expressa de duas formas (Coulibaly, 1993; Schenkel & Temmerman, 2005). Equações (2.1 a 2.3):

- Umidade base seca ($H_{MS}\%$): onde MH = Massa úmida e MS = Massa seca.

$$H_{MS}\% = \frac{MH - MS}{MS} \times 100 \quad (2.1)$$

- Umidade base úmida ($H_{MH}\%$): onde MH = Massa úmida e MS = Massa seca.

$$H_{MH}\% = \frac{MH - MS}{MH} \times 100 \quad (2.2)$$

- Podendo-se passar de uma forma para outra através das relações abaixo, onde:

H_{MH} = Umidade base úmida

H_{MS} = Umidade base seca.

$$H_{MH} = \frac{100 \times H_{MS}}{100 + H_{MS}} \leftarrow \text{ou} \rightarrow H_{MS} = \frac{100 \times H_{MH}}{100 - H_{MH}} \quad (2.3)$$

2.2.7.2. O poder calorífico da madeira

Segundo Çengel (2006), o poder calorífico é a quantidade de calor liberado quando um combustível é queimado completamente, em um processo de regime permanente e duas propriedades termodinâmicas que caracterizaram o sistema, além da composição química do material, como a temperatura e pressão retornam a suas condições iniciais. Em outras palavras, o poder calorífico de um combustível é igual ao inverso da entalpia de combustão (equação 2.4). O mesmo é medido em unidade de energia por unidade de massa: J/kg ou Cal/g com uma caloria correspondendo exatamente a 4,1868 joules (figura 2.9)

$$\text{Poder Calorífico} = - hc \quad (2.4)$$

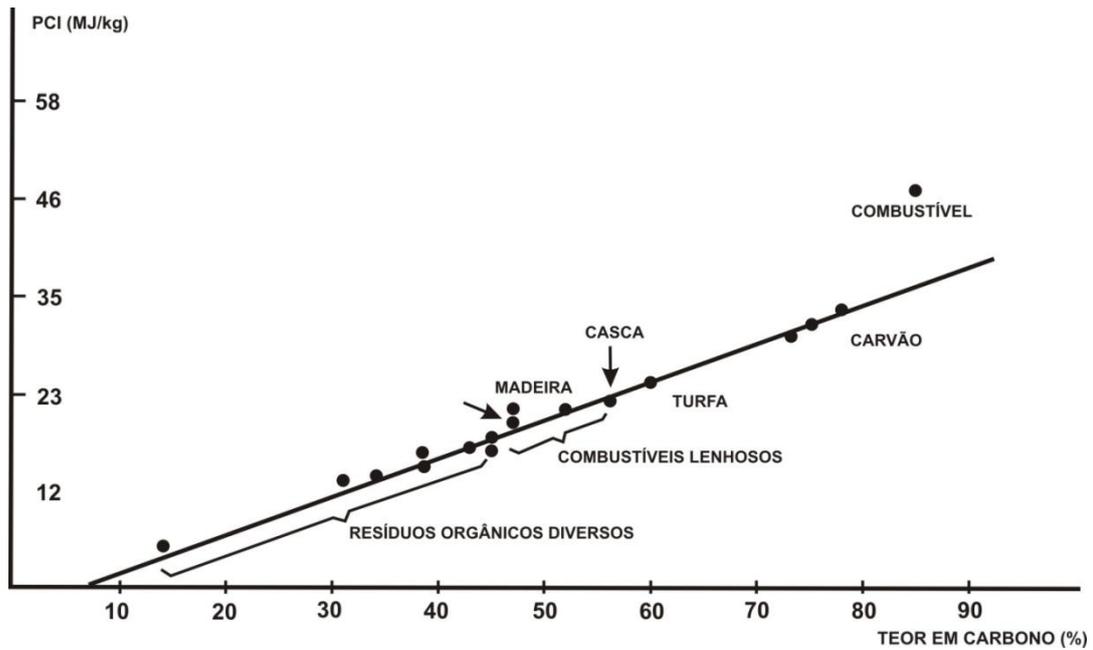


Figura 2.9: Relação entre o poder calorífico e o teor em carbono (Schenkel e Temmerman, 2005).

O poder calorífico pode ser dividido em poder calorífico superior (PCS) e em poder calorífico inferior (PCI). O poder calorífico é dito superior, quando a água formada após o curso de um processo de combustão completo a pressão constante e num estado padrão é condensada. O poder é dito inferior quando nesta mesma combustão a água não é condensada. O poder calorífico superior e inferior relaciona-se segundo a equação 2.5 (Çengel, 2006).

$$PCS = PCI + (mh_{lv})_{H_2O} \quad (\text{J/kg}) \quad (2.5)$$

Onde:

PCS = Poder calorífico superior

PCI = Poder calorífico inferior;

m = Massa da água;

h_{lv} = Entalpia de vaporização da água numa temperatura especificada;

H_2O = Água.

Coulibaly (1993) alerta para a possibilidade de se calcular o PCI através da composição elementar da madeira segundo a equação (2.6).

$$PCI = 34,03C + 121,64H - 12,54O \quad (2.6)$$

Onde:

PCI = Poder calorífico inferior em (J/kg)

C = Carbono;

H = Hidrogênio;

O = Oxigênio.

Outra informação importante sobre o poder calorífico é que este não é correlacionado com a densidade da madeira, porém sendo amplamente afetado pelo teor de umidade, com o PCI diminuindo com o aumento da umidade (Doat, 1977).

De acordo com Numazawa (2000) a madeira tropical apresenta um poder calorífico da ordem de 17.466 a 21.380 kJ/kg, enquanto o carvão apresenta de 29.307,6 kJ/kg a 31.401 kJ/kg (Doat, 1977).

2.2.7.3. O calor específico

Segundo Kollman & Côté (1968), o calor específico é uma característica própria do material (tabela 2.5), sendo a quantidade de calor necessário para elevar a temperatura da massa de uma temperatura T1 para T2 (equação (2.7)).

$$Cp = \frac{Q}{[m \times (T2 - T1)]} \quad (2.7)$$

Onde:

- C_p = Calor específico em $(J.kg^{-1}.^{\circ}C^{-1})$
- Q = Quantidade de calor em J.
- m = Massa em kg.
- $T1$ e $T2$ = Temperaturas iniciais e finais em $^{\circ}C$.

Tabela 2.5: Comparação do calor específico de diferentes materiais. Adaptado de CIRAD (1999).

MATERIAL	CALOR ESPECÍFICO ($J.g^{-1}.K^{-1}$)
ZINCO	0,38
FERRO	0,44
VIDRO	0,71
ALUMÍNIO	0,90
COURO E LÃ	1,60
MADEIRA SECA	1,70
ÁGUA	4,18

2.2.7.4. A condutividade térmica

Outra importante característica da madeira é a condutividade térmica, definida por Moura e Bonnemann (1986) como a quantidade de calor que passa em uma unidade de tempo, através de uma unidade de área de uma substância, numa unidade de espessura, quando a temperatura das fases difere de um grau, equação (2.8).

A madeira por ser um material poroso e ser pobre em elétrons livres é um material mal condutor, diferentemente do ferro, rico em elétrons livre e denso. A condutividade térmica varia com a direção do fluxo de calor, grã, densidade, extrativos, defeitos, e em especial com a umidade (Kollman & Côté, 1968).

$$\lambda = \frac{Q \times s}{A \times t(v_2 - v_1)} \quad (2.8)$$

Onde:

- λ = Termo condutividade em (cal/cm.s.°C)
- Q = Energia térmica
- t = Unidade de tempo
- s = Espessura
- A = Área superficial
- (v_2-v_1) = Estado de diferença entre as duas fases

A tabela 2.6 apresenta valores de condutividade térmica para diferentes materiais:

- Tabela 2.6: Condutividade térmica de diferentes materiais. Adaptado de Condon e Odishaw (1958); Avalone e Baumeister (1996), Çengel e Boles (2006) e Halliday et al (2006).

MATERIAL	CONDUTIVIDADE TÉRMICA (W/M.K)	MATERIAL	CONDUTIVIDADE TÉRMICA (W/M.K)
Ar	0,026	Maple, sugar	0,162
Fibra de vidro	0,048	Mogno	0,129
Aspen	0,119	Oak, red	0,171
Balsa	0,058	Pine, White	0,103
Bald Cypress	0,108	Pine, southern yellow	0,134
Basswood	0,100	Red cedar, western	0,091
Ciprestes	0,096	Redwood	0,107
Douglas Fir	0,108	Spruce	0,089
Elm, rock	0,167	Água	0,61
Fir, White	0,119	Ferro	80,2
Hemlock	0,114	Prata	428
Larch, western	0,134	Diamante	2300

A capacidade térmica e a condutividade térmica da madeira são características físicas importantes e que devem ser levadas em consideração no desenvolvimento tecnológico de processos. Por possuir baixa capacidade e baixa condutividade, comparada com outros materiais, desempenham papel fundamental no processo de carbonização explicando, por exemplo, por que deve ser aplicada uma baixa taxa de aquecimento quando o produto final desejado é o carvão vegetal. A baixa condutividade aliada à baixa capacidade térmica necessita de uma pequena taxa de aquecimento para que se consiga uma maior isoterminia entre a parte externa e a interna da madeira, o que resultará num processo de carbonização e não de outra via da termo-degradação da madeira.

2.3. VIAS DE VALORAÇÃO TERMOQUÍMICAS

Para se pensar em biomassa como combustível, devem-se analisar as diferentes características deste combustível com base em seus competidores fósseis: gás natural, carvão mineral e demais produtos do petróleo (tabela 2.7).

Tabela 2.7: Poder calorífico de diferentes combustíveis em MJ/kg. Adaptado de Carre et al. (1991) citado por Schenkel e Temmerman (2005).

MATERIAL DE ORIGEM VEGETAL	PODER CALORÍFICO (MJ/kg)	MATERIAIS DIVERSOS	PODER CALORÍFICO (MJ/kg)
CELULOSE	15,9	TURFA	14,4
LIGNINA	25,1	LINHITO	26,8
MADEIRA	18,4	COQUE	30,9
CASCA	20,9	CARBONO PURO	33,7

Para os biocombustíveis serem competitivos devem satisfazer as necessidades dos utilizadores, principalmente quanto a preço, forma de apresentação e principalmente a disponibilidade, já que os combustíveis fósseis seus concorrentes apresentam-se fáceis de transportar, estocar, além de se apresentarem constante quanto a sua forma física e de serem disponíveis amplamente.

A desvantagem da biomassa está no fato de apresentar-se em diferentes formas (bagaços, rejeito de poda, serragem, etc.), geralmente com baixa densidade e se decompondo mais ou menos rápido. Para homogeneizar-se e melhorar as características da biomassa como biocombustíveis deve-se processá-los, utilizando para isso, alguma das vias de valoração (figura 2.10).

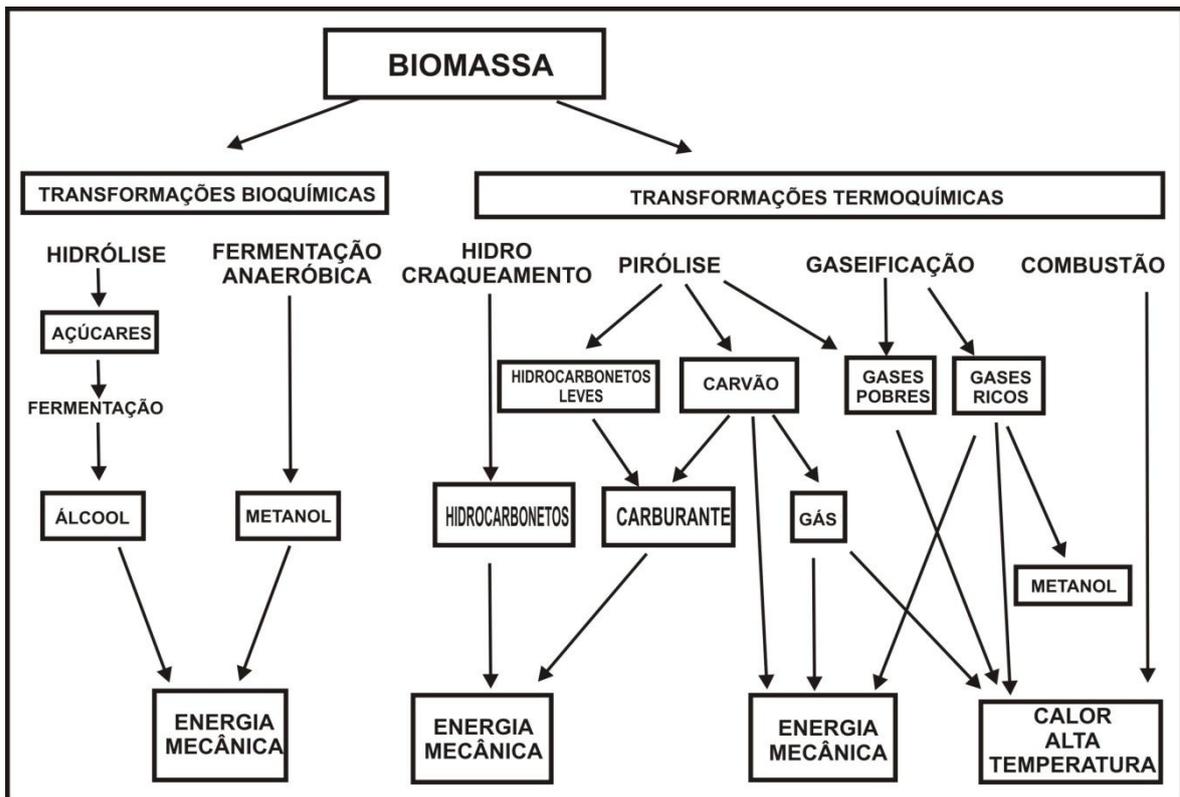


Figura 2.10: Diferentes vias de valoração da biomassa lignocelulósica (Girard, 1993).

2.3.1. Transformações termoquímicas

De acordo com Mezerette e Vergnet (1994) a valoração termoquímica corresponde a aproximadamente 95% da valoração energética da biomassa, e refere-se a processos que na presença de calor, provocam mudanças de origem química nos componentes lignocelulósicos (Girard, 1993).

Esta via de transformação para a biomassa se desenvolve num contínuo, tendo num extremo, temperaturas relativamente baixas (100 a 500 °C) e ausência de oxigênio, onde a biomassa é fracionada em carvão, alcatrão e gases pobres e noutra extremo, temperaturas elevadas (>1000 °C) e presença de excesso de oxigênio, resultando na oxidação completa em gás de seus elementos primários (Mezerette e Vergnet, 1994; Girard, 1993). As três vias principais de valorização são: a combustão, a gaseificação e a pirólise (figura 2.11).

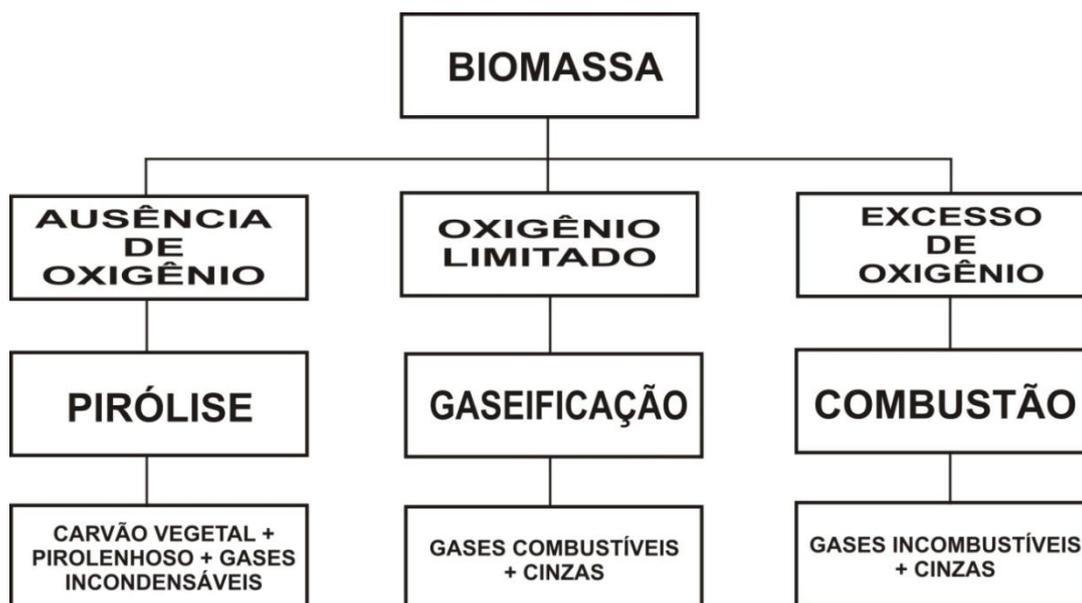


Figura 2.11: As diferentes vias de conversão termoquímica da biomassa (Mezerette e Vergnet, 1994).

Pirólise (carbonização ou destilação seca)

Matos et al. (1981) e Oliveira et al. (1982) definem a pirólise como sendo o processo geral onde a madeira ou outro vegetal é submetido a um aquecimento em atmosfera controlada. Algumas das variáveis que comandam a pirólise podem ser vistas na tabela 2.8. Este trabalho tratou basicamente da carbonização, onde a pirólise é realizada em atmosfera isenta ou quase isenta de substâncias oxidantes.

Tabela 2.8: Descrição de alguns tipos de pirólise (Vidal, 1994).

Pirólise na ausência de oxigênio (Tipos)	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Produto principal
Carbonização	Horas/dias	Muito lenta	1	400	Sólido
Clássica	5-30 min.	Lenta	1	600	Sólido, líquido e gás
Rápida	0,5-5 seg.	Bastante elevada	1	650	Líquido
Flash-líquido	<1 seg.	Elevada	1	<650	Líquido
Flash-gás	<1 seg.	Elevada	1	>650	Gás
Ultra	<0,5 seg.	Muito elevada	1	1000	Gás, produtos químicos

Embora as linhas gerais do conceito de pirólise estejam consolidadas, os detalhes do processo como um todo são ainda alvo de inúmeros estudos e divergências. Para se avançar na compreensão deste processo, podem-se tomar emprestados os dados de pesquisas para carvão mineral, amplamente estudado por sua importância econômica.

O resultado do processo de carbonização da biomassa é a decomposição gradativa do material de origem (figuras 2.12, 2.13 e 2.14), fornecendo como produtos, carvão e gases voláteis. Parte dos gases pode ser liquefeito gerando o licor pirolenhoso (Matos et al, 1981).

O autor destaca que a fase líquida conhecida como licor pirolenhoso na verdade é composto de duas fases: A primeira chamada de ácido pirolenhoso, uma solução de ácido acético, metanol, alcatrão solúvel e outros constituintes menores e a segunda fase denominada de alcatrão insolúvel, produto de coloração negra, de origem fenólica com ácidos orgânicos e compostos oxigenados e hidrocarbonetos, sendo mais denso e viscoso, separando-se da anterior por gravidade.

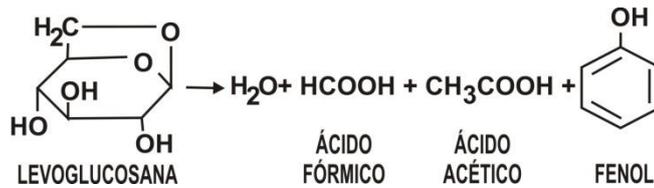


Figura 2.12: Decomposição térmica da macromolécula de celulose (Shafizade, 1981) citado por (Numazawa, 2000).

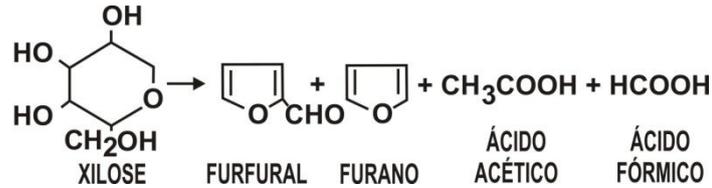


Figura 2.13: Principais produtos obtidos da decomposição térmica das hemicelulose (Beaumont, 1981 e Jayet, 1982) citado por (Numazawa, 2000).

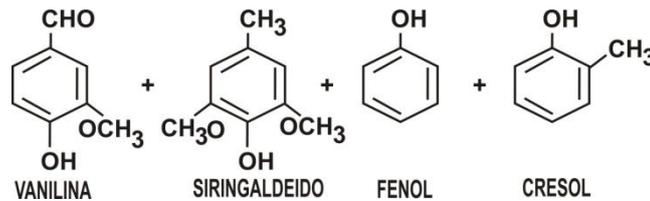


Figura 2.14: Possíveis produtos obtidos a partir da decomposição térmica da lignina (Petroff & Doat, 1978) citado por (Numazawa, 2000).

De forma geral as reações da carbonização, podem ser agrupadas em dois grupos: reações endotérmicas e exotérmicas (Numazawa, 2000), podendo ainda ser divididas em quatro etapas facilitando a compreensão do processo (tabela 2.9 e equações 2.9 a 2.18) (Martins, 1980).

Reações endotérmicas:

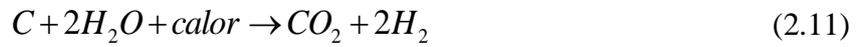
Desvolatilização



Reação de gás em água



Conversão catalítica



Boudouard - reversa



Reações exotérmicas:

Oxidação



Hidrogazeificação



Reação de conversão



Metanização



Tabela 2.9: Etapas de um processo de pirólise até 400 °C (Martins (1980)).

ETAPAS	TEMPERATURA (°C)	PRODUTOS
ENDOTÉRMICA (SECAGEM)	100-200	H ₂ O
ENDOTÉRMICA	170-270	CO ₂ , CO, H ₂ O; CH ₃ OH, CH ₃ CHO, CH ₃ CO ₂ H ALCATRÃO
EXOTÉRMICA	270-280	CO ₂ , CO, H ₂ O; H ₂ , CH ₄ ; CH ₃ OH, CH ₃ CHO, CH ₃ CO ₂ H ALCATRÃO
EXOTÉRMICA	280-400	HIDROCARBONETOS; H ₂ , CO ₂ , CO

O comportamento da degradação dos principais biopolímeros da madeira num processo de carbonização pode ser contemplado através de análise termogravimétrica (ATG). A ATG permite analisar de forma precisa, a decomposição da massa de um material sobre aquecimento em atmosfera controlada. Para a biomassa, a ATG nos dá uma curva semelhante à figura 2.15 (Rowell et al, 2005b).

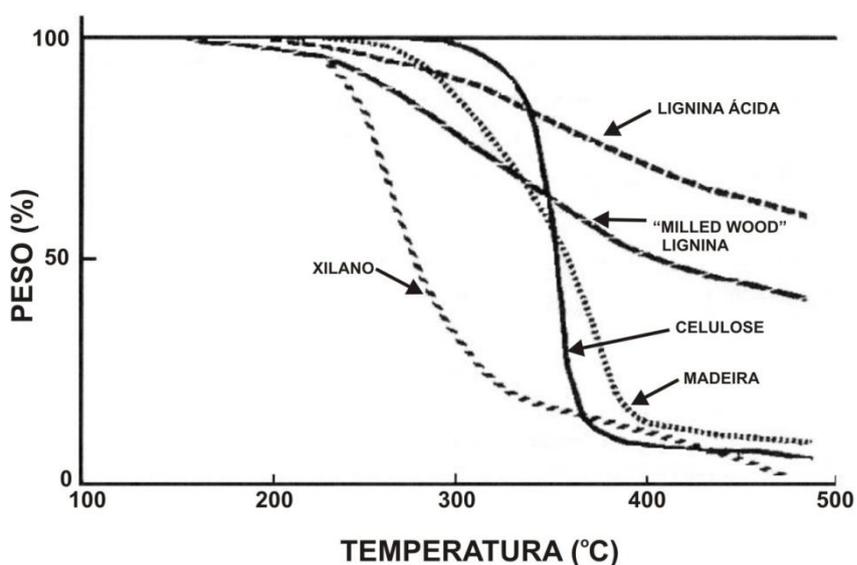


Figura 2.15: Análise termográfica do choupo-do-Canadá e os componentes de sua parede celular (Rowell et al, 2005b).

Destaca-se pelas curvas acima a degradação do biopolímeros na seqüência: hemicelulose a partir de 225 °C, celulose muito mais estável degradando-se a partir de 370 °C e daí totalmente num pequeno intervalo de tempo e por último a lignina, o mais estável dos três biopolímeros.

Segundo Rowell (2005b) a celulose como polímero mais abundante na parede celular ao ser degradada, libera principalmente gases voláteis enquanto a lignina é o maior responsável pelo rendimento em carvão.

A carbonização está sujeita à influência de fatores diversos, destacando-se segundo Mezerette e Vergnet (1994) e Numazawa (2000):

- A matéria prima
- O teor de umidade da madeira
- A temperatura final da reação
- A taxa de aquecimento e tempo de permanência na temperatura final
- A forma e dimensão da matéria prima
- A adição de catalisadores
- Atmosfera de reação (inerte ou parcialmente inerte)
- Técnica utilizada (fonte de energia)
- Qualificação do operador (processos artesanais)
- Pressão (Rendimento e cinética das reações)

Em processos de carbonização convencionais, os fatores mais importantes são: a taxa de aquecimento, a temperatura final do processo de carbonização, o tempo de permanência na temperatura final de carbonização e a umidade da madeira, responsáveis pela cinética das reações, pelas propriedades físico-químicas e do rendimento gravimétrico.

O teor de umidade da madeira tem forte influência sobre o rendimento em massa da carbonização e no balanço energético final, pois, um alto teor de umidade precisará de mais energia para a fase de secagem e início da carbonização, sendo mais visível em processo de carbonização com queima parcial da carga de madeira. A figura 2.16 apresenta o balanço médio de uma carbonização:

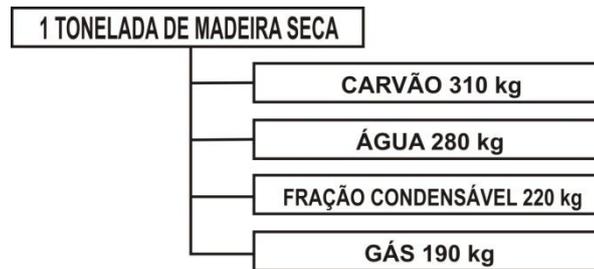


Figura 2.16: Balanço médio de uma pirólise lenta (Mezerette e Vergnet, 1994).

As figuras 2.17 e 2.18 corroboram com o parágrafo acima, onde se pode ver o efeito da temperatura e da umidade sobre a carbonização.

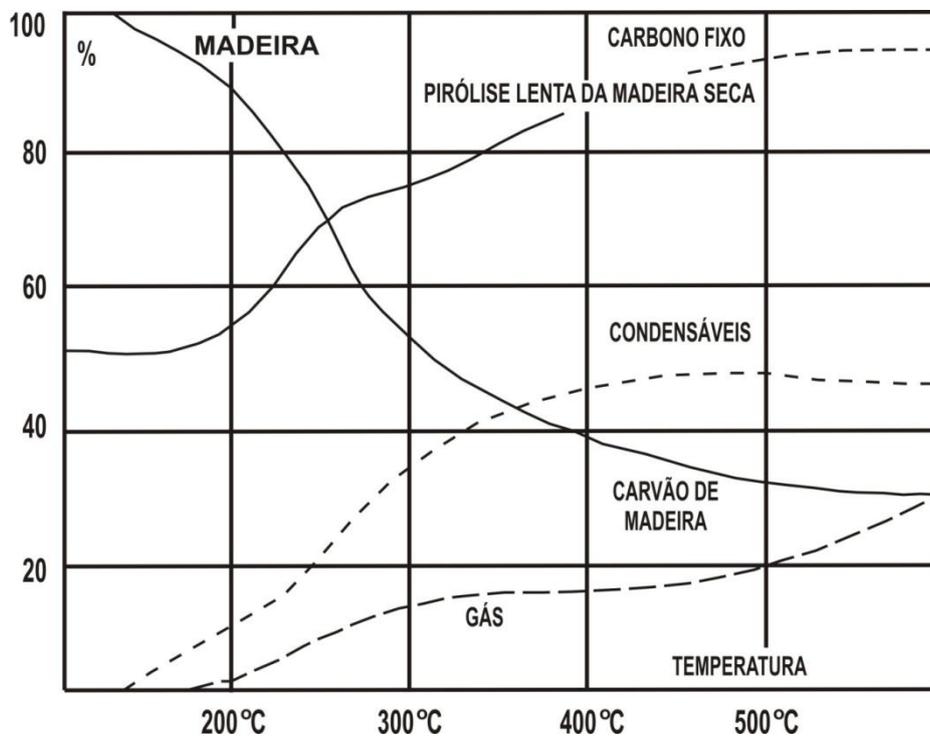


Figura 2.17: Evolução dos produtos da pirólise (carvão, pirolenhosos e gás) em função da temperatura. Fonte: (Mezerette e Vergnet, 1994).

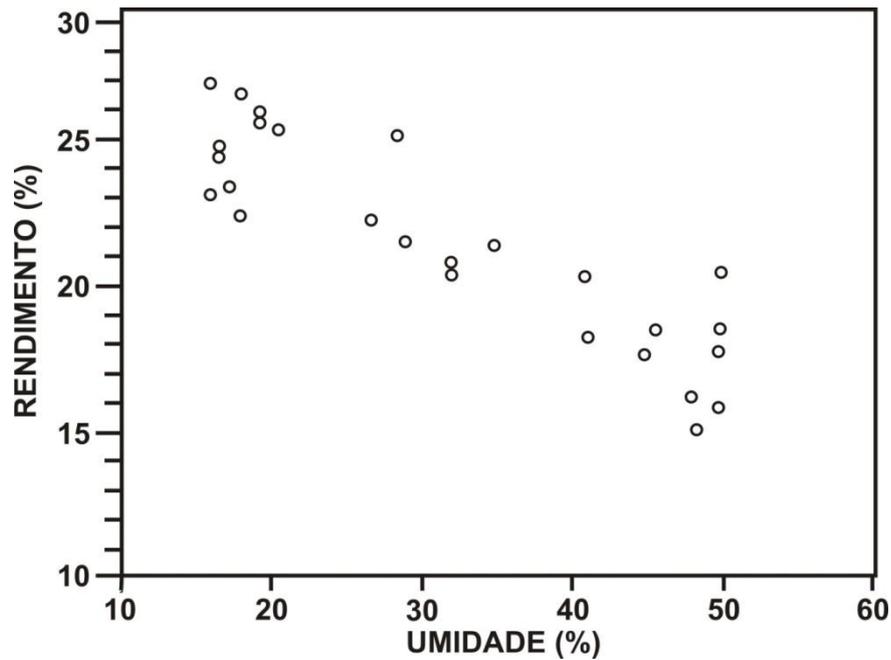


Figura 2.18: Influência da umidade da matéria prima sobre o rendimento gravimétrico da carbonização. Fonte: (Mezerette e Vergnet, 1994).

Outra forma de estudar-se o processo de pirólise diferentemente do abordado até agora, é através de uma abordagem matemática, onde os diferentes fenômenos que ocorrem durante o processo são sistematicamente relatados através de equações matemáticas, os quais compõem modelos de abordagem empírica. Podem ser encontrados ainda modelos matemáticos mais modernos e elaborados em que o processo de pirólise é considerado do ponto de vista fenomenológico.

Segundo Simons (1984), Wager et al. (1985) e Veras et al. (2002) o processo de pirólise é regido pela taxa de decomposição química dos biopolímeros, devendo ser analisado também quanto aos aspectos de transferência de calor e de massa, devido a estes participarem decisivamente para os resultados do processo, principalmente quanto a etapa de volatilização.

Simons (1984) detalha que ganhos na eficiência e produtividade no emprego de carvão mineral, requerem conhecimentos profundos da etapa de volatilização, que por sua vez é composta de três processos físicos distintos: pirólise-decomposição química, transporte de voláteis através dos poros do material e pelas reações secundárias, as quais, podem mudar

os produtos químicos do gás e ou causar deposição de produtos voláteis na parede dos poros. Este autor coloca ainda, que a volatilização pode ser mais bem caracterizada através de processos de natureza química e da dinâmica de fluidos no interior do substrato sólido.

Seguindo esta linha de raciocínio e utilizando-se de um modelo de evolução de poros (diâmetro de poros) a mecânica de fluidos tem papel fundamental sobre o rendimento da fixação do carbono, com os materiais voláteis sendo transportados nos pequenos poros por difusão da parede para fora e por convecção nos grandes poros (Simons, 1984; Phuoc e Durbetaki, 1987). Simons (1984) informa ainda que segundo a teoria de poros: do menor para o maior poro, a velocidade é controlada pelo processo de difusão de Knudsen, difusão pura, arrasto viscoso, arrasto aerodinâmico e escoamento transônico. A transição de difusão pura para transporte viscoso é determinada pela taxa de pirólise e contrapressão (Phuoc e Durbetaki, 1987). As informações contidas nestes trabalhos ajudam a explicar, porque madeiras com grãos e texturas diferentes apresentam resultados de carbonizações diferentes.

Veras (2002) apresenta uma revisão sobre os diferentes modelos que são apresentados para a volatilização de carvão mineral, onde a massa liberada a partir da pirólise pode ser calculada por modelos de equações de taxa simples, dupla ou múltipla. Fu et al. (1987) por sua vez, reporta os modelos de Badzioch, Kobayashi, Anthony et al. e Salomon et al. para carvão mineral pulverizado que embora expliquem de uma maneira ou de outra o processo de volatilização, não podem ser utilizados de maneira universal pois são dependentes de parâmetros de energia de ativação (E) e fator de frequência equivalente (k) específicos para o carvão estudado, o que limita o seu uso. Ainda segundo Fu et al. estudos realizados para partículas grandes mostram que os parâmetros cinéticos (E) e (K) são independentes do tipo de carvão e dependente apenas da temperatura final da partícula.

De acordo com Veras et al. (2002) a melhora do conhecimento da estrutura polimérica do carvão permitiu o desenvolvimento de modelos de volatilização mais confiáveis baseados na desintegração macromolecular da sua estrutura, sendo os principais modelos: FLASHCHAIN, CPD e FG-DVC cujas características comuns são: (i) o carvão é descrito com parâmetros estruturais obtidos experimentalmente; (ii) liberação de alcatrão e cisão de

pontes são descritos por meio de trabalhos com modelos estatísticos, (iii) taxas de reação de primeira ordem com energias de ativação distribuída são utilizadas para despolimerização, ligações cruzadas (crosslinking) e formação de gases leves; e (iv) uma correlação da pressão de vapor com o peso molecular do alcatrão para o modelo de evaporação do alcatrão.

O processo de pirólise como mostrado até agora é complexo e depende de grande número de pesquisas fundamentais em química, física, matemática, mecânica de fluidos, termodinâmica, entre outras áreas. Utilizando-se inclusive de pesquisas para carvão mineral, para que avanços reais na compreensão e no controle da conversão de biomassa vegetal em carvão.

Amplamente discutido na literatura, os diferentes processos de produção de carvão não serão discutidos aqui, chamando-se a atenção apenas para o fato destes poderem ser classificados quanto ao aporte de energia para o processo em três grupos: os de combustão parcial da carga, com aquecimento externo, e aquecimento através do contato com gás quente (Mezerette e Vergnet 1994), apresentando níveis tecnológicos e de automação do processo muito diferentes.

2.4. PIRÓLISE SOB PRESSÃO

A produção de carvão vegetal é uma atividade econômica importante em muitos países em desenvolvimento e estima-se que continue crescendo. Embora antiga no Brasil a indústria de carvão vegetal alcançou maturidade a partir dos anos de 1960, atingindo um pico de produção em 1989 dá ordem de 44,8 milhões de m³ de carvão produzidos, reduzindo-se no ano de 2000 para 25,4 milhões (Rosillo-Calle e Bezzon, 2005).

De acordo com Antal e Grønli (2003), uma estimativa precisa da produção mundial de carvão, é difícil de ser estabelecida, porém podem atingir a cifra de 100 milhões de toneladas. A dificuldade pode ser explicada, segundo Rosillo-Calle e Bezzon (2005), pelo

fato de grande parte da produção de carvão ser resultado de operações em pequena escala, geralmente informais e às vezes ilegais dentro dos países em desenvolvimento.

No Brasil, o carvão vegetal é usado principalmente como agente redutor e térmico nas aplicações industriais, como a indústria de ferro gusa (Rosillo-Calle e Bezzon, 2005), sendo o processo de redução, resumido na figura 2.19 a baixo, adaptada de Matarelli et al. (2001).

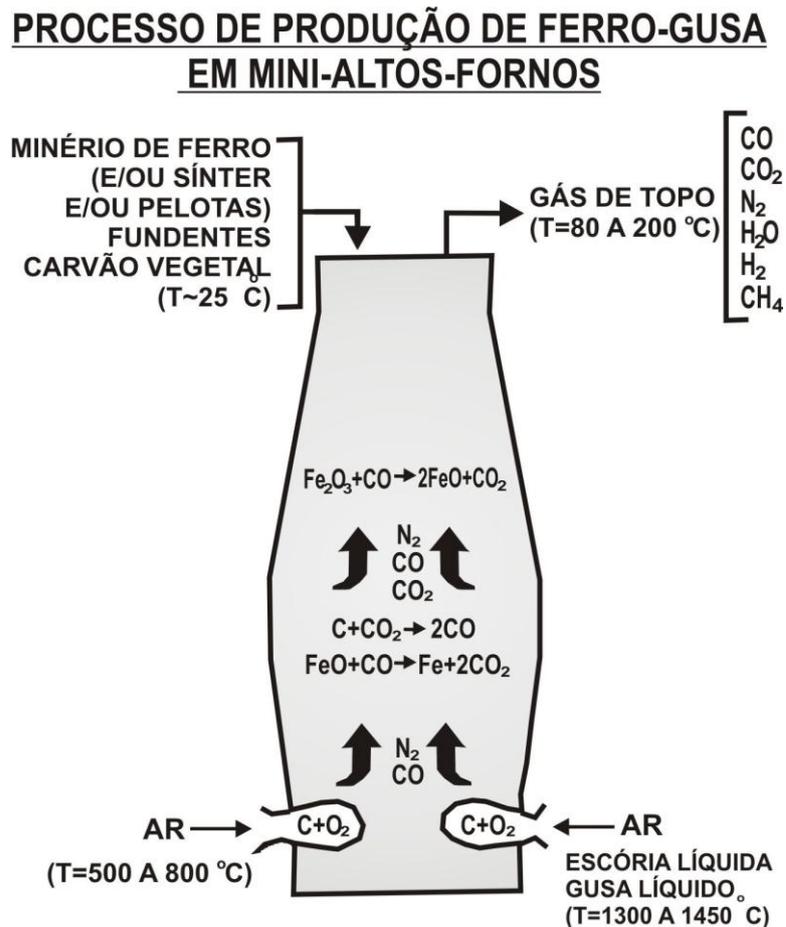


Figura 2.19: Esquema geral do processo de produção de ferro-gusa em mini-altos-fornos (Matarelli et al, 2001).

Embora o uso do carvão pela humanidade seja milenar, os processos de produção não têm evoluído muito ao longo do tempo.

O rendimento gravimétrico teórico de carvão para biomassa atinge 50-80% base seca. Os processos tradicionais de produção apresentam rendimentos de apenas 8% a 20%. E para

Figura 2.20: Esquema e foto do reator piloto de PSP utilizado por Antal et al. (1996).

Segundo Antal et al. (1996), este aumento de rendimento é facilmente compreendido, pois a termólise dos biopolímeros resulta na liberação de estruturas monoméricas (ex. levoglucosan), oligoméricas (ex. celobiosan), e produtos de suas degradações, os quais entram na fase vapor rapidamente, por serem extremamente reativos, formando geralmente substâncias condensáveis e alcatrões.

Na pirólise sob pressão isto não ocorre, pois, a pressão aumenta o tempo de residência que à fase vapor permanece próximo à biomassa ainda sólida (parede celular), com as substâncias altamente reativas se repolimerizando em outras mais estáveis, na forma de cristais, chamados de carvão secundário, no interior da madeira, resultando no aumento do rendimento em carvão, formando paralelamente vapor de água e gases leves.

Os autores afirmam que a pressão desempenha papel importante na transferência de calor mais efetiva, o que reduz o tempo do processo além de produzir um carvão mais homogêneo em todo o forno.

A carbonização sob pressão parece seguir o princípio de Le Chatelier que diz: que um sistema em equilíbrio, responde a um estresse imposto a ele, buscando o equilíbrio na direção que minimiza este estresse (Carey, 2001).

Segundo Alcock (2001) e Lee (2000) o princípio de Le Chatelier mostra que ao ser aplicado pressão a um sistema gasoso, o mesmo, buscará um novo estado de equilíbrio químico com menor número de moléculas gasosas, resultando em decréscimo do volume.

Uma maior compreensão dos fenômenos que ocorrem na pirólise sobre pressão, pode ser obtida através das pesquisas com carvão mineral de Solomon et al. (1992) em que ele informa que a química da pirólise inclui a decomposição de grupos funcionais do carvão produzindo principalmente gases leves. Em paralelo, na decomposição da estrutura principal do carvão, é observada a produção de pequenos fragmentos que evoluem para a

formação de alcatrão. Solomon salienta que o processo de decomposição da estrutura principal é uma complicada mistura de quebra de pontes, ligações cruzadas, transferência de hidrogênio, reações de substituição, etc.

Veras et al. (2002) também trabalhando com carvão mineral, informa que a transferência de massa que veicula os produtos da pirólise para o exterior da partícula inclui difusão na decomposição de sólido ou líquido, vaporização dos fragmentos leves oriundos da estrutura principal do carvão, difusão da fase gasosa, transporte convectivo dirigido por pressão, que pode ocorrer dentro dos poros, por movimento de bolha ou uma combinação destes. A importância da limitação de transferência de massa normalmente é desprezada na pirólise (Unger e Suuberg, 1981).

De acordo com Griffin et al. (1994) existem evidências experimentais onde a transferência de massa importante na pirólise de carvão mineral, resulta na competição entre reações secundárias dos voláteis e seu escape para o exterior do carvão. Lee et al. (1991) acrescenta que há forte dependência da transferência de massa pela pressão, de maneira que o incremento desta variável durante a pirólise diminui as taxas globais de emissão de voláteis, promovendo reações secundárias que por sua vez, reduzem os rendimentos em alcatrão e gases. Evidências qualitativas mostram que as taxas do processo de transporte são relativamente lentas comparadas com as taxas químicas se o tamanho da partícula, taxa de aquecimento e pressão são incrementados (Wagner et al. 1985).

Phuoc e Durbetaki (1987) citando trabalhos com pressão realizados para carvão betuminoso, coloca que o aumento de pressão indica competição entre reações secundárias e escape hidrodinâmico de voláteis, além da termo-decomposição do carvão. Este autor complementa que a baixas pressões as taxas de transporte são rápidas e os voláteis reativos escapam da partícula. A alta pressão, a resistência ao escape força os voláteis reativos a reação de deposições.

As características favoráveis da pressão na carbonização de madeira são confirmadas pelos trabalhos realizados por Numazawa (2000), em que os efeitos favoráveis da pressão se

encontram em valores menores que 11 bar (relativa), sendo pouco significativo acima disso (11-33 bar) (Antal et al, 1996).

3. MATERIAL E METODOS

3.1. O EQUIPAMENTO

O reator utilizado (figuras 3.1, 3.2 e 3.3) é constituído de uma resistência tipo coleira de 1,6 kw de potência, permitindo trabalhar a temperaturas de até 900 °C com taxa de aquecimento máximo na resistência 15 °C/min.

A atmosfera da câmara de carbonização de 0,4 L pode ser preenchida com gás nitrogênio industrial ou qualquer outro gás inerte, oriundo de um cilindro fonte a pressões relativas de até 14 bar.

O controle e aquisição de dados do experimento foram feitos através de uma interface controlada por computador, desenvolvida na fase anterior deste trabalho (Horta, 2006).

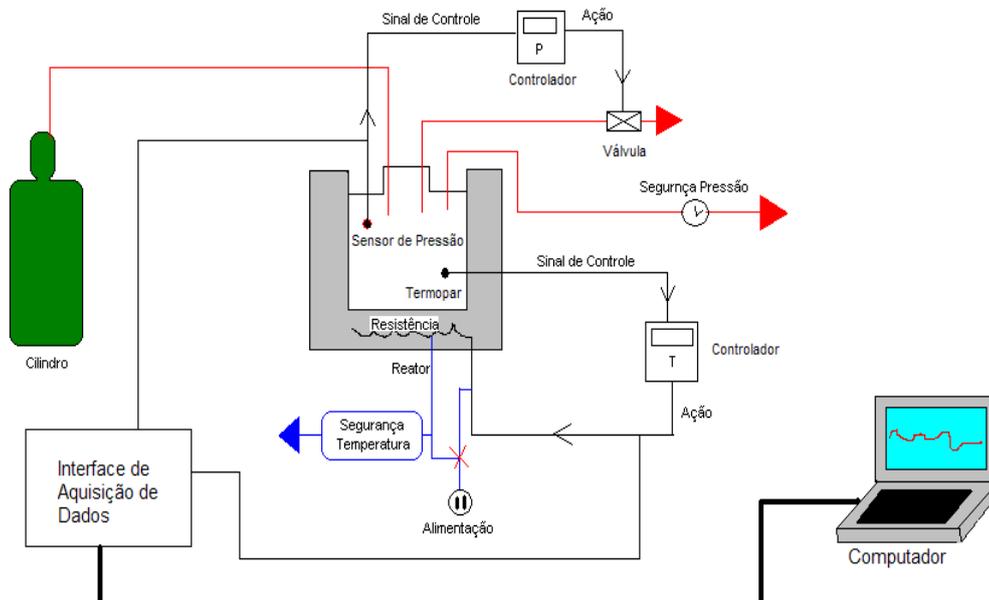


Figura 3.1: Esquema geral das malhas de controle e aquisição do reator de PSP desenvolvido no SFB (Horta, 2006).

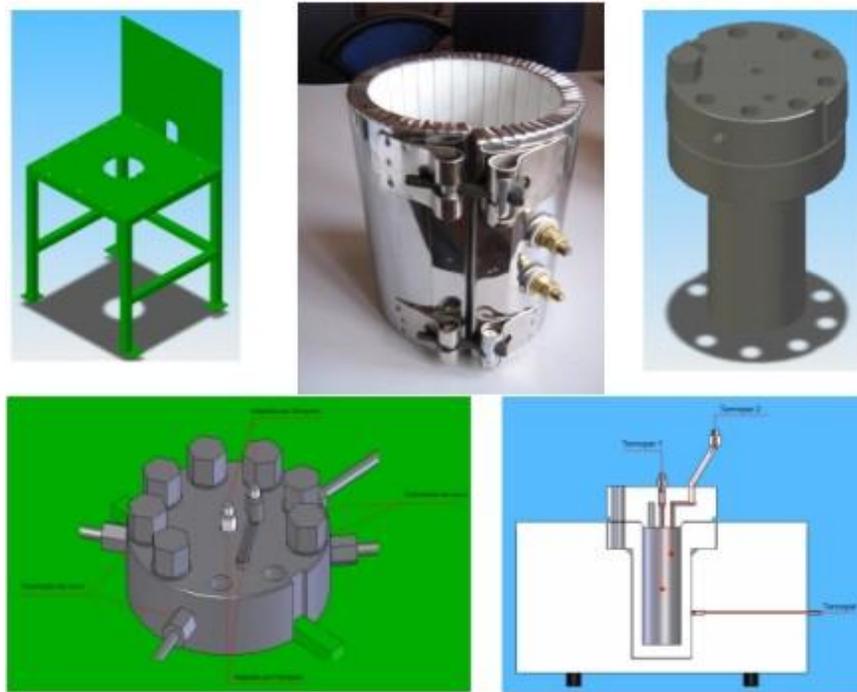


Figura 3.2: De cima para baixo e da esquerda para direita: base do reator, resistência tipo coleira, reator com tampa, vista da tampa com conexões e termopares, vista do reator com a posição interna dos termopares. Figuras de Pedro Horta e foto de Cristiano Figueiredo.



Figura 3.3: Vista geral do reator de PSP desenvolvido no SFB: Fonte de nitrogênio, reator montado na mesa, conexões de gás e eletroválvula.

O gás gerador da atmosfera inerte no interior do reator foi definido como nitrogênio industrial, por ser de baixo custo e não precisar de reguladores especiais.

3.2. EXPERIMENTO

O experimento realizado foi do tipo fatorial completo em delineamento inteiramente casualizado $3^2 \times 2$ correspondendo respectivamente a (três umidade x três pressões x duas temperatura final), num total de 18 tratamentos e duas repetições, fazendo um total de 36 carbonizações.

Os parâmetros dos diferentes níveis dos tratamentos: umidade, pressão, temperatura final, taxa de aquecimento e o tempo de permanência podem ser vistos na tabela 3.1. Os parâmetros foram definidos segundos valores ideais estudados por Antal et al. (1990, 1996, 2003), Mok (1983) e Numazawa (2000).

Tabela 3.1: Parâmetros a serem utilizados nas carbonizações.

PARÂMETRO NÍVEL	UMIDADE DA MADEIRA (%)	PRESSÃO RELATIVA (bar)	TEMPERATURA (°C)	TAXA DE AQUECIMENTO (°C/MIN)	PERMANÊNCIA NA TEMP FINAL (HORAS)
1	0	0	450	4	3
2	CLIMATIZADA	5	600	---	---
3	SATURADA	10	---	---	---

O erro experimental terá 18 graus de liberdade o que segundo Montgomery (2006) é justificável, pois, tratar-se de experimento com equipamentos industriais, os quais apresentam baixa variabilidade quando comparados com experimentos da área biológica.

A ordem das carbonizações foi definida através de sorteio para podermos estimar corretamente o erro experimental. A unidade experimental foi composta do conjunto máquina (parâmetros programados e seu resultado) em cada dia. As fontes de variação do experimento podem ser vistas na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Quadro de fontes de variação do experimento

FONTE DE VARIAÇÃO (FV)	GRAUS DE LIBERDADE (GL)
U	2
T	1
P	2
UT	2
UP	4
TP	2
UTP	4
Erro	18
Total	36

Onde: U = umidade; T = temperatura; P = pressão; UT = interação de 2ª ordem entre umidade e temperatura; UP = interação de 2ª ordem entre umidade e pressão; TP = interação de 2ª ordem entre temperatura e pressão e UTP = interação de 3ª ordem entre umidade, temperatura, pressão.

O modelo geral para a análise de variância pode ser visto na equação (3.1):

$$Y_{ijk} = \mu + [U_i + P_j + T_k + (UP)_{ij} + (UT)_{ik} + (PT)_{jk} + (UPT)_{ijk}] + \varepsilon_{ijk} \quad (3.1)$$

3.3. A MATÉRIA PRIMA

A matéria prima a utilizada foi a madeira de seis árvores de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maden com seis anos de idade e cortadas no dia 09 de outubro de 2007, oriundas de plantio na Fazenda Água Limpa (FAL) da Universidade de Brasília, localizada na porção Sul-Sudoeste da região administrativa do Lago Sul, no DF. Na figura 3.4, pode-se observar o processo de desdobro dos toretes de eucalipto até o formato de corpos de prova.



Figura 3.4: Seqüência de desdobro do eucalipto do formato de toretes até o formato definitivo dos corpos de prova.

3.4. OS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova utilizados tinham seção retangular com dimensões de 1 x 1 x 15 cm num total de 12 compondo um volume de madeira da ordem de 180 cm³, permitindo o preenchimento com madeira suficiente para a realização da análise do carvão produzido, assim como a formação de uma atmosfera interna com volume adequado para o seu controle pelo equipamento (figura 3.5).

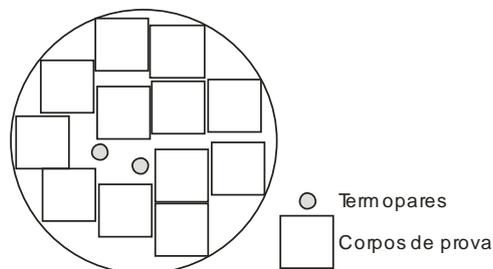


Figura 3.5: Corte transversal do reator mostrando o posicionamento dos corpos de provas e dos termopares no interior do reator.

Os corpos de prova utilizados nas carbonizações tinham o teor de umidade inicial em 0% (madeira completamente seca), climatizada e saturada. Para atingirmos os teores de umidade desejados, parte dos corpos de prova produzidos foram secos em estufa a 103 ± 2 °C até atingirem peso constante, sendo utilizados no mesmo dia (madeira seca a 0%), parte foi armazenada numa sala de climatização em recipientes abertos, até que atingissem o equilíbrio nas condições ambientais da sala (temperatura 22 ± 2 °C e UR 85%) e a porção final foi armazenada em recipiente com água destilada até atingir peso constante (saturada).

3.5. ANÁLISE ENERGÉTICA DO CARVÃO

A análise do carvão produzido foi composta da análise química imediata, a qual seguiu a norma NBR 8112/86 (teor de umidade, cinza, materiais voláteis, carbono fixo) e da análise do poder calorífico do carvão pela norma NBR 8633/84.

O rendimento gravimétrico foi obtido pela massa de carvão retirado do reator e resfriado em dessecador, dividida pela massa de madeira seca a 0% de umidade colocada no reator, conforme a equação (3.2):

$$\eta_{grav} = \frac{M_{cv}}{M_s} \times 100 \quad (3.2)$$

Onde:

η_{grav} = Rendimento gravimétrico base seca em (%)

M_{cv} = Massa de carvão produzido (g)

M_s = Massa de madeira seca a 0% de umidade colocada no reator (g)

A densidade aparente do carvão vegetal foi determinada com base na norma ABNT NBR 9165/85 e a equação (3.3):

$$Da = \frac{Ms}{Mad + (Mu - Ms)} \quad (3.3)$$

Onde:

1. Da = Densidade aparente em (g/cm^3)
2. Ms = Massa de carvão seco (g);
3. Mad = Massa de água deslocada (g);
4. Um = Massa de carvão saturado (g).

O Rendimento em carbono fixo (RCF) foi obtido através do produto do rendimento gravimétrico base seca (RGs) e o teor de carbono fixo (TCF), com o resultado em porcentagem (%) (equação (3.4)).

$$RCF = RGs \times TCF \quad (3.4)$$

3.6. ANÁLISE DO CARVÃO (RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO X ENERGIA)

Para a análise do impacto da pressão sobre o carvão produzido e sobre as características energéticas nas diferentes configurações, um estudo qualitativo e quantitativo dos dados gerados, foi realizado com o apoio do Departamento de Estatística da UnB. Sendo empregada na análise dos dados, análise de variância e a utilização de testes de comparação de médias.

4. RESULTADOS & DISCUSSÃO

4.1. RESULTADOS GERAIS

Na tabela 4.1 é apresentado um quadro geral de médias dos resultados de cada tratamento, sobre as cinco variáveis respostas estudadas: Rendimento gravimétrico base seca (RGs); Rendimento em carbono fixo (RCF); Densidade aparente (DA); Teor de carbono fixo (TCF) e Poder calorífico superior (PCS).

Tabela 4.1: Tabela de geral de médias do experimento fatorial 3²X2 realizado, considerando a média das duas repetições.

Temperatura Máxima da Resistência (oC)	Pressão (Bar)	Umidade (%)	Média (RGs) (%)	Média (RCF) (%)	Média (DA) (g/cm ³)	Média (TCF) (%)	Média (PCS) (kCal/kg)	Tratamento
450	0	0	36,9	26,9	0,33	72,8	7216	1
450	0	15,5	33,2	26,3	0,35	79,3	7540	7
450	0	110	35,0	26,3	0,32	75,5	7407	13
450	5	0	41,7	28,8	0,39	69,2	7107	3
450	5	15,5	40,0	28,4	0,37	71,1	7238	9
450	5	110	40,6	28,5	0,42	70,2	7151	15
450	10	0	43,5	29,7	0,33	68,3	7015	5
450	10	15,5	42,8	29,1	0,37	68,5	7155	11
450	10	110	41,9	29,3	0,66	69,9	7169	17
600	0	0	30,4	27,2	0,37	89,2	8136	2
600	0	15,5	29,8	26,7	0,35	89,7	8092	8
600	0	110	29,3	26,1	0,37	89,2	8064	14
600	5	0	33,1	29,0	0,38	87,7	8095	4
600	5	15,5	32,2	28,9	0,41	89,5	8079	10
600	5	110	31,0	27,5	0,43	88,8	8186	16
600	10	0	34,2	30,0	0,40	87,6	8099	6
600	10	15,5	32,5	28,6	0,36	87,9	8083	12
600	10	110	31,0	27,6	0,47	89,3	8226	18

Como a pressão é o fator diferencial desta pesquisa, os dados da tabela foram classificados em ordem crescente de pressão segundo cada temperatura de carbonização, a fim de que se pudesse observar inicialmente qualquer tipo de tendência nos dados. Porém, como já era de se esperar em experimentos fatoriais, pouco coisa ou nenhuma, pode ser dita deste tipo de quadro de dados.

Assim, para a análise dos dados, cada variável resposta foi isolada e classificada em ordem decrescente, permitindo então a determinação do melhor tratamento, além de detectar

através da análise estatística a presença de tendências de efeito dos estímulos principais (Tratamentos: umidade inicial da madeira, pressão relativa da carbonização e temperatura final de carbonização) e de suas interações.

4.2. O EXPERIMENTO

O delineamento adotado do tipo inteiramente casualizado na forma de um experimento fatorial, o qual se comportou como esperado para experimentos com equipamentos industriais, mostrando elevado controle do processo, o que pode ser observado nas tabelas 4.2 e 4.3 e comprovado pelos baixos coeficientes de variação obtidos, menores que 7% no geral.

Tabela 4.2: Parâmetros estatísticos da ANOVA do experimento fatorial realizado $3^2 \times 2$, considerando a média das duas repetições.

	Erro experimental (QME)	Coefficiente de variação (CV)	Desvio Padrão	Média Geral do Experimento
Rendimento Gravimétrico Base Seca (RGs) (%)	4,7605556	6,15	2,181870	35,5
Rendimento em Carbono Fixo (RCF) (%)	0,47861111	2,47	0,691817	28,0
Densidade Aparente (Da) (g/cm³)	0,00245000	12,64	0,049497	0,39
Teor de Carbono Fixo (TCF) (%)	6,632500	3,21	2,575364	80,1
Poder Calorífico Superior (PCS) (kCal/kg)	15560,111	1,63	124,7402	7667

Tabela 4.3: Amplitude dos dados obtidos no experimento, considerando as 36 observações (N).

Variáveis Respostas Estudadas	N	Mínimo Valor Observado	Máximo Valor Observado
Rendimento Gravimétrico Base Seca (RGs) (%)	36	28,7	46,9
Rendimento em Carbono Fixo (RCF) (%)	36	25,5	30,3
Densidade Aparente (Da) (g/cm ³)	36	0,26	0,69
Teor de Carbono Fixo (TCF) (%)	36	64,1	91,6
Poder Calorífico Superior (PCS) (kCal/kg)	36	6922	8249

Na tabela 4.4 pode se observar quais estímulos possuíram interferência significativa a 5% de probabilidade sobre as variáveis respostas, assim como, a influência ou não das interações de segunda e terceira ordem sobre a qualidade do carvão produzido.

Tabela 4.4: Quadro geral de significância a 5% (α) dos estímulos aplicados (tratamentos), sobre as variáveis respostas analisadas, Onde: * = significativo e ns = não significativo.

	Umid. da Madeira (U)	Pressão (P)	Temp. Final (T)	(UP)	(UT)	(PT)	(UPT)
Rendimento Gravimétrico Base Seca (RGs) (%)	ns	*	*	ns	ns	*	ns
Rendimento em Carbono Fixo (RCF) (%)	*	*	ns	ns	ns	ns	ns
Densidade Aparente (Da) (g/cm ³)	*	*	ns	*	ns	ns	*
Teor de Carbono Fixo (TCF) (%)	ns	*	*	ns	ns	*	ns
Poder Calorífico Superior (PCS) (kCal/kg)	ns	ns	*	ns	ns	*	ns

Entre as fontes de variação aplicadas, a pressão mostrou-se a mais atuante, tendo impacto sobre quatro das cinco variáveis respostas. A temperatura final de carbonização e a

interação de segunda ordem entre pressão e temperatura foram significativas para três das cinco variáveis. Por outro lado, a umidade da madeira foi significativa para duas variáveis respostas, seguidas da interação de segunda ordem umidade e pressão, significativas para uma das variáveis. A interação entre umidade e temperatura não foi significativa em nenhum das variáveis respostas estudadas.

Para as variáveis respostas, a que mais sofreu interferência das fontes de variação, foi a densidade aparente, onde umidade, pressão, interação de segunda ordem umidade pressão e interação de terceira ordem entre umidade, temperatura e pressão foram significativas.

O rendimento gravimétrico base seca e teor de carbono fixo tiveram influência significativa da pressão, temperatura final e da interação entre pressão e temperatura. Finalmente, o rendimento em carbono fixo apresentou impactos significativos a 5%, da umidade e da pressão isoladamente. O poder calorífico superior por sua vez apresentou influência da temperatura final e da interação entre pressão e temperatura em seus resultados.

4.3. RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO BASE SECA (RGs)

A etapa seguinte da análise consistiu em aplicar um teste de Tukey para definir grupos de tratamentos com resultados estatisticamente iguais a 5% de probabilidade. O Teste de Tukey foi escolhido por ser um teste rigoroso, garantindo o Erro do Tipo I (probabilidade de rejeitar a hipótese nula (H_0) quando ela é verdadeira) e separando os resultados apenas quando as diferenças fossem bem significativas.

A tabela 4.5 apresenta o resultado do teste de Tukey com os tratamentos sendo classificados do melhor para o pior tratamento e suas respectivas médias. No apêndice B.1, pode ser observado a composição dos seis grupos estatisticamente iguais.

Tabela 4.5: Classificação pelo teste de Tukey a 5% para (RGs).

Ranking (RGs)	Média (%)	Tratamento	Umidade	Pressão Programada (Bar)	Temperatura Máxima Programada (oC)
1	43,5	5	0%	10	450
2	42,8	11	Climatizada	10	450
3	41,9	17	Saturada	10	450
4	41,7	3	0%	5	450
5	40,6	15	Saturada	5	450
6	40,0	9	Climatizada	5	450
7	36,9	1	0%	0	450
8	35,0	13	Saturada	0	450
9	34,2	6	0%	10	600
10	33,2	7	Climatizada	0	450
11	33,1	4	0%	5	600
12	32,5	12	Climatizada	10	600
13	32,2	10	Climatizada	5	600
14	31,0	18	Saturada	10	600
15	31,0	16	Saturada	5	600
16	30,4	2	0%	0	600
17	29,8	8	Climatizada	0	600
18	29,3	14	Saturada	0	600

Pode-se observar a partir da Tabela 4.5, onde o rendimento gravimétrico está ordenado em grandeza decrescente, que parece haver uma influência positiva da pressão para temperatura de 450 °C com as melhores médias (40% ou maior) obtidas a 10 bar de pressão, seguidas do 4º ao 6º lugares a 5 bar de pressão. Tais resultados corroboram com os resultados de Antal et al. 1996 e Numazawa (2000).

As temperaturas mais altas estão associadas com os menores rendimentos, como era esperado segundo Mezerette e Vergnet (1994). A umidade inicial dos corpos de prova parecem não ter influência sobre o rendimento gravimétrico como ocorre em processos com queima parcial da madeira para gerar energia térmica.

Com base na figura 4.1 pôde-se constatar o efeito estatisticamente significativo e positivo do incremento da pressão sobre o rendimento gravimétrico, com ganho em rendimento gravimétrico independente da temperatura de carbonização como observado através da ANOVA (apêndice A.1).

Ainda na figura 4.1, observar-se que o experimento realizado atingiu valores próximos aos valores teóricos de rendimento gravimétrico citados por Mok e Antal (1983) e Antal et al. (1996) sendo igual ao encontrado por Antal et al. (1996) para *Eucalyptus grandis* e *Leucaena leucocephala*, ou seja, 42,7% a 10 bar.

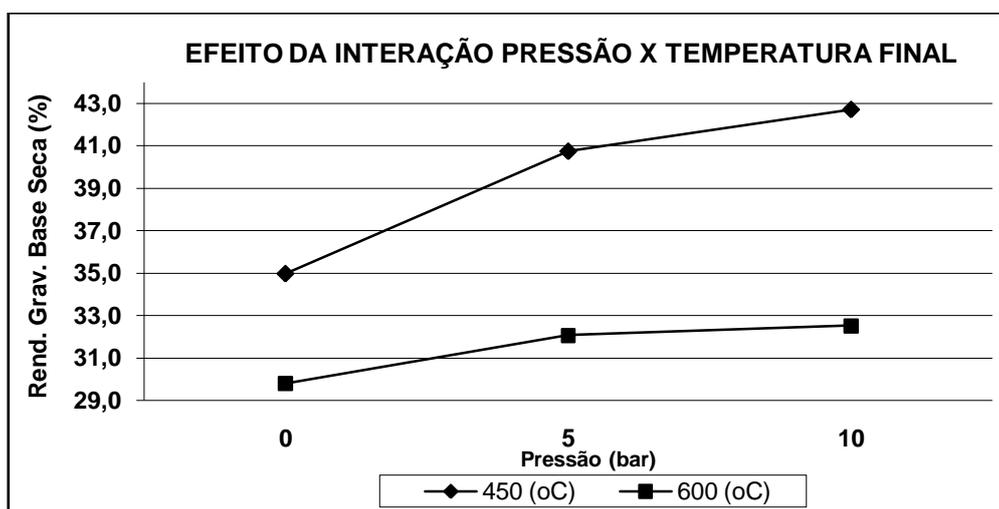


Figura 4.1: Efeito da interação entre pressão e temperatura final sobre o rendimento gravimétrico base seca.

O efeito da temperatura foi significativo e comportou-se como em carbonizações convencionais, onde, ao se comparar os resultados em diferentes temperaturas e a mesma pressão, constata-se a diminuição dos rendimentos gravimétricos com o incremento da temperatura (Mezerette e Vergnette, 1994).

O efeito significativo da interação entre temperatura e pressão pode ser observado quando se analisa os incrementos em rendimento entre pressões e entre temperaturas. Ainda com base na figura 4.1, observa-se que o ganho em incremento de RGs diminui quando se aumenta de 5 para 10 bar a pressão, embora ainda seja positivo. Observa-se também que os incrementos em rendimento são mais significativos em temperatura menores, com incremento de 16,6% quando a pressão é aumentada de 0 para 5 bar a 450 °C, seguido do incremento de 4,7% quando eleva-se a pressão de 5 para 10 bar. A 600 °C os incrementos são de 7,7% de 0 a 5 e de apenas 1,2% quando aumenta-se a pressão de 5 para 10 bar.

O observado acima corrobora com os resultados obtidos por Numazawa (2000), em que o efeito favorável da pressão se encontram em valores menores que 11 bar (relativos) sendo pouco significativo acima disso (11-33 bar) (Antal et al. 1996).

Diferente das carbonizações em fornos convencionais onde a umidade na madeira junto com a queima de parte da madeira para o processo reduz o rendimento gravimétrico, os processos com aporte de energia externo não apresentam efeito estatisticamente significativo da umidade da madeira sobre o RGs, o que pode ser observado na curva média da figura 4.2 e apêndice A.1, onde para cada pressão, os rendimentos à diferentes umidades da madeira utilizada, são estatisticamente iguais a 5% de probabilidade.

Diferentemente do encontrado neste experimento, Antal e Gronli (2003) apresentam resultados que sugerem que um aumento de umidade na madeira acarreta aumento no RGs e em CF.

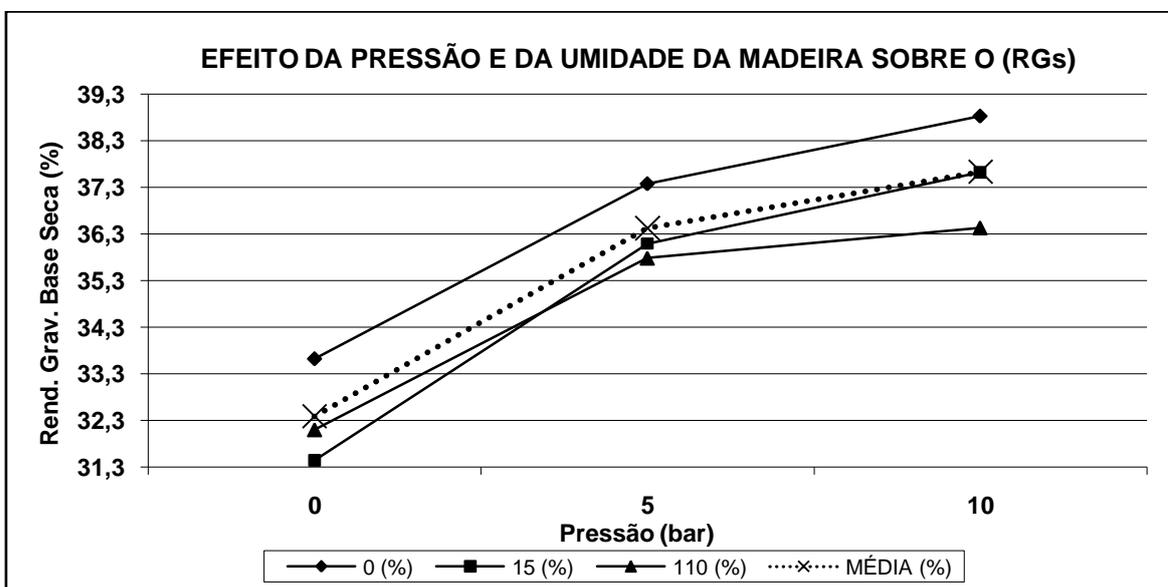


Figura 4.2: Efeito da pressão e da umidade da madeira sobre o rendimento gravimétrico base seca.

4.4. RENDIMENTO EM CARBONO FIXO (RCF)

Assim como foi feito para RGs, foi montada uma tabela com os dados agrupados em ordem decrescente de grandeza para RCF, a fim de se verificar algum tipo de tendência nos dados quanto às fontes de variação aplicadas. Os grupos estatisticamente iguais conseguidos com o teste de Tukey podem ser vistos no apêndice B.2.

Observando-se a tabela 4.6 tem-se que o melhor tratamento, o 6º, corresponde as mesmas configurações do tratamento 5 (melhor em RGs) porém com uma temperatura maior, o que permite maior concentração de carbono, devido ao maior aporte de energia térmica para degradação dos biopolímeros com retirada de oxigênio e hidrogênio.

O resultado encontrado para o tratamento 6 a 600 °C (30,0% de RCF e 87,6% de TCF) é superior aos 24,5% de RCF e TCF de 75,4% para clones de *Eucalyptus camaldulensis* x *Eucalyptus grandis* encontrados por Botrel et al. (2007) a 450 °C, cuja diferença positiva para uma temperatura maior, parece estar ligada ao aumento da pressão. Tendência esta que pode ser observada na tabela 4.6.

Tabela 4.6: Classificação pelo teste Tukey a 5% para (RCF).

Ranking (RCF)	Média (%)	Tratamento	Umidade	Pressão Programada (Bar)	Temperatura Máxima Prog da Resistência (oC)
1	30,0	6	0%	10	600
2	29,7	5	0%	10	450
3	29,3	17	Saturada	10	450
4	29,1	11	Climatizada	10	450
5	29,0	4	0%	5	600
6	28,9	10	Climatizada	5	600
7	28,8	3	0%	5	450
8	28,6	12	Climatizada	10	600
9	28,5	15	Saturada	5	450
10	28,4	9	Climatizada	5	450
11	27,6	18	Saturada	10	600
12	27,5	16	Saturada	5	600
13	27,2	2	0%	0	600
14	26,9	1	0%	0	450
15	26,7	8	Climatizada	0	600
16	26,3	7	Climatizada	0	450
17	26,3	13	Saturada	0	450
18	26,1	14	Saturada	0	600

Realizando-se uma análise de variância para os dados (apêndice A.2), constatou-se que o rendimento em carbono fixo recebeu influência positiva apenas dos efeitos principais da pressão e da umidade, sendo estes analisados separadamente nas figuras 4.3 e 4.4. independentemente da umidade da madeira.

A figura 4.3 mostra a tendência de aumento do RCF com o aumento da pressão. Assim como para RGs, sendo o ganho mais significativo com aumento da pressão de 0 para 5 bar 7,14% contra 1,75% com o aumento da pressão de 5 para 10 bar. O que aponta mais uma vez para a estabilização dos efeitos positivos da pressão próximos a 11 bar.

Os resultados encontrados neste trabalho a zero bar de pressão relativa, são similares aos encontrados por Botrel et al. (2007) nas mesmas condições de temperatura de carbonização com clones de *Eucalyptus camaldulensis* x *Eucalyptus grandis* também com 6 anos de idade, 26,6% contra 24,5% respectivamente e próximos aos 27,2% de Vale et al. (1996) para *Eucalyptus grandis*, porém, com o incremento da pressão até 10 bar foi possível se atingir 29,0% de RCF.

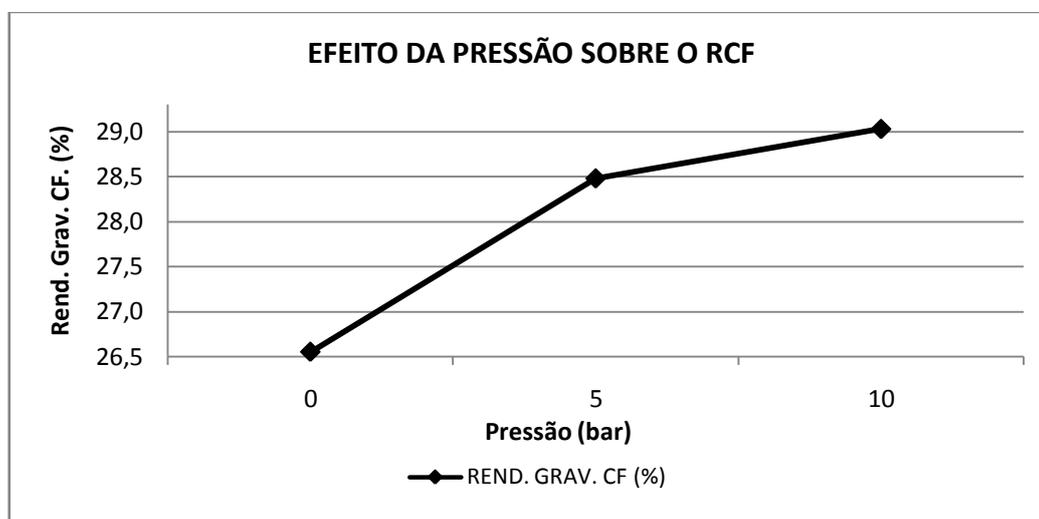


Figura 4.3: Efeito da pressão sobre o rendimento em carbono fixo.

Outro fator significativo estatisticamente para o RCF foi a taxa de umidade da madeira a ser carbonizada (figura 4.4), a qual apresentou efeito negativo sobre a variável resposta. O impacto negativo da umidade foi menor que o efeito positivo da pressão, sendo de -2,1% para um aumento de umidade de 0% para 15,5% e de -1,8% quando a umidade fora aumentada para 110%.

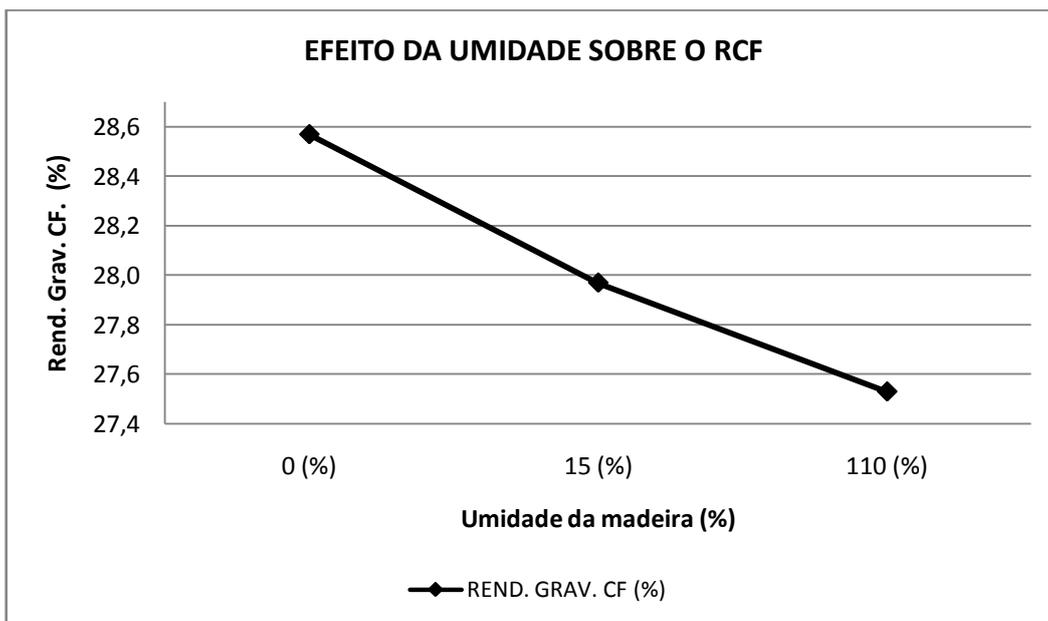


Figura 4.4: Efeito da umidade sobre o rendimento em carbono fixo.

As figuras 4.5 a 4.7 embora não apresentem diferenças significativas entre as curvas, apresentam em suas curvas médias, o comportamento da variável resposta RCF em suas diferentes combinações de variáveis de carbonização.

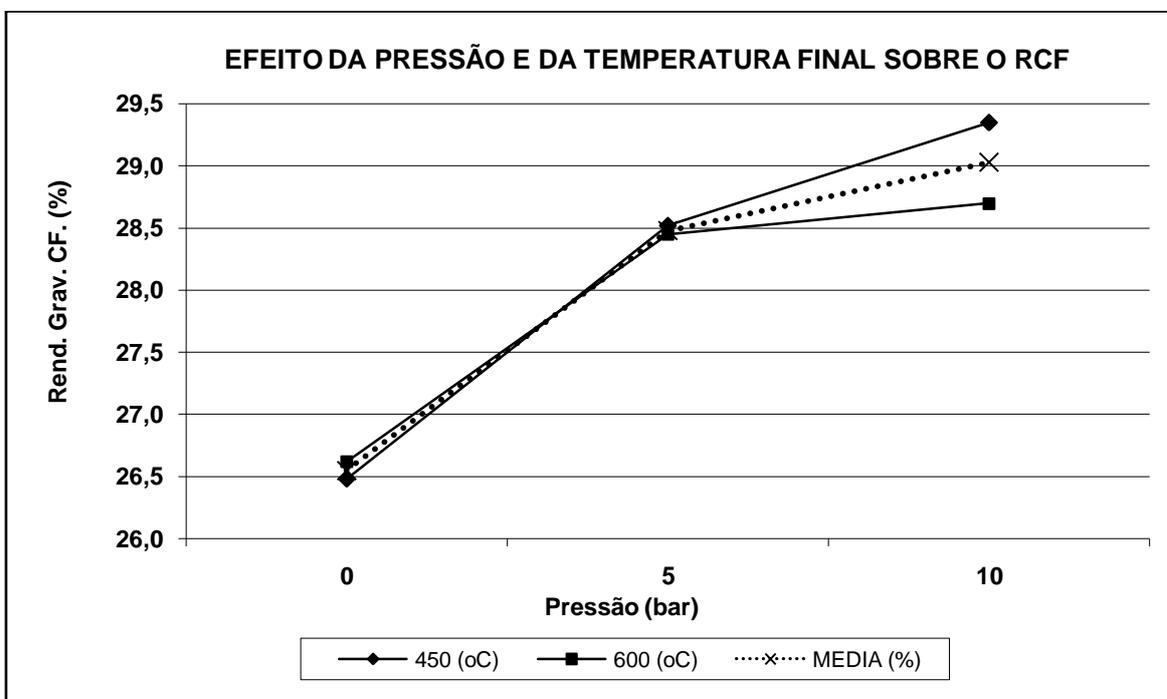


Figura 4.5: Efeito da pressão e temperatura final sobre o rendimento em carbono fixo.

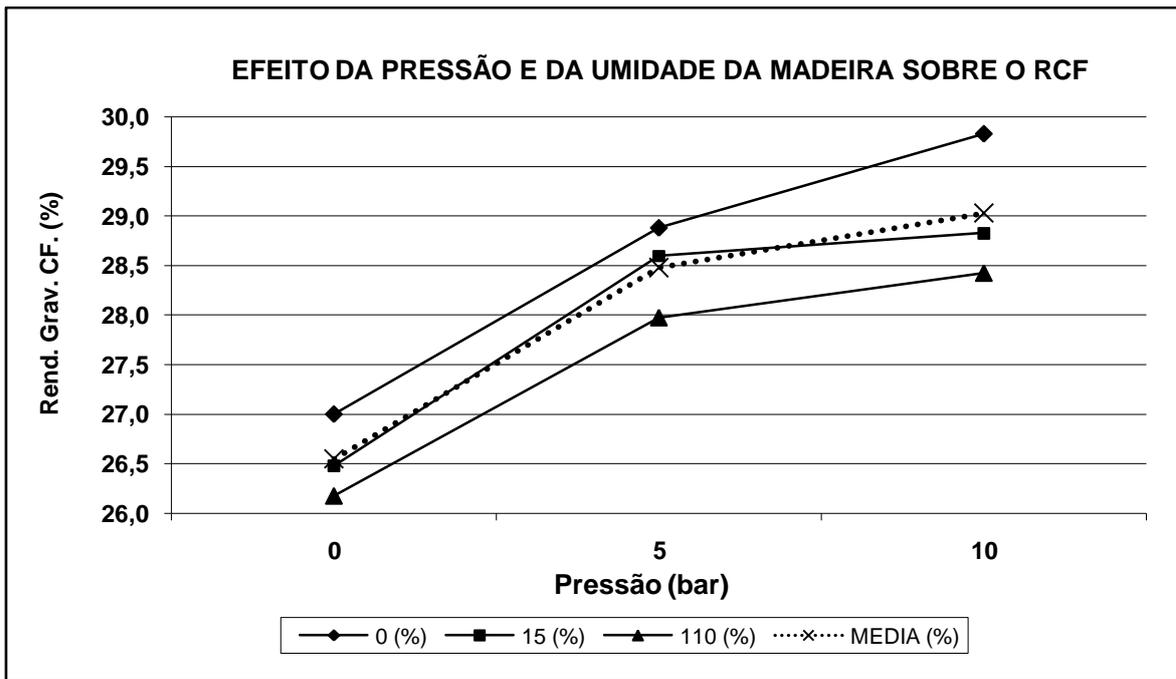


Figura 4.6: Efeito da pressão e da umidade da madeira sobre o rendimento em carbono fixo.

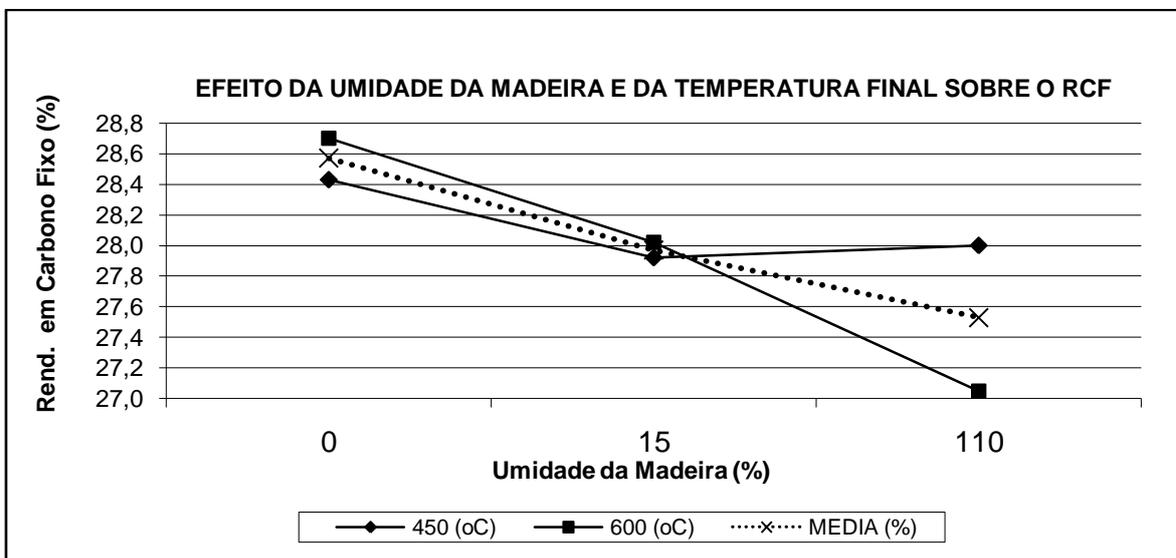


Figura 4.7: Efeito da umidade da madeira e da temperatura final sobre o rendimento em carbono fixo.

4.5. DENSIDADE APARENTE

Com relação a DA e com base na tabela 4.7, parece haver algum tipo de interação entre umidade e pressão, pois os quatro melhores tratamentos foram na condição saturada com 10 bar (1º e 2º lugares) e a 5 bar (3º e 4º lugares). Os grupos com densidade estatisticamente semelhantes, podem ser observados no apêndice B.3.

Os valores de DA obtidos neste experimento foram de maneira geral bem superiores a média dos resultados obtidos por Trugilho et al. (2005) de 0,30 g/cm³ e que os 0,34 g/cm³ em média encontrados por Botrel et al. (2007) para diferentes clones de eucalipto com idade de 6 e 7 anos respectivamente em condições de carbonização semelhante, destacando-se o resultados dos quatro melhores tratamentos de 0,42 a 0,66 g/cm³, maiores de 23,5 a 94,1% respectivamente que os melhores resultados de Botrel et al. (2007).

Tabela 4.7: Classificação pelo teste Tukey a 5% para (DA).

Ranking (DA)	Média (g/cm ³)	Tratamento	Umidade	Pressão Programada (Bar)	Temperatura Máxima Prog da Resistência (oC)
1	0,66	17	Saturada	10	450
2	0,47	18	Saturada	10	600
3	0,43	16	Saturada	5	600
4	0,42	15	Saturada	5	450
5	0,41	10	Climatizada	5	600
6	0,40	6	0%	10	600
7	0,39	3	0%	5	450
8	0,38	4	0%	5	600
9	0,37	11	Climatizada	10	450
10	0,37	14	Saturada	0	600
11	0,37	2	0%	0	600
12	0,37	9	Climatizada	5	450
13	0,36	12	Climatizada	10	600
14	0,35	7	Climatizada	0	450
15	0,35	8	Climatizada	0	600
16	0,33	1	0%	0	450
17	0,33	5	0%	10	450
18	0,32	13	Saturada	0	450

Utilizando-se de uma análise de variância para detectar-se quais os fatores influenciaram

na densidade (apêndice A.3), pode-se constatar que DA foi a variável resposta mais influenciada pelas fontes de variação do experimento (umidade, pressão, umidade x pressão e umidade x pressão x temperatura). Tal fato corroborou com o que foi observado com base na tabela 4.7.

Com base na figura 4.8 tem-se que para umidades da madeira de 0 e 15%, independente da pressão, a densidade aparente do carvão é a mesma. Por outro lado, para madeira saturada, um aumento da pressão de 0 para 5 bar implicou em ganho de densidade de 20 % e de 33,3% quando a pressão foi elevada de 5 para 10 bar.

Girard e Napoli (2005) afirmam que o efeito da umidade sobre o processo de pirólise a pressão atmosférica é bastante negativo, afetando negativamente o rendimento energético de todas as transformações termoquímicas, aumentando o tempo das reações da pirólise em particular em grandes peças de madeira, diminuindo o RGs em processos de carbonização com combustão parcial da madeira e aumentando o gasto energético para os processos de aporte de energia externo.

Estes autores citam ainda, que a umidade limita os fenômenos de transferência de calor no processo, o que parece ser contrário ao esperado, já que a condutividade térmica da água é de aproximadamente seis vezes à da madeira de coníferas. Numazawa (2000) mostra por outro lado que o aumento do teor de umidade da madeira, age positivamente no aumento da condutividade térmica desta.

Embora não fique evidente o impacto do efeito principal da umidade sobre a densidade aparente, parece claro o efeito da interação da umidade e da pressão sobre esta variável resposta. A umidade auxilia num aumento da condutividade térmica na madeira (Numazawa, 2000), além de possivelmente agir como agente formador de pressão, o que juntamente com a fonte externa de pressão, permite melhorar a conversão da madeira em carvão e homogeneizar o carvão resultante, princípio básico da pirólise sob pressão.

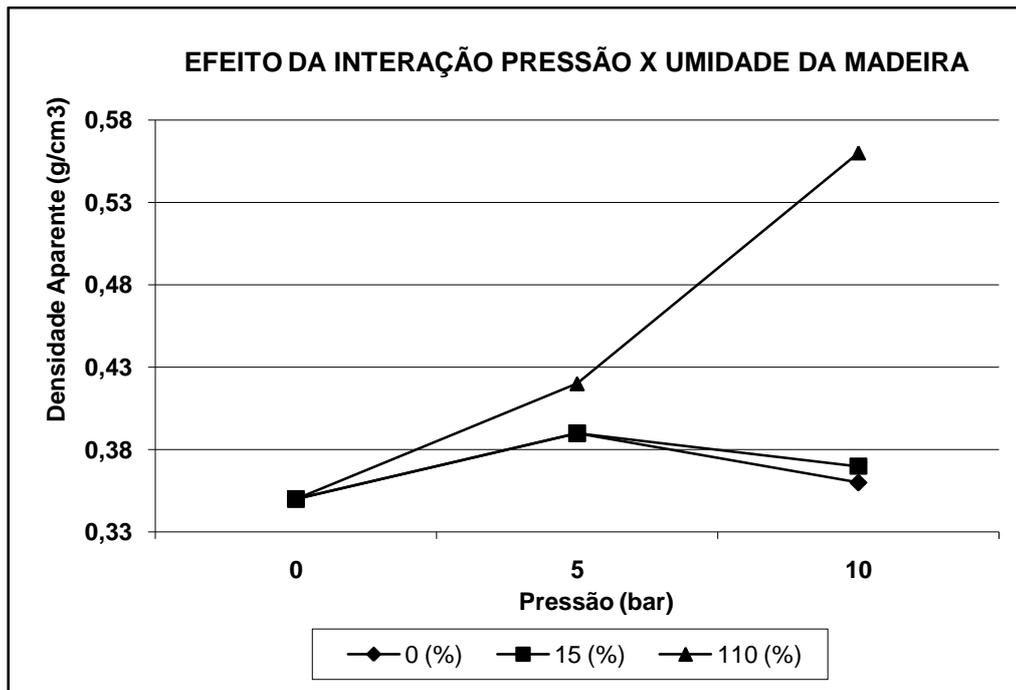


Figura 4.8: Efeito da interação entre pressão e umidade da madeira sobre a densidade aparente.

As figuras 4.9 e 4.10 mostram os gráficos de interação não significativos para a DA com relação à temperatura x pressão e umidade x temperatura, onde se pode observar através das curvas médias, o comportamento da DA com relação a estes fatores.

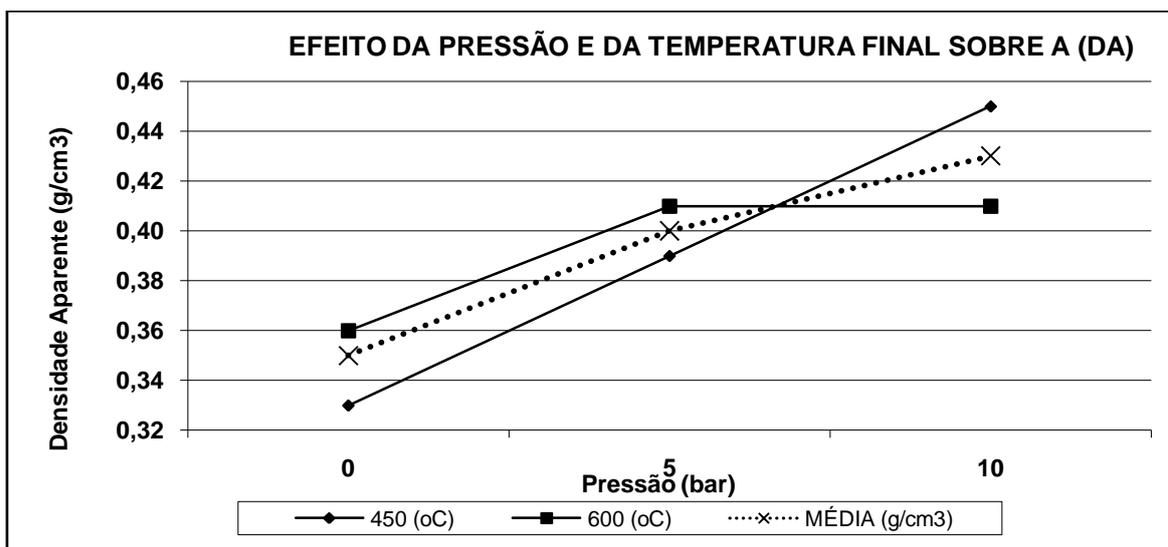


Figura 4.9: Efeito da pressão e da temperatura final sobre a densidade aparente.

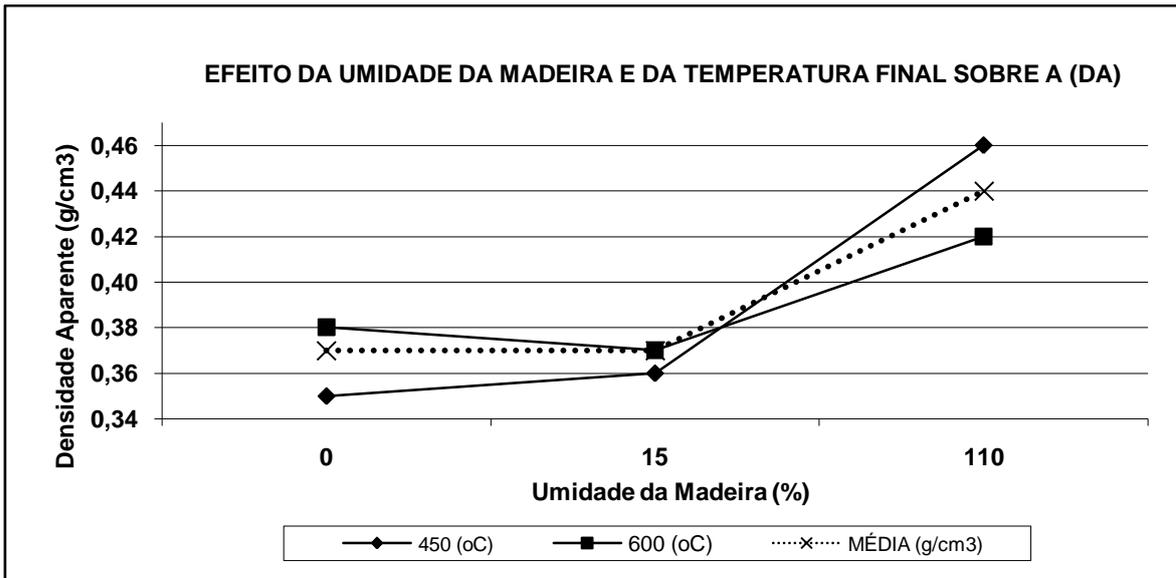


Figura 4.10: Efeito da umidade da madeira e da temperatura final sobre a densidade aparente.

4.6. TEOR DE CARBONO FIXO

Como para as outras variáveis respostas, foi aplicado o teste de Tukey a 5% (Apêndice B.4) para agrupar resultados semelhantes e cuja resposta simplificada pode ser vista na tabela 4.8, com os dados em ordem decrescente de grandeza. As melhores médias apresentaram valores de TCF superiores a 87%, estando todos relacionados à temperatura de 600 °C o que é esperado tendo em vista a maior eliminação de hidrogênio e oxigênio a estas temperaturas (Mezerette e Vergnette, 1994).

Tabela 4.8: Classificação pelo teste Tukey a 5% para (TCF).

Ranking (TCF)	Média (%)	Tratamento	Umidade	Pressão Programada (Bar)	Temperatura Máxima Prog da Resistência (oC)
1	89,7	8	<i>Climatizada</i>	0	600
2	89,5	10	<i>Climatizada</i>	5	600
3	89,3	18	<i>Saturada</i>	10	600
4	89,2	2	<i>0%</i>	0	600
5	89,2	14	<i>Saturada</i>	0	600
6	88,8	16	<i>Saturada</i>	5	600
7	87,9	12	<i>Climatizada</i>	10	600
8	87,7	4	<i>0%</i>	5	600
9	87,6	6	<i>0%</i>	10	600
10	79,3	7	<i>Climatizada</i>	0	450
11	75,5	13	<i>Saturada</i>	0	450
12	72,8	1	<i>0%</i>	0	450
13	71,1	9	<i>Climatizada</i>	5	450
14	70,2	15	<i>Saturada</i>	5	450
15	69,9	17	<i>Saturada</i>	10	450
16	69,2	3	<i>0%</i>	5	450
17	68,5	11	<i>Climatizada</i>	10	450
18	68,3	5	<i>0%</i>	10	450

Como ocorreu nas análises anteriores, aplicou-se ANOVA para o TCF, com resultados de interação com os tratamentos, semelhante ao RGs. O teor de carbono fixo teve influência da pressão, temperatura e da interação entre temperatura e pressão, porém com efeito negativo da pressão (Apêndice A.4).

A figura 4.11 mostra a tendência de se encontrar TCF menores quando a pressão é elevada. Tal comportamento pode estar ligado à qualidade do carvão secundário originado do efeito da pressão, que segundo Antal et al. (1996), é resultante da repolimerização dos biopolímeros altamente reativos como monômeros de levoglucosan, oligômeros (celobiosan), etc.

A temperatura por outro lado, apresentou efeito contrário a da pressão, com incremento do TCF quando se aumentou a temperatura final de carbonização. O que é corroborado pelos trabalhos de Mezerette e Vergnet (1994).

Utilizando-se de teste t entre as médias para estudar o efeito da interação entre temperatura e pressão, pode-se constatar que existe uma variação significativa a 5% apenas para a situação em que se aumenta a pressão de 0 para 5 bar na temperatura de 450 °C, onde tem-se um decréscimo do TCF de 8,3% quando comparado com o TCF do carvão a 0 bar.

A 450 oC e entre 0 e 5 bar também é onde encontra-se o efeito mais pronunciado da pressão para RGs. Estudos complementares devem ser realizados para explicar a diminuição em TCF analisando o carvão secundário que em carbonizações convencionais gerariam as frações gasosas e líquidas da carbonização.

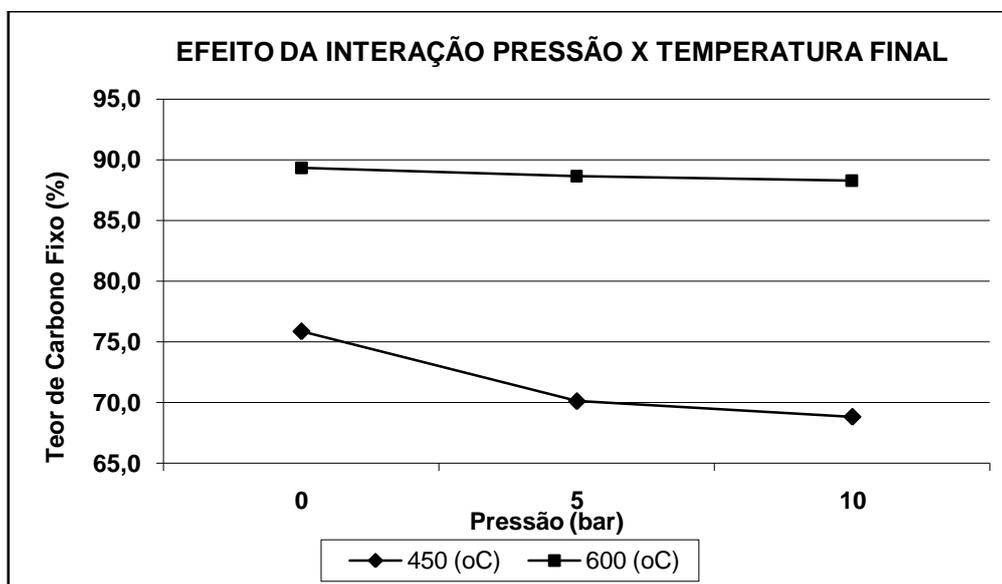


Figura 4.11: Efeito da interação entre pressão e temperatura final sobre o teor de carbono fixo.

A figura 4.12 embora com interação não significativa entre a pressão e a umidade comprova a tendência de queda do TCF em todas as umidades, como verificado na figura 4.11, inclusive com o efeito maior entre 0 e 5 bar.

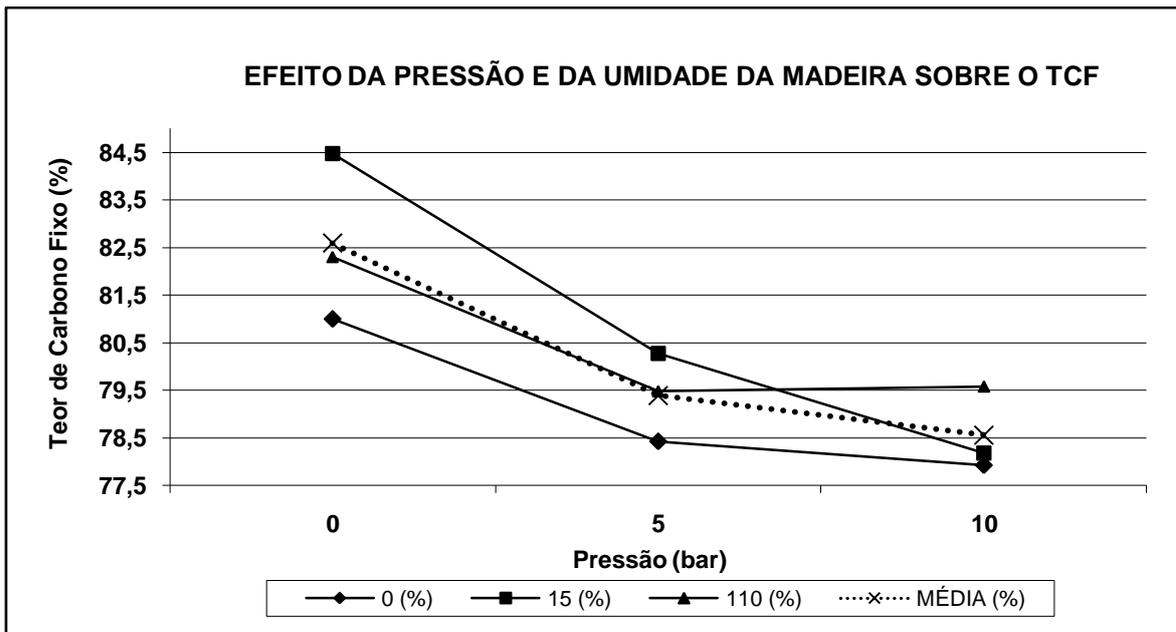


Figura 4.12: Efeito da pressão e da umidade da madeira sobre o teor de carbono fixo.

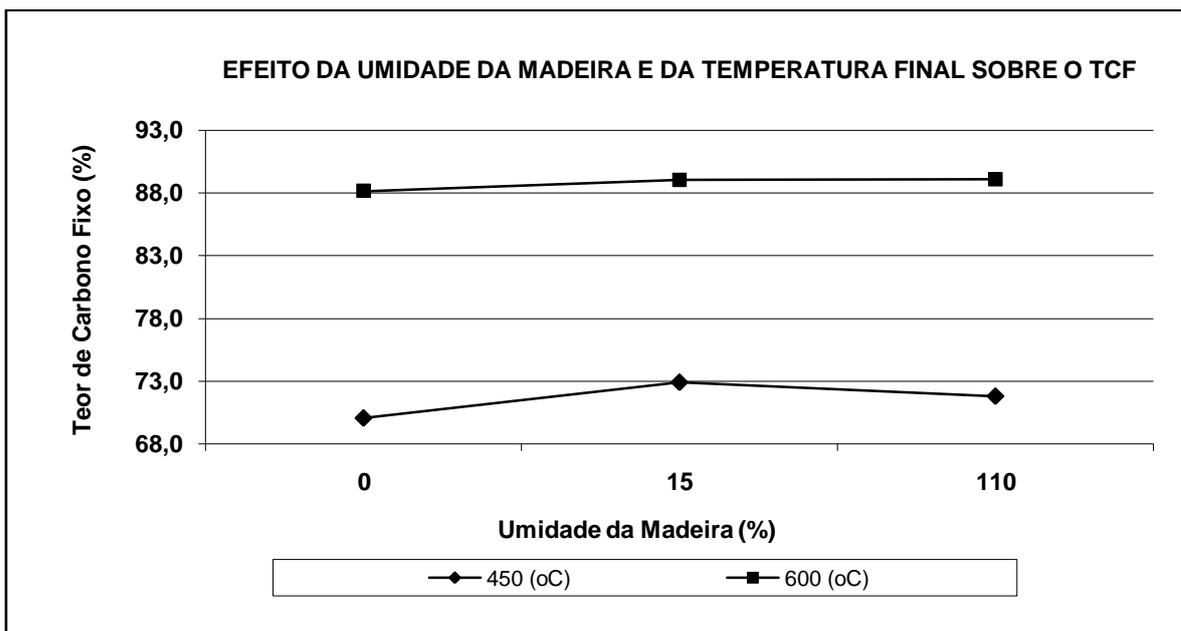


Figura 4.13: Efeito da umidade da madeira e da temperatura final sobre o teor de carbono fixo.

A figura 4.13 aponta para a ausência de interação entre umidade e temperatura, mantendo-se o TCF praticamente estável para cada temperatura, independente da umidade inicial da madeira como comprovado pela análise de variância (apêndice A.4).

4.7. PODER CALORÍFICO SUPERIOR

Com base nos dados da tabela 4.9 e do apêndice B.5 (Teste de Tukey), pode-se inferir que o PCS é influenciado pela temperatura de carbonização, como ocorre para o TCF e os tratamentos que apresentam resultados acima de 8000 kCal/kg, situados a temperatura final de carbonização de 600 °C. Esta relação de maior temperatura, maior PCS está ligada a maior proporção de carbono dentro do carvão resultado das maiores temperaturas (Schenkel e Temmerman, 2005).

Tabela 4.9: Classificação pelo teste Tukey a 5% para (PCS).

Ranking (PCS)	Média (kCal/kg)	Tratamento	Umidade	Pressão Programada (Bar)	Temperatura Máxima Prog da Resistência (oC)
1	8226	18	Saturada	10	600
2	8186	16	Saturada	5	600
3	8136	2	0%	0	600
4	8099	6	0%	10	600
5	8095	4	0%	5	600
6	8092	8	Climatizada	0	600
7	8083	12	Climatizada	10	600
8	8079	10	Climatizada	5	600
9	8064	14	Saturada	0	600
10	7540	7	Climatizada	0	450
11	7407	13	Saturada	0	450
12	7238	9	Climatizada	5	450
13	7216	1	0%	0	450
14	7169	17	Saturada	10	450
15	7155	11	Climatizada	10	450
16	7151	15	Saturada	5	450
17	7107	3	0%	5	450
18	7015	5	0%	10	450

Com base na ANOVA realizada (apêndice A.5), o poder calorífico superior apresentou uma relação de efeito positiva com a temperatura, onde considerando a pressão constante, temperaturas de carbonização final superiores, apresentaram valores de PCS maiores. Tal fato se explica pela maior remoção de hidrogênio e oxigênio em temperaturas superiores, o que concentra energia em carbono, pois, segundo Schenkel e Temmerman (2005) quanto maior o teor de carbono maior o PCS.

Uma análise da figura 4.14 chama a atenção para o fato de haver uma interação estatisticamente significativa entre a temperatura e a pressão, o que também é confirmado pela anova (apêndice A.5), fazendo com que o efeito da pressão seja distinto para as temperaturas de 450 e 600 °C. A 450 °C o efeito da pressão mostra-se negativo, onde, quanto maior a pressão menor o PCS. Para a temperatura de 600 °C o efeito é contrário, ou seja, o aumento da pressão implica em aumento de PCS.

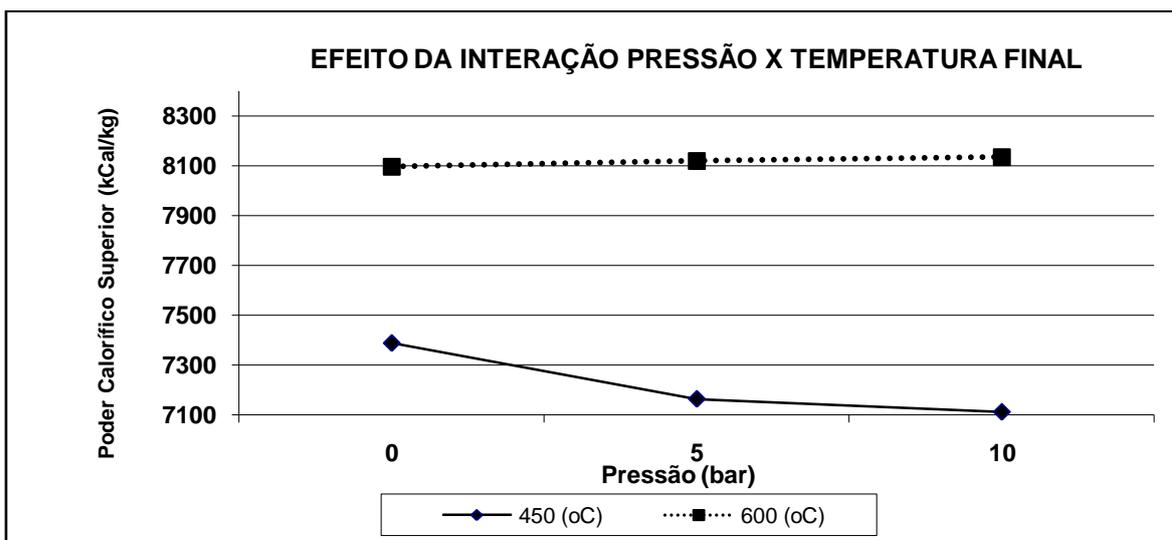


Figura 4.14: Efeito da interação entre pressão e temperatura final sobre o poder calorífico superior.

5. CONCLUSSÕES E PERSPECTIVAS

5.1. CONCLUSÕES GERAIS

1. O experimento foi conduzido com elevado nível de controle e de reprodutibilidade apresentando em média 7% de coeficiente de variação;
2. As variáveis respostas de maneira geral apresentaram valores iguais aos citados para a pirólise sob pressão e maiores que as indicadas para carbonizações a pressão ambiente;
3. Embora a temperatura final de carbonização seja a variável mais importante do processo, a pressão mostra-se como coadjuvante importante, tendo impacto significativo para quatro das cinco variáveis respostas, agindo sobre o ajuste das reações da carbonização;

4. A densidade aparente foi a variável resposta que mais fora influenciada pelas fontes de variação;
5. Foram constatados os efeitos positivos da pressão sobre o RGs, com efeitos mais significativos a temperatura de 450 °C;
6. O aumento de pressão de 0 para 5 bar, independente da temperatura, é o que trás maiores benefícios para RGs;
7. Há estabilização do efeito da pressão sobre o RGs para pressões próximas a 10 bar;
8. Diferente do encontrado por Antal e Gronli (2003), não foi detectado influência da umidade sobre o RGs;
9. Assim como para RGs, os resultados encontrados para RCF foram similares aos encontrados na literatura, com incremento do mesmo, com o aumento da pressão;
10. Para uso na siderurgia o melhor tratamento com base nas especificações da siderurgia, foi o “6^o” nas condições de madeira a 0% de umidade, 10 bar de pressão e 600 °C (apêndice B.6) apresentando o melhor RCF encontrado e carvão com DA de 0,40 g/cm³, TCF de 87,6% e PCS de 8090 kCal/kg;
11. Para a densidade aparente, os valores encontrados para a umidade saturada, mostram-se superiores as encontradas em umidades de 15 e 0%;
12. Para TCF a pressão apresenta tendência de queda do mesmo quando aumenta-se a pressão;
13. A pressão apresenta efeito negativo sobre o PCS quando do aumento da pressão a 450 °C.
14. Embora não tenham sido inseridas neste trabalho, foram realizados estudos de regressão linear para cada variável resposta em que houve caso significativo de interação. As equações calculadas que foram significativas a 5%, infelizmente, não retrataram de forma adequada o comportamento descrito na literatura e dos resultados obtidos.
15. Num segundo momento, analisando a possibilidade de efeito quadrático nas variáveis respostas, foram calculadas equações de regressão que acrescentavam um termo para este efeito. A análise de validade dos modelos mostrou que em nenhum caso, os modelos eram significativos a menos que 8%, sendo então rejeitados e excluídos definitivamente deste trabalho.

5.2. PERSPECTIVAS FUTURAS DE PESQUISA

Complementar o delineamento já realizado com mais alguns pontos de interesse nas fontes de variação, permitindo assim o uso de regressão através de modelos mais fidedignos do comportamento da carbonização.

A realização de carbonizações que englobem outras fontes de variação que não foram testadas aqui como a taxa de aquecimento e espécie, também em esquema fatorial.

A utilização da automação e controle do processo na indústria está voltada para o futuro, pois demandará estruturas de mercado, formas de valoração ambiental, entre outras características que ainda estão sendo criadas, discutidas, amadurecidas e ou, pouco a pouco, postas em prática nos encontros e convenções mundiais realizadas pela ONU - Organização das Nações Unidas,

Mesmo precisando de amadurecimento, certos conceitos encontrados na tecnologia de pirólise sob pressão talvez já possam ser utilizados hoje, demandando para isso estudos de viabilidade econômica, com estimativas de implantação estrutural e técnicas ao longo dos anos,

Como perspectivas futuras se esperam com os dados obtidos, estudar um possível efeito de escala dos corpos de prova e efeito da pressão, por intermédio de modelagem matemática de dados obtidos em nível de partícula (dados de termobalança – Análise Termo Gravimétrica ATG), corpos de prova em pequena escala (nosso reator) e de corpos de prova grandes (reator de 200 litros localizado no CIRAD na França, que são parceiros neste projeto de pesquisa), além de uma passagem para teste de viabilidade em escala piloto na fase final de estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alcock, C.B. **Thermochemical processes: principles and models**, Ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, UK, 2001, 393 pgs.
- Antal Jr, M.J.; Mok, W.S. Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass, In: *Energy & Fuels*, 1990,v,04, p 221 – 225.
- Antal Jr, M.J.; Croiset, E.; Dai, X.; Almeida, C. de; Mok, W.S.; Norberg, N. High-Yield Biomass Charcoal, *Energy & Fuels*, 1996,v,10, p 652 – 658.
- Antal Jr, M.J.; Grønli, M. The art, science, and technology of charcoal production, In: *Ind, Eng, Chem, Res*, 2003, 42, 1619 – 1640.
- Avallone, E.A.; Baumeister III, T. **Marks' standard handbook for mechanical engineers**, 10^a Ed, New York, N, Y, Ed, McGraw-Hill, 1996, 1683 pgs.
- Benabdallah, B. Caracteristiques de la matiere ligneuse, In: *Formation a la valorisation energetique de la biomasse lignocellulosique*, IDEFOR, Anguédédou, Côte d'ivoire, 1993, Pgs 96-117.
- Botrel, M.C.G.; Trugilho, P.F.; Rosado, S.C.S.; Silva, J.R.M. Melhoramento genético das propriedades do carvão vegetal de *Eucalyptus*, In: *Revista Árvore*, 2007, Vol 31, N° 3, 391-398.
- Brasil, Ministério de Minas e Energia, **Balanco Energético Nacional 2005** – Ano base 2004, Brasília, 2005, 189 p.
- Briane, D.; Doat, J. **Guide technique de la carbonization**, Édisud, França, 1985, 180pgs.
- Browning, B.L. **The chemistry of wood**, John Wiley & Sons, Inc, EUA, 1963, 689 pgs.
- Carey, F.A. **Organic chemistry**, Ed, McGraw-Hill, EUA, 2001, 2103 pgs.
- Çengel, Y.A.; Boles, M.A. **Termodinâmica**, Ed, 5^a, Ed, McGraw-Hill, 2006, 740p.
- CETEC, **Teoria Simplificada da Combustão**, Belo Horizonte, MG: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, 1988, 30 pgs.
- CIRAD, **Le Memento du forestier**, Fac-similé életronique de l'édition de 1989, CD-Rom, CIRAD, França, 1999.
- Condon, E.U.; Odishaw, H. **Handbook of Physics**, New York, N, Y, Ed, McGraw-Hill, 1958.
- Coulibaly, B. Proprietes et conditionnement de la biomasse, In: *Formation a la valorisation energetique de la biomasse lignocellulosique*, IDEFOR, Anguédédou, Côte d'ivoire, 1993, Pgs 118-130.

- Davis, L.S.; Johnson, K.N.; Bettinger, P.S.; Howard, T.E. **Forest Management**, Ed, 4^a, Ed, McGraw-Hill, 2001, 804p.
- Doat, J. Le Pouvoir Calorifique des Bois Tropicaux, In: *Revue Bois et Forêts des Tropiques* n, 172, 1977, Pgs 33-55.
- FAO - Food and agriculture organization of the united nations, (2004), **FAO Statistic data 2004**: Forestry data, round wood, sawnwood, woodbased panels, Disponível em www.faostat.fao.org acessado em 18 de novembro de 2006.
- Fengel, D.; Weneger, G. **Wood chemistry, ultrastructure, reactions**, Ed, Walter de Gruyter, Berlin, Nova York, 1984, 613 pgs.
- Fu, W.; Zhang, Y.; Han, H.; Duan, Y., A study on desvolatilization of large coal particles *Combustion and Flame*, 1987, Vol 70, pgs 253 – 266.
- Girard, P. Les voies thermoquímicas clássicas, In: *Formation a la valorisation energetique de la biomasse lignocellulosique*, IDEFOR, Anguédédou, Côte d'Ivoire, 1993, Pgs 148-170.
- Girard, P.; Napoli, A. La pyrolyse, In: *Guide Biomasse Energie*, 2a, Edição, I'IEPF, Canadá, 2005, Pgs 163-188.
- Griffin, T.P.; Howard, J.B.; Peters, W.A. Pressure and temperature effects in bituminous coal Pyrolysis: experimental observations and a transient lumped-parameter model, *Fuel*, 1994, Vol 73, pgs 591 – 601.
- Halliday, D.; Resnick, R.; Walker, J. **Fundamentos de Física Vol 2** – Gravitação, Ondas e Termodinâmica, 7^a, Ed, LTC, 2006, 292 pgs.
- Hautecouer, P.C. *La recherche au service du développement durable – réponses environnement*, La documentation française, Paris, 2005, 84 pgs.
- Heitz, M. Liquefação por fracionamento de la biomassa, Tese de Doutorado, Université de Nancy I, França, 1993.
- Horta, P.H.M. Desenvolvimento de um reator de laboratório para estudo do impacto da pressão e da temperatura na transformação termoquímica da biomassa e dos resíduos densificados, Trabalho de Graduação, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Mecatrônica, Brasil, 2006.
- Kollman, F.; Côté Jr, W.A. *Principles of wood science and technology, I – solid wood*, New York, N, Y, Springer Verlag, 1968, 592 pgs.
- Leão, R.M. *A floresta e o homem*, São Paulo, SP, Ed, USP/IPEF, 2000, 434 pgs.
- Lee, C.W.; Scaroni, A.W.; Jenkins, R.G. Effect of pressure on the desvolatilization and swelling behavior of a softening coal during rapid heating, *Fuel*, 1991, Vol 70, pgs 957 – 965.

- Lee, H.G. *Chemical thermodynamics for metals and materials*, London, UK, Ed, Imperial College Press, 2000, 393 pgs.
- Martins, H. Madeira como fonte de energia, In: *Uso da madeira para fins energéticos*, Belo Horizonte – MG, CETEC, 1980, p 9 – 26.
- Matarelli, F.A.; Lopes, L.E.F.; Castro, L.F.A. Siderurgia a carvão vegetal, In: *Biomassa – energia dos trópicos em Minas Gerais*, Ed, LabMídia/FAFICH, Belo Horizonte – MG, Brasil, 2001, Pgs 145-162.
- Matos, M.; Almeida, M.R.; Oliveira, L.T. Características dos produtos da carbonização da madeira, In: *Gasificação de madeira e carvão vegetal*, CETEC, Belo Horizonte - MG, Brasil, 1981, Pgs 35-44.
- Mezerette, C.; Vergnet, L.F. La voie thermochimique, In: *Guide Biomasse Energie*, 1a, Edição, I'IEPF, Canadá, 1994, Pgs 144-200.
- Mok, W.S.; Antal Jr, M.J. Effects of pressure on biomass pyrolysis, I, Cellulose pyrolysis products, In: *Thermochimica Acta*, 1983,v,68, p 155 – 164.
- Mok, W.S.; Antal Jr, M.J. Effects of pressure on biomass pyrolysis, II, Heats of reaction of cellulose pyrolysis, In: *Thermochimica Acta*, 1983,v,68, p 165 – 168.
- Mok, W.S.; Antal Jr, M.J.; Szabo, P.; Varhegyi, G.; Zelei, B. Formation of charcoal from biomass in a sealed reactor, In: *Ind, Eng, Chem, Res*, 1992, v,31, p 1162 – 1166.
- Moura, L.F.B.; Bonnemann, A. Tecnologia e industrialização da madeira I. In: *Manual do técnico florestal – Apostilas do Colégio Florestal de IRATI*. 1ª Ed. Vol. 4. Irati, Paraná. 1986. 364 pgs.
- Montgomery, D.C. *Design and analysis of experiments* 6ed, Ed, Wiley, Danvers, MA, USA, 2006, 643 pgs.
- Numazawa, S. Contribution à l'étude de la pyolyse lente sous pression du bois – Détermination des paramètres optima du procédé et caractéristiques des produits obtenus, **Tese de Doutorado**, Université de Technologie de Compiègne, França, 2000.
- Oliveira, J.B; Filho, A.V.; Mendes, M.G.; Gomes, P.A.G. Produção de carvão vegetal – aspectos técnicos. In: **Produção e utilização de carvão vegetal**. CETEC, Belo Horizonte – MG. Brasil. 1982. Pgs 59-74.
- Panshin, A.J.; Zeew, C. *Textbook of wood technology*, Ed, McGraw-Hill, 3ª Ed, EUA, 1970, 705 pgs.
- Phuoc, T.X.; Durbetaki, P. Heat and mass transfer analysis of a coal particle undergoing pyrolysis, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1987, Vol.30, N.11, pgs 2331 – 2339.
- Risbrudt, C.D. Wood and society In: *Handbook of wood chemistry and wood composites*, Ed, CRC Press, 2005, Pgs 1-5.

- Ronaldo, S.S.; Pinheiro, P.C. da C.; Rezende, M.E.A. 2006, *Seminário: Prática, Logística, Gerenciamento e estratégias para o sucesso da conversão da matéria lenhosa em carvão vegetal para uso na metalurgia e indústria*, Belo Horizonte – MG, Brasil.
- Rosillo-Calle, F.; Bezzon, G. Produção e uso industrial do carvão vegetal, In: *Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira*, Ed, Unicamp, Campinas – SP, Brasil, 2005, Pgs 3313-338.
- Rousset, P. Modifications des constituants du bois sous l'effet de la chaleur et consequences sur ses propriétés, In: *Formation a la valorisation energetique de la biomasse lignocellulosique*, IDEFOR, Anguédédou, Côte d'Ivoire, 1993, Pgs 171-192.
- Rowell, R.M.; LeVan-Green, S.L. Thermal properties, In: *Handbook of wood chemistry and wood composites*, Ed, CRC Press, 2005b, Pgs 121-138.
- Rowell, R.M.; Pettersen, R.; Han, J.S.; Rowell, J.S.; Tshabalala, M.A. Cell wall chemistry, In: *Handbook of wood chemistry and wood composites*, Ed, CRC Press, 2005, Pgs 35-79.
- Schenkel, Y.; Temmerman, M. La biomasse, In: *Guide Biomasse Energie*, 2a, Edição, I'IEPF, Canadá, 2005, Pgs, 61-75.
- SILVIMINAS, Sociedade Mineira de Silvicultura; www.silviminas.com.br, Estudos Setoriais – Carvão Vegetal – 2006. Acesso em: 27/04/2008.
- Simons, G.A. Coal Pyrolysis II. Species Transport Theory, *Combustion and Flame*, 1984, Vol 55, pgs 181 – 194.
- Sjöström, E. *Wood chemistry fundamentals and application*, Academic Press, U.K, Londres, 1993 2^a Ed, 293 pgs.
- Solomon, P.R.; Serio, M.A.; Suuberg, E.M. Coal pyrolysis: experiments, kinetics rates and mechanisms, *Progress in Energy Combustion Science*, 1992, Vol 18, pgs 133 – 220.
- Trugillo, P.F.; Silva, J.R.M.; Mori, F.A.; Lima, J.T.; Mendes, L.M.; Mendes, L.F.B. Rendimentos e características do carvão vegetal em função da posição radial de amostragem em clones de *Eucalyptus*, In: *Revista Cerne*, 2005, Vol 11, N^o 2, 178-196.
- Unger, P.E.; Suuberg, E.M. Modeling the desvolatilization behavior of a softening bituminous coal, In: *Eighteenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1981, pgs, 1203-1211.
- Vale, A.; Nogueira, M.V.P.; Silva, M.A. Rendimento da carbonização e qualidade do carvão vegetal de madeiras do cerrado em comparação ao *Eucalyptus grandis* In: *Revista Árvore*, 1996, Vol 20, N^o 1, 93-99.

- Veras, C.A.G.; Carvalho Jr, J.A.; Ferreira, M.A. The chemical percolation desvolatilization model applied to the desvolatilization of coal in high intensity acoustic fields, *Journal of Brazilian Chemical Society*, 2002, Vol 13, N. 03 pgs 358 – 367.
- Vidal, P. La voie chimique, In: *Guide Biomasse Energie*, 1a, Edição, I'IEPF, Canadá, 1994, Pgs, 123-135.
- Wagner, R.; Wanzl, W.; Heek, K.H. Influence of transport effects on Pyrolysis reactions of coal at high heating rates, *Fuel*, 1985, Vol 64, pgs 571 – 573.

APÊNDICES

A – ANÁLISE DE VARIÂNCIA

A.1 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM OS 3 FATORES (RGs)

Procedimento GLM do SAS

Variável Dependente: Rendimento Gravimétrico Base Seca (RGs)

Fonte	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Pr > F
Modelo	17	832,5122222	48,9713072	10,29	<0,0001
Erro	18	85,6900000	4,7605556		
Total Corrigido	35	918,2022222			

R-Quadrado	0,906676	Coefficiente de Variação	6,149962	Raíz QME	2,181870	Média RGs	35,47778
------------	----------	--------------------------	----------	----------	----------	-----------	----------

Fontes de Variação	GL	Type III SS	Quadrado Médio	Valor F	Pr > F
UMID	2	23,5172222	11,7586111	2,47	0,1127
PRES	2	180,1938889	90,0969444	18,93	<0,0001
UMID*PRES	4	3,6961111	0,9240278	0,19	0,9383
TEMP	1	577,6011111	577,6011111	121,33	<0,0001
UMID*TEMP	2	3,9705556	1,9852778	0,42	0,6652
PRES*TEMP	2	39,4338889	19,7169444	4,14	0,0331
UMID*PRES*TEMP	4	4,0994444	1,0248611	0,22	0,9265

A.2 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM OS 3 FATORES (RCF)

Procedimento GLM do SAS

Variável Dependente: Rendimento em Carbono Fixo (RCF)

Fonte	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Pr > F
Modelo	17	52,46138889	3,08596405	6,45	0,0001
Erro	18	8,61500000	0,47861111		
Total Corrigido	35	61,07638889			

R-Quadrado	Coefficiente de Variação	Raíz QME	Média RCF
0,858947	2,469061	0,691817	28,01944

Fontes de Variação	GL	Type III SS	Quadrado Médio	Valor F	Pr > F
UMID	2	6,56055556	3,28027778	6,85	0,0061
PRES	2	40,62722222	20,31361111	42,44	<0,0001
UMID*PRES	4	0,69611111	0,17402778	0,36	0,8313
TEMP	1	0,34027778	0,34027778	0,71	0,4102
UMID*TEMP	2	2,61055556	1,30527778	2,73	0,0923
PRES*TEMP	2	0,99388889	0,49694444	1,04	0,3743
UMID*PRES*TEMP	4	0,63277778	0,15819444	0,33	0,8538

A.3 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM OS 3 FATORES (DA)

Procedimento GLM do SAS

Variável Dependente: Densidade Aparente (DA)

Fonte	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Pr > F
Modelo	17	0,19420000	0,01142353	4,66	0,0011
Erro	18	0,04410000	0,00245000		
Total Corrigido	35	0,23830000			

R-Quadrado	Coefficiente de Variação	Raíz QME	Média DA
0,814939	12,63765	0,049497	0,391667

Fontes de Variação	GL	Type III SS	Quadrado Médio	Valor F	Pr > F
UMID	2	0,04651667	0,02325833	9,49	0,0015
PRES	2	0,03981667	0,01990833	8,13	0,0031
UMID*PRES	4	0,06001667	0,01500417	6,12	0,0027
TEMP	1	0,00001111	0,00001111	0,00	0,9471
UMID*TEMP	2	0,00917222	0,00458611	1,87	0,1826
PRES*TEMP	2	0,00857222	0,00428611	1,75	0,2022
UMID*PRES*TEMP	4	0,03009444	0,00752361	3,07	0,0431

A.4 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM OS 3 FATORES (TCF)

Procedimento GLM do SAS

Variável Dependente: Teor de Carbono Fixo (TCF)

Fonte	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Pr > F
Modelo	17	2870,111389	168,830082	25,45	<0,0001
Erro	18	119,385000	6,632500		
Total Corrigido	35	2989,496389			

R-Quadrado	Coefficiente de Variação	Raíz QME	Média TCF
0,960065	3,211956	2,575364	80,18056

Fontes de Variação	GL	Type III SS	Quadrado Médio	Valor F	Pr > F
UMID	2	22,027222	11,013611	1,66	0,2179
PRES	2	108,808889	54,404444	8,20	0,0029
UMID*PRES	4	15,847778	3,961944	0,60	0,6692
TEMP	1	643,673611	2643,673611	398,59	<0,0001
UMID*TEMP	2	5,973889	2,986944	0,45	0,6444
PRES*TEMP	2	61,348889	30,674444	4,62	0,0239
UMID*PRES*TEMP	4	12,431111	3,107778	0,47	0,7581

A.5 - ANÁLISE DE VARIÂNCIA COM OS 3 FATORES (PCS)

Procedimento GLM do SAS

Variável Dependente: Poder Calorífico Superior (PCS)

Fonte	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Pr > F
Modelo	17	7674562,000	451444,824	29,01	<0,0001
Erro	18	280082,000	15560,111		
Total Corrigido	35	7954644,000			

R-Quadrado	Coefficiente de Variação	Raíz QME	Média PCS
0,964790	1,626409	124,7402	7669,667

Fontes de Variação	GL	Type III SS	Quadrado Médio	Valor F	Pr > F
UMID	2	61994,667	30997,333	1,99	0,1654
PRES	2	96992,000	48496,000	3,12	0,0688
UMID*PRES	4	27983,333	6995,833	0,45	0,7714
TEMP	1	7218177,778	7218177,778	463,89	<0,0001
UMID*TEMP	2	76982,889	38491,444	2,47	0,1124
PRES*TEMP	2	163126,889	81563,444	5,24	0,0161
UMID*PRES*TEMP	4	29304,444	7326,111	0,47	0,7565

B – TESTE DE TUKEY

B.1 – TESTE DE TUKEY (RGs)

Procedimento GLM do SAS

Variável Dependente: Rendimento Gravimétrico Base Seca (RGs)

Fonte	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Pr > F
Modelo	17	832,5122222	48,9713072	10,29	<0,0001
Erro	18	85,6900000	4,7605556		
Total Corrigido	35	918,2022222			

R-Quadrado	Coefficiente de Variação	Raíz QME	Média RGs
0,906676	6,149962	2,181870	35,47778

ANÁLISE DA VARIÂNCIA COM TRATAMENTOS

Procedimento GLM do SAS

Tukey's Studentized Range (HSD). Teste para Rendimento Gravimétrico Base Seca (RGs).
 NOTA: Este teste controla o Erro do tipo I, mas geralmente tem um Erro do tipo II superior a REGWQ.

Alfa	0,05
Grau de Liberdade do Erro	18
Quadrado Médio do Erro	4,760556
Valor Crítico Studentizado	5,68778
Diferença Mínima Significativa	8,7752

Médias com a mesma letra não são significativamente diferentes

	Agrupamento de Tukey	Média	N	TRATAMENTO
	A	43,500	2	5
	A			
B	A	42,750	2	11
B	A			
B	A C	41,900	2	17
B	A C			
B	D A C	41,650	2	3
B	D A C			
E	B D A C	40,600	2	15
E	B D A C			
E	B D A C	40,000	2	9
E	B D A C			
E	B D A C	36,850	2	1
E	B D A C			
E	B D A C	34,950	2	13
E	B D C			
E	B D C	34,150	2	6
E	D C			
E	D C	33,150	2	7
E	D			
E	D	33,100	2	4
E	D			
E		32,500	2	12
E				
E		32,200	2	10
E				
		30,950	2	18
		30,950	2	16
		30,400	2	2
		29,750	2	8
		29,250	2	14

B.2 – TESTE DE TUKEY (RCF)

Procedimento GLM do SAS

Variável Dependente: Rendimento em Carbono Fixo (RCF)

Fonte	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Pr > F
Modelo	17	52,46138889	3,08596405	6,45	0,0001
Erro	18	8,61500000	0,47861111		
Total Corrigido	35	61,07638889			

R-Quadrado	Coefficiente de Variação	Raíz QME	Média RCF
0,858947	2,469061	0,691817	28,01944

ANÁLISE DA VARIÂNCIA COM TRATAMENTOS

Procedimento GLM do SAS

Tukey's Studentized Range (HSD). Teste para Rendimento em Carbono Fixo (RCF).

NOTA: Este teste controla o Erro do tipo I, mas geralmente tem um Erro do tipo II superior a REGWQ.

Alfa	0,05
Grau de Liberdade do Erro	18
Quadrado Médio do Erro	0,478611
Valor Crítico Studentizado	5,68778
Diferença Mínima Significativa	2,7824

Médias com a mesma letra não são significativamente diferentes

Agrupamento de Tukey				Média	N	TRATAMENTO
			A	29,9500	2	6
			A			
	B		A	29,7000	2	5
	B		A			
	B		A C	29,2500	2	17
	B		A C			
	B		A C	29,1000	2	11
	B		A C			
	B	D	A C	29,0000	2	4
	B	D	A C			
	B	D	A C	28,8500	2	10
	B	D	A C			
E	B	D	A C	28,7500	2	3
E	B	D	A C			
E	B	D	A C	28,5500	2	12
E	B	D	A C			
E	B	D	A C	28,4500	2	15
E	B	D	A C			
E	B	D	A C	28,3500	2	9
E	B	D	A C			
E	B	D	A C	27,6000	2	18
E	B	D	A C			
E	B	D	A C	27,5000	2	16
E	B	D	C			
E	B	D	C	27,1500	2	2
E		D	C			
E		D	C	26,8500	2	1
E		D	C			
E		D	C	26,6500	2	8
E		D				
E		D		26,3000	2	7
E		D				
E		D		26,3000	2	13
E						
E				26,0500	2	14

B.3 – TESTE DE TUKEY (DA)

Procedimento GLM do SAS

Variável Dependente: Densidade Aparente (DA)

Fonte	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Pr > F
Modelo	17	0,19420000	0,01142353	4,66	0,0011
Erro	18	0,04410000	0,00245000		
Total Corrigido	35	0,23830000			

R-Quadrado	Coefficiente de Variação	Raíz QME	Média DA
0,814939	12,63765	0,049497	0,391667

ANÁLISE DA VARIÂNCIA COM TRATAMENTOS

Procedimento GLM do SAS

Tukey's Studentized Range (HSD). Teste para Densidade Aparente.

NOTA: Este teste controla o Erro do tipo I, mas geralmente tem um Erro do tipo II superior a REGWQ.

Alfa	0,05
Grau de Liberdade do Erro	18
Quadrado Médio do Erro	0,00245
Valor Crítico Studentizado	5,68778
Diferença Mínima Significativa	0,1991

Médias com a mesma letra não são significativamente diferentes

Agrupamento de Tukey	Média	N	TRATAMENTO
A	0,65500	2	17
A			
B A	0,46500	2	18
B			
B	0,43000	2	16
B			
B	0,41500	2	15
B			
B	0,40500	2	10
B			
B	0,40000	2	6
B			
B	0,39000	2	3
B			
B	0,38000	2	4
B			
B	0,37000	2	11
B			
B	0,37000	2	14
B			
B	0,37000	2	2
B			
B	0,36500	2	9
B			
B	0,36000	2	12
B			
B	0,35000	2	7
B			
B	0,35000	2	8
B			
B	0,33000	2	1
B			
B	0,32500	2	5
B			
B	0,32000	2	13

B.4 – TESTE DE TUKEY (TCF)

Procedimento GLM do SAS

Variável Dependente: Teor de Carbono Fixo (TCF)

Fonte	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Pr > F
Modelo	17	2870,111389	168,830082	25,45	<0,0001
Erro	18	119,385000	6,632500		
Total Corrigido	35	2989,496389			

R-Quadrado	Coefficiente de Variação	Raíz QME	Média TCF
0,960065	3,211956	2,575364	80,18056

ANÁLISE DA VARIÂNCIA COM TRATAMENTOS

Procedimento GLM do SAS

Tukey's Studentized Range (HSD). Teste para Teor de Carbono Fixo.

NOTA: Este teste controla o Erro do tipo I, mas geralmente tem um Erro do tipo II superior a REGWQ.

Alfa	0,05
Grau de Liberdade do Erro	18
Quadrado Médio do Erro	6,6325
Valor Crítico Studentizado	5,68778
Diferença Mínima Significativa	10,358

Médias com a mesma letra não são significativamente diferentes

Agrupamento de Tukey	Média	N	TRATAMENTO	
A	89,650	2	8	
A				
A	89,500	2	10	
A				
A	89,300	2	18	
A				
A	89,200	2	2	
A				
A	89,150	2	14	
A				
A	88,800	2	16	
A				
A	87,900	2	12	
A				
A	87,650	2	4	
A				
A	87,600	2	6	
A				
B	79,300	2	7	
B				
B	C	75,450	2	13
B	C			
B	C	72,800	2	1
B	C			
B	C	71,050	2	9
B	C			
B	C	70,150	2	15
B	C			
B	C	69,850	2	17
B	C			
B	C	69,200	2	3
C				
C	68,450	2	11	
C				
C	68,250	2	5	

B.5 – TESTE DE TUKEY (PCS)

Procedimento GLM do SAS

Variável Dependente: Poder Calorífico Superior (PCS)

Fonte	GL	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Valor de F	Pr > F
Modelo	17	7674562,000	451444,824	29,01	<0,0001
Erro	18	280082,000	15560,111		
Total Corrigido	35	7954644,000			

R-Quadrado	Coefficiente de Variação	Raíz QME	Média PCS
0,964790	1,626409	124,7402	7669,667

ANÁLISE DA VARIÂNCIA COM TRATAMENTOS

Procedimento GLM do SAS

Tukey's Studentized Range (HSD). Teste para Poder Calorífico Superior (PCS).

NOTA: Este teste controla o Erro do tipo I, mas geralmente tem um Erro do tipo II superior a REGWQ.

Alfa	0,05
Graus de Liberdade do Erro	18
Quadrado Médio do Erro	15560,11
Valor Crítico Studentizado	5,68778
Diferença Mínima Significativa	501,69

Médias com a mesma letra não são significativamente diferentes

Agrupamento de Tukey	Média	N	TRATAMENTO
A	8226,0	2	18
A			
A	8185,5	2	16
A			
A	8135,5	2	2
A			
A	8098,5	2	6
A			
A	8094,5	2	4
A			
A	8091,5	2	8
A			
A	8083,0	2	12
A			
A	8078,5	2	10
A			
A	8064,0	2	14
B	7540,0	2	7
C	7407,0	2	13
C			
C	7238,0	2	9
C			
C	7216,0	2	1
C			
C	7169,0	2	17
C			
C	7155,0	2	11
C			
C	7150,5	2	15
C			
C	7107,0	2	3
C			
C	7014,5	2	5

B.6 – QUADRO GERAL DE RESPOSTA DOS TRAMENTOS

QUADRO GERAL DE RESPOSTA DOS TRAMENTOS													
Tratamento	Umidade	Pressão Programada (Bar)	Temperatura Máxima Prog da Resistência (oC)	Ranking (RGs)	Média (RGs) (%)	Ranking (RCF)	Média (RCF) (%)	Ranking (DA)	Média (DA) (%)	Ranking (TCF)	Média (TCF) (%)	Ranking (PCS)	Média (PCS) (%)
1	0%	0	450	7	36,9	14	26,9	16	0,33	12	72,8	13	7216
2	0%	0	600	16	30,4	13	27,2	11	0,37	4	89,2	3	8136
3	0%	5	450	4	41,7	7	28,8	7	0,39	16	69,2	17	7107
4	0%	5	600	11	33,1	5	29,0	8	0,38	8	87,7	5	8095
5	0%	10	450	1	43,5	2	29,7	17	0,33	18	68,3	18	7015
6	0%	10	600	9	34,2	1	30,0	6	0,40	9	87,6	4	8099
7	<i>Climatizada</i>	0	450	10	33,2	16	26,3	14	0,35	10	79,3	10	7540
8	<i>Climatizada</i>	0	600	17	29,8	15	26,7	15	0,35	1	89,7	6	8092
9	<i>Climatizada</i>	5	450	6	40,0	10	28,4	12	0,37	13	71,1	12	7238
10	<i>Climatizada</i>	5	600	13	32,2	6	28,9	5	0,41	2	89,5	8	8079
11	<i>Climatizada</i>	10	450	2	42,8	4	29,1	9	0,37	17	68,5	15	7155
12	<i>Climatizada</i>	10	600	12	32,5	8	28,6	13	0,36	7	87,9	7	8083
13	<i>Saturada</i>	0	450	8	35,0	17	26,3	18	0,32	11	75,5	11	7407
14	<i>Saturada</i>	0	600	18	29,3	18	26,1	10	0,37	5	89,2	9	8064
15	<i>Saturada</i>	5	450	5	40,6	9	28,5	4	0,42	14	70,2	16	7151
16	<i>Saturada</i>	5	600	15	31,0	12	27,5	3	0,43	6	88,8	2	8186
17	<i>Saturada</i>	10	450	3	41,9	3	29,3	1	0,66	15	69,9	14	7169
18	<i>Saturada</i>	10	600	14	31,0	11	27,6	2	0,47	3	89,3	1	8226