

TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS
TEXTOS UNIVERSITÁRIOS

INTRODUÇÃO AO ESTUDO DA MADEIRA
COMO FONTE DE ENERGIA

Ailton Teixeira do Vale
Maria A. Mourão Brasil

EDITORA



UnB

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL

INTRODUÇÃO AO ESTUDO DA MADEIRA
COMO FONTE DE ENERGIA

Ailton Teixeira do Vale
Maria A. Mourão Brasil

EDITORA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
BRASÍLIA, 1997

Todos os direitos reservados.
Nenhuma parte desta publicação poderá ser armazenada ou reproduzida,
por qualquer meio, sem a autorização por escrito da Editora.

Impresso no Brasil
EDITORA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
SCS Edifício OK Q. 2 N^o 78
70300-500 Brasília, DF

Copyright © 1997 by Ailton Teixeira do Vale e Maria A. Mourão Brasil

Direitos exclusivos para esta edição:
Editora Universidade de Brasília

Coleção de Textos Universitários

Esta coleção visa publicar textos produzidos pelos docentes para uso em sala de aula, fomentando a criação de material didático na própria UnB.

A atual edição preliminar é impressa pelo processo reprográfico.

Os textos são de responsabilidade dos autores e respectivos departamentos e poderão ser aperfeiçoados para aproveitamento em futuras edições, sob a forma de livro.

Reprografia:
Pedro Lima Neto
Luís Antônio Rosa Ribeiro

Capa:
Elmano Rodrigues Pinheiro

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca Central da Universidade de Brasília

V149	Vale, Ailton Teixeira do Introdução ao estudo da madeira como fonte de energia / Ailton teixeira do Vale e Maria A. Mourão Brasil. - Brasília: Editora Universidade de Brasília, 1997 35p.: il. (Coleção textos universitários) 1. Engenharia Florestal. 2. Madeira como fonte de energia. I. Brasil, Maria A. Mourão. II. Título. III. Série.
------	--

CDU - 634.0.3
662.63

ÍNDICE

Itens	Página
1 - Madeira como fonte direta de energia	04
2 - Combustão da madeira	05
2.1 - Características da combustão da madeira	07
3 - Poder calorífico da madeira	08
3.1 - Poder calorífico superior	09
3.1.1 - Determinação do poder calorífico superior	09
3.2 - Poder calorífico e umidade da madeira	10
3.2.1 - Poder calorífico inferior da madeira	12
3.3 - Poder calorífico e densidade básica da madeira	14
3.4 - Poder calorífico da madeira e sua constituição química	15
3.4.1 - Influência dos constituintes químicos no poder calorífico superior da madeira	16
a - Cinzas e extrativos em água	16
b - Extrativos em álcool-benzeno	17
c - Lignina	17
d - Carboidratos	17
e - Lignina mais extrativos em álcool benzeno	17
4 - Carbonização da madeira	18
4.1 - Modelo de carbonização	20
4.2 - Avaliação da qualidade do carvão vegetal	21
5 - Gaseificação	24
5.1 - Princípios da gaseificação	24
5.1.1 - Aspectos químicos da gaseificação	25
5.1.2 - Aspectos físicos da gaseificação	26
6 - Metanol	27
6.1 - Seqüência de produção do metanol	28
7 - Etanol	29
7.1 - Matérias-primas para obtenção do etanol	30
7.1.1 - Matérias-primas amiláceas	30
7.1.2 - Matérias-primas sacaríneas	30
7.1.3 - Matérias-primas celulósicas	30
7.1.3.1 - Processo de sacarificação	31
8 - Referências bibliográficas	32



PREFÁCIO

A madeira é um dos produtos mais utilizados no mundo e, apesar de uma queda em nível mundial no seu consumo para fins energéticos, devido ao aumento do consumo de petróleo, é ainda importante fonte primária de energia nos países em desenvolvimento.

Desde o descobrimento do Brasil e até a década de 60, a madeira predominava como principal fonte primária de energia. A partir do início da década de 70 ela perde o posto de principal fonte energética para o petróleo e posteriormente também para a energia elétrica de origem hidráulica,

Ocupando o terceiro lugar como energético, a participação da madeira no balanço energético nacional em 1994 foi da ordem de 12,61% em relação ao total de energia primária. Deste total 56% foram utilizados na forma direta.

Com a madeira ocupando lugar de destaque no cenário energético nacional torna-se importante, para o aluno de graduação em Engenharia Florestal, conhecer as questões básicas que envolvem o tema. Seja de uma forma geral, através do Balanço Energético Nacional que é editado todos os anos pelo Ministério de Minas e Energia, ou pelas publicações específicas através de artigos científicos publicados pelas revistas especializadas.

É dentro desta visão que o presente texto procura apresentar a madeira como fonte de energia. O objetivo é mostrar aos alunos de graduação, principalmente àqueles que estejam iniciando seus estudos nas áreas onde estão as disciplinas relacionadas com a madeira como fonte de energia, o uso direto através da combustão e o uso indireto através da produção de carvão vegetal, gases e álcoois.

OS AUTORES

INTRODUÇÃO AO ESTUDO DA MADEIRA COMO FONTE DE ENERGIA

Ailton Teixeira do Vale¹
Maria A. Mourão Brasil²

1 - MADEIRA COMO FONTE DIRETA DE ENERGIA

O uso da madeira como fonte direta de energia foi prática comum na antiguidade, desde a descoberta do fogo: no cozimento de alimentos, na defesa contra os animais selvagens e no aquecimento das moradias. Com a descoberta do carvão mineral e do petróleo e seus derivados (gasolina, óleo combustível, óleo diesel, gás liquefeito de petróleo, etc.) a madeira perdeu espaço como fonte direta de energia, principalmente nos setores industrializados. No entanto, nas residências rurais e das periferias urbanas, principalmente de países em desenvolvimento, a lenha continua sendo importante fonte de energia para o cozimento de alimentos. Outros usos da madeira como fonte direta de energia são: aquecimento de residências no setor urbano; no comércio: em padarias e caldeiras; na indústria: em olarias e na alimentação; no setor público: em saunas e restaurantes; entre outros, como mostra a Tabela 1.

De 1974 até 1989, a produção de lenha manteve-se em torno de 31.912.250 tEP/ano (tonelada equivalente petróleo/ano). A partir de 1989 iniciou-se uma queda na produção, chegando em 1994 a 24.110.000 tEP, com um decréscimo de 25,90%. Neste mesmo período, a transformação de madeira em carvão vegetal experimentou um aumento de 61,01% passando de 6.026.000 tEP (1974) para 15.458.000 tEP (1989). Porém, assim como aconteceu com a produção de lenha, decresceu para 10.421.000 tEP em 1994.

O decréscimo verificado no consumo de madeira de uma maneira geral deveu-se principalmente ao crescimento da participação de outras fontes primárias como gás natural e carvão-vapor, e secundárias como gasolina, álcool etílico, óleo combustível, além do êxodo rural que implicou numa diminuição do consumo de lenha no meio rural (BRASIL 1995).

Atualmente o setor que mais consome lenha para geração direta de energia é o residencial rural para o cozimento de alimentos da ordem de 49,27%, seguido do setor industrial com 36,55% e do setor agropecuário com 13,49%.

Mesmo com a queda na oferta da lenha como fonte de energia, conforme Tabela 1, a participação da mesma em 1994 foi da ordem de 12,61% em relação ao total de energia primária (petróleo, gás natural, carvão-vapor, carvão metalúrgico, urânio U308, energia hidráulica, cana de açúcar e outros), traduzida em 24.110.000 tEP, das quais 56,04% para uso direto na geração de energia através da combustão.

É importante para o Brasil o conhecimento e o domínio de tecnologias que visem o uso da biomassa na produção de energia, uma vez que a biomassa é renovável, ao contrário dos combustíveis fósseis, o que lhe confere a primeira grande vantagem do uso, além de outras como: boas condições edafoclimáticas no país; altas taxas de crescimento, quando bem manejada; existência de uma base técnica para uso da madeira para fins energéticos; baixo teor de enxofre na madeira, implicando em menores problemas de poluição quando comparado com os combustíveis fósseis.

¹ Departamento de Engenharia Florestal-EFL, Faculdade de Tecnologia-FT, Universidade de Brasília-UnB, CEP - 70.910-900, Brasília-DF.

² Departamento de Ciências Florestais, Faculdade de Ciências Agronômicas-FCA, Fazenda Lageado, CEP 18.603-970, Universidade Estadual Paulista-UNESP, Botucatu-SP.

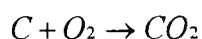
TABELA 1 - Balanço energético consolidado da lenha. (x 10³ tEP)

	ANO	1974	1979	1984	1989	1994
OFERTA DO SETOR ENERGÉTICO	Produção	32.191	29.995	32.922	32.541	24.110
	Oferta Total	32.191	29.995	32.922	32.541	24.110
	Oferta Interna Bruta	32.191	29.995	32.922	32.541	24.110
CENTROS DE TRANSFORMAÇÃO DO SETOR ENERGÉTICO	Total de Transformação	6.043	8.037	12.238	15.569	10.597
	Centrais Elet./Serviços.Públicos	-	-	-	7	2
	Centrais Elet. Auto-Produtoras	17	28	107	104	176
	Carvoarias	6.026	8.009	12.129	15.458	10.421
CONSUMO FINAL	Consumo Final	26.148	21.958	20.684	16.972	13.513
	Consumo Final Energético	26.148	21.958	20.684	16.972	13.513
	Residencial	18.147	15.141	11.657	8.793	6.658
	Comercial	174	159	171	113	90
	Público	10	6	5	2	1
	Agropecuário	4.131	3.366	2.765	2.326	1.824
	Transporte (Total)	20	5	3	2	-
	Ferrovário	16	3	3	2	-
	Hidroviário	4	2	-	-	-
	Industrial (Total)	3.666	3.281	6.183	5.736	4.940
	Cimento	-	-	8	3	1
	Ferros-liga	-	-	-	-	12
	Mineração e pelotização	-	2	18	-	-
	Não-Ferrosos/outros	-	-	11	17	39
	Química	107	92	321	248	179
	Alimentos e bebidas	1.469	1.209	2.038	2.002	1.778
	Têxtil	129	67	174	174	103
Papel e celulose	217	185	900	725	789	
Cerâmica	1.285	1.285	1.822	1.802	1.474	
Outros	459	441	791	765	565	

FONTES: Compilado de BRASIL, 1995.

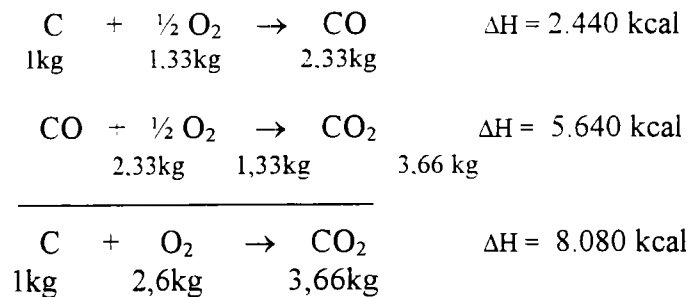
2 - COMBUSTÃO DA MADEIRA

Para a produção de energia, a madeira passa obrigatoriamente pelo processo de combustão, que é um fenômeno físico-químico irreversível, iniciando com a secagem, passando pela pirólise e carbonização e chegando à cinza, que é material inorgânico, após destruição total, sempre produzindo energia. A combustão é uma reação de oxidação francamente exotérmica, podendo ser completa ou incompleta. Segundo BRITO & BARRICHELO (1979) a combustão produz dióxido de carbono (CO₂), vapor d'água, juntamente com calor e cinzas. Quando a combustão é incompleta ocorre a formação de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos e outros gases. A combustão completa do carbono (C) ocorre como segue:

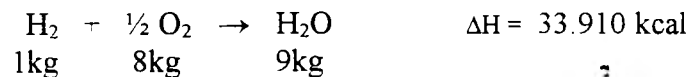


Para ocorrer combustão completa do carbono deve haver oxigênio suficiente para oxidar todo o carbono presente. Na prática ocorre com maior frequência a combustão incompleta.

Kollmann & Côté (1968), citados por CUNHA et al (1989), demonstram que a combustão completa de 1 kg de carbono pode produzir no máximo 8.080 quilocalorias por quilo (kcal/kg) de carbono e que esta reação do carbono com oxigênio se processa em duas fases, com suas respectivas entalpias (ΔH), como segue:



Na combustão do hidrogênio há formação de água. A passagem desta água da fase líquida para a fase gasosa consome cerca de 586 kcal para cada quilo de água evaporada. Segundo CUNHA et al (1989) a equação de reação do hidrogênio para produzir vapor de água na combustão é:



Há uma diferença entre a quantidade de energia produzida a partir da madeira e a quantidade que se utiliza na prática. Isso se deve às perdas de energia que são inevitáveis nos processos convencionais de transformação da madeira em calor, como é o caso da energia gasta para evaporar a água de constituição que se forma no processo de combustão.

Para verificar esta diferença Tarkow (1978), segundo GOMES & OLIVEIRA (1980), determinou o calor de combustão ou poder calorífico de uma tonelada de madeira seca encontrando $4,65 \times 10^6$ kcal. Submetendo esta madeira à destilação seca ele determinou o calor de combustão dos produtos desta destilação, como mostra o Tabela 2, encontrando um valor total de $4,22 \times 10^6$ kcal.

TABELA 2 - Calores de combustão dos produtos da carbonização de madeira

PRODUTOS DA DESTILAÇÃO	RENDIMENTO (%)	CALOR DE COMBUSTÃO DO PRODUTO (kcal/ton.x 10 ⁶)	CALOR GERADO PELA COMBUSTÃO DO PRODUTO (kcal. x 10 ⁶)
Carvão	34,3	7,1	2,44
Água	25,4		
GNC*	20,8	1,8	0,39
Ácido acético	6,7	3,5	0,23
Pirolenhoso	2,3	7,0	0,16
Alcatrão e óleo	10,5	9,5	1,00
Total	100		4,22

Fonte: Tarkow (1978), segundo GOMES & OLIVEIRA (1980)

*Gases não condensáveis, nas CNTP (condições normais de temperatura e pressão)

2.1 - Características da combustão da madeira

A madeira não se queima diretamente; primeiro ocorre uma degradação térmica ou pirólise, onde são formados alguns produtos: gases combustíveis e vapores condensáveis. Para que haja combustão é necessário uma chama piloto, cuja taxa mínima de aquecimento para ignição é da ordem de $0,3 \text{ cal/cm}^2/\text{seg.}$ e de $0,6 \text{ cal/cm}^2/\text{seg.}$ para ocorrer ignição espontânea. A madeira inflama-se diretamente se sua superfície for irradiada intensivamente até que a temperatura atinja o ponto de ignição espontânea. Então, numa fração de segundo, a pirólise e a combustão são praticamente simultâneas. Pode ocorrer combustão direta, com explosão se se tem partículas finas secas misturadas com quantidade suficiente de ar (BROWNE, 1958).

BRITO & BARRICHELO (1979) dividem a combustão em três fases: 1^a - Nesta fase há o aquecimento da madeira para a evaporação e eliminação da água. É uma energia praticamente perdida. 2^a - Na segunda fase, em torno de 260°C , inicia-se a degradação química da madeira e materiais voláteis começam a ser evaporados. Com uma adequada mistura com o ar estes gases passam a se inflamar em torno de 600°C . Se esta temperatura não for mantida, e a quantidade de ar for insuficiente, a combustão não se completa. 3^a - Na terceira fase da combustão há a queima do carvão que permanece após a liberação dos gases voláteis. O carvão se queima a temperaturas acima de 600°C .

BROWNE (1958) afirma que no uso da madeira para produção direta de energia o que interessa é uma combustão normal, precedida pela pirólise. Quando uma peça de madeira é aquecida em contato com o ar, são formadas zonas desenvolvidas paralelamente à superfície aquecida, delimitada pelas temperaturas alcançadas. Assim ele descreveu o curso da pirólise e o curso da combustão, como seguem:

a) Curso da pirólise

Zona A - até 200°C

A camada superficial da madeira torna-se desidratada e libera vapor de água, às vezes com traços de dióxido de carbono, ácido acético e fórmico.

Zona B - de 200 a 280°C

A zona A move-se para o interior da peça da madeira e é sucedida pela zona B na qual permanece uma lenta pirólise. Vapor de água, dióxido de carbono, ácido acético e fórmico, e às vezes pequenas quantidades de monóxido de carbono são envolvidos. A reação é endotérmica e os gases produzidos são incombustíveis. A madeira torna-se vagarosamente carbonizada.

Zona C - de 280 a 500°C

As zonas A e B movem-se para o interior da peça e são substituídas pela zona C, na qual uma pirólise ativa começa subta e exotermicamente. A temperatura aumenta rapidamente, a menos que o aquecimento envolvido seja dissipado. São formados gases combustíveis e vapores (notadamente monóxido de carbono, metano, formaldeído, ácido fórmico e acético, metanol, etc). O resíduo de carbono torna-se carvão. Na zona C, algumas reações secundárias podem ser catalizadas pelo carvão, que é especialmente ativo quando formado nestas temperaturas. A 300°C , a estrutura das fibras é mantida, apesar dos sérios

danos na composição da madeira. Em torno de 400°C a estrutura cristalina do grafite é desenvolvida. A carbonização é completa aos 400°C.

Zona D - em torno de 500°C

Composta de carvão.

b) Curso da combustão

Zona A - até 200°C

Pirólise muito lenta produzindo gases não ignífugos. As reações são exotérmicas.

Zona B - 200 a 280°C.

A temperatura na qual as reações totais de pirólise e oxidação tornam-se detectáveis exotermicamente tem sido tomada como uma definição do ponto de ignição da madeira. O ponto exotérmico tem sido relatado, variavelmente como: 235° a 240°C, 232° a 260°C, 192° a 220°C, porém nunca abaixo de 150°C. Esta variação se deve ao fato de serem o tempo e a temperatura complexos na ignição.

Zona C - 280 a 500°C

A mistura dos gases copiosamente envolvidos na zona C até a 1ª zona, deve ser também rica em dióxido de carbono e vapor de água. Uma vara vertical com menos de 1,9 cm de espessura, em ambiente de ar inerte, pode queimar até o cume, sendo colocado fogo por baixo, mas com a resistência do ar, ou se for colocado fogo pelo lado de cima, o aquecimento será dissipado e a chama poderá se apagar. Se a vara tem mais de 1,89 cm de espessura, ela provavelmente não queimará até o cume, mesmo se colocado fogo na base, a menos que um aquecimento externo seja aplicado.

3 - PODER CALORÍFICO DA MADEIRA

KOLLMAN & CÔTÉ (1968) referindo-se ao conceito de poder calorífico, o definem como sendo o calor desprendido, por quilograma de combustível, em combustão completa, à pressão de 1 kg/cm², onde os produtos de combustão são esfriados novamente até a temperatura de partida de 0°C.

CUNHA et ali (1989) citam Earl(1975), que afirma que o poder calorífico superior inclui o calor que é derivado da condensação do vapor de água produzido pela combustão da água líquida. O vapor de água pode ser derivado de qualquer umidade livre presente no combustível, ou da combustão do hidrogênio presente na madeira em combinação química. O poder calorífico inferior não inclui o calor obtido da condensação do vapor d'água e é menor do que o poder calorífico superior por esta quantia.

Segundo DOAT(1977), o poder calorífico de um corpo é a quantidade de calor liberada pela combustão de uma unidade de peso deste corpo, podendo ser expresso em calorias por grama (cal/g) ou quilocalorias por quilograma(kcal/kg). A autora afirma ainda que o poder calorífico é dito superior (P.C.S), quando a combustão se efetua a volume constante, e quando a água formada durante a combustão é condensada. Por outro lado, o poder calorífico dito inferior (PCI) é aquele cuja combustão é efetuada a pressão constante, quer dizer ao ar livre, neste caso a água de combustão não é condensada. Segundo FERRARI (1988), a diferença de poder calorífico nestes dois processos para o lenho no estado seco é de 324 kcal/kg.

3.1 - Poder calorífico superior

Brown et al (1952), citados por HOWARD (1973), afirmam que para as folhosas o poder calorífico está dentro da faixa de 4.600 a 4.800 kcal/kg e, para coníferas, 5.000 a 5.390 kcal/kg, a 0% de umidade.

Por outro lado, FARINHAQUE (1981) afirma que o poder calorífico de várias espécies não variam grandemente, estando na faixa de 4.700 a 5.000 kcal/kg de madeira seca a 0% de umidade.

A variação do PCS da madeira está entre 3.500 kcal/kg a 5.000 kcal/kg, sendo que, para efeito prático, tem-se considerado 4.500 kcal/kg para madeira seca. As madeiras com maior teor de resinas (geralmente coníferas), mostram valores mais elevados para o seu PCS, devido à presença destas substâncias, cujo poder calorífico pode atingir até 9.000 kcal/kg (BRITO, 1986).

O poder calorífico superior da madeira é determinado através de bomba calorimétrica, baseado no calor desprendido na combustão deste material, o qual é absorvido pela massa do calorímetro (água + equivalente água). Conhecendo a massa de água, o equivalente de água do calorímetro e da bomba, ainda medindo a elevação de temperatura, determina-se o poder calorífico superior da madeira (CUNHA et alii, 1989).

3.1.1 - Determinação do poder calorífico superior

O procedimento para obtenção do poder calorífico superior da madeira segue o que está descrito em normas técnicas, como a norma ABNT NBR 8633. Resumidamente pode-se descrevê-lo como segue: aproximadamente 1 g de serragem (com granulometria abaixo da peneira de nº 70), ou um briquete dessa serragem, contendo um arame de ignição (por exemplo de liga de níquel de ±8 cm de comprimento), é colocado na cápsula metálica de combustão da bomba e as extremidades do fio são presos nos polos positivo e negativo da parte interna da bomba. A bomba de combustão é carregada com oxigênio puro sob pressão de 25 atm e colocada dentro da cuba contendo ±2 litros de água. O conjunto é colocado dentro do calorimétrico, em sala climatizada. Depois de estabilizada a temperatura da água, esta é anotada como temperatura inicial. A ignição é feita provocando a combustão da amostra de madeira, fundindo o fio de arame. O calor produzido é transferido para a água. Esta transferência é feita até a estabilização, quando é anotada a temperatura final.

Retira-se a bomba lavando suas superfícies internas com água destilada. Esta água é titulada quantificando-se o ácido nítrico (HNO₃ 0,1N) formado durante a combustão. Mede-se o comprimento de arame restante. Devido a pequena quantidade de enxofre presente na

madeira, pode-se desprezar a formação do ácido sulfúrico. O poder calorífico superior é calculado segundo a equação abaixo (Peters, sd citado por FARINHAQUE, 1981):

$$PCS = \frac{W_w(t_f - t_i) - (Q_A + Q_F)}{G}$$

onde “PCS” é o poder calorífico superior (cal/g), “ t_i ” é a temperatura inicial (°C), “ t_f ” é a temperatura final (°C), “ Q_F ” é a quantidade de calor liberada pela fusão do arame de ignição (ex.: liga de níquel - 1 cm e igual a 0,7 cal), “G” é a massa do briquete de madeira (g).

O “ Q_A ” é a quantidade de calor liberada pela combustão do nitrogênio que está contido no oxigênio e na madeira, obtido pela titulação do ácido nítrico (HNO₃ 0,1N) com carbonato de sódio (Na₂CO₃, 0,0725 N), usando o metil orange como indicador, com viragem no amarelo. Para cada 1 cm³ de ácido tem-se 1,5 cal.

O “ W_w ” é o equivalente-água do calorímetro (cal/°C), que é determinado pela combustão do ácido benzóico padrão de poder calorífico conhecido.

3.2 - Poder calorífico e umidade da madeira

Segundo BRITO & BARRICHELLO(1979), o teor de umidade da madeira torna-se importante por duas razões básicas: a primeira é que ele varia dentro de ampla faixa de valores em função de espécies, clima, armazenamento, etc., tornando o processo de combustão mais difícil. A segunda razão é que a água tem um poder calorífico negativo, isto é, necessita de calor para evaporar.

Segundo FARINHAQUE(1981), o poder calorífico da madeira é negativamente relacionado com o seu teor de umidade. KOLLMANN & CÔTÉ(1968) relatam que o poder calorífico médio para madeiras em geral situa-se em torno de 4.500 kcal/kg a zero por cento de umidade, caindo para 3.800 kcal/kg a 20% de umidade.

Para melhor entender o que se passa com a madeira, quando o teor de umidade se modifica, serão analisadas as situações apresentadas nas Figuras 1 e 2, baseando-se em DINIZ (1981).

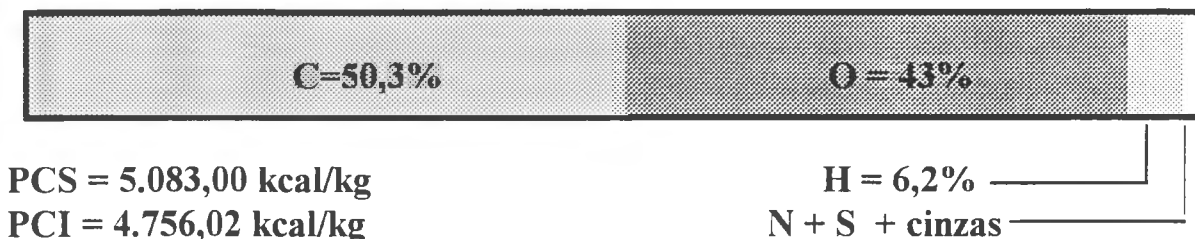


FIGURA 1 - Análise da lenha seca quanto à composição química elementar

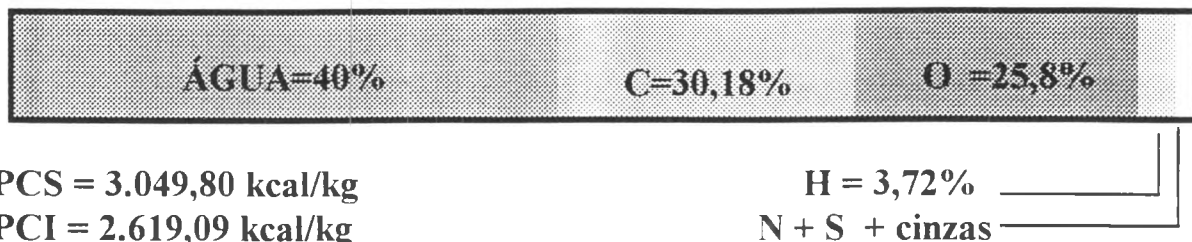


FIGURA 2 - Análise da lenha a 40% de umidade quanto à constituição química elementar

Para cada quilo de hidrogênio, há formação de 9kg de água. Pode-se, desta forma, determinar a quantidade de água formada por unidade de massa do combustível como se segue:

$$(9 \times 6,2)/100 = 0,558 \text{ kg de água/kg de combustível}$$

A 0% de umidade são liberados 558 gramas de água por quilo de combustível (lenha). Sabendo-se que para evaporar 1 kg de água necessita-se de 586 kcal, a quantidade de calor necessária para evaporar 558 gramas de água por quilo de combustível, é 327 kcal/kg de combustível, que é a diferença entre o PCS e o PCI (5.083 - 4.756,02)

Então, gasta-se 327 kcal de energia (calor) para evaporar a água formada durante a combustão de 1kg de lenha seca.

Na Fig. 2 tem-se a adição de 40 % de água na madeira (lenha), implicando numa redução dos teores de carbono, oxigênio e hidrogênio em 40%. Tem-se:

$$6,2 [(100 - 40) / 100] = 3,72\% \text{ de hidrogênio}$$

Somando-se aos 40% de água adicionada à madeira àquela formada pelo hidrogênio liberado durante a combustão, tem-se:

$$0,40 + [(9 \times 3,72) / 100] = 0,735 \text{ kg de água por kg de combustível}$$

Estando esta água contida nos gases de combustão, a quantidade de calor necessário para evaporá-la será:

$$586 \times 0,735 = 430,71 \text{ kcal/kg de combustível}$$

Com a redução do carbono e do hidrogênio o PCS fica também reduzido em 40% como segue:

$$PCS = 5.083,00 [(100 - 40) / 100] \therefore PCS = 3.049,80 \text{ kcal/kg}$$

Desta forma o PCI será:

$$PCI = 3.049,80 - 430,71 \therefore PCI = 2.619,09 \text{ kcal/kg}$$

Na prática, o poder calorífico inferior aproxima-se melhor da realidade do que o poder calorífico superior, segundo FARINHAQUE (1981), isso porque, nos processos térmicos, os gases de vapor de água não são utilizáveis (MARABOTO et alii, 1989).

3.2.1 - Poder calorífico inferior da madeira

Considerando a discussão acima e ainda segundo BRITO(1993) o poder calorífico inferior da madeira anidra pode ser obtido pela equação que se segue:

$$PCI = PCS - 600 \frac{9H}{100},$$

onde: PCI - poder calorífico inferior (cal/g)

PCS - poder calorífico superior (cal/g)

600(9H/100) - calor latente de vaporização da água formada na combustão devido ao teor de hidrogênio elementar (kcal/kg).

H - teor de hidrogênio (%)

Considerando o teor médio de hidrogênio, de 6,2%, para madeira a 0% de umidade, tem-se:

$$PCS = PCI - 327$$

Denominando de poder calorífico líquido (PCL_u) BRITO(1993) estabeleceu a seguinte equação para determinação do poder calorífico inferior da madeira a um dado teor de umidade.

$$PCL_u = PCI[(100-U)/100] - 6U,$$

onde: PCL_u - poder calorífico líquido à umidade “U”(kcal/kg)

PCI - poder calorífico inferior a 0% de umidade(kcal/kg)

U - teor de umidade da madeira - base úmida (%)

Esta equação pode ser escrita também como segue.

$$PCL_u = PCI (1-U) - 600U,$$

onde: (1 - U), assim como (100-U)/100, é um fator de correção do PCI devido à diminuição dos teores de hidrogenio e de carbono, com o aumento do teor de umidade.

600U, assim como 6U é o calor latente de vaporização da água

Kollmann (1951), segundo FARINHAQUE (1981), estabeleceu a equação que se segue para determinação do poder calorífico inferior a uma dada umidade

$$PCI = \frac{PCS - 600(U + 9H)}{1 + U},$$

onde: PCI - Poder calorífico inferior à umidade U (kcal/kg)

PCS - poder calorífico superior à umidade U (kcal/kg)

600(U+9H) - calor latente de vaporização da água formada na combustão devido ao teor de hidrogênio elementar mais a água contida na madeira na forma de água livre e/ou água de adesão (kcal/kg)

U - teor de umidade

H - Teor de hidrogênio elementar na madeira - base seca(%)

Karchesy & Koch, (1979), citados por FARINHAQUE(1981), afirmam que, na prática, a madeira contendo um teor de umidade muito alto não é recomendada para que seja utilizada como combustível, devido principalmente à dificuldade de se manter a combustão. Altas umidades também reduzem a eficiência de sistemas de queima porque parte da energia oferecida pela combustão é perdida pela chaminé na vaporização da umidade da madeira. A vaporização é o primeiro estágio na combustão e, conseqüentemente, parte da energia oriunda da queima da madeira é gasta para aumentar a temperatura da água contida na madeira; de 20°C (ambiente) para 100°C (ponto de ebulição). Outra parte desta energia também é perdida no aumento da temperatura do vapor, para a temperatura dos gases da chaminé do sistema.

Para queima em instalações, a madeira não deve possuir teor de umidade superior a 25%, pois teores muito acima destes, reduzem o valor do calor de combustão, a temperatura da câmara de queima e a temperatura dos gases de escape. Como conseqüência promove-se a formação de gases não combustos que, em condições diferentes, seriam queimados e produziram energia. Associados a um alto teor de umidade mais o teor de hidrogênio da madeira, provocam também a elevação do ponto de condensação dos gases de escape. Ao se condensarem, os vapores de alcatrão, misturados com os vapores da água, formam crostas de fuligem brilhante (picomã) nas chaminés e interiores da câmara de queima (FARINHAQUE, 1981).

A Tabela 3 a seguir apresenta a relação entre o teor de umidade da madeira, a temperatura de queima e o gasto relativo de madeira.

TABELA 3 - Influência do teor de umidade da madeira na temperatura de queima e gasto relativo de madeira

Teor de umidade (%)		Temperatura de queima (°C)	Gasto relativo de madeira
base seca	base úmida		
0	0	1.200	0,77
11	10	1.150	0,87
25	20	1.100	1,00
43	30	1.040	1,32
67	40	960	1,67
100	50	870	2,20

FONTE: Kollmann (1951), citado por FARINHAQUE (1981)

O Gráfico 1, abaixo, apresenta os resultados encontrados por FARINHAQUE (1981) quando estudou a influência do teor de umidade (base úmida) da madeira no seu poder calorífico, utilizando bracatinga (*Mimosa scrobella* Benth). O autor encontrou um coeficiente de determinação de - 0,98.

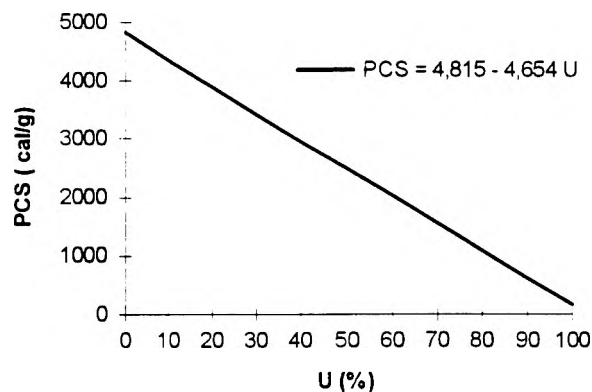


GRÁFICO 1 - Influência do teor de umidade-base úmida (U) no poder calorífico superior da madeira (PCS)

3.3 - Poder calorífico e densidade básica da madeira

Ao estudar o poder calorífico (cal/g) em função da densidade básica da madeira (g/cm^3) para espécies tropicais, DOAT (1977) e CUNHA et alii (1989) não encontraram relação de causa e efeito entre estes parâmetros. Por outro lado quando trabalharam com poder calorífico expresso em relação ao volume da madeira, ou seja, cal/cm^3 , chamado de poder calorífico específico, encontraram um coeficiente de determinação de 0,99 e 0,987, respectivamente.

A determinação deste poder calorífico específico ou poder calorífico líquido volumétrico a dado teor de umidade (PCLV_u), conforme BRITO (1993), pode ser feita pela equação abaixo:

$$\text{PCLV}_u = (\text{PCL}_u) (\text{DAT}_u),$$

onde: PCLV_u - poder calorífico líquido volumétrico à umidade “u” (kcal/kg)

PCL_u - poder calorífico útil à umidade “u” (kcal/kg)

DAT_u - densidade atual à umidade “u” (kg/m^3)

A densidade atual (DAT_u), ou seja, a densidade a um determinado teor de umidade pode ser calculada pela equação abaixo, segundo BRITO (1993)

$$\text{DAT}_u = \frac{10000Db}{(100-U)(100-Ru)},$$

onde: DAT_u - densidade à umidade “u” (kg/m^3)
 D_b - densidade básica (kg/m^3)
 U - teor de umidade (%)
 R_u - retração volumétrica à umidade “u” (%)

3.4 - Poder calorífico da madeira e sua constituição química

A composição química elementar da madeira varia entre autores, numa estreita faixa, que não pode ser considerada conflitante (OLIVEIRA et al., 1982), desta forma podem-se considerar como média os seguintes valores: 50,2% de carbono, 43,4% de oxigênio, 6,1% de hidrogênio, 0,2% de nitrogênio e 0,2 % de cinzas, contendo uma quantidade negligenciável de enxofre.

DOAT (1977) afirma que o poder calorífico superior da madeira pode ser determinado teoricamente a partir de sua constituição química elementar, aplicando as fórmulas abaixo:

$$PCS = 81C + 340 (H - O/8) \rightarrow \text{Dulong}$$

$$PCS = 81,7C + 342,5H - 36,6O \rightarrow \text{Laut.}$$

onde “PCS” é o poder calorífico superior (cal/g), “C” é o teor de carbono (%), “H” é o teor de hidrogênio (%) e “O” é o teor de oxigênio (%).

Considerando as fórmulas de Dulong e Laut, acima a autora encontrou respectivamente: para celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ 3.607 cal/g e 3.945 cal/g, para pentosanas $(C_5H_8O_4)_n$ 3.691 cal/g e 4.023 cal/g e para a lignina, constituída de uma mistura de aldeído coniferílico $(C_{10}O_3H_{10})$ e de hidroxiconiferílico $(C_{10}O_4H_{12})$, 5.834 cal/g e 6.067 cal/g. Comparando com dados experimentais, concluiu que a fórmula de Dulong dá resultados subestimados.

O carbono, o oxigênio e o hidrogênio se combinam para formar os principais polímeros que compõem a madeira: celulose, hemiceluloses e lignina. Segundo SHAFIZADEH & DEGROOT (1976), a madeira em base seca contém em torno de 7% de extrativos e menor quantidade de minerais ou cinzas. As folhosas contém em torno de 43% de celulose, 35% de hemiceluloses e 22% de lignina, enquanto as coníferas contém em torno de 43% de celulose, 28% de hemiceluloses e 29% de lignina.

Segundo BROWNING (1963), o poder calorífico da madeira varia consideravelmente com seus constituintes. Assim, resinas, gomas, taninos e ligninas possuem grande poder calorífico, pois possuem menores percentagens de oxigênio do que os polissacarídeos.

DOAT (1977) encontrou: para a lignina isolada no ácido sulfúrico 6.100 cal/g, para uma massa dissolvida próxima à celulose pura 4.070 cal/g, e para uma massa de papel branco contendo principalmente celulose e 29% de pentosanas 4.130 cal/g. Estes valores são semelhantes àqueles indicados na literatura técnica (que são de 6.000 cal/g para a lignina, de 3.800 à 4.000 cal/g para as pentosanas e para a celulose).

A Tabela 4 apresenta poderes caloríficos superiores, obtidos em bomba calorimétrica, de certos extratos, resinas ou exsudados de madeiras ou ainda de misturas de

madeiras de natureza e procedências diferentes. Observa-se uma grande variabilidade dos PCS em função da natureza da espécie e do extrativo.

TABELA 4 - Poderes caloríficos superiores de alguns produtos provenientes da madeira

NOME DO PRODUTO	PROCEDÊNCIA	TIPO DO PRODUTO	P.C.S.(Kcal/kg)
Colofônia	Pinus (França)	Ácido abietico	8.870
Goma copal	(Dahomey)	Diferentes terpenos	9.080
Goma dammar	Resina de folhosas (Indonésia)	Óleoresina	9.670
Goma arábica impura	Acácia (Senegal)	Açúcares + ácidos urônicos	3.530
Goma arábica purificada	Acácia(Senegal)	Açúcares + ácidos urônicos	3.700
Extrativos em álcool-benzeno	Mistura 20 folhosas (Indonésia)	-	6.230
Extrativos em álcool-benzeno	Hêtre (França)	-	6.780
Extrativos em álcool benzeno	Epicea (França)	-	7.420
Extrativos em álcool-benzeno	Pinus marítimo (França)	-	8.340

FONTE: DOAT (1977)

A composição e a localização do material mineral dependem das condições ambientais em que cada árvore cresce (BROWNING, 1963), localizando nas células do parênquima, nos raios ou nas fibras (KOLMANN & CÔTÉ, 1968). Segundo Core et al (1979), citados por MARABOTO et al (1989), a sílica é largamente encontrada na forma de cristais em madeiras tropicais.

Segundo Hagglund (1951), citado por MARABOTO et al (1989), o conteúdo de cinzas na madeira é totalmente variável, não somente de uma espécie para outra, como também em árvores da mesma espécie, e dentro de uma mesma árvore sendo que, o conteúdo no cerne é usualmente menor que no alburno, e o conteúdo no tronco menor que no ápice.

MARABOTO et al (1989) afirmam que os constituintes minerais são compostos principalmente de sais de cálcio, potássio e magnésio, e sais de outros elementos que estão presentes em menor quantidade. Os radicais ácidos são: carbonatos, fosfatos, silicatos, sulfatos e em alguns casos oxalatos. Apesar da composição da cinza ser variável, muitas vezes contém de 40 a 70% de óxido de cálcio, 10 a 30% de óxido de potássio, 5 a 10% de óxido de magnésio e 0,5 a 2% de óxido de ferro. Os óxidos de alumínio, manganês e sódio também estão presentes. Análises espectroscópicas indicam a presença de vários outros metais.

3.4.1 - Influência dos constituintes químicos no poder calorífico superior da madeira

DOAT(1977) mostra a correlação entre o PCS e os seguintes constituintes: extrativos em álcool-benzeno(E_{AB}), extrativo em água(E_{ag}), cinzas(Cz), lignina (L), celulose + pentosanas ou carboidratos totais(CT), bem como a soma lignina + extrativos em álcool-benzeno (Le_{ab}), conforme descrição a seguir.

a - Cinzas e extrativos em água

Os extrativos em água e as cinzas tiveram pouca ou nenhuma incidência sobre o PCS. Isto é normal, pois sabe-se que os materiais minerais praticamente não têm poder

calorífico e, dentro dos extrativos em água, encontra-se uma parte de cinzas, certos açúcares, um pouco de lignina, de amido, etc. Por outro lado, eles estão presentes em pequenas quantidades na madeira para ter uma influência preponderante em relação aos outros constituintes.

b - Extrativos em álcool benzeno

Os extrativos em álcool-benzeno são correlacionados com o PCS, de maneira um pouco mais significativa, mas ainda bastante fraca, com coeficiente de correlação de 0,39. Isto pode ser explicado, por um lado, pelos teores bastante pequenos de extrativos nos solventes das madeiras (passando raramente de 10% e se situando, mais frequentemente, dentro de zonas de 1 a 5%) e, por outro lado, pela extrema variabilidade da natureza dos extrativos em função da espécie considerada.

c - Lignina

A correlação melhora quando se considera a lignina e o PCS. O coeficiente passa para 0,51. Ainda não se pode determinar o PCS em função da taxa de lignina, mas pode-se admitir que uma madeira rica em lignina, com tudo o mais constante, em geral terá um poder calorífico superior àquele de uma madeira com pouca lignina.

d - Carboidratos.

A correlação de carboidratos com o PCS se situa a um nível ainda um pouco mais favorável, uma vez que o coeficiente de correlação é de -0,58. Sem negligenciar a influência dos outros constituintes, pode-se dizer que uma espécie rica em carboidratos (quer dizer em celulose e em pentosanas) terá um poder calorífico menor que a média das madeiras. Esta constatação é, por outro lado, a mesma que a precedente, pois uma madeira rica em carboidratos corresponde, em geral, a uma madeira pobre em lignina.

e - Lignina mais extrativos em álcool-benzeno

O melhor nível de correlação (0,69) foi obtido pela relação: lignina + extrativos em álcool-benzeno e PCS. Esses dois constituintes correspondem àqueles que tinham os poderes caloríficos mais elevados. Logo, pode-se afirmar, que uma madeira rica em lignina e em produtos extraíveis em solventes será uma madeira com elevado poder calorífico.

Observa-se por este estudo que o conhecimento da composição química de uma madeira permite, dentro de certos limites, prever se determinada espécie possui um poder calorífico baixo ou elevado, mas a determinação fica limitada a um constituinte. Para o cálculo do poder calorífico da madeira em função de todos os constituintes químicos estudados, ajustou-se uma equação com coeficiente de 0,74, como segue:

$$\text{PCS} = 4.968 - 35,1 \text{ Cz} - 13,1 \text{ E}_{\text{AB}} - 23 \text{ E}_{\text{ag}} + 11,15 \text{ L} - 7,4 \text{ CT}$$

onde: PCS - poder calorífico superior (kcal/kg), Cz - teor de cinzas (%),
E_{AB} - teor de extrativos em álcool benzeno (%), E_{ag} - teor de extrativos em água (%),
L - teor de lignina (%), CT - teor de carboidratos totais (%).

A tabela 5 apresenta o poder calorífico superior de algumas espécies lenhosas florestais.

TABELA 5 - Poderes caloríficos de algumas espécies florestais

PRODUTO	PCS (kcal/kg)
¹ Eucalyptus grandis	
Folhas	5.227.08
Galhos (<2.5 cm)	4.791.02
Galhos (< 5.0 cm)	4.660.07
² Eriotheca globosa (Aublet) A. Robyns	3.977.93
² Ceiba samauma (Mart.) Schum.	4.705.83
² Matisia bicolor Ducke	4.164.86
² Matisia cordata (Humb. Et Bompl.)	4.125.46
² Quarararibeia asterolepis Pittier	4.405.66
³ Licania elata Pilger	4.670.00
³ Symphonia globulifera	4.770.00
³ Himatanthus sucuuba (Spruce) Woodson	4.700.00
³ Guatteria modesta Diels.	4.780.00
³ Virola elongata (Benth) Warb.	4.768.00
³ Protium liewelni Macbr.	4.721.00
³ Virola rufula Warb.	4.735.00
³ Perebea chimicua Macbr.	4.810.00
³ Jacaranda copaia (Aubl.) D. Don	4.730.00
³ Endlicheria williamssi O.C. Schmidt	4.798.00
³ Macoubea guianensis Kunth	4.677.00
³ Escheweilera iquitoensis Kunth	4.745.00
³ Simaruba amara Aubl.	4.883.00
³ Vochysia lomatophylla Stand	4.690.00
³ Trichilia sexanthera C.D.C.	4.885.00
³ Huberodendron swietenoides (Gleason) Ducke	4.763.00
³ Coussapoa villosa Poepp. Y Endl.	4.754.00
³ Cecropia leucocoma (Miq.) Mart.	4.719.00
³ Micranda spruceana (Baill) R.E. Schult.	4.621.00
³ Cedrelinga catenaeformis Kucke	4.798.00

¹ PONTINHA & PINHEIRO (1990) - São Paulo

² MEIFA M., N.E. & UCEDA C., M. (1992) - Peru

³ CASTILLO (1984) - Amazônia Peruana

4 - CARBONIZAÇÃO DA MADEIRA

A madeira, mesmo em condições desfavoráveis para o fornecimento direto de energia, ou seja, completamente saturada de umidade, produz em torno de 2500 kcal/kg. Por outro lado o carvão vegetal seco produz 6.800 kcal/kg. Mas, na melhor das hipóteses, considerando um rendimento de 32% em carvão vegetal produzido em fornos de alvenaria, 100 kg de madeira, que em combustão poderiam fornecer até 250.000 kcal de calor, produziriam, carbonizadas, 32 kg de carvão vegetal e portanto, forneceriam 217.600 kcal de calor. Se o uso direto da madeira para fornecimento de calor é mais eficiente, por que carbonizar madeira? A transformação da madeira em carvão vegetal melhora o uso de gaseificadores e de fornos de redução de minério de ferro; elimina fumaça e com ela produtos corrosivos, como o ácido acético, e concentra mais carbono fixo por unidade de massa.

A transformação da madeira em carvão vegetal é um processo de decomposição térmica físico-química irreversível, que se inicia com a secagem, onde a mesma perde água livre ou capilar e água de adesão chegando a 0% de umidade. Em seguida inicia-se a fase de pirólise, com a produção de gases condensáveis e não condensáveis e a carbonização propriamente dita. O processo então é interrompido antes que se atinja a combustão. O termo carbonização é mais utilizado quando todo o processo ocorre em presença de quantidades controladas de oxigênio. Quando o processo ocorre em ausência completa de oxigênio, tem-se a destilação seca. O carvão vegetal é obtido a temperaturas acima de 300°C.

A Tabela 6 apresenta a evolução da carbonização onde várias fases se sucedem em função do avanço da temperatura.

TABELA 6 - Evolução da carbonização em função da temperatura.

FASES DA CARBONIZAÇÃO	SECAGEM	PRODUÇÃO DE GASES OXIGENADOS	INÍCIO DA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS	FASE DOS HIDROCARBONETOS	DISSOCIAÇÃO DO CARVÃO	FASE DO HIDROGÊNIO
Temperatura(°C)	150-200	200-280	280-380	380-500	500-700	700-900
Carbono fixo(%)	60	68	78	84	89	91
GNC*:						
O ₂	68,0	66,5	35,5	31,5	12,2	0,5
CO	30,0	30,0	20,5	12,3	24,6	9,7
H ₂	0,0	0,2	6,5	7,5	42,7	80,9
Hidrocarbonetos	2,0	3,3	37,5	48,7	20,5	8,9
Poder calorífico por m ³ de gases não condensáveis	1100	1210	3920	4780	3630	3160
Constituição dos gases condensáveis	Vapor d'água	Vapor d'água e Ácido acético	Ácido acético, metanol e alcatrão leve	Alcatrão denso	Alcatrão e parafina	Pouca condensação
Quantidades de gases	Muito pouco	Pouco	Importantes	Importantes	Pouco	Muito pouco

Fonte: DOAT & PETROF (1975)

* Gases não condensáveis, nas CNTP (condições normais de temperatura e pressão)

Observa-se, pela evolução da carbonização, um aumento do teor de carbono fixo com o aumento da temperatura de carbonização. O carvão vegetal é composto de carbono e matérias voláteis impregnadas em sua estrutura. Com o aumento da temperatura, há uma maior eficiência na retirada das matérias voláteis, implicando num aumento do teor de carbono na estrutura. Um alto teor de carbono fixo, quando do uso do carvão vegetal como termo-redutor em siderurgias, é desejável, porém fica limitado pela perda da resistência que ocorre entre 500°C e 700°C, na fase de dissociação do carvão.

A faixa de temperatura em que mais se evidenciam as transformações térmicas da madeira é de 280 a 500°C, onde se têm os maiores teores de gases não condensáveis. Estes gases são formados por elementos que não liberam energia (CO₂) e por outros que liberam (CO, H₂ e hidrocarbonetos), quando em combustão. Observa-se que até 500°C há um grande aumento no teor de hidrocarbonetos o que contribui para o aumento do poder calorífico dos gases não condensáveis.

4.1 - Modelo de carbonização

Uma determinada peça de madeira, colocada sob a ação do calor, sofrerá uma destruição gradativa, liberando vários produtos. Ocorre porém, que o processo não é homogêneo, desenvolvendo-se em várias fases indistintamente. Pode haver secagem, produção de CO₂, CO e fase de hidrogênio simultaneamente. Na tentativa de facilitar o entendimento do fenômeno, alguns modelos foram desenvolvidos.

O modelo de KANURY & BLACKSHEAR (1970) tem como objetivo explicar as diversas formas de transferência de calor que ocorrem durante a carbonização. Para tal, a temperatura da peça de madeira irá aumentar gradativamente com o aumento do tempo de exposição ao calor. A Figura 3 apresenta o esquema do modelo, que considera uma peça de madeira sendo exposta ao calor de fora para dentro, onde t_0 é a temperatura ambiente, que com o tempo e o fornecimento de calor, vai aumentando gradativamente. Como o fornecimento de calor é feito na parte externa da peça, a temperatura na borda será maior que aquela do centro da peça, implicando num gradiente térmico, da superfície para o centro.

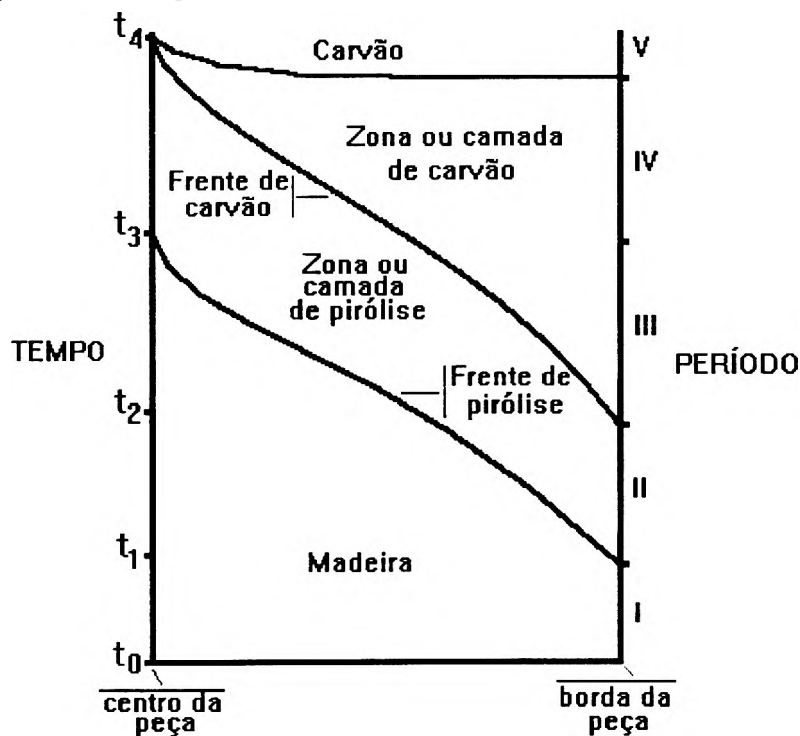


FIGURA 3 - Modelo de carbonização de KANURY & BLACKSHEAR (1970)

O modelo é dividido em cinco períodos em função de intervalos de tempo de exposição da peça ao calor:

PERÍODO	TEMPO
Período I	$t_0 < t < t_1$
Período II	$t_1 < t < t_2$
Período III	$t_2 < t < t_3$
Período IV	$t_3 < t < t_4$
Período V	$t_4 < t < t_\infty$

onde: t - tempo, de zero a infinito.

Período I:

Presença de madeira no seu estado inicial sem sofrer qualquer transformação. O calor que é fornecido do exterior se propaga na madeira por condução.

Período II:

Inicia-se a partir do tempo "t₁" A madeira começa a sofrer as primeiras modificações produzidas pelo calor. Estas transformações ocorrem da superfície para o interior da madeira. Formada neste período, a "zona ou camada de pirólise" aumenta e avança para o interior da peça, com o decorrer do tempo. Identificam-se neste período dois estágios: zona ou camada de pirólise, e em maior proporção, madeira aquecida. Os gases quentes formados na zona de pirólise transportam calor para o exterior, por convecção, em direção oposta à transferência de calor do meio externo, que ocorre por condução.

Período III:

A zona de pirólise já alcança o centro da peça. Gases mais pesados produzidos pela carbonização sofrem uma decomposição catalizada pelo leito quente do carvão. Formam-se assim gases mais leves que, ao passarem para o exterior, podem encontrar o oxigênio da atmosfera, produzindo uma reação de combustão (exotérmica), fornecendo energia na superfície de carvão. Identificam-se neste período cinco estágios: início da formação do carvão, frente de carvão, zona ou camada de pirólise, frente de pirólise e madeira aquecida.

Período IV:

Desaparecimento da madeira no seu estado natural, passando a existir somente zona ou camada de pirólise; frente de carvão e, predominantemente, camada de carvão.

Período V:

A frente de carvão alcança o centro da peça, formando uma única camada, a camada de carvão; assim a carbonização se encerra.

A madeira possui má condutividade térmica. Esta característica aliada à formação da camada de carvão, que é praticamente isolante, produz a madeira semi-carbonizada conhecida como tiço, quando há pouca exposição ao calor. A provável ocorrência de tiço está nas camadas II, III ou IV. Depois de formada, a camada de carvão desde o período III, continua recebendo energia, implicando numa diminuição do rendimento térmico e gravimétrico da carbonização em fornos de alvenaria. Tal fato se deve à perda de massa por parte do carvão, que ao continuar recebendo energia na superfície entra em combustão.

4.2 - Avaliação da qualidade do carvão vegetal.

Neste ítem serão apresentados resumidamente alguns testes usados para avaliação do carvão vegetal. A descrição destes testes baseia-se em OLIVEIRA et al (1982), exceto o teste de queda.

4.2.1 - Resistência mecânica

a) Teste de tamboramento

O teste de tamboramento para carvão vegetal é realizado a partir da adaptação de uma norma sueca de 1946, e tem como objetivo medir a resistência à fricção e ao impacto, medindo a geração de finos pelo carvão. Para tal, colocam-se 500 gramas de carvão classificado entre peneiras de 23 e 28 mm, dentro de um tambor de aço com 30cm de diâmetro e 25 cm de comprimento, confeccionado em chapa de 6,4mm e possuindo uma tampa de 12x22cm. Submete-se este tambor a 500 rotações, a uma velocidade de 35 rpm. Calcula-se a percentagem de finos gerados abaixo do mínimo desejável, por exemplo 13 mm, conforme fórmula que segue:

$$F = \frac{P_{\text{finos} < 13\text{mm}}}{500} \times 100, \text{ onde: } F - \text{friabilidade, } P_{\text{finos}} - \text{peso de finos}$$

b) Teste de queda

O teste de queda é realizado a partir de uma adaptação da norma ASTM 440-49, e tem como objetivo medir a resistência do carvão à queda, medindo a geração de finos. Uma amostra de 20 kg de carvão vegetal, classificado entre 50 e 75mm é colocada em uma caixa de 80cm de comprimento, 50cm de largura e 40cm de profundidade, com fundo falso. Esta é colocada a uma altura de 1,80m, sobre um piso liso (cimento, chapa de aço). Abre-se o fundo e deixa-se o carvão cair. O carvão é recolhido e colocado novamente na caixa, repetindo a queda. Calcula-se a percentagem de finos gerados abaixo do mínimo desejável, por exemplo 13mm, conforme se segue:

$$F = \frac{P_{\text{finos} < 13\text{mm}}}{20} \times 100$$

A geração de finos, desde a operação de descarga do forno até o uso do carvão vegetal na siderurgia, é da ordem de 18 a 25%, assim distribuído:

Carvoaria	3 a 4%
Carregamento e transporte	6 a 7%
Armazenamento	3 a 5%
Peneiramento	6 a 9%
Total	18 a 25%

4.2.2 - Densidade do carvão vegetal

O teste de densidade aparente do carvão vegetal baseia-se na norma ASTM D-167/73 e inicia-se colocando-se uma gaiola de tela (malha menor que 19mm) de 25cm de diâmetro externo por 15cm de altura, dentro de um recipiente metálico de 60cm de altura e 30cm de diâmetro, com um tubo de 1cm de diâmetro por 10cm de comprimento e colocado a 35cm de altura na parede do recipiente, a partir da base. Enche-se o recipiente com água e abre-se o tubo deixando-se escoar a água até que pare o escoamento e haja nivelamento da mesma, vedando-se o tubo em seguida. Retira-se a gaiola com cuidado para que não se perca água e coloca-se em seu interior 500 gramas de carvão (peso A) seco em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 2 horas. A gaiola, contendo o carvão, é imersa em água dentro do recipiente,

ficando assim por 15 minutos. Em seguida abre-se o tubo e recolhe-se a água deslocada pelo carvão, obtendo a massa da água deslocada (peso B). Retira-se, então, a gaiola, deixa-se escoar o excesso de água da superfície do carvão, obtendo-se assim, o peso do carvão úmido (peso C). Com os pesos A, B e C determina-se a densidade aparente (Da) como se segue:

$$Da = \frac{A}{B + (C - A)} \quad (\text{g/cm}^3)$$

Quando a diferença entre duplicatas for $\geq 0,02$, o teste deve ser repetido.

4.2.3 - Análise imediata do carvão

Este teste baseia-se na norma ASTM D1762-64 e tem como objetivo determinar o teor de umidade, o teor de matérias voláteis, o teor de cinzas e o teor de carbono fixo do carvão vegetal. Todo o teste é realizado a partir de uma única amostra.

Inicialmente toma-se 1g de carvão vegetal classificado entre peneiras de 20 e 100 mesh, colocando-o em cadinho sem tampa e levando-se à estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ por 2 horas. Após este tempo retira-se o cadinho, colocando-o em dessecador para resfriar, pesando-o em seguida e determina-se o teor de umidade (U) como segue.

$$U = \frac{Pu - Ps}{Ps} \times 100, \text{ onde } Pu - \text{ peso úmido e } Ps - \text{ peso seco}$$

Este mesmo cadinho, tampado, contendo agora carvão vegetal seco é colocado em forno mufla a $950 \pm 5^\circ\text{C}$, respeitando-se a seqüência: 2 minutos na porta da mufla, 3 minutos na borda e 6 minutos no interior da mufla. Tal procedimento visa evitar um choque térmico que pode inviabilizar o teste. Em seguida retira-se o cadinho, deixa-se resfriar em dessecador e pesa-se, obtendo-se o teor de matérias voláteis (MV) como segue.

$$MV = \frac{Ps - Pam}{Ps} \times 100, \text{ onde } Pam - \text{ peso após mufla a } 950 \pm 5^\circ\text{C}.$$

Novamente o mesmo cadinho, contendo agora carvão vegetal isento de umidade e matérias voláteis, é colocado sem tampa em mufla a $750 \pm 5^\circ\text{C}$ por 6 horas. Em seguida retira-se o cadinho, colocando-o em dessecador pesando-o posteriormente e determinando o teor de cinzas (Cz).

$$Cz = \frac{Pr}{Ps} \times 100, \text{ onde } Pr - \text{ peso de residuo}$$

De posse destes dados, determina-se o teor de carbono fixo, base seca, (CF_{bs}) por diferença, como se segue.

$$CF_{bs} = 100 - (MV + Cz)$$

Os testes devem ser feitos em duplicata e para os teores de umidade, matérias voláteis e cinzas, quando houver diferença superior a 0,5 unidade, deve-se repetir o ensaio.

5 - GASEIFICAÇÃO

Este item procura mostrar de forma resumida o que é e quais os princípios que envolvem a gaseificação, baseando-se em ASSUNPÇÃO (1981).

A gaseificação é um processo antigo realizado com o objetivo de produzir um combustível gasoso com melhores características de transporte, melhor eficiência de combustão e que possa ser utilizado como matéria-prima para outros processos. Na gaseificação, a matéria orgânica é total ou parcialmente transformada em gases, cujos principais componentes são: CO, CO₂, H₂, e, dependendo das condições, metano, hidrocarbonetos leves, nitrogênio e vapor d'água, em diferentes proporções. Os gases produzidos podem ser usados como combustível em fornos de cal, fornos cerâmicos, motores diesel, motores a gasolina, turbinas a gás, geradores de vapor; como redutor direto em fornos siderúrgicos, ou como matéria-prima para produção de gás de síntese para metanol e amônia.

O desenvolvimento da gaseificação ocorre em aparelhos denominados gaseificadores. Eles trabalham em regime autotérmico, quando a energia é proveniente da combustão parcial do próprio combustível, ou alotérmico, quando a energia é proveniente de outra fonte. A operação de um gaseificador pode ocorrer a alta pressão, onde se trabalha com pressão acima da atmosférica, ou a baixa pressão, onde se trabalha com pressões próximas à atmosférica. Pode-se também operar com pressão positiva (pouco acima da atmosférica), ou pressão negativa, (pouco abaixo da atmosférica). Quanto ao leito onde reside o combustível, os gaseificadores podem ser classificados como: leito fixo, referindo-se à zona de reação, ou leito fluidizado, quando as partículas do combustível são mantidas em suspensão num fluido. Quando o combustível e os gases gerados se movimentam na mesma direção, do tipo chama invertida, os gaseificadores são denominados concorrentes; quando o combustível e os gases gerados se movimentam em direções contrárias denominam-se contra-corrente e, quando o aparelho opera em contra-corrente e parte em regime concorrente, ele é denominado misto. Os gaseificadores podem trabalhar com ar ou oxigênio como comburente produzindo gás de alto ou baixo poder calorífico, tendo suas cinzas descarregadas sob a forma fundida ou sólida.

5.1 - Princípios da gaseificação

A gaseificação é um fenômeno heterogêneo onde ocorrem reações de oxiredução, envolvendo fases sólidas e gasosas. Qualquer reação ou conjunto de reações pode ser dividido em dois processos parciais, a saber: um processo parcial químico e um processo parcial físico. No processo físico, tem-se o transporte de reagentes para a região de reação e é condição necessária para que ocorra o processo químico, sendo, fundamentalmente, uma transferência de calor e massa, envolvendo, por ser heterogêneo, fenômenos de difusão, adsorção, convecção e radiação. O processo físico é influenciado pelo tamanho da partícula e pela diferença de pressão, entre outros. Já o processo químico é influenciado pela concentração de reagentes e pela pressão do sistema. Alguns autores comparam a gaseificação a sistemas elétricos, consideram a velocidade da reação como uma corrente elétrica circulando entre duas resistências diferentes. Propõe uma velocidade física e uma velocidade química da reação, as quais são inversamente proporcionais às resistências, ao fenômeno físico e químico, respectivamente. Assim, para que ocorram as reações químicas, é necessário ocorrer o processo físico, ou seja, a resistência total é igual a soma das $R_{fis.}$ e $R_{quim.}$ que estão em série.

$$R_t = R_{\text{fis.}} + R_{\text{quim.}}$$

A resistência total será mais influenciada pela maior das resistências (fis. ou quim.). Considerando altas temperaturas na zona de combustão ou oxidação, a resistência à reação química é pequena e sua influência na R_t pode ser desprezível. Assim, o fator decisivo passa a ser a resistência física. A 1200°C, a quantidade teórica de carbono que pode queimar quimicamente é de 730 kg/m²h, no entanto, na prática, esta quantidade é de 7.2 kg/m²h, significando que, apesar da velocidade química ser extremamente alta, não é efetiva, por causa do transporte relativamente lento do oxigênio até a superfície da partícula. A seguir é apresentado um esquema mostrando o comportamento das resistências (R) físicas, químicas e total na reação de combustão (Figura 4).

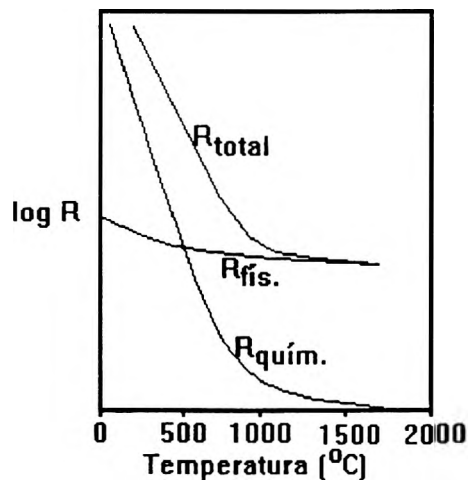


FIGURA 4 - Influência da temperatura nas resistências de uma reação de combustão.
(Fonte: Gumz, W. (1950), segundo ASSUNPÇÃO(1981))

5.1.1 - Aspectos químicos da gaseificação

As principais reações oxidantes envolvendo carbono, oxigênio e hidrogênio são mostradas a seguir, na Tabela 7, sendo que de A a F envolve oxigênio livre e de 1 a 8 envolve oxigênio combinado com CO₂, CO, H₂O. Ao todo são 14 reações, porém apenas 4 (A,B,C e D) são independentes. Todas as demais podem ser obtidas por combinações dessas reações, desde que envolvam os sete compostos indicados: C, H₂, O₂, CO₂, CO, H₂O, CH₄.

TABELA 7 - Principais reações oxidantes que ocorrem na gaseificação

Equações das reações	Em função do sistema de reações independentes		Variação de entalpia kcal/mol
	Sistema I	Sistema II	
Com oxigênio livre:			
(A) $C + O_2 \rightarrow CO_2$	*		-94,045
(B) $H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$	*		-57,740
(C) $CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$	*		-67,592
(D) $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	*		-191,819
(E) $C + 0,5O_2 \rightarrow CO$	(A) - (C)		-26,453
(F) $CH_4 + 0,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	(D) - (C) - 2(B)		-8,747
Com oxigênio combinado:			
(1) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	(C) - (B)	**	-9,852
(2) $C + CO_2 \rightarrow 2CO$	(A) - 2(C)	**	+41,139
(3) $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	(A) + 2(B) - (D)	**	-17,706
(4) $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	(A) - (B) - (C)	(1) + (2)	-31,287
(5) $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	(A) - 2(B)	2(1) + (2)	+21,435
(6) $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	(D) - (C) - 3(B)	(1) + (2) - (3)	+48,993
(7) $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$	(D) - 4(B)	2(1) + (2) - (3)	+39,141
(8) $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	(D) - 2(C) - 2(B)	(2) - (3)	+58,845

* equações do sistema I com oxigênio livre

** equações do sistema II com oxigênio combinado

Fonte: Meunier, J. (1958), segundo ASSUNPÇÃO(1981)

As reações exotérmicas fornecem energia na forma de calor, o que possibilita a realização das reações endotérmicas.

5.1.2 - Aspectos físicos da gaseificação

Na gaseificação, os sistemas reativos são heterogêneos e a velocidade total de reação é influenciada por fenômenos de transporte de calor e massa. O modelo da partícula porosa, proposta por Graboski, representa esses fenômenos na zona de reação de um sistema de gaseificação, conforme Figura 5, a seguir.

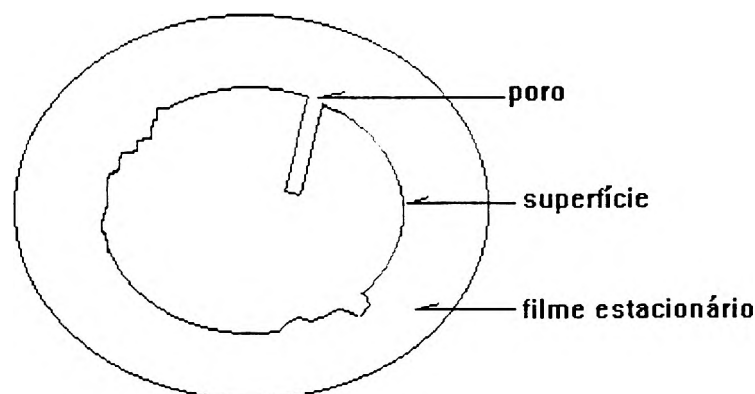


FIGURA 5 - Modelo da partícula porosa de Graboski, segundo ASSUNPÇÃO (1981)

Dentro deste modelo, os fenômenos que ocorrem podem ser divididos nos seguintes estágios:

1 - Difusão dos reagentes através do filme estacionário que envolve a superfície externa da partícula; 2 - Difusão do gás e reagente no poro em direção ao centro da partícula; 3 - Adsorção, reação na superfície, e desorção, na parede do sólido; (adsorção é a fixação da molécula de uma substância (adsorvato) na superfície de outra substância (adsorvente) e desorção é distribuição); 4 - Difusão do produto de reação para fora do poro; 5 - Difusão, através de filme estacionário, do produto de reação.

Os estágios 1 e 5 são transferências externas e estudadas de acordo com o tipo de gaseificador: leito fixo ou fluidizado. Os estágios 2 e 4 são estudados pela teoria da difusão em poros: quando a difusão é rápida em relação à cinética das reações que ocorrem na superfície, estas ocorrem dentro dos poros, porém quando a difusão é lenta em relação à cinética das reações, estas ocorrem quase que exclusivamente na superfície externa da partícula e o gás reagente não penetra nos poros. O estágio 3 é regido pela cinética das reações químicas que ocorrem entre o carbono e os diferentes gases.

6 - METANOL

(Baseado em ZAGATTO, 1980)

É um produto químico produzido mundialmente em larga escala, não sendo muito explorado no Brasil. Em princípio, qualquer combustível com carbono pode ser usado como matéria-prima na sua produção e o hidrogênio, se não estiver presente no combustível em quantidade adequada, é gerado pela decomposição do vapor de água. O metanol é produzido a partir do gás de síntese proveniente da gaseificação.

Para produção de metanol, os gaseificadores são usualmente mais sofisticados; trabalham com oxigênio e não com ar para eliminar o nitrogênio; seu porte econômico é maior; o gás deve ser o mais limpo possível, com baixos teores de alcatrões e pirolenhosos, pois de outra forma exigem unidades de limpeza; o gaseificador deve ser pressurizado, uma vez que os processos de síntese sempre exigem que o gás seja pressurizado. Quanto maior for a pressão, melhor. Isso, porém, dificulta a alimentação e altera a

composição do gás, pois maior pressão aumenta o teor de CH₄. Três tipos de gaseificadores são listados a seguir:

a) DAVY - É um gaseificador de leito fixo. Trabalha à pressão atmosférica, produzindo um gás com alto teor de alcatrão e pirolenhoso, utilizando o ar como comburente.

b) ELETROTÉRMICO - É um gaseificador alotérmico. Utiliza o carvão que, incandescendo, é condutor de eletricidade, que o mantém aquecido. Há reações de gaseificação do carbono porém, não há a reação de combustão.

c) WINKLER - Possui leito fluidizado; trabalha com pressão em torno de 10 atm, produzindo um gás bastante puro, praticamente isento de alcatrões e pirolenhoso.

A Tabela 8, a seguir, apresenta as características dos gases produzidos por estes gaseificadores.

TABELA 8- Características aproximadas do gás bruto produzido nos gaseificadores, resfriados a 30 - 40°C, após lavagem:

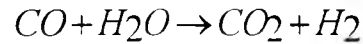
FRAÇÃO	DAVY	WINKLER	ELETROTÉRMICO
CO	31,7	30,7	42,4
H ₂	37,6	33,2	41,4
CO ₂	19,9	13,6	4,8
CH ₄	2,9	0,8	4,4
N ₂	0,4	0,1	—
Vapor	7,3	21,4	7,0
Outros	0,2	0,2	—
Densidade (g/m ³)	0,91	0,85	0,98
PC (kcal/ m ³)	2210	1760	2700

FONTE: ZAGATTO, 1980

6.1 - Sequência de produção do metanol

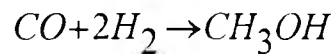
MADEIRA → PICADOR → SECADOR → GASEIFICADOR → RESFRIADOR → LAVADOR → SEPARADOR DE GOTAS → COMPRESSOR → AQUECIMENTO → GÁS LIMPO, QUENTE E COMPRIMIDO → REATOR DE SHIFT → GÁS COM CO, CO₂ e H₂ → RESFRIADOR → SEPARADOR DE CO₂ → GÁS COM PROPORÇÃO 2H₂:1CO → COMPRESSOR → AQUECEDOR → REATOR DE SÍNTESE → METANOL IMPURO → DESTILADOR → METANOL

No lavador alguns voláteis são retirados juntamente com o CO₂. Quando o gás limpo, quente e comprimido chega ao reator de Shift, ocorre a seguinte reação:



Esta reação que ocorre a alta pressão produz H₂ e, com isso, a proporção 2H₂:1CO é alcançada. Antes do reator a proporção é de ± 12% de H₂ e ± 35% de CO.

Após a reação de Shift, o gás sofre outra compressão até atingir 50 kg/cm² e outro aquecimento, elevando-se a temperatura a 250°C, para que ocorra a reação de síntese, na presença de cobre metálico, como segue:

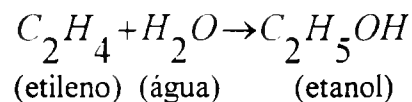


O metanol (CH₃OH) possui um poder calorífico de 4.770 kcal/kg, que equivale a 45% do poder calorífico do óleo combustível.

7 - ETANOL

(Baseado em KLING, 1980)

O etanol foi sintetizado pela primeira vez por Berthelot(1954) e é chamado também de álcool etílico, metil carbinol. O etileno (C₂H₄), derivado do petróleo por um processo muito simples, pode ser transformado em etanol, através da reação:



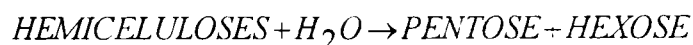
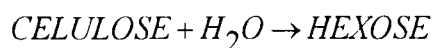
Pelo processo fermentativo há a transformação de açúcares em etanol, empregando-se como agente de transformação as leveduras.



As hexoses, passíveis de fermentação alcoólica, são açúcares que podem ser encontrados na natureza, livres ou em formas poliméricas. Os açúcares mais empregados na produção de etanol são a sacarose (dissacarídeo de frutose e glicose) e a glicose obtida pela hidrólise (ou sacarificação) de matérias-primas amiláceas ou celulósicas.

7.1.3.1 - Processos de sacarificação

Na sacarificação as matérias-primas celulósicas são transformadas em açúcares pelo tratamento com ácido sulfúrico ou clorídrico. Na sacarificação, a celulose, quando hidrolizada, produz principalmente glicose, e as hemiceluloses produzem xilose. A lignina "liberada" na sacarificação pode gerar um coque de boa qualidade para geração de energia. As reações que ocorrem são:



a - Processo enzimático

A sacarificação pode ser realizada através de complexos enzimáticos, denominados celulasas, que catalizam as reações de hidrólise. Estas enzimas são produzidas por microorganismos como o Trichoderma viride e Aspergillus niger. As vantagens de utilização deste processo são a especificidade e a ocorrência em condições mais brandas, tendo como desvantagem a necessidade de um pré-tratamento do material para facilitar o ataque das enzimas, o que torna oneroso o processo.

b - Processo químico

É um processo bastante simples, onde ocorre uma reação de hidrólise da celulose e hemicelulose, produzindo açúcares. A hemicelulose é mais facilmente hidrolizada que a celulose. Os processos são divididos em dois: aquele que usa ácidos concentrados e aqueles que usam ácidos diluídos.

Os processos que utilizam ácido sulfúrico ou ácido clorídrico concentrados a baixas temperaturas são: Bergus (HCl concentrado), Udic-Rheinau (HCl concentrado) e Riga (H₂SO₄ concentrado). O uso do ácido sulfúrico concentrado em excesso conduz à hidrólise, porém simultaneamente ocorre uma reação inversa de polimerização, produzindo oligômeros de glicose solúveis em água. Para se obter a glicose é necessário a realização de uma segunda etapa denominada pós-hidrólise na qual os oligômeros (polímeros de glicose solúveis em água) são hidrolizados a glicose.



O uso de ácidos concentrados proporciona um alto rendimento, porém, como desvantagem, tem-se a dificuldade de recuperação do ácido sulfúrico no final do processo e o alto poder corrosivo do ácido clorídrico.

Os processos que utilizam o H₂SO₄, diluído a elevadas temperaturas, são: processo Scholler, processo Madison e processo Soviético. Nesses processos o princípio é produzir hidrólise com ácidos diluídos a altas temperaturas. Utilizando-se ácidos diluídos, consome-se menor quantidade de ácidos, não havendo necessidade de recuperação. O método tem a desvantagem de destruir açúcares liberados na sacarificação devido a altas temperaturas.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSUNPÇÃO, R.M.V. Gaseificação de madeira e carvão vegetal-princípios e aplicações. p.54-72. In: Gaseificação de madeira e carvão vegetal. CETEC. 131p. 1981.
- ASTM - American Society for Testing and Materials. Anual book of ASTM Standards. Part 26: gaseous fuels, coal and coke, atmospheric analysis. Philadelphia. 920p. 1981.
- BRASIL, Ministério de Minas e Energia. Balço Energético Nacional. Brasília. 141p. 1995.
- BRITO, J.O. Expressão da produção florestal em unidades energéticas. P. 280-82. In: 1º Congresso Florestal Panamericano e 7º Congresso Florestal Brasileiro. Curitiba-Pr. 1993.
- BRITO, J.O. Madeira para energia: a verdadeira realidade do uso de recursos florestais. In: V Congresso Florestal Brasileiro. Recife-PE. .1986.
- BRITO, J.O. & BARRICHELO, L.E.G. Usos diretos e propriedades da madeira para geração de energia. Circular Técnica nº 52. IPEF. ESALQ. Piracicaba- SP. 13p. 1979.
- BROWNE, F.L. Theories on the combustion of wood and its control. U.S. Forest Prod. Lab., Rep. 2136, 59pp. Madison, Wis. 1958.
- BROWNING, B.L. The chemistry of wood. Interscience Publishers, New York. London. 689p. 1963.
- CASTILLO, M.U. Determinacion del poder calorifico de 20 especies forestales de la Amazonia peruana. Revista Florestal do Peru. 12(1-2):98-117. 1984.
- CETEC. Gaseificação de Madeiras e Carvão Vegetal. Séries Técnicas. Belo Horizonte. 131 p. 1981.
- CUNHA, M.P.S.C; PONTES, C.L.F; CRUZ, I.A; CABRAL, M.T.F.D.; NETO, Z.B.C. & BARBOSA,A.P. Estudo químico de 55 espécies lenhosas para geração de energia em caldeiras. III Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira. Anais. Vol 2. USP. São Carlos. P. 93-120. 1989.
- DOAT, J. Le puouvoir calorifique des bois tropicaux. Revue Bois et Forêts des Tropiques, Nancy, France. nº 172. P. 33 - 48. 1977.
- DOAT, J. & PETROFF,G. La carbonization des bois tropicaux. Revue Bois et Forêts des Tropiques, nº159. Jan-Fev. p. 55-73. 1975.
- FARINHAQUE, R. Influência da umidade no poder calorífico da madeira de bracatinga (Mimosa scabrella, Benth) e aspectos gerais de combustão. Série Técnica. FUPEF. Curitiba. 14p. 1981.

- FERRARI, F. Influenza dell'umidità e della densità basale sul potere calorifico del legno. Centro di sperimentazione agricola e forestale. Istituto di sperimentazione per la pioppicoltura. Società agricola e forestale-grupo E.N.C.C. Quaderni di ricerca n° 21. 16p. 1988.
- GOMES, P.A. & OLIVEIRA, J.B.O. Teoria da carbonização da madeira p. 27-42.. In: Uso da madeira para fins energéticos. 158 p. CETEC. Séries de publicações técnicas. Belo Horizonte-MG. 1980.
- HOWARD, E.T. Heat of combustion of various southern pine materials. Wood Science. V5. P. 194-197. 1973.
- KANURY, A.M. & BLACKSHEAR, J.R. Some considerations pertaining to the problem of wood-burning. In.: Combustion Science and Technology. Vol. 1, pp. 339-355. 1970.
- KLING, S.H. Etanol a partir da madeira. p.83-100. In: Uso da madeira para fins energéticos. CETEC. 158p. 1980.
- KOLLMANN, F. & CÔTÉ Jr., W.A. Principles of wood science and technology. I - solid wood. Springer Verlag. New York, N.Y. 592 p. 1968.
- MARABOTO, M.T.; CUNHA, M.P.S.C.; PONTES, C.L.F.; CRUZ, I.A. & NETO, Z.B.C. Poder calorífico e pirólise de dez espécies florestais da Amazônia Brasileira-Peruana. III Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira. Anais. Vol 3. USP. São Carlos. P. 6-28. 1989.
- MEIFA, M. N. E. & CASTILLO, M.U. Poder calorífico de cinco especies de bombacaceas. Revista Forestal del Peru 19 (1):93-97. 1992.
- OLIVEIRA, J.B., GOMES, P.A. & ALMEIDA, M.R. Estudos preliminares de normalização de testes de controle de qualidade do carvão vegetal. p. 7-38. In: Carvão vegetal. CETEC. 173. 1982.
- PONTINHA, A.A.S. & PINHEIRO, G.S. Determinação do poder calorífico da biomassa de copa de *Eucalyptus grandis* HILL EX MAIDEN. In: VIº Congresso Florestal Brasileiro, 6. Anais. Campos do Jordão. p. 699-701. 1990.
- SHAFIZEDH, F. & DEGROOT, W.F. Combustion characteristics of cellulosic fuels. Department of Chemistry. University of Montana. Missoula, Montana. p. 1-17. In.: Thermal use and properties of carbohydrates and lignins. New York, Academic Press, 1976.
- ZAGATTO, A.J.A. Metanol a partir da madeira. p.101-112. In: Uso da madeira para fins energéticos. CETEC. 158p. 1980.

