

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS FLORESTAIS E DA MADEIRA

FELIPE DA SILVA GOMES

INVESTIGANDO A TEMPERATURA DE PIRÓLISE E O CARVÃO
VEGETAL

JERÔNIMO MONTEIRO
ESPÍRITO SANTO

2019

FELIPE DA SILVA GOMES

INVESTIGANDO A TEMPERATURA DE PIRÓLISE E O CARVÃO
VEGETAL

Monografia apresentada ao
Departamento de Engenharia
Florestal da Universidade
Federal do Espírito Santo,
como requisito parcial para
obtenção do título de
Engenheiro Florestal.

JERÔNIMO MONTEIRO

ESPÍRITO SANTO

2019

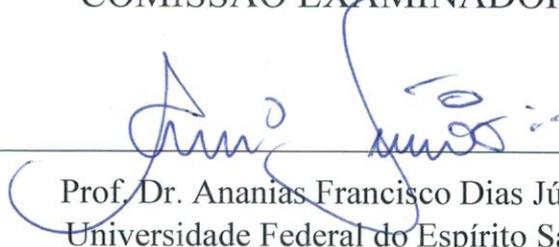
FELIPE DA SILVA GOMES

INVESTIGANDO A TEMPERATURA DE PIRÓLISE E O
CARVÃO VEGETAL

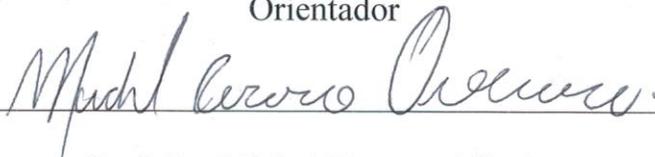
Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Florestal da
Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do
título de Engenheiro Florestal.

Aprovada em 19 de Junho de 2019.

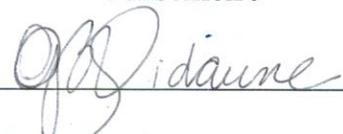
COMISSÃO EXAMINADORA



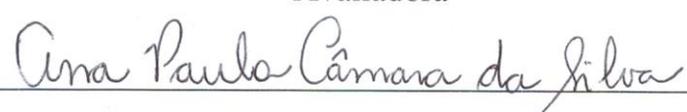
Prof. Dr. Ananias Francisco Dias Júnior
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



Prof. Dr. Michel Picanço Oliveira
Universidade Federal do Espírito Santo
Conselheiro



Profa. Dra. Graziela Baptista Vidaurre
Universidade Federal do Espírito Santo
Avaliadora



Mestra Ana Paula Camâra da Silva
Universidade Federal do Espírito Santo
Avaliadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda minha família pelo incentivo e condução por bons caminhos, pela ajuda em me tornar a pessoa de hoje. Por serem meus exemplos e por terem se esforçado para que eu pudesse chegar onde estou.

Aos meus amigos da turma de Engenharia Florestal 2015/1, que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos durante a graduação, por possibilitarem memórias e experiências inesquecíveis de risadas, companheirismo, desentendimentos, fofocas, festas, viagens e por todas as demais situações que vivenciamos durante a graduação.

Agradeço a todos meus amigos da pós-graduação pelo carinho, auxílio, conselhos e oportunidades.

Ao meu orientador, Prof. Ananias Júnior, pela oportunidade para o desenvolvimento deste estudo, pelo empenho, carinho, dedicação, motivação, pelo vínculo criado fora do universo institucional.

Ao meu conselheiro, Prof. Michel Picanço Oliveira, por sua orientação e auxílio com as parcerias formadas.

A todos meus professores, aos técnicos laboratoriais e a Universidade Federal do Espírito Santo e ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, por todo conhecimento passado, pelo aprendizado profissional e pessoal.

A Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), por ceder a infraestrutura para a realização de algumas análises.

A todas pessoas que me auxiliaram para o desenvolvimento deste trabalho.

A equipe CREA Jr -ES Núcleo Alegre, a qual foi fundamental para meu amadurecimento pessoal e profissional.

A todos os demais amigos e conhecidos que me ajudaram por toda essa trajetória desta fase. Pelo apoio emocional, pela motivação, pelo auxílio moradia e financeiro nos momentos que precisei, pelas experiências vividas e toda e qualquer outra forma de contribuição.

Obrigado!

RESUMO

Existe forte tendência de utilização de materiais ambientalmente corretos e de baixo custo, com diminuição dos efeitos do aquecimento global. Neste contexto, estão sendo estudados alguns novos materiais com reutilização e subprodutos na formação dos compósitos poliméricos, os quais reforçam a matriz com partículas e fibras e são amplamente empregados em diversos setores industriais. Dentre estes materiais, encontram-se os finos de carvão vegetal, um subproduto da fabricação de carvão vegetal, produzido em grande escala no Brasil. Para a viabilização da aplicação dos finos de carvão vegetal nos biocompósitos, é necessário o conhecimento das propriedades e características da matéria prima utilizada. O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades físicas, químicas e térmicas do carvão vegetal, relacionando-as com os requisitos para serem utilizados em biocompósitos. Para tanto, foram realizadas caracterizações da madeira de *Eucalyptus saligna* como densidade básica, composição química, teor de conzas e porosidade, e do carvão vegetal por meio de rendimentos, perdas de massa e volume, análises termogravimétricas e análise de microscopia Confocal. Foram realizadas três temperaturas de pirólises: 400°C, 600°C e 800°C para produção dos carvões. Os dados foram analisados por regressão, sendo a temperatura a variável independente. Foi gerada a matriz de correlação entre o parâmetro de processo e as variáveis do carvão vegetal. O material que mais se destacou para a finalidade de uso em biocompósitos, por possuir alto teor de carbono fixo, alta densidade, maior resistência térmica, foi o carvão produzido em uma temperatura de pirólise de 800°C.

Palavras-chave: Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Confocal, Materiais a base de Carbono, Caracterização de matérias-primas.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.2	Objetivos	3
1.2.2	Objetivos específicos	3
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	5
2.1	O processo de pirólise como via de ação do calor na madeira.....	5
2.2	Propriedades e características do carvão vegetal.....	10
2.3	Compósitos poliméricos e reforços carbonosos.....	12
3	MATERIAL E MÉTODOS	15
3.1	Obtenção e caracterização da matéria prima para a produção do carvão vegetal	15
3.2	Produção e análise do carvão vegetal nanoestruturado.....	15
3.3	Análise dos dados.....	18
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
5	CONCLUSÃO	30
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Amostras de madeira marcadas para confecção dos corpos de prova.....	15
Figura 2 - Sistema de forno mufla montado para pirólise. A = Forno Mufla, B= Condensador, C = Coletor de líquido pirolenhoso, D = Sistema de refrigeração do condensador utilizando caixa térmica e bomba hidráulica.....	16
Figura 3 - Pesagem da madeira utilizada na carbonização e líquido pirolenhoso.....	16
Figura 4 - Amostras de carvões produzidos a uma temperatura de 400°C. A) Carvões produzidos. B) Vista frontal. C) Vista superior. D) Vista lateral.....	17
Figura 5 - Rendimentos gravimétricos da madeira de <i>Eucalyptus saligna</i> sob diferentes temperaturas de pirólise.....	19
Figura 6 - Densidade aparente dos carvões vegetais produzidos.	20
Figura 7 - Perda de massa e Perda volumétrica decorrente do processo de pirólise.....	21
Figura 8 - Amostras. Madeira, Carvão vegetal 400°C, Carvão vegetal 600°C e Carvão vegetal 800°C.	22
Figura 9 - Teores de Materiais voláteis (TMV) e teores de carbono fixo (TCF).....	23
Figura 10 - Teor de cinzas (TCZ) obtidos na pirólise.	24
Figura 11 - Termogravimetria da madeira de <i>E. saligna</i> e dos carvões produzidos a temperatura fina de pirólise de 400, 600 e 800 ° C.	26
Figura 15 - Microscopia Confocal de carvão vegetal produzido em temperatura de pirólise de 400°C.	28

1. INTRODUÇÃO

Vários biomateriais sintéticos e naturais para melhor reparação e substituição em diversos segmentos têm sido estudados. As demandas são as mais variáveis possíveis, desde a setores estruturais da construção civil, indústria automobilística, assim como na área médica visando a substituição de ossos fraturados, por exemplo Segundo os autores,

Atualmente, os polímeros sintéticos representam o maior grupo de biomateriais usados na engenharia devido às suas propriedades ajustáveis. Um biomaterial ideal deve ser compatível, biodegradável, bioativo e mecanicamente compatível com a utilização que será empregado (KAUR; THIRUGNAMAN, 2017). Entre estes polímeros sintéticos, o álcool polivinílico (PVA) e o poliéster receberam bastante atenção devido às suas propriedades físico-químicas e viscoelásticas adequadas (ASRAN et al., 2010; CHEN et al., 2015; KAUR; THIRUGNAMAN, 2017). Apesar atender as características requeuridas, o poliéster tem sido constantemente relacionado à baixa resistência mecânica e fotodegradável, fazendo-se necessários que novos estudos sejam conduzidos para o seu incremento.

Os biomateriais à base de carbono têm atraído atenção intensiva pelas suas dimensões em nanoescala, grande área de superfície e boa aceitação pelo meio biológico (NUNEZ et al., 2014). Além dos aspectos mencionados, as propriedades mecânicas desses biomateriais também são comparáveis às de materiais de elevada porosidade, como a do osso natural (YOON et al., 2014). Assim, biomateriais de matriz polimérica têm usado o carvão vegetal como reforço, que além do aspecto estrutural promove o aumento da porosidade do compósito (HUANG, et al. 2011; KAUR; THIRUGNAMAN, 2017).

A adição de carbono proporcionou uma melhoria de aproximadamente 79% no módulo de elasticidade em uma matriz de PVA com 0,8% de nanotubos de carbono (HUANG, et al. 2011; KAUR; THIRUGNAMAN, 2017). Todavia, os custos envolvendo a produção de biocompósitos a base de carbono, têm sido elevados, sendo ainda atrelada a problemas de toxicidade pelas fontes carbono aplicadas (ex., grafeno) e assim, novas matérias-primas têm sido buscadas frente às diversas demandas.

O processo de pirólise da madeira ocorre na presença de quantidades controladas de oxigênio, em temperaturas acima de 300°C, podendo ser influenciada por fatores como: tempo de permanência dos produtos nas zonas de reação, temperatura final, pressão e taxa de aquecimento (BRITO, 1990; DERMIRBAS, 2004; DUBOC et al., 2007).

No processo de pirólise, a composição e o rendimento dos produtos dependem principalmente dos tipos de biomassa e do tamanho das partículas, tipos de reatores e parâmetros operacionais, como temperatura de pirólise e a taxa de aquecimento (LU et al., 2009). A pirólise ou carbonização tem por principal aplicação a produção de carvão vegetal, cujo rendimento pode atingir até 40% em massa, em relação à madeira (MACHADO et al., 2014). Segundo Trugilho e Silva (2001), a temperatura final de carbonização é uma das variáveis que estão relacionadas com a qualidade final do carvão vegetal produzido. Ela influi diretamente no conjunto de reações que ocorre durante o processo de carbonização, degradação dos constituintes da madeira, gerando produtos com características físicas e químicas diferentes (DERMIRBAS, 2004).

O Brasil é o maior produtor e, ao mesmo tempo, o maior consumidor mundial de carvão vegetal. As estimativas apontam que, durante o ano de 2017, foram produzidos aproximadamente 4,5 milhões de toneladas deste insumo, sendo que quase a totalidade foi destinada ao setor siderúrgico (BRASIL, 2018). Já no ano de 2018, a estimativa de produção do setor atinge cerca de 5,72 milhões de toneladas (BRASIL, 2019).

Apesar de ser um excelente combustível e da sua larga aplicação em diversos segmentos, algumas características e propriedades do carvão vegetal são desfavoráveis para alguns usos, como a baixa densidade e elevada friabilidade. No processo de produção do carvão vegetal e durante os manuseios aos quais é submetido, desde os fornos de carbonização até a sua utilização final, uma grande quantidade de finos de carvão, considerada resíduos é gerada. O carvão gera, nas fases de produção, transporte, manuseio e peneiramento uma quantidade de finos, que pode chegar a 25% do total produzido (ANDRADE; GONÇALVES, 1999; SANTIAGO; ANDRADE, 2005).

Geralmente, apenas uma parte dos finos é utilizada para fins siderúrgicos, através

da injeção nas ventaneiras, como combustível auxiliar. O excedente é destinado para outras indústrias, como a cimenteira, farmacêutica e alimentícia; produção de flores; entre outras. Mas, de forma, geral o que se percebe, é que os finos de carvão poderiam compor produtos de maior valor agregado, como na composição em biocompósitos e, contribuir ao mesmo tempo, com soluções ambientais, como na diminuição da deposição inadequada de resíduos.

Neste cenário, criou-se a hipótese que a adição de carvão vegetal pode proporcionar incrementos significativos em biocompósitos de poliéster, contribuindo com os aspectos físicos, químicos, estruturais e foto-resistentes. Atrelado a isso, a conjugação de um produto (carvão) com qualidades apreciáveis para biocompósitos e a sua abundância (pela geração de finos residuais), constituem um aspecto a ser relacionado ao baixo custo da produção de novos materiais. Assim, possibilitaria o desenvolvimento de um compósito inovador, reforçando o poliéster com carvão vegetal altamente poroso e carbonoso.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Objetivando-se o estabelecimento de novas matérias-primas e melhorias das propriedades de biocompósitos, este estudo teve o intuito avaliar a pirólise sob diferentes temperaturas finais e as propriedades dos carvões vegetais nanoestruturados por ela produzidos visando a sua adição à biocompósitos.

1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar as propriedades físicas e químicas da madeira, e sua relação com o carvão produzido.
- Determinar os rendimentos gravimétricos da pirólise sob diferentes temperaturas finais.
- Determinar as perdas de massa e de volume decorrente da temperatura de pirólise.
- Determinar as propriedades físicas, químicas e microestruturais do carvão

vegetal.

- Determinar as correlações entre as variáveis de pirólise e propriedades do carvão.
- Avaliar a ação do calor sob a madeira e sobre os seus componentes .

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O processo de pirólise como via de ação do calor na madeira

A termodegradação da madeira tem conquistado cada vez mais destaque, pela importância em aprofundar os conhecimentos acerca das condições nas quais o calor agirá sobre a madeira. As metodologias empregadas na produção do carvão vegetal baseiam em métodos tradicionais, gerando impactos ambientais e sociais negativos. Os métodos tradicionais de produção alcançam rendimentos de até 20%, enquanto as metodologias industriais modernas oferecem um rendimento entre 25% e 37% (LIN, 2006; PELÁEZ-SAMANIEGO et al., 2008).

A pirólise, pode ser entendida como a degradação da madeira, onde a ação do calor ocorre sem combustão, ou seja, com ausência ou presença controlada de oxigênio e catalizadores. Entretanto, este termo possui variações quando há o interesse de se obter algum produto deste processo, como no caso da obtenção de líquido pirolenhoso, gases não combustíveis e o carvão vegetal, sendo respectivamente denominado como destilação seca, gaseificação da madeira e processo de carbonização (BRITO, 1992).

A pirólise da madeira é um processo físico-químico em que esta é aquecida a temperaturas até 450°C em atmosfera não oxidante e tem como produto um resíduo sólido rico em carbono, o carvão vegetal e uma fração volátil que consiste em gases não condensáveis e vapores orgânicos condensáveis (ANTAL & GRØNLI, 2003). O carvão vegetal é uma fonte secundária de energia produzida a partir da pirólise (ou carbonização) da madeira, em temperaturas acima de 270°C, na ausência ou na presença de quantidades controladas de oxigênio atmosférico (ANTAL & GRØNLI, 2003; TRUGILHO & SILVA, 2004; SYRED et al., 2006).

A biomassa quando é submetida a altas temperaturas, sofre diversas reações químicas e ocorrem uma decomposição térmica dos seus componentes (hemiceluloses, celulose e lignina). A pirólise de qualquer biomassa, entre elas a madeira, pode ser considerada como a sobreposição da decomposição dos seus três componentes principais: hemiceluloses, celulose e ligninas, além da perda de água do material (PEREIRA, 2013). Cada componente da madeira volatiliza mais fortemente em distintas faixas de temperatura. De acordo com os autores, sobre os componentes da madeira, a

lignina possui a decomposição térmica mais difícil, ocorrendo de 160 – 900°C, com pouca perda de massa, sendo o principal responsável pelo resíduo sólido gerado pelo processo de pirólise (RAAD et al., 2006).

A degradação da madeira, geralmente é dividida em cinco fases, correspondentes a determinadas faixas de temperatura. A primeira fase corresponde à saída da “água livre” e “água higroscópica” da madeira, que estão retidas no lúmen e parede celular das células, ocorrendo entre a temperatura ambiente e 100°C. Entre 100 e 250°C, tem-se a segunda fase, ligada à eliminação de água higroscópica e da água de constituição, cuja eliminação é acompanhada por uma degradação irreversível da madeira, sobretudo de seus grupos hidroxílicos. A destruição da hemicelulose ocorre na terceira etapa, entre 250° e 330°C. Já a celulose, é degradada entre 330° e 370°C, determinando a quarta fase. A quinta e última fase manifesta-se acima de 370°C, onde há a produção e carvão vegetal e uma forte ligação com o início da degradação da lignina (BRITO, 2006)

Oliveira et al. (1992), apresenta um modelo de classificação baseado nos fenômenos da pirólise, em quatro diferentes zonas de temperatura:

- Zona A: caracterizada pela produção de gases combustíveis, que ocorre da temperatura ambiente até 200°C.
- Zona B: variando de 200° a 280°C, ocorre a produção dos mesmos gases que na Zona A (vapores d'água, CO₂, ácido fórmico e ácido acético), entretanto indica que nessa zona haveria uma diminuição substancial nos vapores d'água e uma evidência maior de CO₂, devido a presença de reações exotérmicas.
- Zona C: entre 280°C a 500°C, reações exotérmicas resultam na carbonização. Não se sabe ao certo em qual temperatura as reações exotérmicas ocorreriam. Os produtos obtidos estão sujeitos a reações secundárias, sendo esses combustíveis como o alcatrão, monóxido de carbono e metano.
- Zona D: ocorre em temperaturas acima de 500°C. O carvão vegetal está produzido e ocorrem reações secundárias catalisadas pelo leito do carvão.

As etapas de carbonização com seus respectivos fenômenos químicos, de acordo

com diversos autores (Quadro 1) (adaptado de CAMPOS, 2008).

Quadro 1 – Etapas de pirólise e fenômenos químicos de acordo com diversos autores.

Referência	Etapas				
Martins (1980)	100 – 200°C	170°-270°C	270 – 280°C	280°C – 400°C	
	Endotérmica Secagem H ₂ O	Endotérmica CO ₂ , CO, H ₂ O, CH ₃ OH, CH ₃ CHO, CH ₃ CO ₂ H e Alcatrão	Exotérmica CO ₂ , CO, H ₂ O, H ₂ , CH ₄ , CH ₃ OH, CH ₃ CHO, CH ₃ CO ₂ H e alcatrão	Exotérmica Hidrocarbonetos, H ₂ , CO, CO ₂	
Trugilho & Silva (2001)	<200°C	200 – 280°C	280 – 500°C	>500°C	
	Secagem da Madeira	Endotérmica Ác. Acético, metanol, H ₂ O, CO ₂ e outros	Exotérmica Gases: CO, CH ₄ e outros, e Alcatrão	Liberação de pequenas quantidades de voláteis, especialmente H ₂	
Raad (2004)	<100°C	105 – 200°C	200 – 270°C	>270°C	
	Secagem Liberação das ligações higroscópicas	H ₂ O, ocorre pirólise somente em períodos longos de tempo	Endotérmica Ác. Acético, metanol, H ₂ O, CO ₂ E CH ₄	Exotérmica CO, CH ₄ , alcatrão, pequenas quantidades de voláteis, especialmente H ₂	
Syred et al. (2006)	20 – 100°C	100°C	110 – 270°C	270 – 290°C	>270°C
	Liberação de vapores d'água, absorção de energia	Retirada da Umidade	Início da pirólise, liberação de CO, CO ₂ , metanol e ác. Acético.	Início das reações endotérmicas	Reações espontâneas (exotérmicas)

Fonte: Adaptado de CAMPOS (2008)

Um trabalho de Brito (1990), apresenta um quadro com as fases do fenômeno de conversão da madeira para carvão vegetal (Quadro 2).

Quadro 2 - Fases do fenômeno de conversão da madeira em carvão vegetal.

Fase	Temperatura (°C)	Fenômenos e produtos
1	Até 200	<ul style="list-style-type: none"> • Poucas reações importantes; <ul style="list-style-type: none"> • Perda de umidade; • Fase endotérmica;
2	200 até 280	<ul style="list-style-type: none"> • Aumento de reações e eliminação de gases; <ul style="list-style-type: none"> • A madeira passa para a cor marrom arroxeada; • Fase endotérmica;
3	280 até 380	<ul style="list-style-type: none"> • Importante fase de reações e grande eliminação de gases; • Composição de gases: centenas de

		<p>componentes químicos orgânicos (alguns recuperáveis), como: Ácido acético, Metanol, Acetona, Fenóis, Aldeídos, Hidrocarbonetos e Alcatrões;</p> <ul style="list-style-type: none"> • O resíduo final dessa fase já é o carvão vegetal, mas ainda apresenta compostos volatizáveis em sua estrutura; <ul style="list-style-type: none"> • Fase exotérmica;
4	380 a 500	<ul style="list-style-type: none"> • Redução da saída de gases; • O carvão vegetal passa a sofrer uma purificação na sua composição química com a eliminação dos gases voláteis contendo H e O, tornando-se mais rico em carbono fixo em sua estrutura; <ul style="list-style-type: none"> • Fase exotérmica;
5	Acima 500	<ul style="list-style-type: none"> • Degradação térmica do carvão; • Término da carbonização e início da gaseificação do carvão; <ul style="list-style-type: none"> • Fase exotérmica.

Fonte: adaptado de Doat e Petrof (1975), citados por Brito (1990).

Um dos fatores que apresentam grande influência no processo de pirólise é a taxa. A existência de uma alta taxa de aquecimento, gera um aumento drástico de temperatura em um pequeno período de tempo, as quais têm como consequência as reações químicas favorecendo a formação de frações voláteis (gases e líquidos). Um aquecimento gradual confere a formação de frações sólidas (carvão vegetal) proveniente das reações químicas (LUENGO et al., 2008).

A produção de carvão vegetal não emite dióxido de carbono, ressaltando florestas energéticas, isso se dá devido ao sequestro de carbono por parte das florestas ser maior que a emissão durante a pirólise, o que resulta num balanço zero entre liberação e fixação de dióxido de carbono (BRITO, 1990; BRITO e CINTRA, 2004; FERREIRA, 2000; PINHEIRO et al., 2006; SOUZA, 2008). As fases de pirólise podem ser delimitadas através da perda de massa, que ocorre por influência das reações químicas verificadas na elevação da temperatura. Existe uma relação entre a perda de massa e a temperatura, afirmada por Brito (2006) que com o aumento da temperatura maior é a perda de massa. Em curvas termogravimétricas existe um pico de perda de massa entre as temperaturas de 200°C e 290°C, correspondente a cerca de 16% da massa do material, relacionado possivelmente com a degradação das hemiceluloses da madeira, em seguida há uma

queda de 48,7% sob temperaturas entre 310°C e 400°C em consequência da degradação térmica da celulose, e entre 400°C e 450°C posteriormente uma estabilização, devido à resistência térmica da lignina, o que facilita a fixação de carbono no carvão (DAVEL CANAL et al., 2016; YANG et al., 2007).

A liberação dos materiais voláteis durante a pirólise é a principal responsável pelas perdas de massa e de volume. Entre 300° a 500°C a perda de massa tem seu ápice, superando a redução nas dimensões do carvão, o que acarreta uma diminuição da densidade aparente. Acima de 600°C a perda de massa é menor que a contração nas dimensões de carvão, resultando num aumento da densidade aparente, relacionada com um possível rearranjo estrutural do carbono residual do processo (TRUGILHO, 2001). Nunes e Andrade (2000), ao compararem o rendimento em gases condensáveis e o rendimento em gases não condensáveis de *Euterpe edulis* e *Eucalyptus urophylla*, concluíram que a uma temperatura final de 300°C essas espécies apresentaram comportamentos diferenciados com relação a essas características. Porém, em temperatura final de 500°C não houve diferenças significativas em rendimento de líquido pirolenhoso e rendimento em gases não condensáveis, demonstrando que essas variáveis são extremamente influenciadas por temperaturas finais mais elevadas.

Trugilho et al. (2005), estudando clones de *Eucalyptus spp*, encontraram diferenças significativas em rendimento gravimétrico de carvão e rendimento em carbono fixo e não-significativas em rendimento de líquido pirolenhoso e rendimento de gases não combustíveis. Andrade et al. (2004) relataram que o rendimento em carbono fixo é o principal parâmetro a ser considerado na análise termogravimétrica de material lignocelulósico. Carbonizando uma madeira rica em lignina, obtêm-se um elevado rendimento gravimétrico e um carvão vegetal com alto teor de carbono. Fato este relacionado com a maior resistência à decomposição térmica da lignina (TRUGILHO, 2001). A temperatura final de carbonização influencia o rendimento das frações sólida, líquida e gasosa deste processo, além de apresentar efeitos sobre as propriedades físicas, químicas e energéticas do carvão vegetal, como sobre a densidade, o teor de materiais voláteis, de cinzas, e de carbono fixo e sobre o poder calorífico superior. Consequentemente, é um importante parâmetro para definir a qualidade deste combustível sólido (TRUGILHO & SILVA, 2001; VILAS BOAS et al., 2010;

AZEVEDO et al., 2013; COUTO et al., 2015; VIEIRA et al., 2016).

2.2 Propriedades e características do carvão vegetal

O carvão vegetal é um insumo constituído por carbono, quase em sua totalidade, altamente poroso e com capacidade de adsorção irreversível (DIAS JÚNIOR et al., 2016). De modo geral, a qualidade do carvão a ser obtido depende da espécie e tamanho da madeira e do método de carbonização (DUBOC et al. 2007). A qualidade do carvão vegetal é determinada por suas propriedades físicas e químicas: densidade, poder calorífico superior, resistência mecânica ou friabilidade, umidade e composição química (carbono fixo, cinzas e materiais voláteis) (SOUZA, 2016). Uma das propriedades físicas mais importantes é a densidade da madeira utilizada. Esta possui a maior relação várias outras propriedades. A densidade da madeira é de grande importância na produção de carvão vegetal, uma vez que para um mesmo volume de madeira pode-se obter maior rendimento gravimétrico em carvão vegetal se a densidade da madeira for mais alta (TRUGILHO, 2001).

Há uma relação direta e positiva entre densidade básica da madeira e densidade relativa aparente do carvão, destacando que quanto mais denso, maior é a quantidade de energia por unidade de volume, além de caracterizar também um produto menos friável (VALE et al., 2001). O aumento da densidade real com o aumento temperatura de 500 a 800°C é causada pela conversão de carbono desordenado de baixa densidade em carbono turbostrático de alta densidade, aproximando-se da estrutura de grafite que possui uma densidade real de 2,25 g.cm⁻³ (MA, 2017). Paludzyszyn Filho (2008) enfatiza que para fins energéticos as madeiras de eucalipto que têm um elevado potencial produtivo, alta densidade e alto teor de lignina, o maior rendimento na produção de carvão é maximizado com o uso de madeira mais densa, de maior poder calorífico e constituição química adequada, resultando em um carvão de melhor qualidade.

Características químicas e poder calorífico superior do carvão variam conforme a temperatura final de carbonização. Nota-se que o teor de materiais voláteis diminui sensivelmente com o aumento da temperatura final de carbonização. Trugilho e Silva (2001) indicam que existe uma tendência de estabilização em temperaturas mais elevadas, nas quais somente pequenas quantidades de H₂ são liberadas do carvão vegetal.

Entretanto, também abordam que, o inverso pode ocorrer com o teor de carbono fixo, a estabilização ocorre em temperaturas mais elevadas devido a eliminação de materiais voláteis provocando naturalmente um aumento no teor de carbono fixo. Ao se escolher uma madeira para fins energéticos, é necessário se basear nas suas características químicas e físicas, tendo em mente que quanto maior sua densidade e seu teor de lignina, maior será o rendimento em carvão vegetal, e maior será a quantidade de energia liberada em sua combustão (MACHADO, 2014)

A composição química do material de origem é altamente relacionada ao poder calorífico do carvão. A lignina é uma macromolécula de origem fenólica que possui em sua composição cerca de 61% a 67% de carbono (CORTEZ & LORA, 1997), o que contribui para o aumento do poder calorífico durante a queima da biomassa, já que a energia térmica liberada por um combustível depende principalmente da combustão do carbono e do hidrogênio, que estão presentes em sua estrutura (SANTOS et al., 2016). O teor de extrativos também contribui para o aumento do poder calorífico superior, principalmente aqueles de natureza aromática. A lignina e os extrativos possuem menos oxigênio em sua composição, quando comparados com os polissacarídeos (hemiceluloses e celulose). Além disso, esses componentes do lenho possuem estruturas complexas com mais carbono, liberando assim maiores quantidades de energia durante a combustão (SILVA et al., 2014).

O aumento no poder calorífico superior, também pode estar relacionado com o incremento da temperatura final de carbonização está relacionado ao acréscimo do teor de carbono fixo e volatilização, principalmente de oxigênio, que é um elemento indesejado para a utilização energética do carvão vegetal (PROTÁSIO et al., 2013). A estabilidade mecânica do carvão vegetal é geralmente aumentada com a densidade aparente da madeira precursora e, portanto, com a densidade do carvão (ASSIS, 2016; KUMAR, 1999; WEBER, 2018). A resistência à compressão do carvão diminui com o aumento da temperatura de pirólise e, de acordo com a maioria dos autores, começa a aumentar novamente a temperaturas acima de 500-600°C (ASSIS, 2016; OLIVEIRA, 1982; KUMAR, 1999). No entanto, um estudo recente relatou uma diminuição na resistência à compressão de carvão vegetal até 750°C (CHRZAZVEZ, 2014).

Um aumento na temperatura de pirólise leva a um ligeiro aumento na densidade

aparente do carvão e aumento linear na resistência à compressão do carvão, bem como uma diminuição linear na friabilidade, e uma diminuição na reatividade de CO₂ (DUFOURNY et al., 2018). Quando se objetiva a produção de carvão vegetal ou a queima direta da madeira, maiores teores de carbono são desejáveis. Na produção de carvão vegetal, o carbono é convertido em carbono fixo, e é o principal responsável pela energia estocada. Já na queima direta o carbono é totalmente consumido, e espera-se que madeiras que têm maiores teores de carbono possuem também maior capacidade térmica em função da maior energia liberada (SANTOS ET AL., 2011).

2.3 Compósitos poliméricos e reforços carbonosos

Um material composto por dois ou mais materiais, com o intuito de se obter uma combinação entre propriedades que não são facilmente encontradas em um material isolado a fim de se incorporar melhores características de cada componente, pode ser definido como um material compósito. Um compósito pode ser definido como qualquer material multifásico que exhibe uma proporção significativa das propriedades das fases que o constituem, de modo a se alcançar a melhor combinação dessas propriedades (CALLISTER, 2011). Há milhares de anos a sociedade utiliza esse materiais, entretanto a indústria dos compósitos é considerada nova, tendo crescido rapidamente nos últimos 30 anos, com o desenvolvimento de compósitos fibrosos, inicialmente com o desenvolvimento de polímeros reforçados com fibras de vidro e mais recentemente com polímeros reforçados com fibras de carbono (ASHBY, 2007).

A crescente utilização desses polímeros vem com o intuito de gerar novas alternativas para a utilização de resíduos, visando uma melhor qualidade de características e propriedades em relação aos produtos e materiais convencionais. A tecnologia de compósitos, usualmente plásticos reforçados, teve um grande progresso em relação a sua aplicação em elementos estruturais, conquistando inúmeros ramos, como: aeronáutica, construção civil, departamentos esportivos, petroquímica, naval, bioengenharia, automobilística e até mesmo o ramo da medicina, dentre diversos outros (FELIPE, 2002; NETO & PARDINI, 2006).

Compósitos poliméricos reforçados por fibras são materiais estruturais com ampla aplicação em aeroespacial, automotivo, artigos esportivos, etc. devido à sua alta

rigidez e resistência às razões de peso (GIBSON, 2010; HYER, 2009). Callister (2002) ressalta que os compósitos reforçados com partículas têm a vantagem de serem mais resistentes e mais leves que muitos materiais usados tradicionalmente. Com isso suas características vêm se adequando a diversos segmentos por apresentarem baixa densidade, alta resistência, alto módulo de elasticidade, alta resistência química e possibilita a fabricação de peças das mais variadas formas (GIBSON, 2000).

O objetivo de um material compósito em projetos, é o de combinar vários materiais e produzir um novo material com características especiais (SANTOS, 2007). O mesmo autor destaca que o desempenho dos compósitos é fortemente influenciado pelas propriedades dos seus materiais constituintes, sua distribuição, fração volumétrica e interação entre eles. Os compósitos reforçados com partículas apresentam, em sua maioria, uma fase particulada mais dura e mais rígida do que a matriz. Essencialmente a matriz transfere parte da tensão aplicada às partículas, as quais suportam uma fração de carga. O grau de reforço ou melhoria do comportamento mecânico depende de uma ligação forte na interface matriz-partícula (GIBSON 2000)

Embora as propriedades se diferenciam, todos os polímeros são compostos por longas moléculas de carbono ligadas por ligações covalentes. Essas longas moléculas são ligadas umas às outras por fracas ligações de Van der Waals e ligações de hidrogênio (secundárias) ou por uma associação dessas interações e ainda ter a presença de ligações cruzadas covalentes (ASHBY, 2007). Os polímeros termofixos possuem, em sua maioria, maior grau de dureza e são mais resistentes do que os termoplásticos e possuem melhor estabilidade dimensional. Podem ser citados como termofixos genéricos, as resinas epóxi e poliéster insaturado, muito utilizados como matrizes para polímeros reforçados com fibras. Outros polímeros provenientes do formaldeído (aldeído fórmico) são formaldeído de ureia (usado para acessórios elétricos) e formaldeído de melamina (usado para louças e talheres de mesa) (ASHBY, 2007; CALLISTER, 2011).

Os compósitos com nanomateriais de carbono atraíram enorme atenção devido às propriedades derivadas do processo eletrônico fundamental entre os dois componentes. Nesse caminho até agora, os polímeros conjugados bem estudados incluem politiofeno, polianilina, poli fenileno vinileno, poliacetileno, poli furano, polipirrol, poli fenileno, vinileno poli hetero aromático, éter de polifileno e alguns outros

(LI, 2004; KIM, 2011; HASOBE, 2005; BISWAS, 2010). Grafeno, nanotubos de carbono e nanomateriais de carbono de baixa dimensão, são feitos de carbonos com hibridação sp^2 e atraíram muita atenção devido às propriedades elétricas, mecânicas, químicas e óticas, que levam a seus amplos usos em várias áreas, incluindo aplicações sensoriais, biológicas e médicas, armazenamento de energia e optoeletrônica. Entre as propriedades destacadas, a estrutura conjugada formada é a mais fundamental que determina as demais (XINZHAO, 2018; ZHANG, 2018; TONELLI, 2015).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Obtenção e caracterização da matéria prima para a produção do carvão vegetal

Para a produção do carvão vegetal, os corpos-de-prova foram dimensionados com 2,5 x 3 x 1 cm (base x altura x comprimento) (Figura 1). Foi utilizada a madeira proveniente de um plantio de *Eucalyptus saligna*, com dez anos de idade. As propriedades da madeira foram determinadas a partir da densidade básica (ABNT, 2003), composição química a base de teor de extrativos, lignina e hemiceluloses (TAPPI, 1974; 1975), teor de cinzas (ABNT, 1986) e porosidade (ABNT, 1985).



Figura 1 - Amostras de madeira marcadas para confecção dos corpos de prova.

3.2 Produção e análise do carvão vegetal nanoestruturado

Os procedimentos de carbonização seguiram as descrições de Dias Júnior et al. (2016). As amostras da madeira, previamente secas em estufa a 105 ± 2 °C, foram carbonizadas em um cilindro metálico adaptado ao forno tipo mufla (Figura 2). Temperaturas dinais de pirólise de 400, 600 e 800 °C foram avaliadas, tendo duas repetições amostrais cada.



Figura 2 - Sistema de forno mufla montado para pirólise. A = Forno Mufla, B= Condensador, C = Coletor de líquido pirolenhoso, D = Sistema de refrigeração do condensador utilizando caixa térmica e bomba hidráulica.

A taxa de aquecimento utilizada foi de $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$, variando de 25°C até a temperatura final de carbonização. Permanecendo em um patamar por uma hora na temperatura final estipulada. Tal procedimento possibilita a obtenção de carvões vegetais com teores de carbono e de porosidade distintos, aspectos relacionados à hipótese deste trabalho.

Foram feitas as pesagens dos corpos de prova utilizados em cada repetição para a obtenção da massa de madeira relativa a cada carbonização (Figura 3). Os carvões produzidos foram pesados e o volume de líquido pirolenhoso obtido.



Figura 3 - Pesagem da madeira utilizada na carbonização e líquido pirolenhoso.

Desta forma, pode-se determinar os rendimentos gravimétricos em carvão, em

líquido pirolenhoso e em gases não condensáveis, em relação à madeira com o auxílio das seguintes equações 1, 2 e 3:

$$\text{RCV} = \left(\frac{\text{Mcv}}{\text{Mm}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

$$\text{RLP} = \left(\frac{\text{Mlp}}{\text{Mm}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

$$\text{RGNC} = 100 - (\text{RCV} + \text{RLP}) \quad (\text{Equação 3})$$

Em que: RCV = rendimento em carvão vegetal (%); Mcv = massa do carvão vegetal (g); Mm = massa seca da madeira (g); RLP = rendimento em líquido pirolenhoso (%); Mlp = massa do líquido pirolenhoso (g); RGNC = rendimento em gases não-condensáveis (%).

Os carvões produzidos (Figura 4) foram mantidos em estufa a $105 \pm 2^\circ\text{C}$ antes de qualquer procedimento de caracterização.

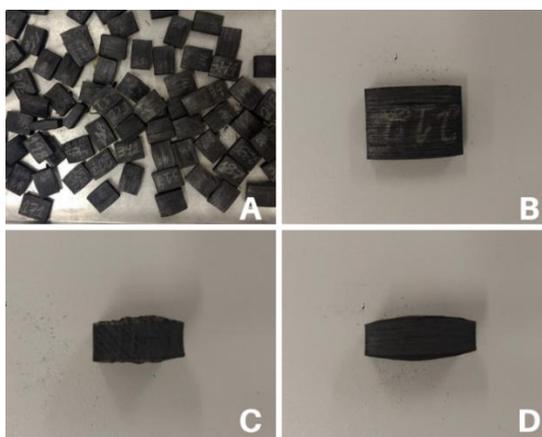


Figura 4 - Amostras de carvões produzidos a uma temperatura de 400°C . A) Carvões produzidos. B) Vista frontal. C) Vista superior. D) Vista lateral.

A determinação da densidade aparente foi realizada pela razão entre volume da amostra de carvão vegetal e massa da amostra de carvão vegetal obtida na pirólise ($D = \text{Massa}/\text{Volume}$, g cm^{-3}). O volume foi determinado através da equação de volume de um paralelepípedo ($V = \text{Base} \times \text{Altura} \times \text{Comprimento}$, cm^3), considerando os valores em centímetros das dimensões dos corpos-de-prova obtidos com o auxílio de um paquímetro. Cada amostra foi pesada em balança de precisão 0,001g, para que se fosse determinada a massa para utilização na equação de densidade.

Os parâmetros perda de massa e perda de volume, foram determinados através da seguinte equação:

$$\text{PM} (\%) = \left(\frac{\text{Mm} - \text{Mcv}}{\text{Mm}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

$$PV (\%) = \left(\frac{M_{lp}V_m - V_{cv}}{V_m} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

Em que: M_{cv} = massa do carvão vegetal (g); M_m = massa seca da madeira (g); V_m = volume da madeira (cm^3); V_{cv} = volume de carvão vegetal (cm^3).

A análise imediata foi conduzida conforme a norma D 1762-84 (ASTM, 1977), para a determinação dos teores de materiais voláteis, de cinza e de carbono fixo. Para a análise termogravimétrica (TGA e DTA), foi utilizado o equipamento BP Engenharia Modelo RB-3000, a uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. A massa necessária foi de ± 4 g de carvão com granulometria 60 *mesh*. Os termogramas foram obtidos a partir da temperatura ambiente, em torno de 25°C , até temperatura máxima de 1.000°C . Esta análise também foi realizada para a madeira, com o intuito de comparações. A curva termogravimétrica (TG) foi obtida para avaliar a perda de massa em função da temperatura e a curva da derivada primeira da perda de massa (DTG).

A observação da microestrutura dos carvões obtidos na pirólise foi realizada com o auxílio do Microscópio Confocal Olympus LEXT – 3D Measuring L. Microscope 4000, identificando indícios da degradação ou manutenção de estruturas sob as diferentes temperaturas de pirólise.

3.3 Análise dos dados

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com três tratamentos (temperatura de pirólise) e duas repetições. Os dados foram inicialmente submetidos a testes de normalidade (Shapiro Wilk) e de Levene (homocedasticidade das variâncias). Em seguida, as correlações de Pearson foram determinadas e o teste F de análise de regressão foi realizado. O teste t foi aplicado posteriormente para avaliar os coeficientes de R^2 . Quando necessário, os modelos foram ajustados para melhorar os valores do erro padrão e o coeficiente de determinação. Todos os testes foram realizados com intervalo de confiança de 95%.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A madeira apresentou os seguintes valores médios: densidade básica = 0,570 g cm⁻³; teor de extrativos = 5,79%; teor de lignina = 25,80%; teor de cinzas = 0,15% e porosidade = 68,22%.

O rendimento gravimétrico para carvão vegetal (RCV), líquido pirolenhoso (RLP) e gases não condensáveis (RGNC) para o *E. saligna* estão dispostos abaixo (Figura 5).

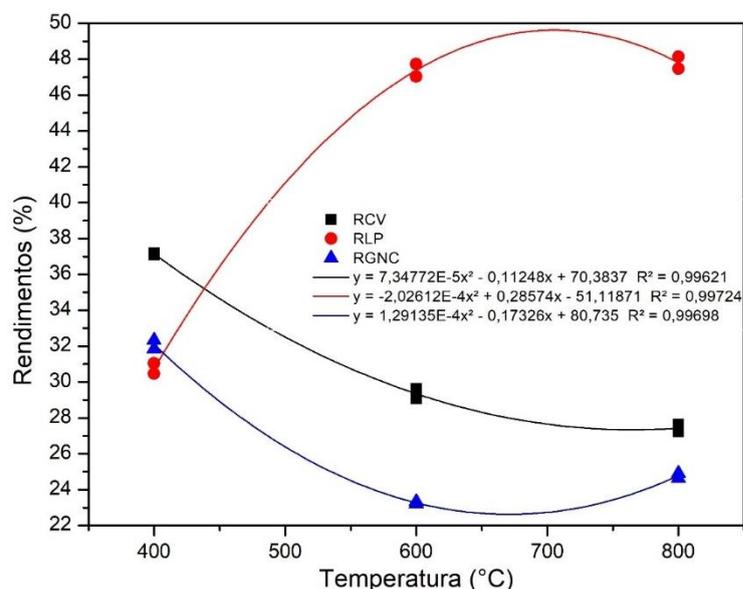


Figura 5 - Rendimentos gravimétricos da madeira de *Eucalyptus saligna* sob diferentes temperaturas de pirólise.

O maior rendimento médio em carvão vegetal obtido foi de 37,15%, proveniente da temperatura final de pirólise de 400°C, e o menor valor foi de 27,42%, identificado na temperatura de 800°C. Já para os valores de rendimento em líquido pirolenhoso, obteve-se uma maior média na temperatura de 800°C, e o menor valor na temperatura de 400°C. O maior teor de gases não condensáveis, de 32,09%, foi identificado na temperatura de 400°C, com tendência a queda na temperatura de 600°C (23,27%), apresentando em seguida um crescente com média de 24,77%.

Diversas são as reações químicas que ocorrem durante pirólise e os fenômenos de reação estão estreitamente relacionados com a temperatura à qual a madeira é submetida. O aumento na temperatura final de carbonização causa uma diminuição no rendimento final de carvão produzido, aumento nos produtos gasosos e aumento da

concentração de carbono fixo da fase sólida (SYRED et al., 2006). Uma temperatura de carbonização mais elevada, reflete na diminuição do rendimento gravimétrico em carvão vegetal, uma vez que a volatilização dos compostos orgânicos é mais acentuada (VIEIRA et al., 2013; PROTÁSIO et al., 2014).

A volatilização acentuada dos constituintes da madeira, pode colaborar com o aumento dos valores de líquido pirolenhoso notados na curva de regressão (Figura 5), entretanto a curva de regressão para líquido pirolenhoso demonstrou um comportamento de queda próxima a temperatura de 700°C, uma vez que conforme se aumenta a temperatura do tratamento menor é o teor de materiais voláteis constituintes, restando somente altos teores de carbono fixo. Os valores obtidos para gases não condensáveis para a temperatura de 400°C se assemelha aos obtidos por Souza et al. (2018) que variaram entre 31,13% e 32,05%. O rendimento de carvão diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise, de 500 a 800°C a produção de carvão vegetal de eucalipto diminuiu de 33,8% para 28,1% (DUFOURNY et al., 2018).

Os resultados da densidade aparente estão contidos na Figura 6, para as temperaturas de pirólise de 400°C a 800°C foram respectivamente de 0,3120g cm⁻³, 0,2981 g cm⁻³ e 0,3192 g cm⁻³.

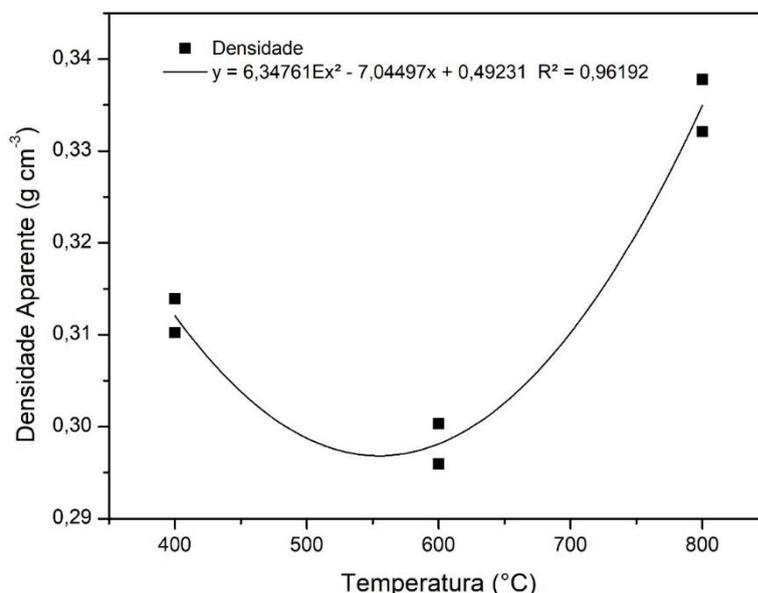


Figura 6 - Densidade aparente dos carvões vegetais produzidos.

Somerville (2015), Kumar (1999) e Oliveira et al (1982), argumentam que a densidade depende do tipo de biomassa lenhosa utilizada para a pirólise, e também que

esta propriedade apresenta uma ligeira queda com o aumento da temperatura de pirólise, entretanto em temperaturas de pirólise acima de 500 e 600°C apresenta um aumento da sua densidade. Conforme Somerville (2015) identificou, a densidade do carvão aumenta a medida que eleva-se a temperatura de pirólise, especialmente, em temperaturas mais altas de 450°C. A densidade aparente do carvão vegetal é um importante parâmetro em quesitos mecânicos, pois a estabilidade mecânica do carvão vegetal é geralmente aumentada com a densidade aparente da madeira precursora e, portanto, com a densidade do carvão vegetal. (ANTAL et al, 2000; KUMAR et al, 1999; WEBER et al, 2018; ASSIS et al, 2016).

Na figura 7, observa-se os resultados das perdas de massa e de volume obtidas em suas respectivas temperaturas finais de pirólise. Os resultados médios obtidos para perda de massa nas temperaturas de 400°C, 600°C e 800°C foram respectivamente 62,45%, 70,94% e 72,85%, e para a perda de volume foram 20,60%, 37,04% e 44,72%, respectivamente.

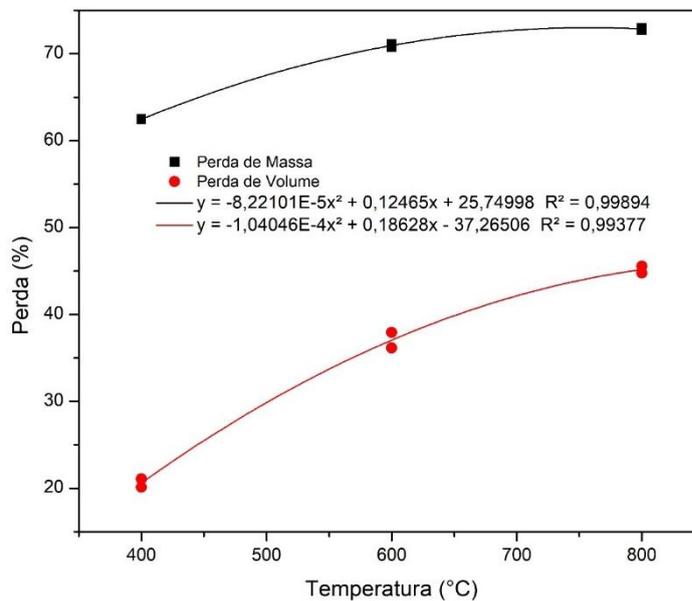


Figura 7 - Perda de massa e Perda volumétrica decorrente do processo de pirólise.

As reações que sucedem durante o processo de pirólise estão totalmente correlacionadas com a temperatura que a madeira é submetida. No que se refere a temperatura de carbonização, o ideal seria entre 300 e 500°C, pois neste intervalo ocorre uma perda de massa devido à liberação de voláteis, sem, entretanto, ocorrer uma redução significativa nas dimensões do carvão. Sendo assim, um carvão produzido a 300°C é

mais denso que um carvão produzido a 500°C. Na faixa de 500 a 700°C verifica-se uma maior perda de massa, no entanto ocorre uma contração altamente significativa nas dimensões do carvão vegetal. O efeito no volume é maior do que em perda de massa (CARNEIRO et al., 2011). Entretanto esta afirmação de Carneiro (2011) pode não ser viável quando se trata da utilização em compósitos, uma vez que por mais que este material apresente uma maior densidade, o mesmo apresentará um menor teor de carbono fixo e um maior teor de materiais voláteis, pois justamente esta baixa temperatura de pirólise faz com que o material apresente pequenas alterações físicas e não degrade todos seus constituintes.

A perda volumétrica é notadamente observada, sendo identificar a diminuição das dimensões das amostras de acordo com o tratamento térmico aplicado (Figura 8).



Figura 8 - Amostras. Madeira, Carvão vegetal 400°C, Carvão vegetal 600°C e Carvão vegetal 800°C.

Os resultados encontrados para a composição imediata (Figura 9 e Figura 10) do carvão vegetal produzido se assemelham aos de Dufourny(2019), que encontrou uma variação entre 80,5% a 98,1% de carbono fixo. Os autores destacam ainda, que este comportamento é inversamente proporcional ao teor de materiais voláteis. Possivelmente, quanto maior o tempo de ação do calor da pirólise, maior o teor de carbono, devido à maior quantidade de matéria volátil sendo liberada, o que explica o comportamento inversamente proporcional dos parâmetros teor de carbono fixo e teor de materiais voláteis. A presença de um material carbonoso é importante e extremamente importante para a utilização do carvão vegetal como reforço em biocompósitos. O carvão vegetal apresenta uma estrutura interna estável, semelhante à grafite, e uma estrutura periférica reativa, devido à presença de diferentes grupos químicos capazes de se ligar a substâncias orgânicas, à água e a elementos químicos (MANGRICH, 2011).

A grafite formada pela pirólise, através de sua estrutura reativa pode fornecer ligações essenciais para uma boa interação com a matriz polimérica.

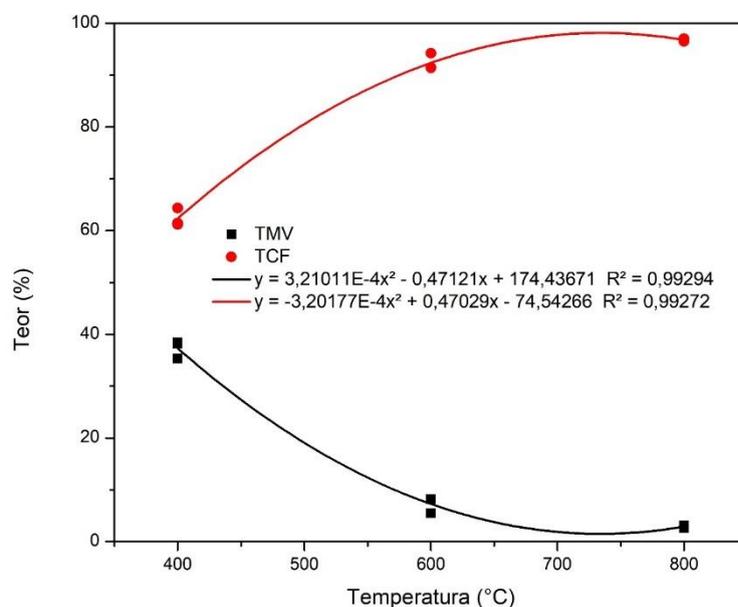


Figura 9 - Teores de Materiais voláteis (TMV) e teores de carbono fixo (TCF).

Entretanto, Elyounssi et al. (2010) relataram que o teor em carbono fixo aumenta até certa temperatura e, após atingir o ponto máximo, começa a diminuir. Com o aumento da temperatura de pirólise, o teor de carbono fixo aumenta significativamente e ocorre diminuição no rendimento e teor de hidrogênio (DEMIRBAS, 2009). Variações no rendimento em carvão vegetal e carbono fixo são comuns e opostas. A perda de massa da fração sólida é, de certa maneira, compensada pelo aumento no teor de carbono fixo (ELYOUNSSI et al., 2010). Importante destacar que, a quantidade de carbono fixo fornecido por unidade de madeira é função do teor de lignina (MACHADO et al., 2014). O teor de cinzas está dentro do esperado, sugerido por Trugilho et al. (2005), afirma que essa característica geralmente é muito variável, sendo atribuída a diversos fatores, pois os teores de cinzas são atribuídos à fração mineral da madeira de origem, fração esta não termo degradável. No caso da madeira de Eucalyptus esta fração geralmente é inferior a 1%.

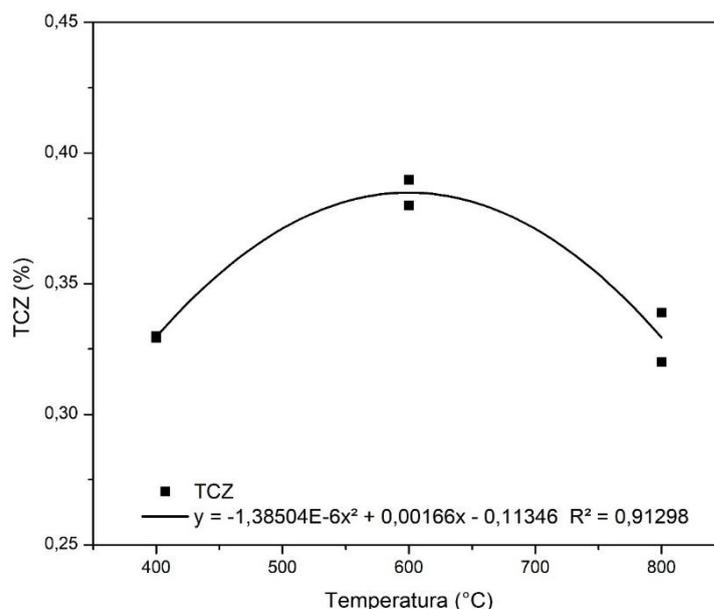


Figura 10 - Teor de cinzas (TCZ) obtidos na pirólise.

A matriz de correlação (Tabela 1) apresenta os valores de correlações, assim como também o grau de significância, obtidos entre alguns dos parâmetros analisados nesta pesquisa, que são importantes para se determinar as influências entre variáveis e o processo de carbonização.

Tabela 1 – Correlações de Pearson entre variável de processo e produto, proveniente de *Eucalyptus saligna*.

Parâmetros	TE	DE	P	V	PM	PV	TMV	TCZ	TCF	RCV	RLP	RGNC
TE	1	0,783	0,24	0,13	0,223	0,132	0,259	0,545	0,258	0,214	0,32	0,435
DE	0,335	1	0,977	0,913	0,994	0,914	0,958	0,238	0,959	0,997	0,898	0,782
P	-0,930*	0,035	1	0,109	0,017	0,108	0,019	0,785	0,018	0,026	0,08	0,196
V	-0,979*	-0,136	0,985*	1	0,093	0,001	0,129	0,675	0,128	0,083	0,189	0,305
PM	0,939*	-0,009	-1,000*	-0,989*	1	0,091	0,036	0,768	0,035	0,009	0,097	0,212
PV	0,979*	0,134	-0,986*	-1,000*	0,990*	1	0,127	0,677	0,127	0,082	0,188	0,304
TMV	-0,918*	0,066	1,000*	0,980*	-0,998*	-0,980*	1	0,804	0,001	0,045	0,061	0,176
TCZ	-0,656	-0,931*	0,332	0,488	-0,357	-0,486	0,303	1	0,803	0,759	0,865	0,98
TCF	0,919*	-0,064	-1,000*	-0,980*	0,998*	0,980*	-1,000*	-0,304	1	0,044	0,061	0,177
RCV	-0,944*	-0,005	0,999*	0,991*	-1,000*	-0,992*	0,997*	0,37	-0,998*	1	0,106	0,222
RLP	0,877*	-0,16	-0,992*	-0,956*	0,988*	0,957*	-0,995*	-0,211	0,995*	-0,986*	1	0,116
RGNC	-0,775*	0,336	0,953*	0,887*	-0,945*	-0,888*	0,962*	0,031	-0,962*	0,940*	-0,984*	1

Em que: TE = Temperatura (°C); DE = Densidade (g cm⁻³); P = Massa (g); V = Volume (cm³); PM= Perda de massa (%); PV = Perda de volume (%); TMV = teor de materiais voláteis (%); TCZ=Teor de cinzas (%); TCF=Teor de carbono fixo (%); RCV=Rendimento gravimétrico em carvão vegetal (%); RLP=Rendimento gravimétrico em líquido pirolenhoso (%); RGNC=Rendimento gravimétrico em gases não condensáveis (%). Diagonal superior representam os valores de significância. Diagonal inferior representam os valores obtidos.

A temperatura apresentou correlações significativas, com correlação negativa para o fator massa, volume, teor de materiais voláteis e rendimento em carvão vegetal.

Observa-se que as correlações positivas da temperatura são para a perda de massa, perda volumétrica, teor de carbono fixo e rendimento em líquido pirolenhoso. Vieira et al. (2013) observaram o comportamento semelhante, constatando que há um aumento em carbono fixo a medida em que se eleva a temperatura final de pirólise. Oliveira et al. (2010) explica que durante o processo de carbonização, quanto maior a exposição da madeira a elevadas temperaturas, maior será a intensidade com que as substâncias voláteis se soltam, reduzindo seu teor no carvão. Quanto maior a temperatura final de carbonização maior é a liberação de compostos voláteis, o que reflete no incremento do teor dos compostos inorgânicos e carbono fixo no carvão vegetal durante a pirólise. Portanto, processos de carbonização que utilizam temperaturas finais de carbonização mais elevadas darão origem a um carvão com menor teor de compostos voláteis e maiores teores de carbono fixo e minerais (COUTO et al, 2015).

O rendimento gravimétrico em carvão vegetal apresenta correlação positiva com o teor de materiais voláteis e com a massa, assim como identificado por Protásio et al. (2012).

A variável massa, apresentou-se correlacionada positivamente com os parâmetros de volume, teor de materiais voláteis, rendimento em carvão vegetal e rendimento em gases não condensáveis. Demonstrou-se negativa para perda de massa e teor de carbono fixo, para perda de volume e rendimento em líquido pirolenhoso.

O volume tem um comportamento negativo para correlações com a perda de massa e a perda de volume. Esses parâmetros principais tornam-se importantes pela fato de que as transformações ocorridas durante a pirólise modificam completamente a estrutura do material, causando uma diminuição do peso e tamanho do material devido a degradação de seus constituintes. A perda de massa é relacionada à eliminação dos materiais voláteis, demonstrando-se inversamente proporcional aos rendimentos gravimétricos de carvão vegetal e gases não condensáveis. Menores rendimentos gravimétricos, ou seja, maiores perdas de massa estão associadas à redução nos teores de materiais voláteis e à consequente concentração dos teores de carbono fixo no carvão (CARNEIRO, 2017). Blankenhorn, Jenkins e Kline (1972) e Vieira (2009) mencionaram que a degradação térmica da lignina é semelhante à formação do carbono vítreo a partir de resinas fenólicas. Os autores afirmaram que com o aumento da

temperatura, há uma reestruturação das cadeias de carbono fazendo com que as mesmas se tornem semelhantes às estruturas gráficas com ligações cruzadas entre elas. Relataram ainda que em temperaturas extremas há uma maior organização das cadeias de carbono já reestruturado, isso associado ainda a um maior número de ligações entre as cadeias carbônicas. Fenômeno semelhante foi descrito por Mendes, Gomez e Oliveira (1982).

O teor de carbono fixo apresenta correlação negativa com o teor de materiais voláteis e também com o rendimento em carvão vegetal, pois para se obter um carvão com um elevado teor de carbono, deve-se aplicar temperaturas mais elevadas de pirólise, o que leva a um menor rendimento de carvão vegetal. A correlação negativa entre rendimento em carvão vegetal e teor de carbono fixo, também foi encontrada por Oliveira et al. (2010) e Vale et al. (2001).

Os resultados nas análises termogravimétricas (TGA e DTG) da madeira de *E. saligna* e dos carvões nas respectivas temperaturas finais de pirólise de 400°C, 600°C e 800°C são apresentados nas figuras abaixo (Figuras 11).

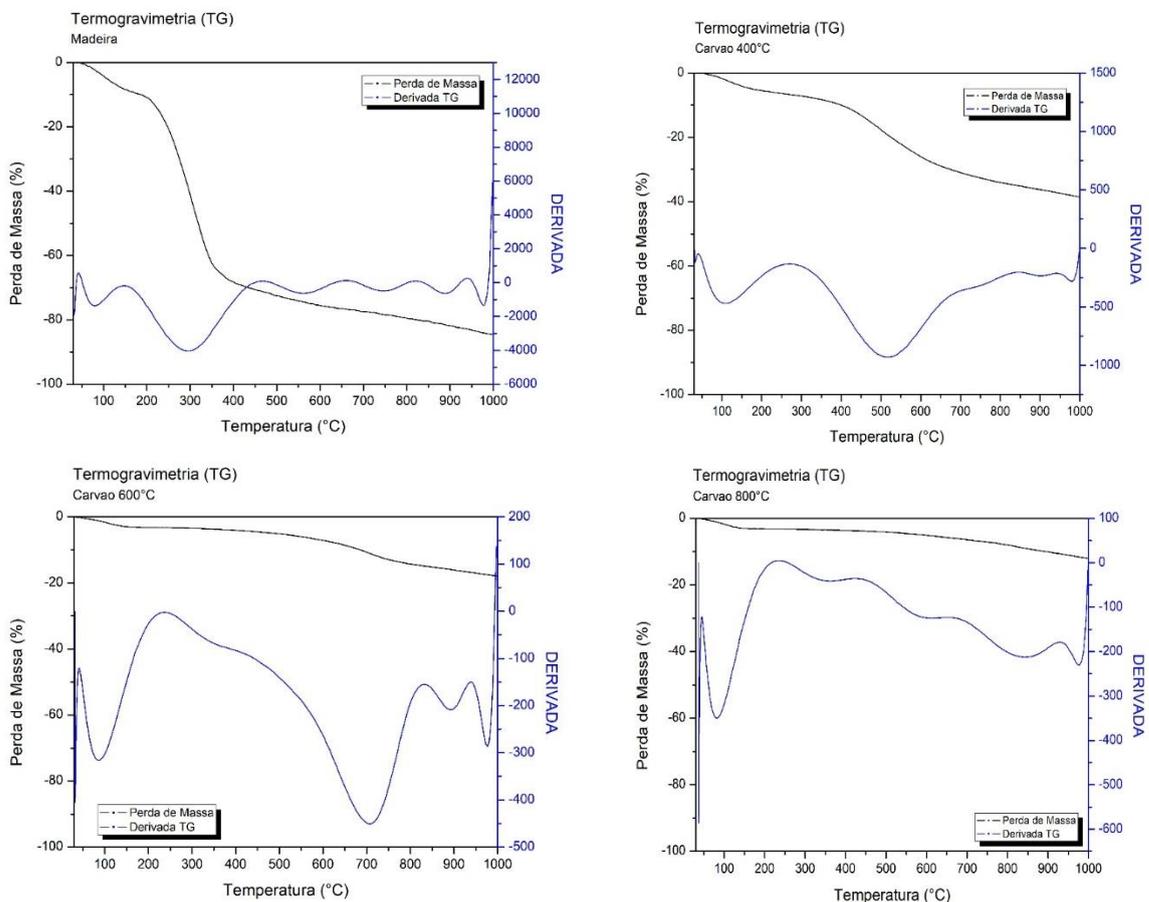


Figura 11 - Termogravimetria da madeira de *E. saligna* e dos carvões produzidos a temperatura fina de

pirólise de 400, 600 e 800 ° C.

A análise termogravimétrica da madeira tem o comportamento semelhante às de Varma e Mondal (2019). Os autores explicam que toda curva de termogravimetria pode ser separada em quatro estágios. O primeiro estágio inicia em 33°C e termina em 200°C, onde ocorre cerca de 6% da perda de massa, que é relacionada à tendência de fuga de componentes voláteis e umidade em baixas temperaturas. No estágio seguinte, que ocorre na faixa de 200 - 350°C, dá-se a maior taxa de perda de massa, chegando a cerca de 50%, devido a degradação da hemicelulose e celulose. O terceiro estágio inicia-se em 350°C e termina em 500°C, onde a perda de massa pode atingir cerca de 30%, resultado da decomposição térmica da celulose e de algumas ligninas (Varma e Mondal, 2018). Além disso, para a quarta etapa, acima de 500°C, ocorre perda de massa muito baixa e a curva TG torna-se quase constante até 800°C. Esta análise é importante para que tenhamos noção da resistência térmica do carvão vegetal a ser empregado nos biocompósitos, ou seja, entender o comportamento de seus constituintes quando submetidos à altas temperaturas.

O carvão que apresentou a menor degradação térmica entre os quatro materiais analisados, foi o carvão produzido numa temperatura de 800°C. Isto é identificado verificando a linha de perda de massa da termogravimetria (TG), que comparada às linhas de perda de massa dos demais carvões e da madeira (Figura 11), foi o que sofreu menor variação na escala de porcentagem para perda de massa. Mostrando-se o material com maior resistência térmica entre os materiais analisados. O fato é explicado por ser o material com um maior teor de carbono fixo e menor teor de materiais voláteis, como notado na figura 9.

Durante a análise da microscopia confocal dos materiais carbonizados, pôde-se notar que a grande parte da estrutura original da madeira é mantida pós carbonização, mesmo após pirólises de elevadas temperaturas. Muñiz (2012) diz que a estrutura anatômica da madeira se mantém após a pirólise, podendo-se identificar o material com base nas células constituintes (Figuras 15 a 17).

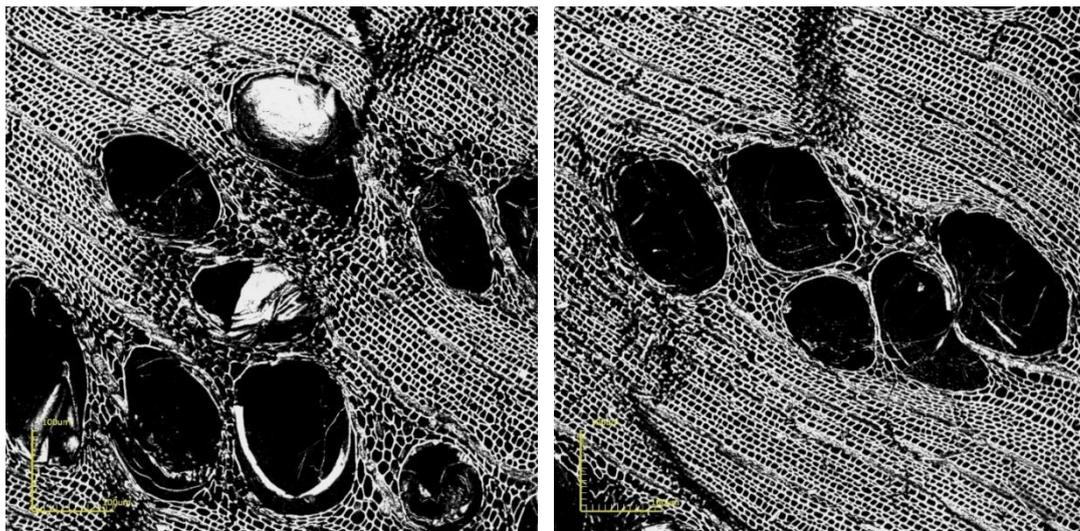


Figura 12 - Microscopia Confocal de carvão vegetal produzido em temperatura de pirólise de 400°C.

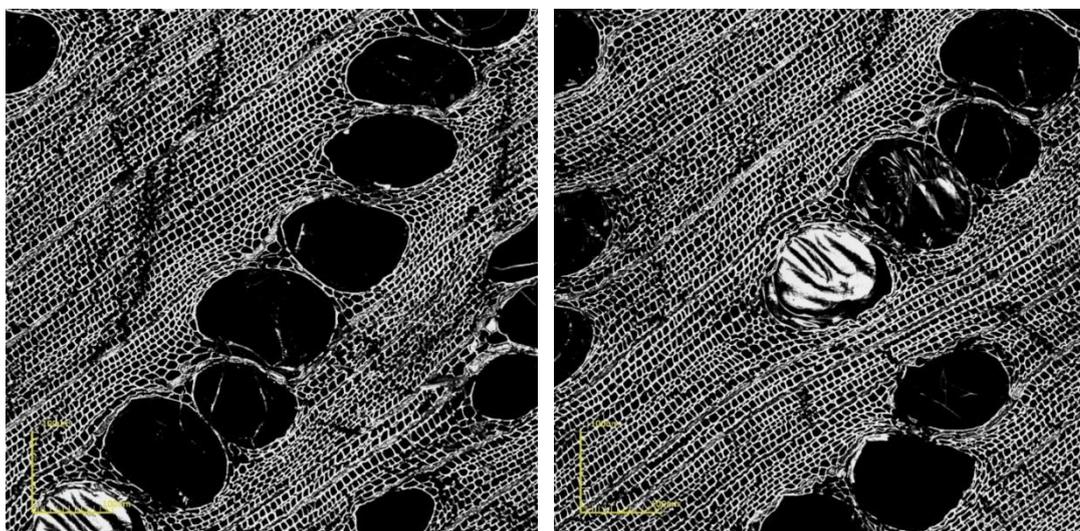


Figura 16 - Microscopia Confocal de carvão vegetal produzido em temperatura de pirólise de 600°C.

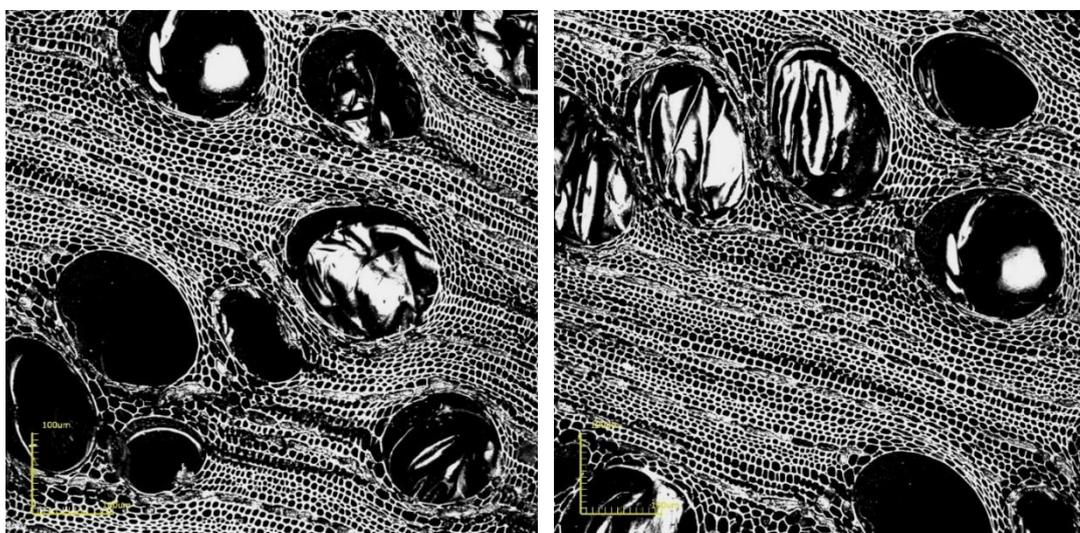


Figura 17 - Microscopia Confocal da estrutura anatômica de carvão vegetal produzido em temperatura de pirólise

de 800°C.

5 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, o material que mais se destacou para a finalidade de uso em biocompósitos, por possuir alto teor de carbono fixo, alta densidade, maior resistência térmica, foi o carvão produzido em uma temperatura de pirólise de 800°C. Embora apresente baixo rendimento e alta perda de massa.

Com o intuito de conhecer ainda mais o material carvão vegetal como reforço em biocompósitos, são necessárias análises voltadas para a composição química e estrutural do material, física e mecânica, provendo maiores compreensões para a relação entre o material carbonoso e a matriz polimérica a ser utilizada.

A busca por inovações e utilização de biocompósitos poliméricos é crescente, e o presente estudo demonstra mais uma possibilidade de utilização destes materiais com o emprego de carvão vegetal nanoestruturado. Podendo destinar grande parte dos finos gerados durante a pirólise, para uso como matéria prima carbonosa na fabricação de biocompósitos.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 1762-84**: Standard method for chemical analyses of wood charcoal. Phyladelphia: 1977. 1042p.

ANDRADE, A. M.; GONÇALVES, F. G. Adaptação de um forno para o aproveitamento dos subprodutos da carbonização. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 241-247, 1999.

ANDRADE, A. M.; PASSOS, P. R.; MARQUEUS, L. G. C.; OLIVEIRA, L. B.; VIDAURRE, G. B.; ROCHA, J. D. Pirólise de resíduos do coco-da-baía (*Cocos nucifera* Linn) e análise do carvão vegetal. **Revista Árvores**, Viçosa, v. 28, n. 5, p. 707-714, 2004.

ANTAL, Michael Jerry et al. Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 39, n. 11, p. 4024-4031, 2000.

ANTAL, Michael Jerry; GRØNLI, Morten. The art, science, and technology of charcoal production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1619-1640, 2003.

ASHBY, M. F.; JONES, D. R. H. **Engenharia de materiais. v.2**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007. 436 p.

ASRAN, Ashraf Sh; HENNING, S.; MICHLER, Goerg H. Polyvinyl alcohol–collagen–hydroxyapatite biocomposite nanofibrous scaffold: mimicking the key features of natural bone at the nanoscale level. **Polymer**, v. 51, n. 4, p. 868-876, 2010.

ASSIS, M. R. et al. Factors affecting the mechanics of carbonized wood: literature review. **Wood science and technology**, v. 50, n. 3, p. 519-536, 2016.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **ABNT. NBR 8112**: carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro, 1986. 5p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **ABNT. NBR 9165**: determinação da densidade relativa aparente, relativa verdadeira e porosidade. Rio de Janeiro: **ABNT, 1985**. 8p.

AZEVEDO, C. H. S. et al. Influência da temperatura final de carbonização e da taxa de aquecimento no rendimento gravimétrico e teor de cinzas do carvão de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*. **Enciclopédia biosfera**, v. 9, n. 16, p. 1279-1287, 2013.

BISWAS, Sanjib; DRZAL, Lawrence T. Multilayered nanoarchitecture of graphene nanosheets and polypyrrole nanowires for high performance supercapacitor electrodes.

Chemistry of Materials, v. 22, n. 20, p. 5667-5671, 2010.

BLANKENHORN, P. R.; JENKINS, G. M.; KLINE, D. E. Dynamic mechanical properties and microstructure of some carbonized hardwoods. **Wood and Fiber Science**, v. 4, n. 3, p. 212-224, 2007.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional – BEN. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética, 2018. EPE, 296p. Disponível em: http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dadosabertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-303/topico-419/BEN2018__Int.pdf

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Balanço Energético Nacional – BEN. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisa Energética, 2019. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2019>

BRITO, J. O. Estudo das influências da temperatura, taxa de aquecimento e densidade da madeira de *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus citriodora* sobre os resíduos sólidos da pirólise. 1992. 81 f. 1992. Tese de Doutorado. Tese (Livre Docência)-Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba.

BRITO, José Otávio et al. Densidade básica e retratibilidade da madeira de *Eucalyptus grandis*, submetida a diferentes temperaturas de termorreificação. **Cerne**, v. 12, n. 2, 2006.

BRITO, José Otávio. Princípios de produção e utilização de carvão vegetal de madeira. **Documentos florestais**, v. 9, p. 1-19, 1990.

CALLISTER JR, William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 5ª Edição**. Rio de Janeiro, 2002.

CALLISTER, JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 7. ed.** Rio de Janeiro: LTC, 2011. 705 p.

CAMPOS, Ana Carolina Maioli. Carvão de *Eucalyptus*: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR. Universidade Federal de Lavras, Lavras. Portuguese, 2008.

CANAL, Wagner Davel et al. Comportamento térmico, emissão de gases condensáveis e não condensáveis no processo de carbonização da madeira. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 36, n. 87, p. 261-267, 2016.

CARNEIRO, A. C. O.; BARCELLOS, D. C.; SANTOS, R. C. Treinamento carvão vegetal: apostila teórica e prática. Viçosa, MG, p. 129, 2011.

CARNEIRO, Angélica de Cássia Oliveira et al. Efeito do material genético e do sítio na qualidade do carvão vegetal de madeira de curta rotação. **Floresta**, v. 46, n. 4, p. 473-

480, 2017.

CHEN, N.; TONG, Z.; YANG, W.; BRENNAN, A. M. Biocomposites with tunable properties from poly(lactic acid)-based copolymers and carboxymethyl cellulose via ionic assembly. **Carbohydrate Polymers**, v. 128, n. 5, p. 122-129, 2015.

CHRZAZVEZ, Julia et al. Impact of post-depositional processes on charcoal fragmentation and archaeobotanical implications: experimental approach combining charcoal analysis and biomechanics. **Journal of Archaeological Science**, v. 44, p. 30-42, 2014.

CORTEZ, Luis Augusto Barbosa; LORA, Electo Silva. Tecnologias de conversão energética da biomassa. **In: Serie sistemas energeticos**. EDUA, 1997.

COUTO, A. M. et al. Qualidade do carvão vegetal de Eucalyptus e Corymbia produzido em diferentes temperaturas finais de carbonização. **Scientia Forestalis**, v. 43, n. 108, p. 817-831, 2015. DOI: 10.18671/scifor.v43n108.7

COUTO, Allan Motta et al. Quality of charcoal from Corymbia and Eucalyptus produced at different final carbonization temperatures. **Scientia Forestalis**, v. 43, n. 108, p. 817-831, 2015.

DE PAULA PROTÁSIO¹, Thiago et al. Análise de correlação canônica entre características da madeira e do carvão vegetal de Eucalyptus Canonical correlation analysis between characteristics of Eucalyptus wood and charcoal. **Ponte**, v. 144, n. 55, p. 17.

DEMIRBAS, Ayhan. Biorefineries: current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 11, p. 2782-2801, 2009.

DERMIRBAS, A. Relationships between carbonization temperature and pyrolysis products from biomass. **Energy Exploration & Exploitation**, v. 22, n. 6, p. 411-420, 2004.

DIAS JÚNIOR, A. F.; PIROLA, L. P.; TAKESHYTA, S.; LANA, A. Q.; BRITO, J. O.; ANDRADE, A. M. Higroscopicity of charcoal produced in different temperatures. **Cerne**, Lavras, v. 22, n. 4, p. 423-430, 2016.

DOS SANTOS, Rosimeire Cavalcante et al. Influência das propriedades químicas e da relação siringil/guaiacil da madeira de eucalipto na produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 2, p. 657-669, 2016.

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

DUFOURNY, L. Van De Steene, G. Humbert, D. Guibal, L. Martin, J. Blin, Influence of pyrolysis conditions and the nature of the wood on the quality of charcoal as a

reducing agent, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Volume 137, 2019, Pages 1-13, ISSN 0165-2370, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.10.013>.

ELYOUNSSI, Khalid; BLIN, Joël; HALIM, Mohammed. High-yield charcoal production by two-step pyrolysis. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 87, n. 1, p. 138-143, 2010.

FELIPE, R. C.T. S. Tecnologia dos materiais compósitos. Apostila. Pdf. 1 arquivo (.18MB). **CEFET-RN – Natal**, 2002.

FERREIRA, Omar Campos. Emissões de gases de efeito estufa na produção e no uso do carvão vegetal. **Economia & Energia**, v. 4, n. 20, 2000.

GIBSON, A. G. *Comprehensive composite materials: design and applications*. **Inglaterra: Elsevier**, v. 6, 2000.

GIBSON, Ronald F. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. **Composite structures**, v. 92, n. 12, p. 2793-2810, 2010.

HASOBE, Taku; FUKUZUMI, Shunichi; KAMAT, Prashant V. Ordered assembly of protonated porphyrin driven by single-wall carbon nanotubes. J-and H-aggregates to nanorods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 34, p. 11884-11885, 2005.

HUANG, Y.; ZHENG, Y.; SONG, W.; MA, Y.; WU, J.; FAN, L. Poly(vinyl pyrrolidone) wrapped multi-walled carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composite hydrogels. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 42, n. 10, p. 1398-1405, 2011.

HYER, Michael W.; WHITE, Scott R. Stress analysis of fiber-reinforced composite materials. **DEStech Publications**, Inc, 2009.

KAUR, Tejinder; THIRUGNANAM, Arunachalam. Effect of Porous Activated Charcoal Reinforcement on Mechanical and In-Vitro Biological Properties of Polyvinyl Alcohol Composite Scaffolds. **Journal of materials science & technology**, v. 33, n. 7, p. 734-743, 2017.

KIM, Youngkyoo et al. A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene: fullerene solar cells. In: *Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*. 2011. p. 63-69.

KUMAR, M.; VERMA, B. B.; GUPTA, R. C. Mechanical properties of acacia and eucalyptus wood chars. **Energy sources**, v. 21, n. 8, p. 675-685, 1999.

LI, Huaping et al. Selective interactions of porphyrins with semiconducting single-walled carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 4, p.

1014-1015, 2004.

LIN, Jeng-Chyan Muti. Development of a high yield and low cycle time biomass char production system. **Fuel processing technology**, v. 87, n. 6, p. 487-495, 2006.

LU, Qiang; LI, Wen-Zhi; ZHU, Xi-Feng. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 5, p. 1376-1383, 2009.

LUENGO, C. A.; FELFLI, F. E. F.; BEZZON, Guilherme. Pirólise e torrefação de biomassa. CORTEZ,LAB; GÓMEZ, EO; LORA, EES **Biomassa para energia**. Campinas: Ed. Unicamp. Cap, v. 5, p. 333-351, 2008.

MA, Zhongqing et al. Evolution of the chemical composition, functional group, pore structure and crystallographic structure of bio-char from palm kernel shell pyrolysis under different temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 127, p. 350-359, 2017.

MACHADO, Gilmara Oliveira et al. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas, químicas e energéticas do carvão de cinamomo (*Melia azedarach* L.) Influence of temperature carbonization in physical, chemical and energy of charcoal from cinamomo. **AMBIÊNCIA**, v. 10, n. 1, p. 83-96, 2014.

MANGRICH, Antonio S.; MAIA, CMB de F.; NOVOTNY, Etelvino H. Biocarvão: as terras pretas de índios e o sequestro de carbono. **Embrapa Solos**-Artigo em periódico indexado (ALICE), 2011.

MENDES, M. G.; GOMEZ, P. A.; OLIVEIRA, J. B. Propriedades e controle da qualidade do carvão vegetal. In: CETEC - FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. **Produção e utilização de carvão vegetal**. Belo Horizonte, 1982. p. 91-112.

MUÑIZ, Graciela Inés Bolzon de et al. Charcoal anatomy of forest species. **Cerne**, v. 18, n. 3, p. 471-477, 2012.

NETO, Flamínio Levy; PARDINI, Luiz Claudio. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. Editora Blucher, 2016.

NUNES, W. H.; ANDRADE, A. M. Pirólise do estirpe de *Euterpe edulis* Martius (Palmiteiro). **Floresta e Ambiente**, v. 7, n. 1, p. 217-226, 2000.

NUNEZ, J. D.; BENITO, A. M.; GONZÁLEZ, R.; ARAGÓN, J.; ARENAL, R.; MASE, W. K. Integration and bioactivity of hydroxyapatite grown on carbon nanotubes and graphene oxide. **Carbon**, v. 79, p. 590-604, 2014.

OLIVEIRA, Aylson Costa et al. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 87, p. 431-439, 2010.

OLIVEIRA, JB de; GOMES, P. A.; ALMEIDA, M. R. Caracterização do processo de fabricação de carvão em fornos de alvenaria. Carvão vegetal: destilação, carvoejamento,

propriedades, controle de qualidade. Belo Horizonte: **CETEC**, p. 63-102, 1982.

PALUDZYSZYN FILHO, E. Melhoramento de eucalipto para produção de energia. **Embrapa Florestas-Artigo de divulgação na mídia (INFOTECA-E)**, 2008.

PELÁEZ-SAMANIEGO, Manuel Raúl et al. Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 4, p. 1063-1086, 2008.

PEREIRA, Bárbara Luísa Corradi et al. Estudo da degradação térmica da madeira de Eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. **Rev. Árvore**, Viçosa, v. 37, n. 3, p. 567-576, June 2013. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-67622013000300020&lng=en&nrm=iso>. access on 10 June 2019. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-67622013000300020>.

PINHEIRO, Paulo Cesar C. et al. A produção de carvão vegetal: teoria e prática. Belo Horizonte, p. 215-236, 2006.

PROTÁSIO, T. P. et al. Potencial siderúrgico e energético do carvão vegetal de clones de Eucalyptus spp. aos 42 meses de idade. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 33, n. 74, p. 137-149, 2013. DOI: 10.4336/2013.pfb.33.74448.

PROTÁSIO, T. P.; GOULART, S. L.; NEVES, T. A.; TRUGILHO, P. F.; RAMALHO, F. M. G.; QUEIROZ, L. M. S. B. Qualidade da madeira e do carvão vegetal oriundos de floresta plantada em Minas Gerais. **Pesquisa florestal brasileira**, Colombo, v. 34, n. 78, p. 111-123, 2014. <http://dx.doi.org/10.4336/2014.pfb.34.78.657>.

RAAD, T. J.; PINHEIRO, P. C. da C.; YOSHIDA, M. I. Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do Eucalyptus spp. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 2, p. 93-106, 2006.

SANTIAGO, A. R.; ANDRADE, A. M. de. Carbonização de resíduos do processamento mecânico da madeira de eucalipto. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 15, n.1, p.1-7, 2005.

SANTOS, EAd. Avaliação mecânica e microestrutural de compósitos de matriz de poliéster com adição de cargas minerais e resíduos industriais. 2007. **Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SANTOS, RC dos et al. Correlações entre os parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto. **Scientia Forestalis**, v. 39, n. 90, p. 221-230, 2011.

SILVA, Dimas Agostinho da et al. Avaliação das propriedades energéticas de resíduos de madeiras tropicais com uso da espectroscopia NIR. **Floresta e Ambiente**, v. 21, n. 4, p. 561-568, 2014.

SOMERVILLE, Michael; JAHANSHAH, Sharif. The effect of temperature and

compression during pyrolysis on the density of charcoal made from Australian eucalypt wood. **Renewable energy**, v. 80, p. 471-478, 2015.

SOUZA, J. T. de. Balanço da emissão de carbono em uma unidade de carvoejamento no município de Seropédica, RJ. 2008. 31f. **Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) – Departamento de Engenharia Florestal**, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2008.

SYRED, Caroline et al. A clean, efficient system for producing Charcoal, Heat and Power (CHaP). **Fuel**, v. 85, n. 10-11, p. 1566-1578, 2006.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI. Industry lignin in wood, **TAPPI 222 05-74**, 1974. 12p.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. Industry preparation of wood for chemical analysis (Including procedures for removal of extractives and determination of moisture content). **TAPPI T-12 05-75**, 1975. 21p.

TONELLI, Fernanda MP et al. Graphene-based nanomaterials: biological and medical applications and toxicity. **Nanomedicine**, v. 10, n. 15, p. 2423-2450, 2015.

TRUGILHO, 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. **Cerne**, Lavras, v. 11, n. 2, p. 178-186, 2005.

TRUGILHO, Paulo Fernando; DA SILVA, Dimas Agostinho. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, v. 2, n. 1, p. 45-53, 2001.

VALE, AT do et al. Relações entre a densidade básica da madeira, o rendimento e a qualidade do carvão vegetal de espécies do cerrado. **Revista Árvore**, v. 25, n. 89, p. 89-95, 2001.

VARMA, Anil Kumar et al. Pyrolysis of wood sawdust: Effects of process parameters on products yield and characterization of products. **Waste Management**, v. 89, p. 224-235, 2019.

VARMA, Anil Kumar; MONDAL, Prasenjit. Pyrolysis of pine needles: effects of process parameters on products yield and analysis of products. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 131, n. 3, p. 2057-2072, 2018.

VIEIRA, R. da S. et al. Influence of temperature on products yield of Eucalyptus microcorys carbonization. **Cerne**, v. 19, n. 1, p. 59-64, 2016. DOI: 10.1590/S0104-77602013000100008.

VIEIRA, R. S. Propriedades mecânicas da madeira de clones de Eucalyptus e do carvão

produzidos entre 350 0 C e 900 0 C. 2009. 80 f. 2009. **Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal)-Universidade Federal de Lavras, Lavras.**

VIEIRA, R. S.; LIMA, J. T.; MONTEIRO, T. C.; SELVATTI, T. S.; BARAÚNA, E. E. P.; NAPOLI, A. Influência da temperatura no rendimento dos produtos da carbonização de *Eucalyptus microcorys*. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 1, p. 59-64, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-77602013000100008>.

VIEIRA, Renato da Silva et al. Influence of temperature on products yield of *Eucalyptus microcorys* carbonization. **Cerne**, v. 19, n. 1, p. 59-64, 2013.

VILAS BOAS, M. A. et al. Efeito da temperatura de carbonização e dos resíduos de macaúba na produção de carvão vegetal. **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 87, p. 481-490, 2010.

WEBER, Kathrin, and Peter Quicker. "Properties of biochar." **Fuel** 217 (2018): 240-261.

XINZHAO, Xu et al. Electrically conductive graphene-coated polyurethane foam and its epoxy composites. **Composites Communications**, v. 7, p. 1-6, 2018.

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

YOON, K.; HWANG, J. Y.; SEO, J. W.; JANG, W. C.; KIM, H. W.; SHIN, U. S. Carbon nanotube-gelatin-hydroxyapatite nanohybrids with multilayer core-shell structure for mimicking natural bone. **Carbon**, v. 77, p. 379-389, 2014.

ZHANG, Zhixing et al. Assembly of graphene-aligned polymer composites for thermal conductive applications. **Composites Communications**, v. 9, p. 33-41, 2018.