

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Estudo das metodologias da Convenção-Quadro das Nações Unidas
sobre Mudanças Climáticas, referentes à avaliação de emissões de
gases de efeito estufa na produção de carvão vegetal**

Marcel Miranda Taccini

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Recursos
Florestais, com opção em Tecnologia de Produtos
Florestais

**Piracicaba
2010**

**Marcel Miranda Taccini
Gestor Ambiental**

**Estudo das metodologias da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre
Mudanças Climáticas, referentes à avaliação de emissões de gases de efeito
estufa na produção de carvão vegetal**

Orientador:
Prof. Dr. **JOSÉ OTÁVIO BRITO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Ciências. Área de concentração: Recursos
Florestais, com opção em Tecnologia de Produtos
Florestais

**Piracicaba
2010**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Taccini, Marcel Miranda

Estudo de metodologias da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, referentes à avaliação de emissões de gases de efeito estufa na produção de carvão vegetal / Marcel Miranda Taccini. - - Piracicaba, 2010.
86 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2010.
Bibliografia.

1. Carvão vegetal 2. Efeito estufa 3. Eucalipto 4. Gases - Emissão 5. Impactos ambientais (Mudanças climáticas) 6. Madeira 7. Mudança climática I. Título

CDD 662.74
T115e

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Flávio e Maria, e ao meu irmão, César, pelo incentivo e apoio ao desenvolvimento deste trabalho;

A minha companheira, Ana Carolina, pela amizade, apoio e paciência;

Ao meu orientador, professor José Otávio Brito, pelo aprendizado e por me guiar nesse estudo;

Ao técnico Udemilson Luís Ceribelli, pela ajuda e orientação na realização das análises laboratoriais;

A Raquel Silveira Ramos Almeida, pelo constante compartilhamento de idéias e apoio na realização das análises;

A Giana Benati Falcim, pelo apoio na realização das análises;

Aos meus amigos Leonardo Ramos Adriano, Jean Carvalho, César Piccirelli Santos, Miguel Angel Quimbayo Cardona e Juliana Amorim da Costa, pelos momentos de descontração e troca de idéias;

A minha professora e amiga Alessandra Borges do Carmo por ter me ajudado desde quando entrei na faculdade.;

A todos os familiares e amigos que participaram e me apoiaram nessa pesquisa;

Ao CNPQ, pela concessão da bolsa de estudo durante a realização da pesquisa.

SUMÁRIO

RESUMO.....	7
ABSTRACT	9
1 INTRODUÇÃO	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 Produção de carvão vegetal e seus impactos ambientais.....	13
2.2 Formas de inserção dos produtores de carvão vegetal no Mecanismo de Desenvolvimento Limpo	18
2.3 Aspectos teóricos relativos à termodegradação da madeira	26
2.4 Emissão de gases não-condensáveis no processo de pirólise	32
3 OBJETIVOS	39
4 MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1 Pirólise da madeira.....	41
4.2 Balanço de massa e cálculo de rendimento em carvão e gases.....	44
4.3 Características da biomassa analisada.....	45
4.4 Características do carvão vegetal produzido.....	46
4.5 Análise dos resultados	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1 Rendimento gravimétrico dos produtos das pirólises	49
5.2 Emissão de gases da pirólise.....	57
5.3 Modelos de linhas de base.....	61
6 CONCLUSÕES	71
REFERÊNCIAS.....	75
ANEXOS	81

RESUMO

Estudo das metodologias da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, referentes à avaliação de emissões de gases de efeito estufa na produção de carvão vegetal

Este trabalho teve como objetivo avaliar a relação entre a emissão de CH_4 e temperaturas finais de carbonização de madeira de *Eucalyptus urograndis*, conforme a metodologia AMSIIK (UNFCCC, 2008). Da mesma forma, pretendeu-se avaliar a relação entre a emissão de CH_4 e o rendimento gravimétrico em carvão (base seca), conforme preconizado pela metodologia AM0041 (UNFCCC, 2006). Com base nas informações encontradas, buscou-se analisar a adequação de ambas as metodologias com relação ao arcabouço teórico sobre a emissão de GNC no processo de pirólise, assim como ao incentivo, via Mecanismo de Desenvolvimento Limpo, à adoção de práticas de carbonização mais eficientes, que possam resultar na redução da emissão de CH_4 . O experimento consistiu na condução de pirólises de cavacos da madeira a temperaturas finais de 400, 500, 600 e 700°C, a diferentes tempos de carbonização (2,5; 5,0; 7,5 e; 10 horas), em um forno-mufla conjugado a um sistema de coleta de gases. Foram calculados os rendimentos gravimétricos em carvão, licor pirolenhoso e gases não condensáveis. Os compostos químicos presentes nos gases não-condensáveis foram identificados e quantificados mediante análise em cromatógrafo gasoso dotado de detectores de condutividade térmica, onde foi aplicado o ensaio dos seguintes gases: H_2 , CH_4 , CO e CO_2 . Além dessas análises foram realizadas regressões, conforme preconizam as metodologias AMSIIK e AM0041, para identificar qual o melhor modelo obtido e, portanto, o mais indicado para a estimativa da emissão de CH_4 no processo de carbonização. Concluiu-se que: a) aumentos na temperatura final de carbonização ocasionam aumento e diminuição no rendimento em gases e carvão, respectivamente; b) as diferentes taxas de aquecimento aplicadas nos ensaios laboratoriais não influenciaram o rendimento gravimétrico dos produtos da pirólise e a emissão de CO_2 , CO , CH_4 e H_2 . Fugiram a essa tendência, os resultados de rendimento gravimétrico em carvão (base seca) obtidos a temperatura de 700°C; c) houve aumento na emissão de praticamente todos os gases com o aumento da temperatura final de carbonização; d) as regressões propostas pela metodologia AMSIIK obtiveram melhores resultados do que aquela preconizada na metodologia AM0041, sendo o modelo de regressão que adota a temperatura como parâmetro de inferência da emissão de CH_4 no processo de pirólise, o mais indicado para a estimativa de linhas de base em carvoarias que buscam a obtenção de créditos de carbono via melhoria da eficiência do processo de carbonização.

Palavras-chave: Carvão vegetal; Mecanismo de desenvolvimento limpo; Emissão de metano; Metodologias AMSIIK e AM0041.

ABSTRACT

Study of the methodologies of the United Nations Framework Council on Climate Changes, regarding the assessment of greenhouse gases emissions on the charcoal production

The objective of this work was to assess the relation between CH₄ emissions and carbonization final temperatures of *Eucalyptus urograndis* wood, according to the AMSIIK methodology (UNFCCC, 2008). On the same way, the correlation between CH₄ emissions and the charcoal gravimetric yield (dry basis), as praised by the AM0041 methodology (UNFCCC, 2006), was evaluated. The results found were analyzed regarding the adequacy of both methodologies with the theoretical knowledge of non-condensable gases emissions in the pyrolysis process, as well as the incentive, through the Clean Development Mechanism, to the more efficient adoption of carbonization procedures that contribute to the reduction of CH₄ emissions. The experiment consisted of the conduction of wood chips pyrolysis, in the temperatures of 400, 500, 600 and 700°C, at different times of carbonization (2,5; 5,0; 7,5 e; 10 hours), in an oven-muffle conjugated to a gas collector system. The gravimetric yields of charcoal, pyrolygneous liquor and non-condensable gases were calculated. The chemical composition of non-condensable gases were identified and quantified in gaseous chromatograph endowed with thermal conductivity detector, where the essay of the following gases was applied: H₂, CH₄, CO and CO₂. Besides these analyses, regressions regarding the methodologies AMSIIK and AM0041, have been carried through, to indentify the best model and, therefore, the most indicated for estimating CH₄ emission in the carbonization process. Conclusions: a) increases in the carbonization final temperatures caused increase and reduction in the yields of gases and charcoal, respectively; b) the different heating rates applied in the laboratorial analysis have not influenced the gravimetric yield of the pyrolysis products, nor the emission of CO₂, CO, CH₄ and H₂. The gravimetric yield of charcoal (dry basis) obtained at the temperature of 700°C, was the only data not to show this same trend; c) increases in the carbonization final temperatures lead to an increase in the emission of all gases; d) the AMSIIK methodology regressions have gotten better results than those praised in methodology AM0041. Thus, the regression model which adopts the temperature as a parameter of CH₄ emission inference in the pyrolysis process, is the most indicated for baseline estimate in charcoal facilities that seek carbon credits through the improvement of the carbonization process efficiency.

Keywords: Charcoal; Clean Development Mechanism; Methane emission; Methodologies AMSIIK and AM0041.

1 INTRODUÇÃO

A estrutura da sociedade atual é muito dependente do uso de combustíveis fósseis. Isso torna a matriz energética mundial poluente e insegura com relação à disponibilidade de recursos energéticos, que se encontram concentrados em regiões politicamente instáveis. Assim, a utilização de fontes renováveis de energia surge como necessidade cada vez mais evidente.

Dentre as energias renováveis, as provenientes de biomassa possuem grande potencial de aplicação, principalmente nos países em desenvolvimento, onde muitas vezes já possuem importância. A utilização destas, em substituição aos combustíveis fósseis convencionais, gera impactos positivos, como a diversificação do suprimento de energia, menor emissão de poluentes e geração maior de emprego por unidade de energia.

O uso da lenha é uma das principais fontes de biomassa, representando cerca 50% da parcela da matriz energética mundial classificada como combustíveis renováveis. O Brasil é o país com maior consumo *per capita* de madeira para energia, merecendo destaque sua transformação em carvão vegetal, onde o consumo em larga escala associado ao setor siderúrgico, responde por 20% do total consumido no mundo.

Entretanto, apesar do Brasil ser o maior produtor mundial de carvão vegetal, a maioria das indústrias, historicamente, não demonstra tendências à inovação e adoção de tecnologias aperfeiçoadas nas atividades de carbonização, prevalecendo a conjuntura tecnológica de processos produtivos primitivos e com baixo controle operacional, que promovem a baixa eficiência energética, aliado ao lançamento de produtos na atmosfera.

Isso tem tornado superdimensionados os impactos ambientais negativos desta atividade produtiva, que apesar de se encontrar dispersa nos centros de produção do meio rural, apresenta montantes significativos de emissões gasosas, tanto com relação a aspectos ambientais, quanto ao nível de produtos químicos valiosos que poderiam ser economicamente recuperados.

A utilização do potencial existente nos gases da carbonização seria facilitada com a adoção de práticas operacionais mais eficientes, uso de melhores tecnologias e melhor aproveitamento dos produtos derivados. Uma possível fonte de incentivo na

busca de tal objetivo é a utilização do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) como norteador do desenvolvimento do setor.

A utilização desse mecanismo como agente de fomento à sustentabilidade da cadeia produtiva do carvão vegetal, viabilizar-se-ia pela adoção de práticas operacionais mais eficientes, que visam aumentar a eficiência energética e reduzir as emissões de CH_4 , ao mesmo tempo em que viabiliza economicamente os investimentos em tais aprimoramentos.

Atualmente, o MDL prevê o uso de duas metodologias para redução de emissões de GEE na produção de carvão vegetal. Essas metodologias seguem os princípios de redução das emissões de metano (CH_4), seja pelo aumento de rendimento do processo de carbonização (para projetos de larga escala), seja pela captação e queima do CH_4 que seria diretamente emitido à atmosfera (para projetos de pequena escala).

Em projetos de grande escala, onde a redução da emissão de CH_4 é obtida via aumento de eficiência da carbonização, o rendimento gravimétrico em carvão (base seca)¹ é utilizado como parâmetro de inferência da emissão desse gás. Já em projetos de pequena escala, não existe a possibilidade de obtenção de créditos de carbono via aumento de eficiência da carbonização, sendo a queima dos gases emitidos a única alternativa aceita. Nesse segundo caso, a estimativa da emissão de CH_4 em processos do tipo “Meda” ou “Caieira”, única metodologia disponível para a aplicação em laboratório, é feita com base na temperatura.

Tendo em vista a falta de referências que expliquem a diferença entre os parâmetros utilizados para inferir a emissão de CH_4 , considerando projetos de grande e pequena escala, este trabalho buscou gerar subsídios para a discussão acerca do arcabouço teórico sobre a emissão de gases no processo de pirólise, a proposição de melhorias nas metodologias existentes, assim como ao incentivo, via MDL, à adoção de práticas de carbonização mais eficientes, que possam resultar na redução da emissão de CH_4 .

¹ O “Rendimento gravimétrico em carvão (base seca)” será expresso da seguinte forma nesse trabalho: “RGC (base seca)”

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Produção de carvão vegetal e seus impactos ambientais

A madeira é uma das principais fontes de biomassa disponíveis e representou em 2005, aproximadamente 50% (24 EJ) da parcela da matriz energética mundial estimada e classificada como “combustíveis renováveis e perdas” pela Agência Internacional de Energia (WORLD ENERGY COUNCIL - WEC, 2007). Sua utilização energética atingiu em 2002, 61%, de toda madeira consumida para diversos fins no mundo, montante equivalente a 2.443 milhões de m³, (TROSSERO; DRIGO, 2004). A maior parte deste consumo (81% em 2007) ocorre nos países não-OCDE (WEC, 2007), onde ainda é a principal fonte primária de energia para aquecimento e cocção de alimentos (FAO, 2008) – tabela 1.

Tabela 1 - Consumo de madeira para energia no mundo (PJ) em 2005

	Lenha	Carvão	Licor Negro	Total
África	5.633	688	33	6.354
América do Norte	852	40	1.284	2.176
América Latina	2.378	485	288	3.150
Ásia	7.795	135	463	8.393
Europa	1.173	14	644	1.831
Oceania	90	1	22	113
Total	17.921	1.361	2.734	22.017

Fonte: WEC (2007).

O Brasil merece ser visto com destaque dentro do contexto de utilização de biomassa para energia em larga escala, uma vez que possui mão-de-obra barata, disponibilidade de áreas agricultáveis, pluviosidade, temperatura e insolação adequadas (GOLDEMBERG; MOREIRA, 2005).

A lenha inclui-se neste contexto, uma vez que o Brasil foi o país com maior consumo *per capita* deste insumo energético e o terceiro maior consumidor em termos gerais em 2005 (138 milhões de m³), sendo superado apenas por Índia (306 milhões de m³) e China (191 milhões de m³) (FAO, 2008). Esse montante representou 10,4% da

matriz energética brasileira em 2007, com grande destaque para sua transformação em carvão vegetal, responsável por 42,4% dos 22,56 milhões de TEP de lenha consumidos (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE, 2008) – tabela 2.

Tabela 2 - Consumo final de energia por fonte - Brasil - 2007

Fonte	10 ⁶ tep	%
Derivados de petróleo	89,33	41,44
Derivados de cana (1)	35,71	16,57
Eletricidade	35,44	16,44
Lenha (2)	22,56	10,46
Gás natural	15,50	7,19
Carvão mineral (3)	11,85	5,50
Outros	5,17	2,40

Fonte: EPE (2008)

⁽¹⁾ Etanol e bagaço.

⁽²⁾ Lenha e carvão vegetal.

⁽³⁾ Carvão mineral, coque e gás de coqueria.

O Brasil apresenta características únicas na estrutura do consumo de madeira para energia quando comparado a outros países, uma vez que, o consumo energético de carvão vegetal em larga escala, associado ao setor industrial, responde por 20% do total consumido no mundo (WEC, 2007).

A utilização do carvão vegetal ocorre, prioritariamente, como agente termorredutor nas usinas produtoras de ferro-gusa, concentradas no Estado de Minas Gerais e na região da estrada de ferro de Carajás, próximas a reservas de minério de ferro. Parte do consumo ocorre também nas usinas integradas (operam as três fases do processo siderúrgico - redução, refino e laminação), semi-integradas e na produção de ferroligas (figuras 1 e 2).

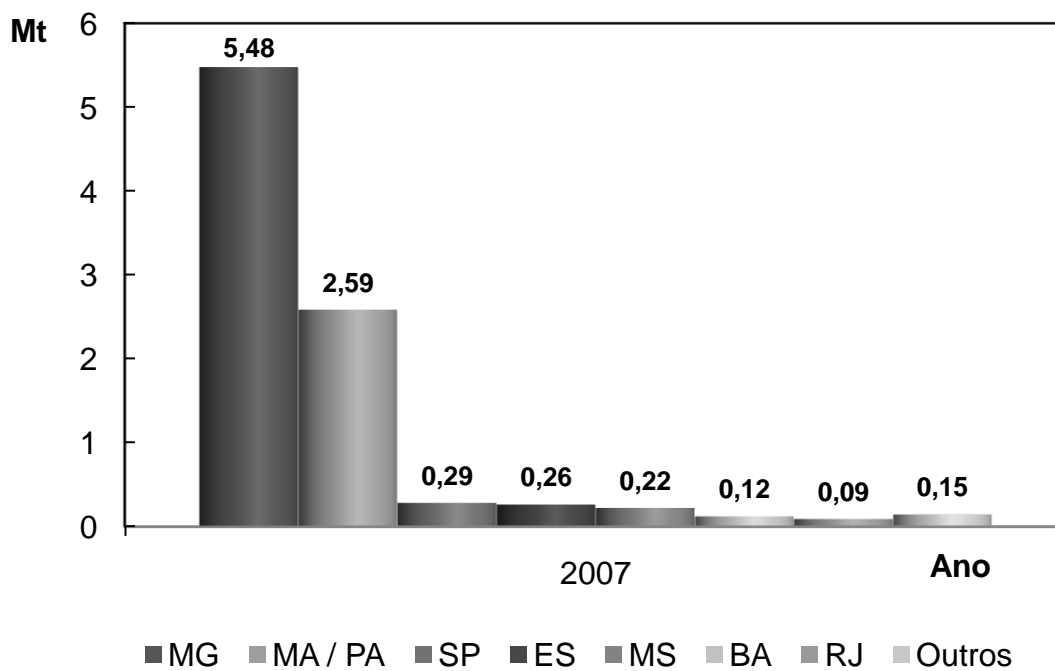


Figura 1 - Consumo de carvão vegetal pelos diferentes Estados brasileiros em 2007

Fonte: Associação Mineira de Silvicultura - AMS (2008) e EPE (2008)

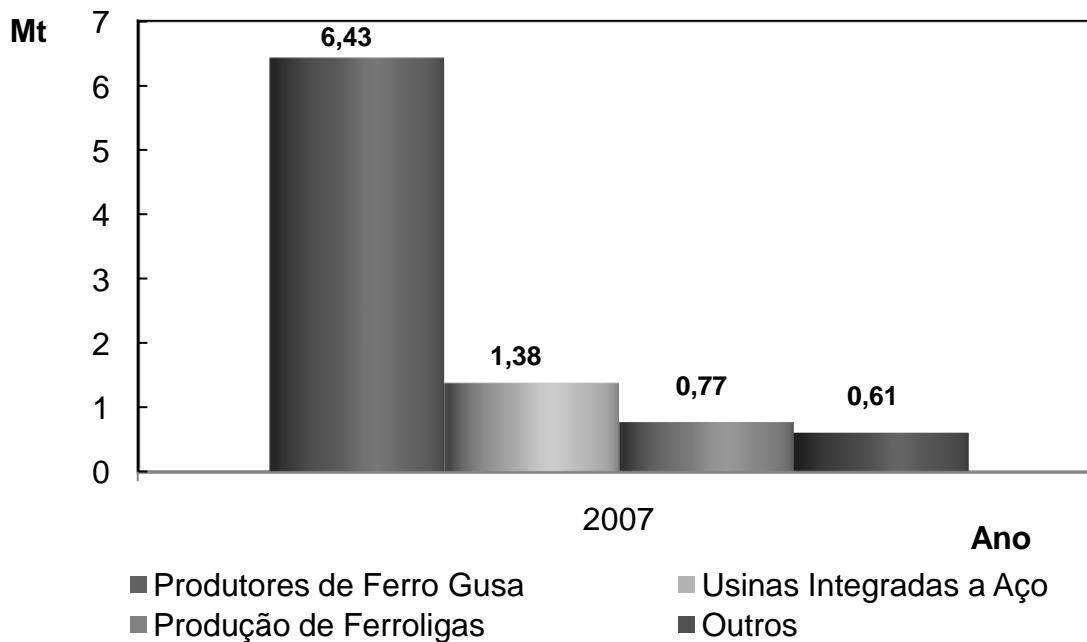


Figura 2 - Participação dos diversos segmentos no consumo de carvão vegetal no Brasil em 2007

Fonte: AMS (2008) e EPE (2008)

O consumo de carvão vegetal na siderurgia evoluiu principalmente após a década de 70, em virtude da crise da balança comercial e do aumento dos custos de transporte ocasionados pela crise do petróleo. Esse cenário dificultou a importação de carvão mineral pelo setor siderúrgico – as reservas carboníferas brasileiras, na sua maioria, produzem carvões inviáveis para coqueificação – que buscou desenvolver programas de pesquisa e desenvolvimento para o aprimoramento dos processos de carbonização e de práticas silviculturais (ROSILLO-CALLE et al., 1996).

Estas pesquisas foram desenvolvidas principalmente por usinas siderúrgicas integradas, situadas no Estado de Minas Gerais, em virtude do seu modelo de produção verticalizado, que faz com que possam suportar maiores custos com a aquisição de carvão vegetal de florestas plantadas (MONTEIRO, 2006). Além de garantirem o suprimento energético para a produção de aço, estas usinas atingiram bons resultados ambientais, isso porque, a substituição do coque mineral pelo carvão vegetal para a produção de 1 tonelada (t) aço, implica na redução da emissão de 17,98 t de CO₂ e 7 kg de SO₂ (FERREIRA, 2000).

Entretanto, a mesma sustentabilidade não ocorre na atividade de grande parte dos produtores de ferro-gusa, que, sem ter a produção verticalizada e extremamente dependente das voláteis possibilidades do mercado externo, usualmente adquirem carvão produzido com lenha de desmatamento. Essa estratégia implica na eliminação de despesas associadas a práticas silviculturais e custos com capital imobilizado, que juntos, representam 32,2% do preço do carvão (PINHEIRO; SAMPAIO, 2008).

A difusão dessa prática decorre da necessidade de imobilização de capital nos plantios florestais por períodos de 5 a 7 anos, o que faz com que esses investimentos tornem-se arriscados face à sazonalidade da demanda por carvão vegetal, amplamente dependente de ciclos de expansão e retração econômica. Dessa forma, a reposição de plantios florestais para fornecimento de lenha em períodos de retração é prejudicada, ocorrendo crescimentos expressivos do uso de madeira de atividades extrativistas em conjunturas de recuperação da capacidade de geração de renda.

Essa estratégia de redução de custos na aquisição de matéria-prima, mais do que compensa a ineficiência do processo de pirólise, que é responsável por aproximadamente 10% do preço final do carvão produzido (PINHEIRO; SAMPAIO,

2008). Isso, aliado à informalidade forçada em que atua parcelas do setor, reduz a quase nada os investimentos em tecnologias de carbonização e preparação da mão-de-obra, contribuindo, sobremaneira, para a difusão de práticas rústicas e ineficientes de carbonização, onde todos os detalhes de rendimento e qualidade de produção do carvão vegetal estão na dependência da qualificação da mão-de-obra, que deve estar atenta a fatores como a composição da biomassa, taxas de aquecimento e temperatura de carbonização.

Assim, pode-se afirmar que a manutenção de padrões tecnológicos primitivos justifica-se, tanto em decorrência dos baixos custos de instalação e manutenção dos fornos de alvenaria, que compensam suas baixas produtividades, quanto pela existência de barreiras ao desenvolvimento de tecnologias no setor, decorrentes da baixa capitalização dos empresários e riscos de produção associados a tecnologias desconhecidas (ROSILLO-CALLE; BEZZON, 2005).

Dessa forma, prevalece a conjuntura tecnológica baseada em processos nos quais o calor necessário ao desenvolvimento da pirólise provém da queima parcial da madeira inserida em fornos de alvenaria. Este modelo de produção empírico, extremamente dependente da qualificação da mão-de-obra que opera o forno, propicia a obtenção de baixos rendimentos energéticos, onde cerca de 60% do peso de uma carga de madeira processada é transformada em produtos voláteis (BRITO, 1990).

Apesar dessa atividade ocorrer de forma difusa na zona rural, as emissões gasosas são importantes tanto com relação a produtos químicos, que poderiam ser economicamente recuperados, quanto em termos ambientais, já que são potencialmente tóxicos para seres humanos, por conterem alcatrão, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e compostos orgânicos nitrogenados (EGREJA, 1999 apud BARCELLOS et al., 2004).

A caracterização dos gases emitidos durante um processo de carbonização pode ser feita da seguinte maneira: a) parte condensável - representa 50% da massa total da madeira, destacando-se água (28%) e produtos orgânicos (22%), incluindo-se na segunda categoria o ácido acético (6%), metanol (2,5%), compostos aromáticos (3,5%), derivados fenólicos (3%), aldeídos e derivados (1%) e breu ou piche (6%); b) parte não

condensável - destaque para o metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂) e hidrocarbonetos (BRITO, 1990).

Segundo Rosillo-Calle e Bezzon (2005), a utilização do potencial existente nestes sub-produtos gasosos seria facilitada com a adoção de práticas operacionais mais eficientes, uso de melhores tecnologias e melhor aproveitamento dos produtos derivados. Nesse sentido, desenvolvimentos tecnológicos visando a coleta e/ou queima desses gases, via reestruturação de fornos de alvenaria ou proposição de tecnologias alternativas de carbonização, foram propostas por Andrade e Gonçalves (1999) e Barcellos et al. (2004).

Entretanto, a difusão da utilização dessas tecnologias entre os produtores de carvão não vem ocorrendo de forma concreta. Para Rosillo-Calle e Bezzon (2005), isso só virá a ocorrer quando o custo inicial das novas tecnologias baixarem, o preço da madeira cair significativamente para compensar investimentos mais altos ou, na presença de incentivos ou regulamentações que visem à utilização dos sub-produtos.

2.2 Formas de inserção dos produtores de carvão vegetal no Mecanismo de Desenvolvimento Limpo

Uma possível fonte de incentivo ao desenvolvimento de processos de carbonização mais eficientes do ponto de vista energético e ambiental é a utilização do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) como norteador do desenvolvimento do setor.

Como é amplamente conhecido na questão dos processos relacionados ao crédito de carbono, são previstos mecanismos de flexibilização para que os países do Anexo B (países desenvolvidos que devem reduzir suas emissões) atinjam a meta de reduzir as emissões anuais de gases do efeito estufa (GEE) no período 2008-2012, na média de 5,2% abaixo das emissões referentes ao ano bases de 1990 (VIOLA, 2003).

É nesse contexto que se enquadra o MDL, que permite aos países industrializados financiar projetos de redução de emissões em países em desenvolvimento e receber créditos como forma de cumprir o seu compromisso de redução. Como contrapartida aos países em desenvolvimento, os projetos de MDL devem contribuir para seu desenvolvimento sustentável (BRASIL, 2008).

O protocolo de Kyoto, como arcabouço legal que rege as regras para a obtenção de CER's (Certificados de Emissões Reduzidas) via MDL, estabelece em seu artigo 12 o termo “adicionalidade”, que exige que a atividade a ser certificada traga “benefícios reais, mensuráveis e de longo prazo relacionados com a mitigação da mudança do clima, e reduções de emissões que sejam adicionais às que ocorreriam na ausência da atividade certificada de projeto” (EPE, 2009).

Dessa forma, a aprovação de um projeto passa pela sua adequação a dois conceitos de adicionalidade:

- **Adicionalidade ambiental:** as reduções na emissão de GEE devem ser adicionais àquelas que ocorreriam na ausência das atividades do projeto certificado, ou seja, caso o projeto não seja implementado, tais emissões podem ser maiores. Para garantir este requisito, as atividades de projetos devem ser certificadas por entidades autorizadas, para confirmar que a redução das emissões sejam mensuráveis e tragam benefícios de longo prazo para a mitigação das mudanças climáticas. Apenas no caso de ser possível fazer a quantificação e, caso o resultado mostre redução, é possível solicitar a qualificação do mesmo no MDL.
- **Adicionalidade financeira:** evita que projetos já viáveis do ponto de vista técnico e econômico venham a se qualificar para receber recursos financeiros provenientes dos CER's. Assim, caso o projeto tenha total condição de ser implantado, não deve ser candidatável, para que a sociedade não gaste mais a seu favor, mesmo que sua implantação signifique uma redução de emissões do GEE (EPE, 2009).

A utilização desse mecanismo como agente de fomento à sustentabilidade da cadeia produtiva de carvão vegetal viabilizar-se-ia pela adoção de práticas operacionais mais eficientes, que visam aumentar a eficiência energética e reduzir as emissões de CH₄, ao mesmo tempo em que viabiliza economicamente os investimentos em tais aprimoramentos.

No contexto do MDL, considera-se que o CO₂ e CH₄ são os dois gases mais danosos ao efeito estufa em termos quantitativos. Cada um contribuiu respectivamente com 56,6% e 14,3% do total de emissões de GEE em termos de CO₂-equivalente (CO₂eq) em 2004 (BRASIL, 2007). Apesar da atividade de carbonização de madeiras contribuir com a emissão de ambos os gases, o que torna o processo como

potencialmente inserível no contexto do MDL, apenas a redução de CH₄, gás com potencial 21 vezes maior que a do CO₂ de reter calor na atmosfera (LOPES, 2002), é elegível no âmbito do MDL. A redução de CO₂ não é elegível para a obtenção de CER's em atividades que utilizam madeira de reflorestamentos como matéria-prima, uma vez que este gás, quando emitido durante o processo de carbonização, é absorvido pelo processo de fotossíntese durante o crescimento das plantas.

Nesse sentido, Yu (2004) afirma que a redução de emissão de gases do efeito estufa (GEE) na fonte, através do aperfeiçoamento tecnológico, é a forma mais legítima e efetiva para sua mitigação, destacando que, as fontes de energia de biomassa são bastante promissoras para obtenção de carbono energético no Brasil. Essa afirmação é especialmente válida no caso da atividade de carbonização de madeiras no Brasil, conforme demonstrado na figura 03, onde são apresentadas estimativas da emissão de GEE na produção de carvão vegetal no país.

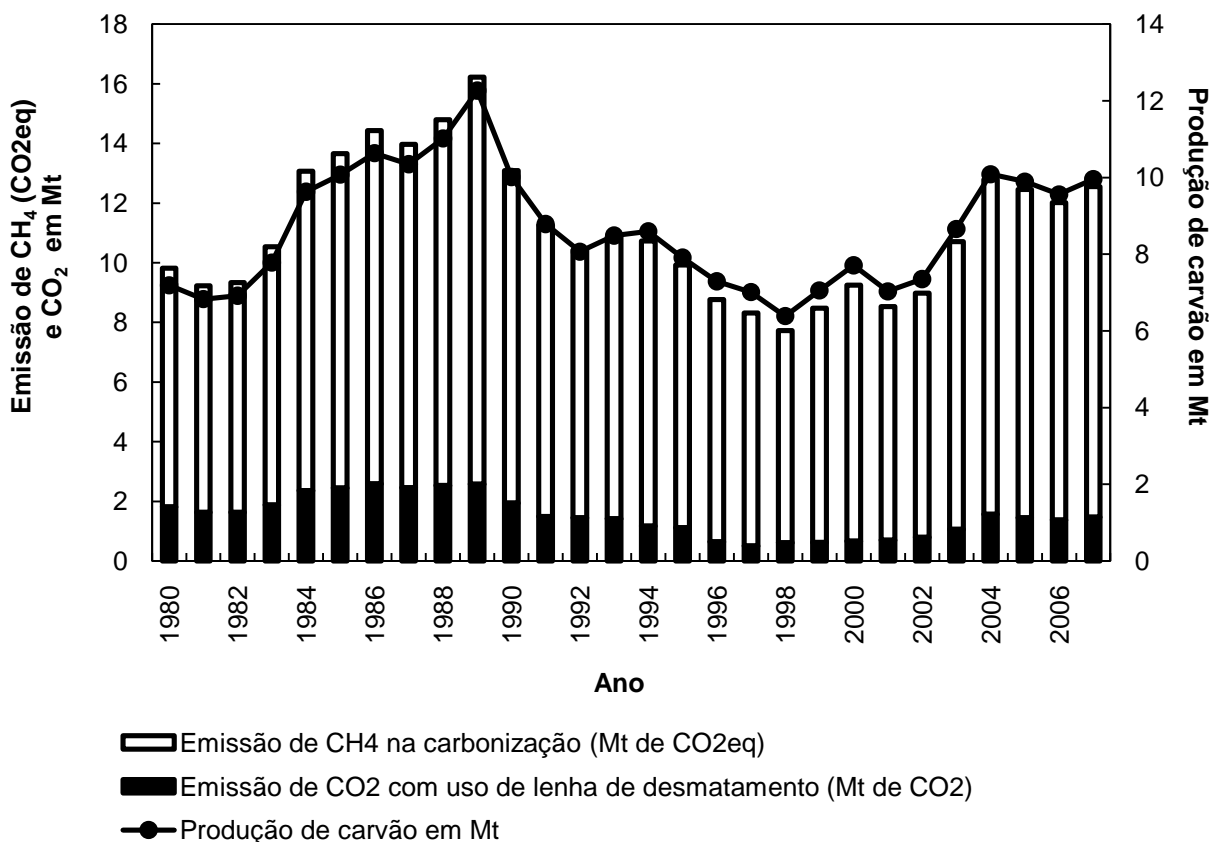


Figura 3 - Estimativa das emissões anuais de GEE na produção de carvão vegetal no Brasil

Notas: Para a condução dos cálculos de estimativa de emissão de GEE foram adotados os seguintes parâmetros: a) Rendimento gravimétrico em carvão: 36%; b) Rendimento gravimétrico em gases não condensáveis: 20%; c) Rendimento gravimétrico em CH₄: 0,0192% e; d) Rendimento gravimétrico em CO₂: 0,106% (LEPAGE et al, 1986; BRITO, 1990; FERREIRA, 2000; TRUGILHO, 2005).

A estimativa das emissões de CH₄ foi feita considerando a eficiência do processo produtivo, uma vez que o CH₄ não é reabsorvido e transformado em biomassa pelas plantações em crescimento. Já o CO₂ emitido durante o processo de carbonização é absorvido pelo processo de fotossíntese no crescimento das plantas. Assim, nos momentos da série histórica em que a madeira provinha de florestas plantadas, que são repostas, sua emissão foi considerada nula. Entretanto, quando a lenha era obtida de extrativismo de florestas nativas, o balanço da emissão do CO₂ foi computado negativamente.

Os dados sobre produção anual de carvão e percentual de produção de carvão com madeira de mata nativa foram consultados na AMS (2008) e EPE (2008).

Conforme pode ser observado na figura 03, as emissões de GEE são decorrentes, quase que exclusivamente, da ineficiência do processo de carbonização. A maior parcela dessa emissão provém da emissão de CH₄ durante o processo de carbonização, e não da emissão pelo uso de lenha de desmatamento, conforme supõe Uhlig, Goldemberg e Coelho (2008). Isso ocorre porque o potencial de aquecimento global do CH₄ é 21 vezes maior que o do CO₂.

O resultado global das emissões de GEE pelo setor carvoeiro, calculadas para o ano de 2006, foram de 12 Mt de CO₂eq, o que representou 3,61% do total de emissões da matriz energética brasileira no mesmo ano, que foram de 332,42 Mt de CO₂eq (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA, 2010). A parcela de contribuição da produção de carvão vegetal para as emissões de GEE é menor que sua participação na oferta interna de energia na matriz energética brasileira, que foi de 4,05% em 2007 (EPE, 2008). Entretanto, esse montante de emissões é significativo, por se tratar de uma fonte de energia renovável.

A Comissão Interministerial de Mudança Global do Clima (CIMGC), órgão vinculado ao Ministério da Ciência e Tecnologia que define os critérios de elegibilidade de projetos de MDL de acordo com a estratégia nacional de desenvolvimento sustentável, sugere cinco critérios para a avaliação dos projetos, sendo que estes devem contribuir simultaneamente para: 1) sustentabilidade ambiental local; 2) desenvolvimento das condições de trabalho e a geração líquida de emprego; 3) distribuição de renda; 4) capacitação e desenvolvimento tecnológico e; 5) integração regional e articulação com outros setores (CIMGC, 2003).

É importante salientar ainda, que os critérios de elegibilidade estabelecidos pela CIMGC estão submetidos, segundo Frangetto e Gazani (2002), aos requisitos de elegibilidade definidos pelo Protocolo de Kyoto, que são as presenças comprovadas de: 1) participação voluntária; 2) benefícios reais, mensuráveis e de longo prazo, relacionados com a mitigação do clima e; 3) reduções de emissões que sejam adicionais às que ocorreriam na ausência de atividade certificada de projeto, tendo como parâmetro a “linha de base”, ou seja, o cenário que representa as emissões gasosas na ausência de atividade do projeto proposto.

Dessa forma, a inserção de carvoarias no âmbito do MDL, além de contribuir para a redução das emissões de GEE, obriga os produtores a adotarem práticas de transparência com relação a seus funcionários e à aquisição de matéria-prima, para que possam, assim, viabilizar a obtenção de recursos financeiros para investimentos em melhores tecnologias de carbonização.

Atualmente, o MDL prevê o uso de duas metodologias para redução de emissões de GEE na produção de carvão vegetal. Essas metodologias seguem os princípios de redução das emissões de CH_4 , seja pelo aumento de rendimento do processo de carbonização (para projetos de larga escala), seja pela captação e queima do CH_4 que seria diretamente emitido à atmosfera (para projetos de pequena escala). As diferenças entre as duas metodologias são detalhadas na tabela 03 e simplificada demonstradas na figura 04.

Tabela 3 - Principais diferenças entre as metodologias AM0041 e AMSIIK

AM0041 (larga escala)	AMSIIK (pequena escala)
<ul style="list-style-type: none"> Necessidade de quantificação da emissão de CH_4 em função do RGC (base seca). Fator de emissão: $t\text{CH}_4/t_{\text{carvão produzido}}$. 	<ul style="list-style-type: none"> Necessidade de quantificação da emissão de CH_4 em função da quantidade de madeira do processo Fator de emissão: $t\text{CH}_4/t_{\text{madeira}}$.
<ul style="list-style-type: none"> Estabelece correlação entre <u>rendimento</u> do processo e emissões de CH_4. 	<ul style="list-style-type: none"> Estabelece correlação entre <u>temperatura</u> do processo e emissões de CH_4.

Fonte: United Nations Framework Convention on Climate Change - UNFCCC (2006, 2008)

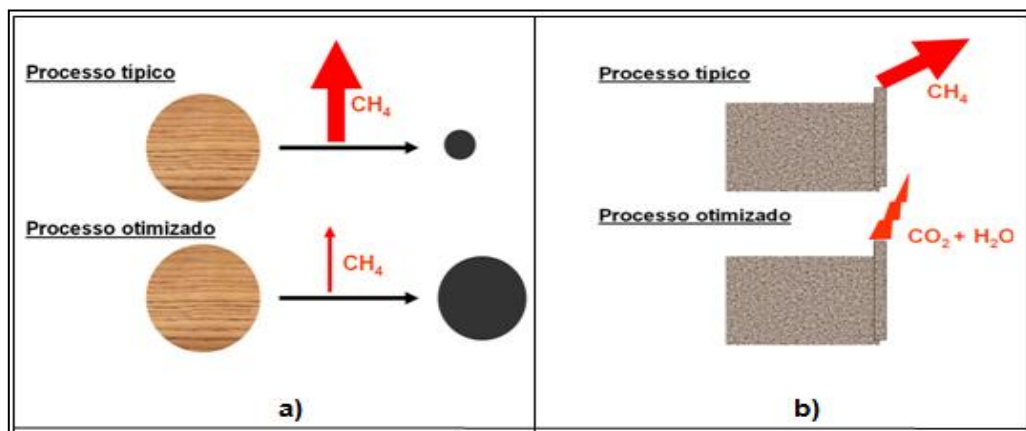


Figura 4 - Diferença de concepção entre as metodologias: a) AM0041. Aumento do rendimento em carvão e; b) AMSIIK. Queima do metano que seria emitido à atmosfera

Fonte: UNFCCC (2006, 2008)

A metodologia AM0041 “Mitigation of Methane Emissions in the Wood Carbonization Activity for Charcoal Production”² (UNFCCC, 2006) trad. de: prevê créditos de carbono a produtores que, via aumento da eficiência do processo produtivo, reduzem a emissão de GEE. Essa metodologia estabelece que a linha de base deve ser feita através da coleta de dados *in loco*, adotando-se como premissa que a emissão de CH₄ (variável dependente) é inversamente proporcional ao RGC _(base seca) (variável independente), devendo ser utilizada em projetos de grande escala, ou seja, aqueles em que há emissões maiores do que 60 kt/ano em CO₂eq.

Seguindo o escopo dessa metodologia, o único projeto já registrado no Conselho Executivo do MDL e, portanto, elegível para auferir receitas com créditos de carbono é o do “Grupo Plantar”. O projeto da empresa “Energia Verde Produção Rural” encontra-se em processo de validação.

A queima dos gases de exaustão, apesar de resultar na diminuição significativa da quantidade de CH₄ liberada para a atmosfera, não é elegível no contexto da metodologia AM0041 (UNFCCC, 2006), mas sim, no escopo da metodologia AMSIIK (UNFCCC, 2008).

A metodologia AMSIIK “Avoidance of methane release from charcoal production by shifting from traditional open-ended methods to mechanized charcoaling process”³ (UNFCCC, 2008) trad. de: é aplicável a projetos que evitam a liberação de CH₄ em métodos convencionais de produção de carvão (chaminé aberta), através do estabelecimento de novas unidades de produção equipadas com sistemas de recuperação e queima do gás gerado no processo. Pela adoção dessa metodologia, a empresa tem necessariamente que desativar seus fornos convencionais e substituí-los por novos sistemas, que recuperem e queimem o CH₄ liberado.

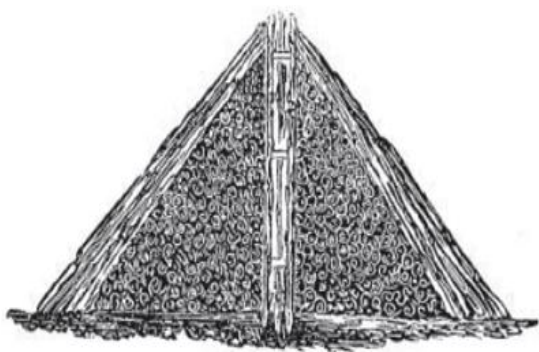
A metodologia AMSIIK (UNFCCC, 2008) não estuda a relação entre o rendimento gravimétrico em carvão e a emissão de CH₄, tendo em vista que a mesma prevê, obrigatoriamente, a queima dos gases emitidos. Ela deve ser utilizada em projetos de pequena escala (emissões anuais menores do que 60 kt/ano em CO₂eq) e

² Mitigação das emissões de metano na atividade de carbonização de madeira para a produção de carvão.

³ Mitigação da emissão de metano na produção de carvão vegetal através da troca de métodos com “chaminé aberta” por processos de carbonização com controle de emissões.

parte da premissa que o RGC _(base seca) (variável dependente) é inversamente proporcional à temperatura final de carbonização (variável independente) e, como consequência, a emissão de CH₄ (variável dependente) é diretamente proporcional à temperatura final de carbonização (variável independente).

As regressões propostas pela metodologia AMSIIIK (UNFCCC, 2008), que devem ser realizadas em laboratório e correlacionadas com as temperaturas encontradas nas carbonizações realizadas nas carvoarias, são válidas apenas para processos produtivos arcaicos, que no Brasil são conhecidos como Medas ou Caieiras (figura 5). No caso da utilização de fornos de alvenaria, a metodologia propõe que o fator de emissão ($t_{CH_4}/t_{madeira}$) deve ser estimado com base em avaliações *in loco*, sem a necessidade da confecção de modelos de regressão.



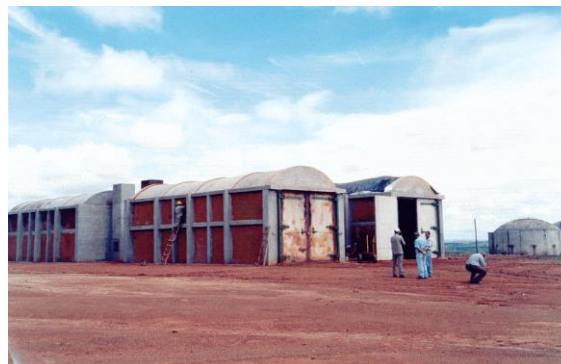
Meda ou Caieira (1)



Forno rabo-quente



Forno colméia, JG ou de superfície



Forno retangular

Figura 5 - Tipos de fornos comumente utilizados no Brasil para produção de carvão vegetal

⁽¹⁾ Fonte: Overman (1852) apud Morello (2009)

Não existe, até o presente momento, nenhum projeto com registro ou em processo de validação com a utilização da metodologia AMSIIK.

É importante ressaltar que é evidente o embasamento teórico de ambas as metodologias em modelos termogravimétricos, já que adotam como premissa que a emissão de CH_4 é função direta ou indireta do RGC _(base seca). Isso é afirmado na própria metodologia AM0041 (UNFCCC, 2006), que em seu Anexo 1 descreve que a taxa de emissão de CH_4 é função da perda de massa da matéria-prima pirolisada, assim como, do tempo, temperatura e entrada de ar no interior do forno de carbonização.

2.3 Aspectos teóricos relativos à termodegradação da madeira

Conforme exposto anteriormente, a busca por novas fontes de energia tem se tornado uma preocupação freqüente nos dias atuais, sendo a utilização de biomassa para a geração de energia, produção de derivados químicos e carbono ativado, alternativas muito estudadas, que dependem, sobremaneira, da viabilidade técnica e econômica das tecnologias disponíveis para transformá-las em produtos com potencial de mercado. Nesse sentido, processos termoquímicos como os de pirólise, merecem destaque, devido a sua ampla utilização em escala industrial (ENCINAR et al., 1996; ENCINAR; GONZÁLEZ; GONZÁLEZ, 2000).

A pirólise é mais do que apenas um método de conversão através da destilação da biomassa, sendo também o passo inicial de processos de gaseificação e combustão. Seu desenvolvimento ocorre através de uma série complexa de reações, que podem ser influenciadas por diversos fatores, o que torna essencial o desenvolvimento de estudos que busquem elucidar os fundamentos e mecanismos desse processo de conversão termoquímica (YANG et al., 2007; BECIDAN; SKREIBERG; HUSTAD, 2008; FU et al., 2010).

Simplificadamente, pode-se dizer que, o processo pirolítico é a decomposição térmica de um determinado material entre 400 e 800°C, em atmosfera inerte ou com limitado potencial oxidante. Os produtos da pirólise podem ser divididos em 3 frações:

1) fração sólida: carvão; 2) fração líquida: licor pirolenhoso⁴ e; 3) fração gasosa: gases não-condensáveis⁵. A distribuição quantitativa dos mesmos depende das condições experimentais aplicadas, principalmente temperatura e taxas de aquecimento, sendo que, essas, quando mudadas, alteram consideravelmente a distribuição dos produtos (ENCINAR et al., 1996).

De acordo com as temperaturas finais e taxas de aquecimento aplicadas no processo, a pirólise pode ser dividida em duas classes: 1) pirólise convencional, onde são aplicadas baixas taxas de aquecimento e; 2) pirólise rápida, onde a amostra é submetida a altas taxas de aquecimento ou simplesmente exposta a altas temperaturas. (ENCINAR; GONZÁLEZ; GONZÁLEZ, 2000; BECIDAN; SKREIBERG; HUSTAD, 2008).

Bridgwater e Bridge (1991 apud LUENGO; FELFI; BEZZON, 2008) descrevem as diferentes versões das tecnologias de pirólise utilizadas, de acordo com seus parâmetros de operação e produtos priorizados, conforme pode ser visto na tabela 04:

Tabela 4 - Diferenças entre os parâmetros de operação empregados nos processos de pirólise

Processo de pirólise	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura máxima (°C)	Produtos principais
Carbonização	Horas-dias	Muito pequena	400	Carvão vegetal
Convencional	5-30 min.	Pequena	600	Bioóleo, carvão e gás
Rápida	0,5-5 s.	Intermediária	650	Bioóleo
Flash pirólise	<1 s.	Alta	<650	Bioóleo e gás
Ultra-rápida	<0,5 s.	Muito alta	1000	Produtos químicos e gás combustível
Hidropirólise	<10 s.	Alta	<500	Bioóleo e produtos químicos
Matanopirólise	<10 s.	alta	>700	Produtos químicos

Assim, processos de pirólise que visam potencializar a produção de carvão vegetal, na prática recebem a denominação de carbonização, sendo que, além do carvão, produz matéria volátil parcialmente condensável (BRITO, 1990). A tabela 05

⁴ O "Licor pirolenhoso" será expresso da seguinte forma nesse trabalho: "LP".

⁵ Os "gases não-condensáveis" serão expressos da seguinte forma neste trabalho: "GNC".

descreve as etapas do processo de carbonização da madeira (LEPAGE, 1987; QUIRINO, 2002).

Tabela 5 - Curso do processo de carbonização de madeira

Faixa de temperatura (°C)	Zona	Pirólise
Até 200	A	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Processo endotérmico; ✓ Liberação de H₂O, traços de CO₂, HCOOH, CH₃COOH e glioxal; ✓ Madeira fica carbonizada acima de 95 °C (em alguns casos).
200 a 280	B	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Processo endotérmico; ✓ Liberação de H₂O, CO₂, HCOOH, CH₃COOH e glioxal e um pouco de CO.
280 a 500	C	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Processo exotérmico. ✓ Ocorrem reações secundárias com os produtos da pirólise primária; ✓ Liberação de CO, CH₄, HCHO, CH₃COOH, CH₃OH, H₂ e alcatrões; ✓ Forma-se o resíduo de pirólise: carvão vegetal.
Acima de 500	D	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Reações de H₂O e CO₂ com o carvão, formando CO, H₂ e HCHO; ✓ Reações de pirólise dos gases efluentes da zona C.

Becidan, Skreiberg e Hustad (2008), além de destacarem temperatura e taxas de aquecimento como os fatores que mais influenciam no rendimento dos produtos da pirólise, citam a influência de fatores relacionados à matéria-prima utilizada, como o tipo de biomassa e sua umidade, assim como pressão utilizada na pirólise, peso inicial da amostra e tempo de reação no interior do reator. Já González et al. (2003) destaca a influência do tipo de reator utilizado e o mecanismo de transferência de calor do reator para a partícula.

Dessa forma, existem 3 processos de transporte termodinâmico que influenciam o resultado global da pirólise, e que são, por sua vez, influenciados pela granulometria da biomassa, tamanho das amostras e forma como é conduzida a pirólise (ENCINAR; GONZÁLEZ; GONZÁLEZ, 2000; GONZÁLEZ et al., 2003; YANG et al., 2007):

a) Transporte intrapartícula: partículas com granulometrias maiores causam aumento nos gradientes de temperatura no interior das mesmas, sendo que, em determinados momentos, a temperatura no núcleo da partícula é menor do que aquela encontrada em sua superfície, o que contribui para aumentar o RGC e diminuir o de LP e GNC;

b) Transporte partícula-fluido: essas interações promovem a ocorrência de reações exotérmicas, como as de craqueamento e de formação de carvão, sendo, entretanto, minimizadas por processos de pirólise que promovem a retirada rápida dos gases do reator onde ocorre a carbonização, como por exemplo, o desenvolvimento da pirólise sob vácuo, purga forçada de gás através da injeção de N_2 no leito onde ocorre a pirólise e carbonização de amostras com baixa granulometria.

c) Transporte entre partículas: quanto maior a amostra utilizada, maior o número de camadas de biomassa no interior do reator, configuração essa que estende o tempo de residência dos voláteis em contato com as partículas de biomassa, contribuindo para o aumento da ocorrência de reações secundárias, que modificam a emissão de gases.

Na produção de carvão vegetal no Brasil, maior produtor mundial, volumes de madeira na faixa de 5 a 300 m³ (BRITO, 1990; NAIME, 1998 apud ROSILLO-CALLE; BEZZON, 2005) e toretes de lenha possuindo, em média, 1,20 m e 0,20 m de comprimento e diâmetro, respectivamente, são freqüentemente utilizados para a condução do processo de carbonização, escalas estas que viabilizam a ocorrência de reações de pirólise secundária e reações gás-sólido, conforme descrito por Encinar, González e González (2000), González et al. (2003), Yang et al. (2007) e Becidan, Skreiberg e Hustad (2008).

Segundo Becidan, Skreiberg e Hustad (2008) a simulação, em escala laboratorial, das condições encontradas em processos industriais exige, necessariamente, a utilização de amostras densas com granulometria alta, uma vez que os mecanismos de transporte de massa e calor irão influenciar o montante e composição dos gases da pirólise.

Visando simular condições industriais de produção de carvão vegetal, os autores utilizaram amostras de 75 gramas. Na mesma linha de raciocínio Trugilho et al. (2001) citam o uso de massas equivalentes a 500 gramas em trabalho de carbonização de madeiras de diferentes clones de eucalipto. Com relação à granulometria das partículas, Encinar et al. (1996) e Encinar, González e González (2000), afirmam que, partículas acima de 2 mm possibilitam a ocorrência de gradientes de temperatura. Por outro lado, Yang et al. (2007) e Liu et al. (2008), ao desenvolverem análises

termogravimétricas (TGA) e de termogravimetria derivada (DTG), utilizaram amostras de 10 e 5 miligramas, respectivamente.

Tendo isso em vista, e considerando a diversidade de fatores que influenciam o comportamento do processo de pirólise, assim como a formação e a distribuição de seus produtos, estudos de TGA e de DTG, que analisam a perda de massa de amostras de biomassa de acordo com a evolução do tempo e temperatura da pirólise, são bons parâmetros para se determinar as características de volatilização e seus parâmetros cinéticos (GONZÁLEZ et al., 2003; FU et al., 2010).

Entretanto, apesar de úteis para elucidar aspectos relativos ao processo de pirólise, principalmente com relação a sua evolução em função das temperaturas e taxas de aquecimento utilizadas, a interpretação de tais modelos deve ser feita com cautela, uma vez que, o desenvolvimento dos mesmos é baseado em premissas que não necessariamente correspondem às complexas reações químicas que ocorrem no desenvolvimento do processo de degradação da biomassa (WILLIAMS; BESLER, 1993).

No que diz respeito à temperatura, Fu et al. (2010) e Williams e Besler (1993) descrevem que entre 200 e 500°C há uma diminuição expressiva no RGC, enquanto os rendimentos em LP e GNC aumentam consideravelmente. Os autores afirmam que, entre 500 e 720°C, esse comportamento tende a ser mais moderado, período após o qual não há perda significativa de massa da matéria-prima pirolisada. Isso demonstra que a decomposição da biomassa ocorre principalmente entre 200 e 500°C.

Isso está de acordo com resultados de estudos de TGA e DTG desenvolvidos por Pinheiro; Figueiredo e Seye (2005), Greenberg et al. (2006), Fu et al. (2010) e Tihay e Gillard (2010), que buscaram explicar o processo de perda de massa dos principais componentes da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) através das diferenças no comportamento de seus constituintes quando submetidos, isoladamente, a diferentes condições de temperatura.

Fushimi et al. (2009), apesar das críticas de Tihay e Gillard (2010) ao desenvolvimento de estudos que consideram a pirólise da biomassa como uma superposição de seus componentes isolados, encontraram resultados que, se não afirmam essa tese, muito dela se aproximam, e avalizam os resultados de Yang et al.

(2007) e Williams e Besler (1993), que didaticamente separam o processo de carbonização de acordo com as faixas de degradação dos principais constituintes da biomassa, conforme pode ser visto abaixo:

- **Evaporação d'água:** As curvas da celulose, hemicelulose e lignina apresentam tendências similares nessa fase, onde todas as reações são endotérmicas e representam uma pequena parcela da perda de massa da biomassa pirolisada. O processo de evaporação ocorre entre 50 e 150°C e corresponde à fase de maior emissão de H₂O - H₂O livre e proveniente da desidratação das moléculas de celulose, contribuindo também para uma parcela pequena da emissão de compostos orgânicos;
- **Degradação da celulose:** Com a temperatura acima de 200°C o perfil da celulose apresenta um grande pico endotérmico, atingindo seu ápice a 355°C, temperatura que corresponde à máxima perda de massa da curva DTG. Acima de 400°C a pirólise da celulose se torna exotérmica, encontrando-se quase completamente pirolisada, processo que irá se estabilizar entre 500-700°C. Entretanto, apesar de não haver perda de massa significativa da celulose acima de 700°C, ainda há a ocorrência de algumas reações;
- **Degradação da hemicelulose:** As reações de degradação da hemicelulose são exotérmicas entre 150-500°C com o pico de máxima liberação de energia a 275°C, temperatura na qual ocorre sua máxima perda de massa. Ao redor de 500°C a pirólise da hemicelulose se torna endotérmica, não ocorrendo nenhuma reação significativa acima dessa temperatura;
- **Degradação da lignina:** As reações de degradação da lignina são exotérmicas entre 150 e 500°C, com o pico de máxima liberação de energia a 365°C, temperatura que não corresponde ao período de sua máxima perda de massa. Devido a sua estrutura molecular mais complexa, a decomposição da lignina acontece lentamente durante toda faixa de temperatura da pirólise (entre 200 e 720°C), concentrando-se entre 200 e 450°C. Assim como ocorre na pirólise da hemicelulose, ao redor de 500°C a pirólise da lignina se torna endotérmica apresentando, entretanto, um pequeno pico exotérmico ao redor de 700°C, provavelmente em decorrência de reações de pirólise secundária.

As faixas de degradação dos componentes da madeira descritos por Yang et al. (2007) e Williams e Besler (1993), podem ser relacionados com a afirmação de Ball et

al. (2004) apud Yang et al. (2007), no sentido de que o processo de formação de carvão é altamente exotérmico, enquanto o processo de volatilização é endotérmico. Dessa forma a maior parte do carvão vegetal é formado por lignina e hemicelulose, que a 720°C contribuem com 55% e 20% de sua massa, respectivamente, para a formação de resíduo sólido. Por outro lado, a decomposição quase completa da celulose acima de 400°C, contribuindo com apenas 6,5% de sua massa para a formação de carvão a 720°C, explica as rápidas reações de desvolatilização de sua molécula, que ocorrem sob condições endotérmicas (WILLIAMS; BESLER, 1993).

Assim, pode-se afirmar que, aumentos na temperatura final da pirólise de madeira geram diminuição no RGC e aumentos nos de LP e GNC, devido à degradação diferenciada de seus elementos constituintes, frente a altas temperaturas.

2.4 Emissão de gases não-condensáveis no processo de pirólise

Considerando-se os aspectos até aqui discutidos, depreende-se que a geração de GNC no decorrer do processo de pirólise, enfoque principal desse trabalho, tem como origem fatores térmicos (GONZÁLEZ et al., 2003), e está correlacionada com a perda de massa da biomassa demonstrada em estudos de TGA e DTG desenvolvidos por Williams e Besler (1993), Greenberg et al. (2006), Fu et al. (2009, 2010), Mulligan, Strezov e Strezov (2009), Seo et al. (2010) e Tihay e Gillard (2010). Segundo esses autores, a emissão de GNC se torna significativa acima de 150°C, sendo que a maior parte de sua emissão ocorre principalmente a baixas temperaturas, entre 200 e 500°C.

A temperatura não tem apenas um efeito positivo na quantidade de GNC gerada, como também na produção individual de cada gás, sendo que aumentos em seu valor são acompanhados por aumento na emissão de praticamente todos os GNC, influenciando significativamente seu poder calorífico. Esse comportamento reflete o fato de que a formação dos gases da pirólise é favorecida por reações térmicas como as de craqueamento, despolimerização, descarboxilação e oxidação, que são favorecidas pelo aumento de temperatura da pirólise (GONZÁLEZ et al., 2003; BECIDAN; SKREIBERG; HUSTAD, 2008).

Essa forte influência da temperatura na geração de GNC foi constatada por Mulligan, Strezov e Strezov (2009), que ao compararem o comportamento

termogravimétrico da pirólise de madeira de coníferas (fir) com o de diversos resíduos agrícolas, identificaram que, apesar de haver diferenças quantitativas no que diz respeito à emissão de GNC, o comportamento geral de degradação das matérias-primas utilizadas e dos gases por elas emitidos entre 377 e 777°C é muito similar.

Além disso, deve-se notar que, a temperatura influencia o tempo de reação necessário para que as reações de craqueamento, despolimerização, descarboxilação e oxidação, responsáveis pela geração dos GNC, ocorram. Dessa forma, quanto maior a temperatura de pirólise, maior a emissão de GNC e menor o tempo necessário para que ocorram as reações em questão (ENCINAR et al., 1996). González et al. (2003) e Becidan, Skreiberg e Hustad (2008) demonstram em seus trabalhos que a emissão de CO, CO₂, H₂ e CH₄ entre 400 e 700°C atinge sua máxima concentração e estabilização a baixas taxas de emissão, antes de 30 minutos.

Os estudos de TGA e DTG consultados demonstram, em geral, que todos os principais componentes gasosos – CO₂, CO, CH₄, H₂ e hidrocarbonetos (C₂) – exibem um perfil com dois picos máximos de emissão, ou um pico máximo seguido por outro menor, ou ainda, pequenas emissões ao longo do tempo de carbonização. González et al. (2003) distinguem os picos máximos de emissão de GNC em faixas de temperatura, conforme segue abaixo:

- H₂: emissão baixa ao redor de 350°C e alta em torno de 750°C;
- CO e CH₄: picos de emissão entre 330-360°C e 510–550°C;
- CO₂: um pico muito bem diferenciado a 330 °C e outro pico menor entre 510–520°C.

Segundo González et al. (2003) Williams e Besler (1993) e Encinar et al. (1996), há 2 zonas distintas de emissão de GNC que podem ser observadas:

- óxidos de carbono e CH₄ a baixas temperaturas (275-425°C) e;
- CH₄ e H₂, e baixas concentrações de óxidos de carbono e hidrocarbonetos (C₂) em temperaturas altas (>450°C).

Para Becidan, Skreiberg e Hustad (2008), esse comportamento padrão na emissão de GNC pode ser explicado pela estrutura da biomassa, conforme descrito abaixo:

➤ Emissão de CO₂

Pode-se assumir que a emissão de CO₂ ocorre principalmente pela degradação da hemicelulose a baixas temperaturas (<500°C) e da lignina a altas temperaturas (>500°C), enquanto a celulose contribui muito pouco para a emissão de CO₂, contribuição essa que ocorre em baixas temperaturas (YANG et al., 2007).

A emissão de CO₂, que ocorre principalmente entre 250-450°C, é causada principalmente pelo craqueamento e reforma de grupos funcionais carboxila (COOH) e carbonila (C=O) (YANG et al., 2007; FU et al., 2010). O primeiro pico de emissão do composto, que ocorre ao redor de 300°C, é decorrente da quebra de grupos C=O e ligações C-O, fato comprovado por Tihay e Gillard (2010), que identificaram correlações entre a queda da concentração de C=O e o aumento da emissão da CO₂. Já com relação ao segundo pico de emissão de CO₂ ao redor de 500°C, esse corresponde ao desaparecimento de compostos com ligações éter C–O–C (éter) e C–C.

A hemicelulose é o componente da madeira que mais contribui para a emissão de CO₂. Isso pode ser comprovado pelo fato de que, ao redor de 280°C, temperatura que corresponde ao pico de maior emissão de CO₂, há a ocorrência da quebra de ligações C-C e C-O das ramificações conectadas à sua cadeia principal, o que contribui para o aumento de sua reatividade. Além disso, sua molécula apresenta altos teores de grupos funcionais carboxila (YANG et al., 2007).

Com relação à lignina, sua contribuição para a emissão de CO₂ ocorre pela quebra e reforma de ligações COOH, C=O, C-C e OH situadas em suas cadeias alifáticas de fenilpropano. Deve-se ressaltar que a emissão de CO₂ é mais evidente na lignina da madeira de folhosas do que de coníferas, uma vez que, devido a presença de um radical adicional metoxila (O-CH₃) nas unidades do tipo seringil, sua molécula se torna muito menos condensada do que a de uma conífera (LEPAGE et al., 1986; LIU et al., 2008; WANG et al., 2009).

➤ Emissão de CO

Assim como ocorre para a emissão de CO₂, a contribuição da celulose para a emissão de CO é mínima, ocorrendo ao redor de 380°C, sendo que a hemicelulose é o composto que mais contribui para a emissão de CO em toda a faixa de temperatura da pirólise. A lignina contribui para a emissão desse GNC em altas temperaturas (>600°C), principalmente devido a ocorrência de reações de pirólise secundária que contribuem para o craqueamento do resíduo de alcatrão que ainda se encontra na matriz sólida (YANG et al., 2007; FUSHIMI et al., 2009).

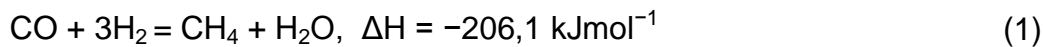
O CO é emitido principalmente pela quebra de grupos carbonila e carboxila Yang et al. (2007). Sua formação abaixo de 400°C ocorre pela quebra e reforma de ligações C=O e C-O-C. Já acima de 450°C, sua emissão decorre da quebra de ligações aril-éter, responsáveis pela ligação das unidades monoméricas da molécula de lignina (WANG et al., 2009; FU et al., 2010).

➤ Emissão de CH₄

Todos os macrocomponentes da madeira contribuem para a emissão de CH₄, tanto em temperaturas baixas quanto altas. Entretanto a lignina é o componente que mais contribui para sua emissão, em decorrência de seu alto teor de grupos metoxila (O-CH₃) (YANG et al., 2007; WANG et al., 2009; FU et al., 2010).

Comparado com a emissão de CO₂ e CO, a evolução do CH₄ ocorre sob um intervalo de temperatura maior, apresentando concentração máxima entre 400 e 550°C. A formação de CH₄ abaixo de 500°C deve-se, principalmente, pela quebra dos grupos O-CH₃ e grupos metileno (CH₂) nessa faixa de temperatura, sendo que, sob altas temperaturas, sua emissão pode ser atribuída à ruptura dos anéis aromáticos da molécula de lignina e reações entre os componentes da fase gasosa (YANG et al., 2007; WANG et al., 2009; FU et al., 2010; TIHAY; GILLARD, 2010).

Segundo Tihay e Gillard (2010), o conteúdo de CH₄ é afetado por reações exotérmicas de metanopirólise ao redor de 700°C, reações estas que ocorrem entre os componentes da fase gasosa e se estendem até 1000°C, contribuindo para a estabilização da emissão de CH₄ na faixa de temperatura onde elas se expressam, conforme é apresentado na eq. (1):

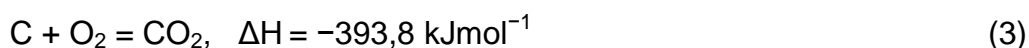


Dessa forma, sintetizando, pode-se dizer que CH_4 é produzido por reações de craqueamento e despolimerização; CO e CO_2 são produzidos por reações de descarboxilação e despolimerização ou reações de oxidação secundária de carbono e; H_2 é produzido pelo craqueamento do alcatrão, sendo que seu nível de produção aumenta consideravelmente acima de 600°C . Além disso, todos esses GNC são produzidos através de reações de gaseificação que ocorrem entre 700 e 1000°C , o que explica a alta produção de H_2 e a flutuação na emissão de CO e CO_2 nessa faixa de temperatura (ENCINAR; GONZÁLEZ; GONZÁLEZ, 2000; GONZÁLEZ et al., 2003).

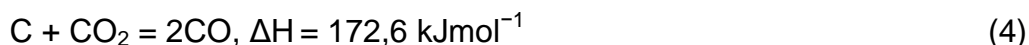
No processo de gaseificação, ocorrem reações exotérmicas de oxidação e reações endotérmicas de redução das fases sólida e gasosa, sendo essas reações apresentadas abaixo, nas eq. (2) a (8) (ENCINAR et al., 1996; BRAME; KING, 1956; HEMATI et al., 1989 apud LORA et al., 2008; TIHAY; GILLARD, 2010):

➤ Reações heterogêneas (gás-sólido)

- Oxidação do carbono



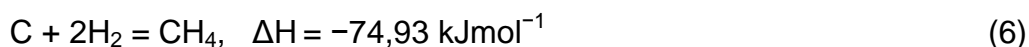
- Reação de Boudouard



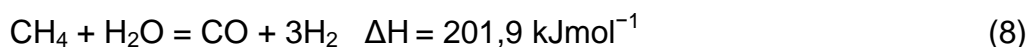
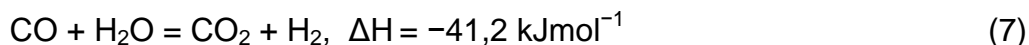
- Reação de gás d'água



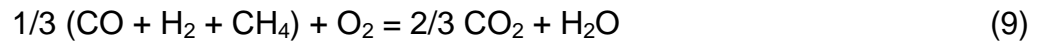
- Formação de metano



➤ Reações homogêneas (fase gasosa)



- Oxidação de parte dos produtos da pirólise



Conforme demonstrado, estudos sobre a dinâmica da emissão de gases no processo de pirólise são importantes na busca do entendimento do processo de decomposição térmica da biomassa. Entretanto, apesar de haver diversos trabalhos sobre os efeitos da temperatura e taxas de aquecimento da pirólise na distribuição e caracterização de produtos sólidos, líquidos e gasosos, não se têm conhecimento acerca de pesquisas que estimem a emissão de CH_4 com base no RGC _(base seca) e em temperaturas finais de carbonização, conforme estabelecido nas metodologias AM0041 (UNFCCC, 2006) e AMSIIIK (UNFCCC, 2008).

Tendo em vista a inexistência de trabalhos de pesquisa relativos ao escopo da metodologia AMSIIIK, o mesmo podendo ser dito quanto a referências que cite a influência do RGC _(base seca) na emissão de CH_4 , ambas as propostas merecem atenção especial quanto à realização de estudos básicos para o melhor entendimento de suas bases científicas, bem como da possibilidade de se efetuar comparação entre elas, uma vez que possuem o mesmo objetivo.

O desenvolvimento de tais estudos justifica-se ainda, pelo fato de que não há nenhum referencial teórico que explique a necessidade de se diferenciar o uso dos parâmetros utilizados para inferir a emissão de CH_4 em projetos de grande e pequena escala.

Em projetos de grande escala, onde a redução da emissão de CH_4 é obtida via aumento de eficiência da carbonização, o RGC _(base seca) é utilizado como parâmetro de inferência da emissão desse gás. Já em projetos de pequena escala, não existe a possibilidade de obtenção de créditos de carbono via aumento de eficiência da carbonização, sendo a queima dos gases emitidos, a única alternativa aceita. Dessa forma, a norma AMSIIIK (UNFCCC, 2008), única disponível para replicação em laboratório, propõe que a estimativa da emissão de CH_4 em processos do tipo Meda ou Caieira seja feita com base na temperatura, sendo que, para fornos de alvenaria a estimativa deve ser feita com base na lenha que é enfiada, não havendo necessidade de confecção de modelos de regressão.

Reforce-se que a temperatura é o principal fator responsável pela emissão de CH₄ no processo de carbonização (ENCINAR; GONZÁLEZ; GONZÁLEZ, 2000; GONZÁLEZ et al., 2003; YANG et al., 2007; WANG et al., 2009; FU et al., 2010; TIHAY; GILLARD, 2010). No entanto, ela é considerada apenas para a estimativa da emissão de CH₄ em processos arcaicos, onde não há a possibilidade de coleta dos gases *in loco*, sendo que, pode e deveria se estender a outros processos, onde a carbonização ocorre de forma menos irregular, como é o caso dos fornos de alvenaria.

Em face de todas as ponderações e discussões apresentadas, é que se considerou o desenvolvimento do presente estudo.

3 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar a relação entre a emissão de CH₄ e temperaturas finais de carbonização de madeira de *Eucalyptus urograndis*, conforme a metodologia AMSIIIK (UNFCCC, 2008). Da mesma forma, pretendeu-se avaliar a relação entre a emissão de CH₄ e o RGC _(base seca), conforme preconizado pela metodologia AM0041 (UNFCCC, 2006). Com base nas informações encontradas, buscou-se analisar a adequação de ambas as metodologias com relação ao arcabouço teórico sobre a emissão de GNC no processo de pirólise, assim como ao incentivo, via MDL, à adoção de práticas de carbonização mais eficientes, que possam resultar na redução da emissão de CH₄.

Como objetivos específicos, pretendeu-se:

- Analisar a influência de diferentes temperaturas finais de carbonização e taxas de aquecimento aplicadas no RGC _(base seca), rendimento gravimétrico em licor pirolenhoso _(base seca)⁶ e rendimento gravimétrico em gases não-condensáveis _(base seca)⁷;
- Quantificar os principais gases (H₂, CO, CO₂ e CH₄) emitidos nas carbonizações realizadas sob diferentes condições de temperatura;
- Desenvolver modelos de regressão que correlacionassem: a) emissão de CH₄ _(kg/t de lenha) com diferentes temperaturas finais de carbonização (°C); b) RGC _(base seca) com diferentes temperaturas finais de carbonização (°C) e; c) Emissão de CH₄ _(kg/t de carvão) com RGC _(base seca).

⁶ O “rendimento gravimétrico em licor pirolenhoso (base seca)” será expresso da seguinte forma neste trabalho: “RGLP _(base seca)”.

⁷ O “rendimento gravimétrico em gases não-condensáveis (base seca)” será expresso da seguinte forma neste trabalho: “RGNC _(base seca)”.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Pirólise da madeira

Apesar deste trabalho ter como objetivo abordar as 2 metodologias oficiais da Convenção-Quadro da Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas para a redução de CH₄ na produção de carvão vegetal, a parte experimental foi conduzida tendo como referência os procedimentos indicados pela norma AMSIIK (UNFCCC, 2008). Optou-se pela mesma, devido ao fato dela ser a única que faz referência à avaliação da emissão de CH₄, usando procedimentos laboratoriais.

O excerto da metodologia referente às instruções para a condução das pirólises em laboratório é o seguinte: “*Crushed and dried samples of raw material are subjected to charcoaling at different temperatures ranging from 400^oC to 700^oC at different time intervals, varying from 1 to 10 hours of carbonization*”⁸ (UNFCCC, 2008).

Assim, o experimento consistiu na condução de pirólises a temperaturas finais de 400, 500, 600 e 700°C, sob pressão atmosférica, a diferentes tempos de carbonização e taxas de aquecimento, conforme demonstrado na tabela 06. Para cada taxa de aquecimento foram realizadas 3 repetições, totalizando 48 carbonizações.

Todas as pirólises foram realizadas com permanência de 30 minutos na temperatura final, tempo esse, segundo González et al. (2003) e Becidan, Skreiberg e Hustad (2008), suficiente para permitir a ocorrência do pico de máxima concentração da emissão dos GNC aqui analisados, e sua posterior estabilização em patamares com baixas taxas de emissão.

⁸ Amostras secas e esmagadas de matéria-prima devem ser submetidas a pirólise sob diferentes temperaturas, na faixa de 400°C a 700°C, em diferentes intervalos de tempo, variando de 1 a 10 horas de carbonização.

Tabela 6 - Parâmetros de processo utilizados nas carbonizações realizadas em laboratório

Tempo (horas)	Temperatura final (°C)	Taxas de aquecimento (°C/minuto)
2,5	400	2,67
	500	3,33
	600	4,00
	700	4,67
5,0	400	1,33
	500	1,67
	600	2,00
	700	2,33
7,5	400	0,89
	500	1,11
	600	1,33
	700	1,56
10	400	0,67
	500	0,83
	600	1,00
	700	1,17

As pirólises foram realizadas em um equipamento forno-mufla aquecido por resistência elétrica, com controle analógico de registro e controle de temperatura. Um recipiente metálico (volume nominal de 500 cm³) foi colocado no interior da mesma, contendo amostras de madeira na forma de cavacos, secos em estufa a temperatura de 103±2°C até peso constante. A quantidade de madeira usada em cada pirólise foi fixada em função da máxima ocupação do volume do recipiente metálico.

O forno-mufla estava conjugado a um sistema de coleta e separação dos gases condensáveis e não-condensáveis (figura 6). O carvão e gases gerados foram coletados e analisados.

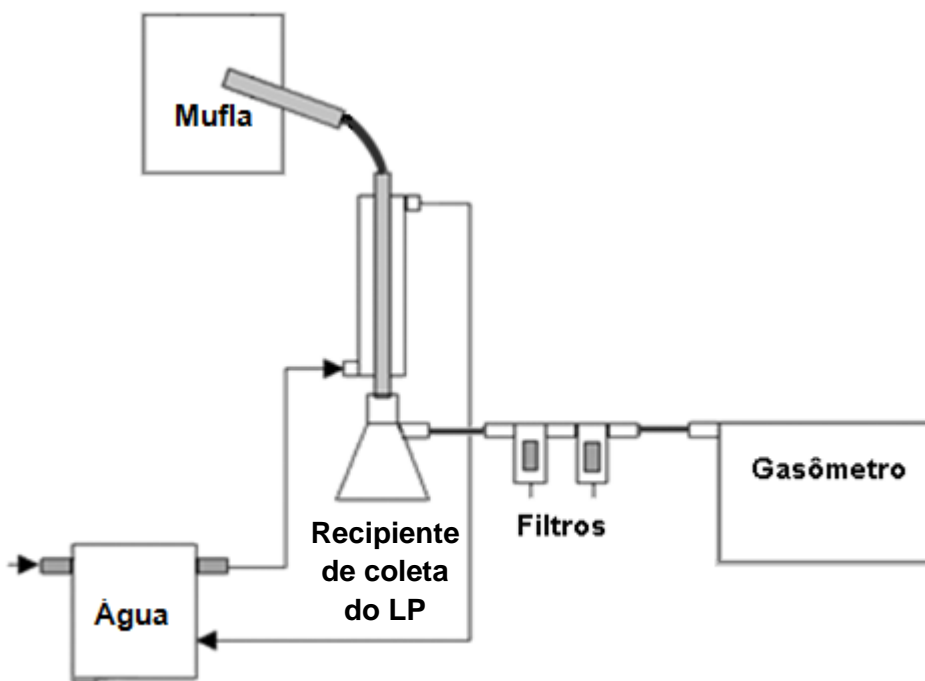


Figura 6 - Processo de pirólise e coleta dos co-produtos gasosos

4.2 Balanço de massa e cálculo de rendimento em carvão e gases

Resfriado o forno-mufra, o carvão vegetal e o LP foram pesados em balança semi-analítica, o que possibilitou o cálculo de seus rendimentos gravimétricos.

O RGC_(base seca) expressa a relação entre o peso do carvão e o peso da madeira, ambos na base seca (eq. 9). O RGLP_(base seca) expressa a relação entre o peso do líquido condensado e o peso da madeira, na base seca (eq. 10). O RGNC_(base seca) foi obtido pela subtração dos rendimentos em peso do carvão e do gás condensado, de um total de 100% (eq. 11). Essas equações podem ser vistas na tabela 7.

Tabela 7 - Cálculos utilizados para a realização do balanço de massa

Eq. (9)	Eq. (10)	Eq. (11)
$\text{RGC} = \frac{\text{PCS}}{\text{PMS}} \times 100$	$\text{RGLP} = \frac{\text{PGC}}{\text{PMS}} \times 100$	$\text{RGNC} = 100 - (\text{RGC} + \text{RGLP})$
<p>RGC_(base seca) = rendimento gravimétrico em carvão (%);</p> <p>PCS = peso do carvão seco (g);</p> <p>PMS = peso da madeira seca (g).</p>	<p>RGLP_(base seca) = rendimento gravimétrico em licor pirolenhoso (%);</p> <p>PGC = peso do gás condensado (g);</p> <p>PMS = peso da madeira seca (g).</p>	<p>RGNC_(base seca) = rendimento gravimétrico em gases não-condensáveis (%);</p> <p>RGC_(base seca) = rendimento gravimétrico em carvão (%);</p> <p>RGLP_(base seca) = rendimento gravimétrico em licor pirolenhoso (%).</p>

Após a coleta dos GNC, sua composição molar foi obtida em cromatógrafo gasoso TRACE GC Ultra, marca Thermo Electron, dotado de detectores de condutividade térmica (TCD). Foi aplicado o ensaio dos seguintes gases: H₂, CH₄, CO e CO₂. Para a mensuração da massa (g) desses GNC, foi realizado o cálculo de balanço de massa expresso na tabela 08 (eq. 12 a 16).

Tabela 8 - Balanço de massa dos GNC

Massa específica dos GNC (kg gás/m ³ gás)	
$\rho_{\text{gas}} = [(44/0,224) * X_{\text{CO}_2} (1)] + [(28/0,224) * X_{\text{CO}} (1)] + [(2/0,224) * X_{\text{H}_2} (1)] + [(16/0,224) * X_{\text{CH}_4} (1)]$	(12)
Massa de cada GNC (kg)	
$P_{\text{CO}_2} = [(44/0,224) * X_{\text{CO}_2} / \rho_{\text{gas}}] * M_{\text{GNC}} (2)$	(13)
$P_{\text{CO}} = [(28/0,224) * X_{\text{CO}} / \rho_{\text{gas}}] * M_{\text{GNC}} (2)$	(14)
$P_{\text{H}_2} = [(2/0,224) * X_{\text{H}_2} / \rho_{\text{gas}}] * M_{\text{GNC}} (2)$	(15)
$P_{\text{CH}_4} = [(16/0,224) * X_{\text{CH}_4} / \rho_{\text{gas}}] * M_{\text{GNC}} (2)$	(16)

⁽¹⁾ X_{CO_2} ; X_{CO} ; X_{H_2} ; X_{CH_4} – % molar de cada gás.

⁽²⁾ M_{GNC} – Massa dos gases não-condensáveis.

4.3 Características da biomassa analisada

Para a condução do experimento foram utilizados cavacos de madeira de *Eucalyptus urograndis*, clone híbrido interespecífico, que concilia as características de crescimento rápido do *E. grandis* – espécie muito difundida para a produção de carvão vegetal em Minas Gerais e São Paulo – com as maiores densidade e variedade fenotípica do *E. urophylla*, espécie que assumiu posição estratégica no melhoramento genético em áreas com vocação para a silvicultura clonal (ASSIS, 2001; COUTO et al., 2008).

Apesar da metodologia AMSIIK (UNFCCC, 2008) não especificar nenhuma faixa de granulometria para as partículas e o montante de amostra a ser utilizado na realização das carbonizações, deve ser mencionado que a interpretação da norma foi feita com base na suposição de que a mesma tenha sido concebida de modo a simular, o mais próximo possível, as condições de carbonização usualmente utilizadas em escala industrial. Nesse contexto, buscou-se permitir a ocorrência dos 3 processos de transporte termodinâmico que influenciam o resultado global da pirólise, conforme proposto por Encinar, González e González J. (2000); González et al. (2003) e Yang et al. (2007). Além do mais, a granulometria das partículas e tamanho das amostras estão

de acordo os parâmetros citados por Encinar et al. (1996), Encinar, González e González (2000) e Becidan, Skreiberg e Hustad (2008), que discutiram a influência dos mesmos na geração e distribuição dos produtos da pirólise. As características da madeira usada no estudo são apresentadas na tabela 9.

Tabela 9 - Propriedades da madeira carbonizada

Granulometria (%) (1)				
	>16 mm	>8 mm	>4 mm	<4 mm
Média	25,5	68,5	5,7	0,3
CV	20,0	6,7	22,3	37,9
Densidade a granel (kg/m ³) (2)				
Média	200,2			
CV	1,8			
Análise imediata (%) (3)				
	C.F.	M.V.	Cinzas	
Média	14,2	85,6	0,2	
CV	10,6	0,5	2,9	

⁽¹⁾ NBR 7402 (ABNT, 1982);

⁽²⁾ NBR 6922 (ABNT,1981);

⁽³⁾ NBR 8112 (ABNT,1986).

4.4 Características do carvão vegetal produzido

Concomitantemente à análise dos gases, foram avaliados os seguintes parâmetros do carvão produzido:

a) composição imediata, segundo a norma NBR 8112 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT,1986) e;

b) determinação direta do poder calorífico, por meio de bomba calorimétrica IKA KV 600 digital, conforme a norma NBR 8633 (ABNT,1984).

4.5 Análise dos resultados

Os dados de RGC (base seca), RGLP (base seca) e RGNC (base seca), assim como os resultados da massa de CO₂, CO, H₂ e CH₄, foram objetos de análise estatística

descritiva, para definir limites de variância em torno da média observada. Isso feito, foram realizadas análises de variância (ANOVA) com α de significância = 0,05, visando identificar possíveis influências das diferentes taxas de aquecimento, aplicadas sob as mesmas temperaturas finais de carbonização, nos resultados encontrados.

Nos casos em que a ANOVA indicou haver diferença entre os resultados encontrados, foi realizado o teste de tukey (α de significância = 0,05), para identificar o comportamento dos diferentes grupos frente às taxas de aquecimento.

Além dessas análises foram realizadas regressões, conforme preconizam as metodologias AMSIIIK (UNFCCC, 2008) e AM0041 (UNFCCC, 2006), para identificar qual o melhor modelo obtido e, portanto, o mais indicado para a estimativa da emissão de CH₄ no processo de carbonização. As regressões foram realizadas para todos os tempos de carbonização empregados e podem ser vistas na tabela 10.

Tabela 10 - Regressões desenvolvidas para identificar o modelo mais indicado para a estimativa da emissão de CH₄ no processo de carbonização

Metodologia	Variável dependente	Variável independente
AMSIIIK	RGC <small>(base seca)</small>	Temperatura (°C)
AMSIIIK	Emissão de CH ₄ (kg/t de lenha)	Temperatura (°C)
AM0041	Emissão de CH ₄ (kg/t de carvão)	RGC <small>(base seca)</small>

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Rendimento gravimétrico dos produtos das pirólises

Os resultados de rendimento gravimétrico dos produtos das pirólises desenvolvidas sob diferentes condições de processo são apresentados na tabela 11.

Tabela 11 – Rendimento gravimétrico (base seca) dos produtos da pirólise sob diferentes condições de processo

Tempo de carbonização (horas)	Temperatura final de carbonização (°C)	Taxas de aquecimento (°C/minuto)		RGC	RGLP	RGNC
2,5	400	2,67	Média	46,1%	33,6%	20,3%
			CV (1)	2,5%	8,2%	17,5%
	500	3,33	Média	37,8%	41,9%	20,2%
			CV	3,6%	1,8%	7,1%
	600	4,00	Média	31,5%	42,0%	26,5%
			CV	2,2%	8,6%	12,8%
	700	4,67	Média	28,9%	42,8%	28,3%
			CV	1,5%	10,4%	14,3%
5,0	400	1,33	Média	47,0%	35,3%	17,7%
			CV	0,6%	3,9%	9,3%
	500	1,67	Média	36,9%	40,0%	23,2%
			CV	0,7%	14,2%	23,4%
	600	2,00	Média	32,7%	44,2%	23,1%
			CV	0,9%	0,8%	2,7%
	700	2,33	Média	29,8%	44,7%	25,5%
			CV	1,8%	4,4%	9,9%
7,5	400	0,89	Média	45,6%	36,4%	18,0%
			CV	3,0%	5,5%	7,2%
	500	1,11	Média	38,0%	40,5%	21,5%
			CV	1,6%	3,3%	3,7%
	600	1,33	Média	33,7%	40,4%	25,9%
			CV	2,0%	4,1%	7,4%
	700	1,56	Média	30,8%	43,3%	25,8%
			CV	1,5%	4,5%	6,0%
10	400	0,67	Média	45,6%	35,5%	18,9%
			CV	2,2%	2,5%	4,7%
	500	0,83	Média	38,7%	38,8%	22,5%
			CV	0,6%	5,6%	8,8%
	600	1,00	Média	33,0%	42,2%	24,8%
			CV	3,7%	1,4%	7,4%
	700	1,17	Média	31,0%	42,4%	26,6%
			CV	3,1%	4,1%	9,1%

Notas: Os resultados brutos das carbonizações encontram-se em ANEXO

⁽¹⁾ CV – Coeficiente de variação

Os resultados encontrados estão de acordo com Williams e Besler (1993), Pinheiro; Figueiredo e Seye (2005), Greenberg et al. (2006), Becidan, Skreiberg e Hustad (2008), Fu et al., (2009, 2010), Mulligan, Strezov, L. e Strezov, V. (2009), Seo et al. (2010) e Tihay e Gillard (2010), que citam aumentos na temperatura final de carbonização como um fator que ocasiona aumento e diminuição no rendimento em gases e carvão, respectivamente.

Além disso, os rendimentos apresentados estão de acordo com os valores citados por Trugilho et al. (2001, 2005), e Botrel et al. (2007), que ao analisarem o rendimento gravimétrico dos produtos da pirólise de clones de eucalipto, realizadas a temperaturas finais de 450°C e taxas de aquecimento de 1,67°C/minuto, encontraram rendimentos entre 33% e 40%, 39% e 49% e 17% e 23% para carvão vegetal, LP e GNC, respectivamente. Isso pode ser constatado através dos rendimentos dos produtos das carbonizações realizadas nesse trabalho sob temperaturas finais de 500°C e taxas de aquecimento de 1,67°C/minuto, condições essas as mais próximas das encontradas em literatura.

Merece destaque ainda, o fato de que o rendimento em LP tende a se estabilizar ao redor de 600°C, apresentando um incremento ínfimo acima desse valor. Isso pode ser melhor visualizado na figura 7.

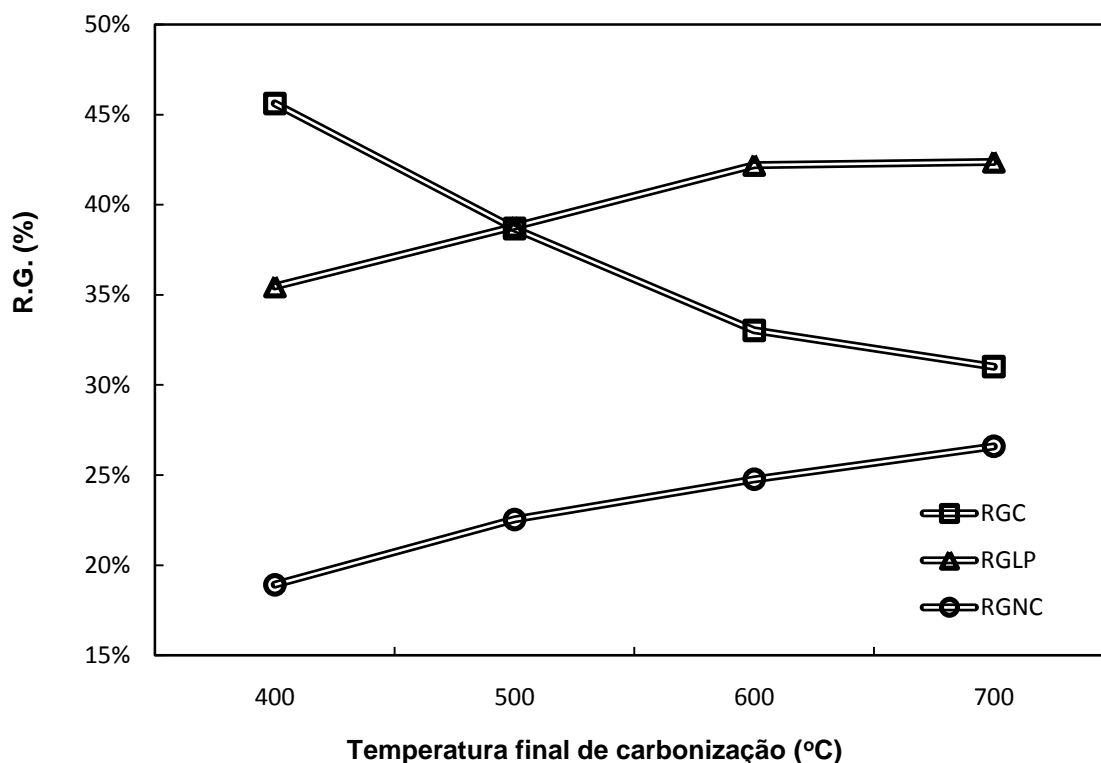


Figura 7 – Média dos rendimentos gravimétricos, base seca, dos produtos das pirólises de 10 horas

Essa mesma tendência foi observada por Encinar et al. (1996), González et al. (2003) e Becidan, Skreiberg e Hustad (2008). Segundo os autores, o rendimento máximo em LP estabiliza-se entre 550 e 600°C, sendo que, acima dessa temperatura, o incremento de rendimento em GNC ocorre às custas da diminuição do LP, provavelmente devido à quebra das moléculas de seus constituintes.

Apesar do comportamento das pirólises realizadas estarem de acordo com o que cita a literatura no tocante à distribuição de seus produtos frente a diferentes temperaturas finais de carbonização, é preciso destacar que Encinar et al. (1996) realça a importância das taxas de aquecimento aplicadas no rendimento dos diferentes produtos da pirólise. Segundo o autor, baixas temperaturas finais de carbonização associadas a baixas taxas de aquecimento proporcionam altos rendimentos em carvão, de tal forma que, altas taxas de aquecimento e temperaturas finais de carbonização maximizam a formação de gases, sendo que, sob condições moderadas de taxas de aquecimento e temperaturas finais (ao redor de 600°C), os rendimentos em carvão, líquido e gases tendem a se aproximar.

Tendo isso em vista, a tabela 12 apresenta os resultados das análises de variância realizadas com o intuito de identificar possíveis influências das diferentes taxas de aquecimento, aplicadas sob as mesmas temperaturas finais de carbonização, no rendimento gravimétrico dos produtos da pirólise.

Tabela 12 – *p-values* das ANOVAs realizadas para aferição da influência das taxas de aquecimento no rendimento gravimétrico (base seca) dos produtos da pirólise

Temperatura final de carbonização (°C)	Taxas de aquecimento (°C/minuto)	RGC	RGLP	RGNC
400	2,67	0,384	0,378	0,479
	1,33			
	0,89			
	0,67			
500	3,33	0,098	0,410	0,656
	1,67			
	1,11			
	0,83			
600	4,00	0,055	0,243	0,315
	2,00			
	1,33			
	1,00			
700	4,67	0,012	0,746	0,622
	2,33			
	1,56			
	1,17			

Notas: α de significância=0,05

Através da análise da tabela 12 depreende-se que as taxas de aquecimento aplicadas nos ensaios laboratoriais não influenciaram o rendimento gravimétrico dos produtos da pirólise. Fogem a essa tendência os resultados de rendimento em carvão obtidos a temperatura de 700°C, fato que realça a predominância da influência da temperatura no desenvolvimento de processos de carbonização, uma vez que o efeito das diferentes taxas de aquecimento sobre o rendimento gravimétrico dos produtos se expressou apenas sob temperaturas altas.

Dessa forma, simplificada, pode-se dizer que, nos experimentos conduzidos sob temperaturas altas, um aumento nas taxas de aquecimento ocasionou uma diminuição no RGC _(base seca), influência esta não observada para os RGLP _(base seca) e RGNC _(base seca).

Através da aplicação do teste de Tukey pôde-se observar a existência de 3 grupos distintos com relação ao comportamento do rendimento em carvão frente às taxas de aquecimento aplicadas a 700°C, conforme demonstra a tabela 13.

Tabela 13 – Resultados do teste de Tukey para influência das taxas de aquecimento no RGC _(base seca) nas pirólises realizadas a 700°C

Taxas de aquecimento (°C/minuto)	Grupo	Média dos RGC _(base seca) (%)
4,67	a	28,9
2,33	ab	29,8
1,56	ab	30,8
1,17	b	31,0

Notas: α de significância=0,05.

Conforme pode ser visto na tabela 13, baixas taxas de aquecimento contribuem para a formação de carvão vegetal, e altas taxas reduzem sua formação.

A questão das taxas de aquecimento terem influenciado os RGC _(base seca) apenas a 700°C, pode encontrar justificativa no fato de que o transporte partícula-fluido é minimizado por processos de pirólise que promovem a retirada rápida dos gases do reator (ENCINAR; GONZÁLEZ; GONZÁLEZ, 2000). Assim, pirólises desenvolvidas com taxas de aquecimento mais elevadas atingem temperaturas altas em menor espaço de tempo, contribuindo para que a pressão no interior do reator aumente de forma mais rápida. Isso tende a expulsar mais rapidamente os gases gerados na pirólise primária, fazendo com que seu tempo de residência no interior do reator diminua (UNFCCC, 2007).

Dessa forma, pressupõe-se que as reações exotérmicas de pirólise secundária da lignina, que ocorrem ao redor de 700°C e são responsáveis por pequenos incrementos na formação de carvão vegetal, conforme descrito por Willams e Besler (1993) e Yang et al. (2007), podem vir a apresentar queda em suas escalas de

ocorrência sob taxas de aquecimento mais altas. Isso explicaria o fato de que taxas de aquecimento de 4,67 e 1,17°C/minuto, tendem a diminuir e aumentar, respectivamente, o RGC _(base seca), conforme apresentado na tabela 13.

Entretanto, cabe uma ponderação com relação às justificativas apresentadas nos parágrafos anteriores, uma vez que as ANOVAs realizadas com intuito de identificar possíveis influências das taxas de aquecimento no RGC _(base seca) a 500 e 600°C, apresentam valores de significância baixos (tabela 12). Dessa forma, deve-se ter cautela com relação à interpretação desses resultados na falta de um maior número de repetições experimentais, já que, o efeito das taxas de aquecimento pode estar sendo negligenciado.

Já com relação a inexistência da influência das taxas de aquecimento, aplicadas a 700°C no RGLP _(base seca) e RGNC _(base seca), essa encontra justificativa no fato de que a termodegradação da celulose e hemicelulose, componentes que representam cerca de 70% da composição da madeira e são responsáveis pela formação da maior parte dos gases gerados, estabiliza-se ao redor 500°C (YANG et al., 2007; WILLIAMS; BESLER, 1993), temperatura na qual a pressão no interior do reator é inferior a de 700°C, minimizando a influência das taxas de aquecimento sobre o rendimento desses produtos.

Assim, pode-se dizer que os resultados encontrados correspondem àqueles citados por González et al. (2003) e Becidan, Skreiberg e Hustad (2008), que afirmam que a formação de carvão é minimizada com a aplicação de altas taxas de aquecimento e temperaturas finais de carbonização e Williams e Besler (1993), que descrevem altas taxas de formação de carvão sob baixas temperaturas e taxas de aquecimento.

O mesmo não pode ser dito com relação aos experimentos termogravimétricos conduzidos por Pinheiro, Figueiredo e Seye (2005), que ao analisarem os rendimentos em carvão de *E. camuldulensis*, *cloeziana* e *citriodora* sob taxas de aquecimento de 1 a 50°C/minuto a temperaturas de 500°C, constataram que quanto maior as taxas aplicadas, menor o rendimento em carvão. Entretanto, deve-se ressaltar que nesse estudo, os rendimentos finais em carvão produzidos por um lado, sob taxas de aquecimento de 1 e 2,5°C/minuto e, por outro, entre 20 e 50°C/minuto, são muito próximos, não havendo nenhum parâmetro estatístico que justifique a diferença citada.

Através da análise da figura 8, pode-se deduzir a ocorrência de reações exotérmicas de pirólise secundária da lignina ao redor de 700°C nas carbonizações realizadas nesse trabalho. Conforme afirmam Williams e Besler (1993) e Yang et al. (2007), essas reações são responsáveis por pequenos incrementos na formação de carvão vegetal, fato demonstrado pela inversão da tendência de queda, à partir de 600°C, da curva que expressa o conteúdo energético da massa de carvão produzido.

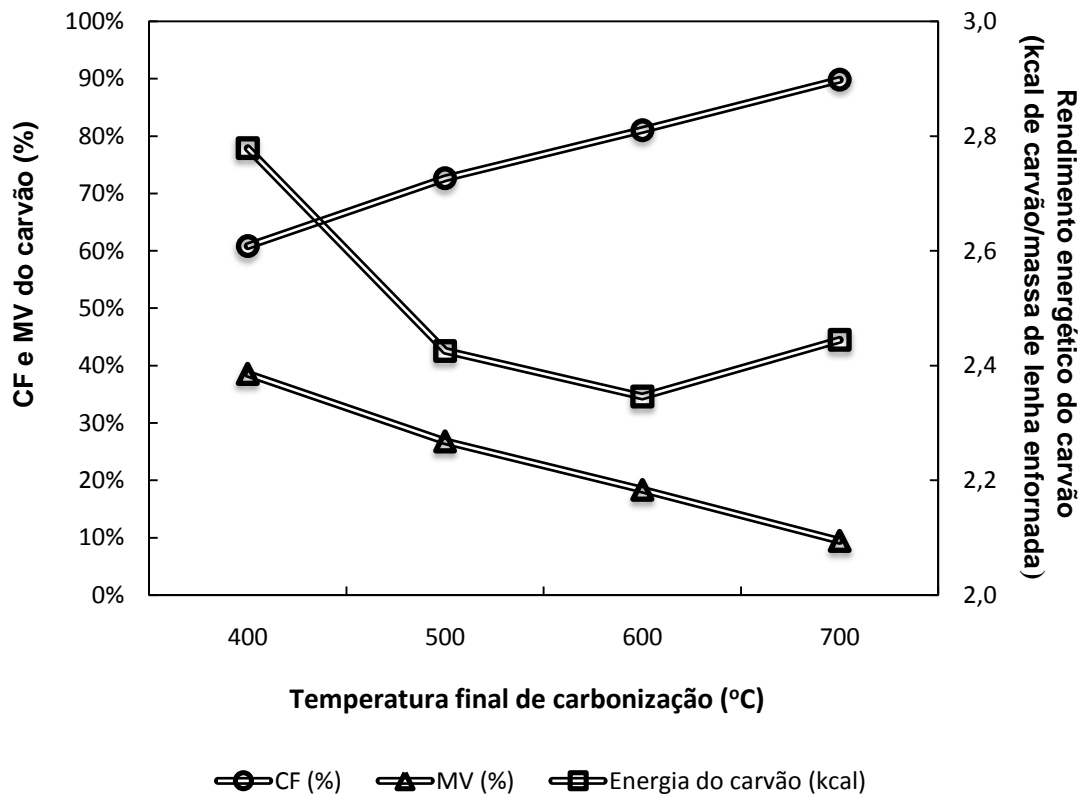


Figura 8 – Média dos teores de carbono fixo (CF), materiais voláteis (MV) e conteúdo energético do carvão produzido nas pirólises de 7,5 horas

Os resultados apresentados na figura 08 são similares aos citados por González et al. (2003) e Encinar et al. (1996), no sentido de que o aumento da temperatura produz um grande aumento no teor de carbono fixo às custas da diminuição do teor de materiais voláteis, que se torna praticamente constante acima de 700°C. Becidan, Skreiberg e Hustad (2008) afirmam que, assim como o teor de carbono fixo no carvão,

seu poder calorífico também aumenta com a elevação da temperatura sob taxas de aquecimento moderadas.

Assim, tendo em vista as condições experimentais utilizadas, as carbonizações realizadas sob temperaturas finais de 700°C configuraram-se como as que apresentaram os melhores resultados com relação aos parâmetros análise imediata e conteúdo energético do carvão. Nessa faixa de temperatura, a queda menos acentuada do RGC _(base seca) quando comparada às outras temperaturas (figura 07), foi contrabalanceada pelo aumento considerável de carbono fixo, fato que gerou carvões com maiores poderes caloríficos e, conseqüentemente, maiores rendimentos energéticos na fração sólida dos produtos da pirólise.

Essa mesma constatação foi feita por Encinar et al. (1996), que afirma que pirólises desenvolvidas entre 600 e 700°C, produzem carvões com altos poderes caloríficos e teores de carbono fixo. Segundo Yang et al. (2007), acima dessa faixa de temperatura, além de não ocorrer nenhum aumento significativo no poder calorífico do carvão, há um alto consumo de energia devido ao desenvolvimento de reações endotérmicas de pirólise da lignina e, abaixo da mesma, o alto rendimento gravimétrico em carvão não é acompanhado por bons teores de carbono fixo, o que tende a diminuir o resultado líquido do seu conteúdo energético.

5.2 Emissão de gases da pirólise

Na tabela 14 são apresentados os resultados das emissões dos GNC nas carbonizações realizadas nesse trabalho.

Tabela 14 - Emissão dos GNC (kg de gás/t de madeira) nas pirólises desenvolvidas sob diferentes condições de processo

Tempo (horas)	Temperatura (°C)	Taxas de aquecimento (°C/minuto)		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄
2,5	400	2,67	Média	0,07	94,56	74,59	2,69
			CV (1)	15,6%	18,1%	18,9%	18,1%
	500	3,33	Média	0,08	90,15	77,25	6,28
			CV	4,8%	7,4%	7,4%	4,4%
	600	4,00	Média	0,24	112,67	106,42	15,61
			CV	3,9%	13,0%	12,3%	7,4%
	700	4,67	Média	0,90	116,18	118,36	25,08
			CV	47,2%	17,7%	11,7%	21,7%
5,0	400	1,33	Média	0,05	81,97	65,73	1,83
			CV	8,1%	9,5%	8,5%	8,6%
	500	1,67	Média	0,09	102,68	90,99	7,84
			CV	23,7%	23,0%	23,8%	21,8%
	600	2,00	Média	0,24	97,69	93,44	14,86
			CV	5,9%	2,0%	2,2%	3,9%
	700	2,33	Média	1,04	104,85	105,51	25,70
			CV	10,5%	9,8%	8,4%	7,0%
7,5	400	0,89	Média	0,06	82,78	70,17	1,95
			CV	25,3%	7,2%	7,5%	20,0%
	500	1,11	Média	0,08	94,55	84,48	7,96
			CV	2,3%	4,1%	2,7%	2,5%
	600	1,33	Média	0,34	111,02	111,49	18,91
			CV	35,4%	9,9%	14,6%	20,6%
	700	1,56	Média	1,11	106,13	107,24	27,61
			CV	9,7%	5,6%	5,0%	7,2%
10	400	0,67	Média	0,06	86,08	75,16	2,15
			CV	18,9%	3,7%	7,6%	7,4%
	500	0,83	Média	0,09	98,10	92,26	8,32
			CV	25,9%	8,6%	9,8%	16,3%
	600	1,00	Média	0,35	103,04	104,63	18,60
			CV	18,1%	7,4%	8,5%	9,5%
	700	1,17	Média	1,08	106,46	111,94	29,08
			CV	10,8%	9,8%	8,9%	6,1%

Notas: Os resultados brutos das carbonizações encontram-se em ANEXO

⁽¹⁾ CV – Coeficiente de variação

Os dados apresentados na tabela 14 estão de acordo com Encinar et al. (1996) Greenberg et al. (2006); Becidan, Skreiberg e Hustad (2008); Di Blasi et al. (1999); Fu et al. (2010) e, Tihay e Gillard (2010), que identificaram aumento na emissão de praticamente todos os gases com o aumento da temperatura.

CO₂ e CO são sempre os principais produtos gasosos da pirólise, mas a dependência de ambos com relação a temperatura é diferente. O rendimento de CO aumenta entre 400 e 900°C, enquanto o rendimento de CO₂ tende a se estabilizar ou decair em altas temperaturas. Já a emissão de CH₄ e H₂ ocorre em menor escala e apresenta clara tendência de crescimento com aumento da temperatura (DI BLASI et al., 1999; BECIDAN; SKREIBERG; HUSTAD, 2008; TIHAY; GILLARD, 2010).

A tendência de variação na emissão desses 4 gases de acordo com a evolução da temperatura final de carbonização, pode ser melhor visualizada na figura 9.

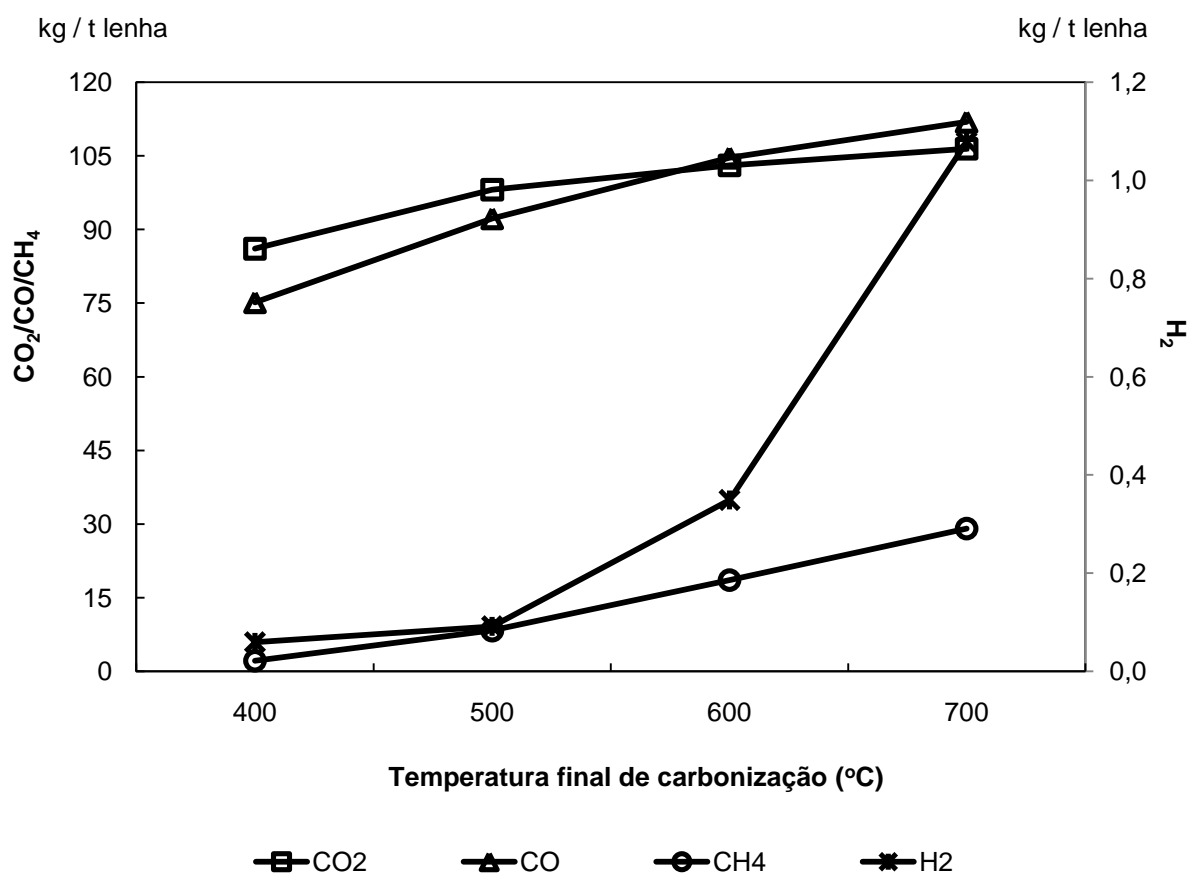


Figura 9 - Média da emissão de gases nas pirólises de 10 horas

Conforme a figura 9, a emissão de CO₂ aumenta até a temperatura de 500°C, estabilizando-se ao redor de um valor médio até 700°C. A emissão de CO e CH₄ aumenta progressivamente entre 400 e 700°C. Já com relação ao H₂, sua emissão é relativamente baixa até 600°C, aumentando consideravelmente a 700°C. Esses resultados estão de acordo ao que afirmam Encinar, González e González (2000) e, Tihay e Gillard (2010).

Dessa forma, assim como sugere Tihay e Gillard (2010), pode-se afirmar que, entre 200 e 600°C, os GNC provenientes da degradação da madeira são compostos principalmente por CO₂, seguidos por CO, CH₄ e H₂, respectivamente. Acima de 600°C, essas proporções variam, principalmente com relação a emissão de CO e H₂, principais produtos do craqueamento do alcatrão, sendo que, a emissão de CO se aproxima ou excede a produção de CO₂ e a emissão de H₂ se torna significativa.

Assim, conforme demonstrado na figura 09, o montante de gases combustíveis aumenta significativamente acima de 600°C, resultado do craqueamento do alcatrão, que gera como produtos principalmente CO e H₂ e da ruptura dos anéis aromáticos da molécula de lignina e reações exotérmicas de metanopirólise, que contribuem para a emissão de CH₄. Além disso, todos esses GNC são produzidos através de reações de gaseificação entre 700 e 1000°C (ENCINAR; GONZÁLEZ; GONZÁLEZ, 2000; GONZÁLEZ et al., 2003; YANG et al., 2007; WANG et al., 2009; FU et al., 2010; TIHAY; GILLARD, 2010).

Deve-se citar ainda que, o comportamento na emissão dos GNC não foi influenciado pelas diferentes taxas de aquecimento aplicadas. Isso pode ser visto pelos resultados das análises de variância realizadas com a aplicação das diferentes taxas de aquecimento, sob as mesmas temperaturas finais de carbonização, sobre o fator de emissão dos GNC (tabela 15).

Tabela 15 - *p-values* das ANOVAs realizadas para aferição da influência das taxas de aquecimento na emissão de GNC (kg gás/t de madeira)

Temperatura final de carbonização (°C)	Taxas de aquecimento (°C/minuto)	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂
400	2,67	0,441	0,529	0,053	0,421
	1,33				
	0,89				
	0,67				
500	3,33	0,699	0,452	0,193	0,752
	1,67				
	1,11				
	0,83				
600	4,00	0,289	0,330	0,121	0,153
	2,00				
	1,33				
	1,00				
700	4,67	0,700	0,445	0,442	0,711
	2,33				
	1,56				
	1,17				

Notas: α de significância=0,05.

5.3 Modelos de linhas de base

Tendo em vista, os resultados das 48 carbonizações realizadas em laboratório para o desenvolvimento deste trabalho, pode-se afirmar que, os modelos de regressão desenvolvidos com o intuito de estimar as linhas de base referenciadas pelas metodologias AMSIIK (UNFCCC, 2008) e AM0041 (UNFCCC, 2006), podem ser considerados representativos e reprodutíveis para processos que utilizam lenha de *E. urograndis* com as mesmas características físico-químicas das aqui utilizadas. Isso porque as carbonizações realizadas em laboratório, além de possibilitarem a simulação das condições usuais de processos industriais, apresentaram resultados similares aos encontrados em literatura, no tocante aos parâmetros quantitativos relacionados aos produtos da pirólise.

Os resultados das regressões são apresentados na tabelas 16 a 18.

Tabela 16 - Modelos de regressão linear que correlacionam o fator de emissão de CH₄ (kg/t de lenha) (variável dependente) com a temperatura final de carbonização (°C) (variável independente), conforme preconiza a metodologia AMS-IIIK (UNFCCC, 2008)

Corridas (tempo em horas)	R ²	ANOVA da regressão (<i>p-value</i>)
2,5	0,906	1,9 x 10 ⁻⁶
5,0	0,967	9,3 x 10 ⁻⁹
7,5	0,967	8,8 x 10 ⁻⁹
10	0,975	2,3 x 10 ⁻⁹

Notas: α de significância=0,05.

Tabela 17 - Modelos de regressão linear que correlacionam o RGC (base seca) (variável dependente) com a temperatura final de carbonização (°C) (variável independente), conforme preconiza a metodologia UNFCCC/AMS-IIIK (2008)

Corridas (tempo em horas)	R ²	ANOVA da regressão (<i>p-value</i>)
2,5	0,939	2,0 x 10 ⁻⁷
5,0	0,915	1,1 x 10 ⁻⁶
7,5	0,939	2,0 x 10 ⁻⁷
10	0,934	3,2 x 10 ⁻⁷

Notas: α de significância=0,05.

Tabela 18 - Modelos de regressão linear que correlacionam o fator de emissão de CH₄ (kg/t de carvão) (variável dependente) com o RGC (base seca) (variável independente), conforme preconiza a metodologia UNFCCC/AM0041 (2006)

Corridas (tempo em horas)	R ²	ANOVA da regressão (<i>p-value</i>)
2,5	0,893	3,7 x 10 ⁻⁶
5,0	0,783	1,3 x 10 ⁻⁴
7,5	0,857	1,6 x 10 ⁻⁵
10	0,864	1,2 x 10 ⁻⁵

Notas: α de significância=0,05.

Conforme pode ser visto na tabela 18, o melhor modelo de regressão linear no tocante a estimativa do fator de emissão de CH₄ (kg/t de carvão) em função do RGC (base seca), foi aquele obtido no desenvolvimento das pirólises de 2,5 horas. Esse mesmo tempo também possibilitou a obtenção do melhor modelo de inferência que correlaciona o RGC (base seca) em função da temperatura final de carbonização (tabela 17). Já com relação aos modelos de regressão que correlacionam o fator de emissão de CH₄ (kg/t de lenha) em função da temperatura final de carbonização, as melhores regressões foram obtidas com o conjunto de dados de 10 horas (tabela 16).

Essas 3 regressões são apresentados nas figuras 10 a 12.

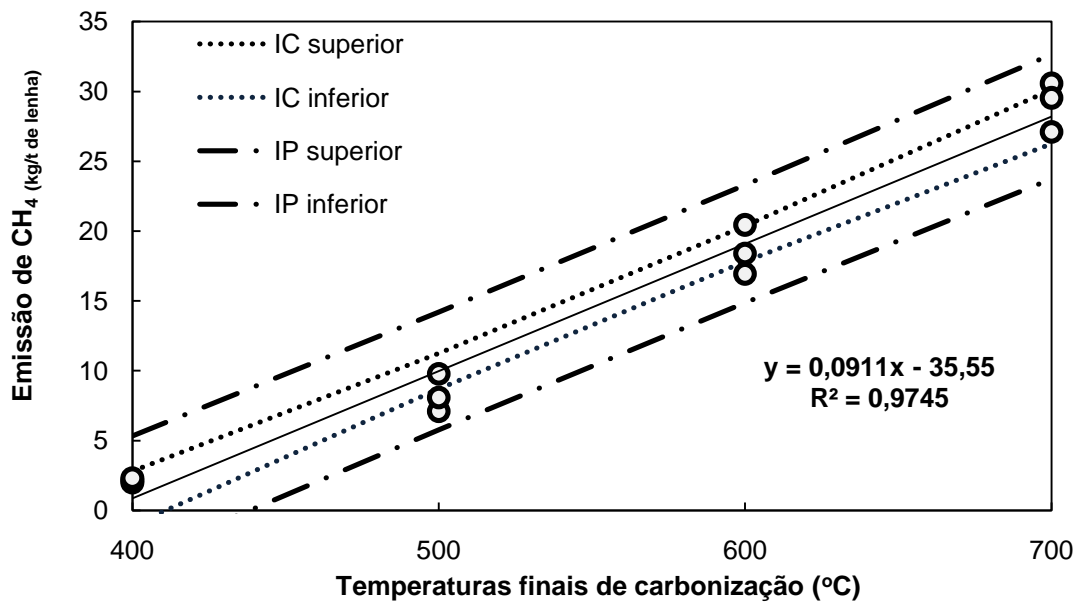


Figura 10 - Correlação entre emissão de CH_4 (kg/t de lenha) e temperaturas finais de carbonização ($^{\circ}\text{C}$) nas carbonizações de 10 horas

Notas: IC: intervalo de confiança
IP: intervalo de predição

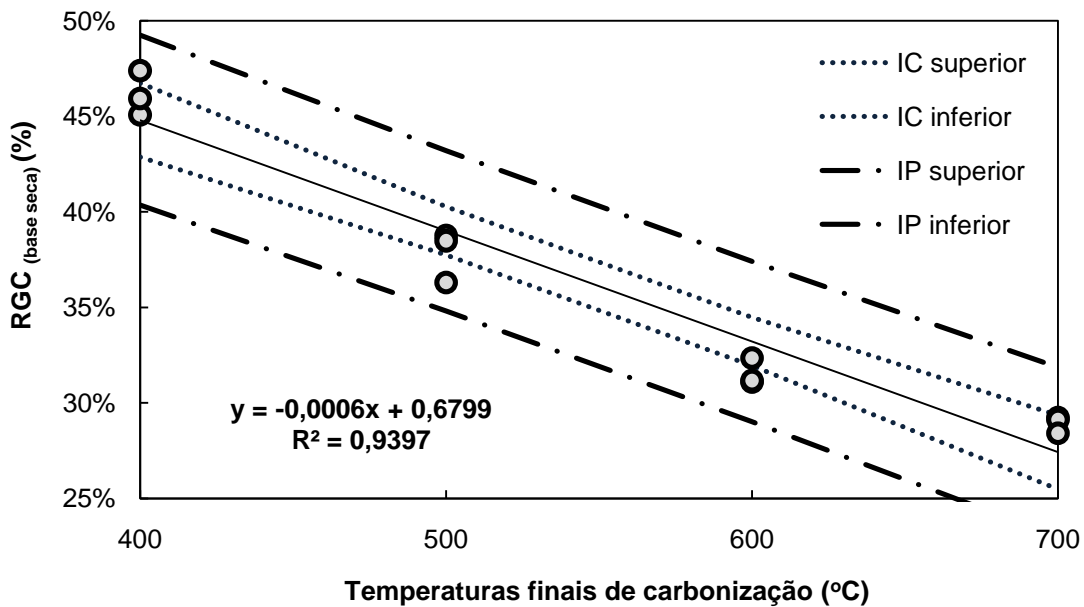


Figura 11 - Correlação entre RGC (base seca) e temperaturas finais de carbonização ($^{\circ}\text{C}$) nas carbonizações de 2,5 horas

Notas: IC: intervalo de confiança
IP: intervalo de predição

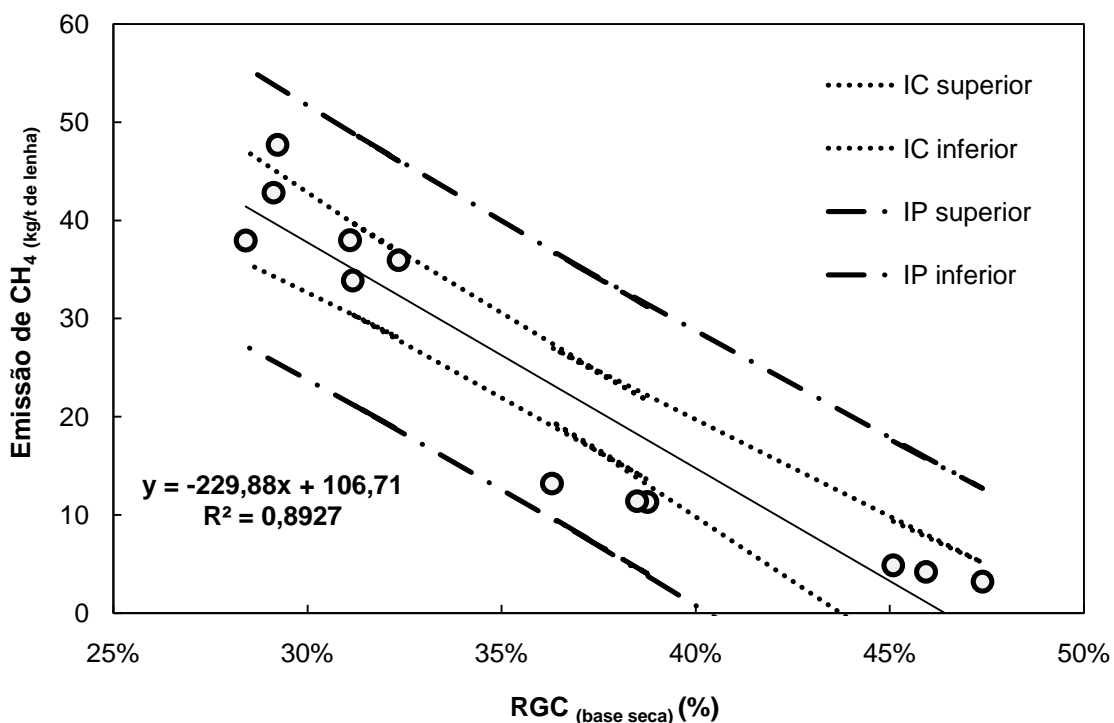


Figura 12 - Correlação entre emissão de CH_4 (kg/t de carvão) e RGC (base seca) nas carbonizações de 2,5 horas

Notas: IC: intervalo de confiança
IP: intervalo de predição

Conforme explicitado nas figuras 10 a 12, todos os três modelos de regressão linear propostos pelas metodologias AM0041 (UNFCCC, 2006) e AMSIIK (UNFCCC, 2008), apresentaram bons ajustes de reta. Além disso, pode-se observar que as regressões propostas pela metodologia AMSIIK, que correlacionam emissão de CH_4 (kg/t de lenha) e RGC (base seca) em função das variações na temperatura final de carbonização, obtiveram melhores resultados do que aquela preconizada pela metodologia AM0041, que estima a emissão de CH_4 (kg/t de carvão) com base no RGC (base seca).

Com relação às duas regressões propostas pela metodologia AMSIIK (UNFCCC, 2008), não há nenhum outro trabalho que sirva como parâmetro de comparação aos dados obtidos neste trabalho. Já com relação àquela proposta pela metodologia AM0041 (UNFCCC, 2006), os dados dos documentos de concepção dos projetos (PDDs) das empresas Plantar S/A e Energia Verde Produção Rural Ltda., são bons parâmetros de comparação à regressão aqui estabelecida.

Ambos os PDDs acima citados basearam seus modelos de regressão em dados coletados nas carvoarias, conforme obriga a metodologia. Os respectivos valores de RGC _(base seca) adotados pelas empresas nos cenários de linha de base e de atividade de projeto otimizada, valores estes, utilizados para o cálculo dos fatores de emissão antes e após as melhorias de carbonização propostas (UNFCCC, 2007, 2009), foram simulados na regressão desenvolvida em laboratório para este trabalho. Esses dados, assim como os coeficientes de determinação da reta (R^2) dos modelos propostos pelas empresas são mostrados na tabela 19.

Tabela 19 - Simulação e comparação entre trabalhos que estimam a emissão de CH₄ (kg/t de carvão) em função do RGC _(base seca)

Comparação entre trabalhos	cenário de linha de base		cenário de atividade de projeto		Redução de emissões (1)	R ² do modelo de regressão
	RGC _(b.s)	Fator de emissão (1)	RGC _(b.s)	Fator de emissão (1)		
Plantar	29,19%	47,5	33,27%	34,7	12,8	0,696
Energia Verde	23,95%	89	29,00%	62	27	0,837
Este trabalho	29,9%	84,5	33,27%	65,5	18,6	0,861

(1) kg CH₄/t de carvão produzido.

Conforme pode ser visto na tabela 19, a regressão desenvolvida neste trabalho, que tem como base dados coletados em laboratório, apresenta um R² maior do que os modelos desenvolvidos por empresas que buscaram a obtenção de créditos de carbono baseando seus modelos em dados coletados em campo.

Em virtude da diferença de amplitude dos valores da variável aleatória independente deste trabalho (29,9 a 46%) em relação àqueles encontrados nos PDDs da Plantar e da Energia Verde, que utilizam RGC _(base seca) entre 25 a 39% e 21 a 35%, respectivamente (UNFCCC, 2007, 2009), a simulação do RGC _(base seca) no cenário de linha de base desenvolvido em laboratório foi feito com base no menor rendimento

encontrado nas carbonizações que compõem o modelo de regressão. Já no cenário de atividade de projeto foi utilizado o mesmo valor utilizado no projeto da Plantar. Dessa forma, as simulações realizadas são válidas, uma vez que se encontram dentro do intervalo de projeção do modelo.

As diferenças entre os valores simulados e reais podem ser justificadas pela diferença de metodologia de cálculo e amostragem utilizada pelas empresas, que trabalham com sistemas abertos, dos utilizados neste trabalho (sistema fechado), assim como por possíveis diferenças nas características físico-químicas entre as matérias-primas utilizadas.

Dessa forma, em termos gerais, pode-se dizer que a regressão que correlaciona a emissão de CH_4 (kg/t de carvão) em função do RGC (base seca) (UNFCCC, 2006), se mostrou válida para o conjunto de dados analisados. Entretanto, apesar de válida a correlação entre as variáveis modeladas, a relação entre as mesmas não encontra justificativa na literatura.

Apesar de todos os macrocomponentes da madeira contribuírem para a emissão de CH_4 , a lignina é, de longe, o componente que exerce maior influência na formação desse GNC ao longo de todo processo de pirólise, em decorrência de seu alto teor de grupos metoxila (O-CH_3) (YANG et al., 2007, WANG et al., 2009, FU et al., 2010). Da mesma forma, a maior parte do RGC (base seca) também é explicado pela termodegradação da lignina (WILLIAMS; BESLER, 1993).

Assim, pode-se dizer que o modelo de regressão proposto pela metodologia AM0041 (UNFCCC, 2006) é fortemente influenciado pela degradação e emissão de CH_4 da molécula de lignina, sendo que, segundo Willams e Besler (1993), Yang et al. (2007), Fushimi et al. (2009), Wang et al. (2009), Fu et al. (2010) e Tihay e Gillard (2010), ambas as variáveis são dependentes das condições de temperatura em que se desenvolve o processo de carbonização.

Além disso, cabe ressaltar que, nos experimentos conduzidos, houve influência das taxas de aquecimento aplicadas sob temperaturas de 700°C no RGC (base seca), fator esse que, se fosse incluído no modelo, provavelmente contribuiria para modificar o coeficiente de determinação da reta de regressão. Essa constatação também é válida para o modelo de regressão que correlaciona o RGC (base seca) em função das

temperaturas finais de carbonização, conforme propõe a metodologia AMSIIK (UNFCCC, 2008).

Segundo González et al. (2003) e Becidan, Skreiberg e Hustad (2008), a formação de CH_4 é favorecida por reações térmicas como as de craqueamento, despolimerização e oxidação, que são favorecidas pelo aumento de temperatura da pirólise. Dessa forma, a regressão que correlaciona a emissão de CH_4 (kg/t de lenha) em função das temperaturas finais das carbonizações com 10 horas de duração, conforme delineado pela metodologia AMSIIK, foi a que apresentou o maior R^2 dentre todos os modelos aceitos, além de ter sido a única em que as variáveis aleatórias utilizadas não foram influenciadas pelas diferenças nas taxas de aquecimento aplicadas.

Dessa forma, pode-se afirmar que a temperatura é o melhor parâmetro de inferência da emissão de CH_4 no processo de pirólise. Tendo isso em vista, o modelo de regressão que correlaciona a emissão de CH_4 (kg/t de lenha) em função das temperaturas finais das carbonizações, conforme descrito na metodologia AMSIIK (UNFCCC, 2008), é o mais indicado para a estimativa de linhas de base em carvoarias que buscam a obtenção de créditos de carbono via melhoria da eficiência do processo de carbonização.

Já com relação ao desenvolvimento de modelos de linha de base que correlacionam a emissão de CH_4 (kg/t de carvão) em função do RGC (base seca), conforme preconiza a metodologia AM0041 (UNFCCC, 2006), o modelo termogravimétrico na qual a mesma é embasada, encontraria justificativa teórica caso fosse estimada a emissão de GNC como um todo, e não o CH_4 . Entretanto, apesar dessa regressão apresentar coeficientes de determinação da reta ajustada menores do que aquelas preconizadas pelas metodologia AMSIIK, esse é o único modelo aceito pelo Conselho Executivo do MDL para proposição de linhas de base em carvoarias que buscam reduzir a emissão de CH_4 através da melhoria da eficiência do processo de carbonização.

Outra questão importante diz respeito à validade da premissa de que o RGC (base seca) é inversamente proporcional à temperatura final de carbonização e, como consequência, a emissão de CH_4 é diretamente proporcional à temperatura final de carbonização. Segundo a literatura consultada e os resultados coletados neste trabalho,

não há nenhuma relação do tipo causa-efeito entre uma regressão e outra, fato constatado pelas regressões aqui apresentadas.

Assim, os dados obtidos nesse trabalho sugerem que a temperatura é o parâmetro que apresenta melhores correlações com a emissão de CH₄, ao contrário do que é atualmente aceito pelo Conselho Executivo do MDL. Deveria, portanto, ser priorizada para a estimativa da linha de base de projetos que visam reduzir sua emissão através do aumento da eficiência da carbonização.

Conforme citado anteriormente, a temperatura é utilizada apenas para a estimativa da linha de base em projetos de pequena escala, que visam substituir o processo de carbonização em Medas ou Caieiras por outros mais eficientes, onde haja obrigatoriamente, a instalação de queimadores para os gases gerados na pirólise.

A abordagem metodológica das normas AM0041 (UNFCCC, 2006) e AMSIIK (UNFCCC, 2008) apresenta um contra-senso, tanto com relação aos parâmetros que regem a emissão de CH₄ na carbonização, quanto à viabilidade de inserção de pequenos produtores no âmbito do MDL.

Conforme citam Rosillo-Calle e Bezzon (2005), a manutenção de padrões tecnológicos primitivos justifica-se, tanto em decorrência dos baixos custos de instalação e manutenção dos fornos, que compensam suas baixas produtividades, quanto pela existência de barreiras ao desenvolvimento de tecnologias no setor, decorrentes da baixa capitalização dos empresários. Dessa forma, os pequenos produtores, principalmente aqueles que se utilizam de Medas ou Caieiras, não possuem capital financeiro e tecnológico suficientes para instalar estruturas de captação e queima dos gases gerados na carbonização.

O caminho mais lógico para a redução da emissão de GEE no grupo dos pequenos produtores é o aumento da eficiência do processo de carbonização, que com os recursos obtidos via MDL, poderia equacionar os impactos ambientais decorrentes de suas atividades. Entretanto, essa forma de redução da emissão de CH₄ é elegível, no âmbito do MDL, apenas para grandes produtores, que apesar de possuírem capital para desenvolver processos de coleta e queima dos gases, têm sua atuação limitada ao aumento da eficiência do processo de carbonização.

Tendo isso em vista, pode-se dizer que, as metodologias atualmente disponíveis inviabilizam financeiramente a inserção de pequenos produtores de carvão vegetal no MDL, enquanto os grandes têm seu potencial de redução diminuído frente aos critérios estabelecidos pelo Conselho Executivo do MDL. Dessa forma, o número de projetos e o montante de emissão GEE que poderia ser reduzido no setor de carvão vegetal através do aperfeiçoamento tecnológico, que deve ser proporcional à condição em que se encontra o produtor, está bem aquém de seu potencial.

Uma alternativa ao que hoje é aceito, seria tornar elegíveis no âmbito do MDL, projetos de pequenos produtores que visam reduzir a emissão de CH_4 via aumento da eficiência do processo de carbonização. Já para grandes produtores, além da necessidade de aumento de eficiência, o que contribui para diminuir a demanda por produtos florestais, a obrigatoriedade poderia se estender de forma conjunta, à necessidade de realização de coleta e queima dos gases gerados na pirólise.

Entretanto, deve-se ressaltar que, em ambos os casos, o controle do processo e as estimativas das emissões de CH_4 deveriam ser feitas tomando como base a evolução da temperatura ao longo do processo de carbonização, o que exigiria a reformulação das premissas e modelos de linha de base propostos pelas metodologias AM0041 (UNFCCC, 2006) e AMSIIIK (UNFCCC, 2008). Isso porque, apesar da metodologia AMSIIIK partir da premissa de que a emissão de CH_4 (kg/t de lenha) é função das temperaturas finais das carbonizações, ela permite a utilização dessa abordagem apenas para a estimativa da linha de base de processos conduzidos em Medas ou Caieiras, devendo se estender também a outros processos, onde a carbonização ocorre de forma menos irregular, como é o caso dos fornos de alvenaria.

6 CONCLUSÕES

Conforme destacado inicialmente, este trabalho teve como objetivo gerar subsídios para a discussão acerca do arcabouço teórico sobre a emissão de GNC no processo de pirólise, assim como ao incentivo, via MDL, à adoção de práticas de carbonização mais eficientes, que possam resultar na redução da emissão de CH_4 .

Diante dessas condições de estudo e dos resultados alcançados, pode-se concluir que:

- a) Conforme citado em literatura, ficou evidenciado que aumentos na temperatura final de carbonização ocasionam aumento e diminuição no rendimento em gases e carvão, respectivamente. Nesse sentido, o RGLP _(base seca) tende a se estabilizar ao redor de 600°C , sendo que, acima dessa temperatura, o incremento do RGNC _(base seca) ocorre às custas da diminuição do LP, provavelmente devido à quebra das moléculas de seus constituintes;
- b) as taxas de aquecimento aplicadas nos ensaios laboratoriais não influenciaram o rendimento gravimétrico dos produtos da pirólise. Fugiram a essa tendência, os resultados de RGC _(base seca) obtidos a temperatura de 700°C , fato que realça a predominância da influência da temperatura no desenvolvimento de processos de carbonização, uma vez que, o efeito das diferentes taxas de aquecimento sobre o rendimento gravimétrico dos produtos se expressou apenas sob temperaturas altas;
- c) tendo em vista as condições experimentais utilizadas, as carbonizações realizadas sob temperaturas finais de 700°C configuraram-se como as que apresentaram os melhores resultados com relação aos parâmetros análise imediata e conteúdo energético do carvão. Nessa faixa de temperatura, a queda menos acentuada do RGC _(base seca) quando comparada às outras temperaturas, foi contrabalanceada pelo aumento considerável do teor de carbono fixo, fato que gerou carvões com maiores poderes caloríficos e, conseqüentemente, maiores rendimentos energéticos na fração sólida dos produtos da pirólise;
- d) houve aumento na emissão de praticamente todos os gases com o aumento da temperatura final de carbonização. A emissão de CO_2 apresentou tendência de aumento até a temperatura de 500°C , estabilizando-se ao redor de um valor médio até 700°C . A emissão de CO e CH_4 aumentou progressivamente entre 400 e 700°C . Já com

relação ao H_2 , sua emissão foi relativamente baixa até $600^\circ C$, aumentando consideravelmente a $700^\circ C$;

e) assim como ocorreu para o $RGLP_{(base\ seca)}$ e $RGNC_{(base\ seca)}$, não houve influência das diferentes taxas de aquecimento aplicadas na emissão de CO_2 , CO , CH_4 e H_2 ;

f) o melhor modelo de regressão linear no tocante a estimativa do fator de emissão de CH_4 (kg/t de carvão) em função do $RGC_{(base\ seca)}$, foi aquele obtido no desenvolvimento das pirólises de 2,5 horas. Esse mesmo tempo também possibilitou a obtenção do melhor modelo de inferência que correlaciona o $RGC_{(base\ seca)}$ em função da temperatura final de carbonização. Já com relação aos modelos de regressão que correlacionam o fator de emissão de CH_4 (kg/t de lenha) em função da temperatura final de carbonização, as melhores regressões foram obtidas com o conjunto de dados de 10 horas;

g) todos os três modelos de regressão linear obtidos na pesquisa, tendo como base as normas AM0041 (UNFCCC, 2006) e AMSIIK (UNFCCC, 2008), apresentaram bons ajustes de reta. Além disso, pôde-se observar que as regressões propostas pela metodologia AMSIIK, que correlacionam emissão de CH_4 (kg/t de lenha) e $RGC_{(base\ seca)}$ em função das variações na temperatura final de carbonização, obtiveram melhores resultados do que aquela preconizada na metodologia AM0041, que estima a emissão de CH_4 (kg/t de carvão) com base no $RGC_{(base\ seca)}$;

h) apesar das regressões obtidas neste trabalho terem apresentado bons coeficientes de determinação da reta ajustada, não há referências em literatura que justifiquem a relação do tipo causa-efeito, no sentido de que o $RGC_{(base\ seca)}$ é inversamente proporcional à temperatura final de carbonização e, como conseqüência, a emissão de CH_4 é diretamente proporcional à temperatura final de carbonização, conforme propõe a norma AMSIIK. Ao contrário da premissa proposta pela mesma, o efeito da temperatura no $RGC_{(base\ seca)}$ e na emissão de CH_4 deve ser considerado de forma separada;

i) a regressão que correlaciona a emissão de CH_4 (kg/t de lenha) em função das temperaturas finais das carbonizações com 10 horas de duração, conforme delineado pela metodologia AMSIIK, foi a que apresentou o maior R^2 dentre todos os modelos aceitos, além de ter sido a única em que as variáveis aleatórias utilizadas não foram influenciadas pelas diferenças nas taxas de aquecimento aplicadas. Dessa forma,

concluiu-se que a temperatura é o melhor parâmetro de inferência da emissão de CH₄ no processo de pirólise, sendo esse modelo de regressão o mais indicado para a estimativa de linhas de base em carvoarias que buscam a obtenção de créditos de carbono via melhoria da eficiência do processo de carbonização;

j) a abordagem metodológica das normas AM0041 (UNFCCC, 2006) e AMSIIIK (UNFCCC, 2008) pode ser considerada um contra-senso, tanto com relação aos parâmetros que regem a emissão de CH₄ na carbonização, quanto à viabilidade de inserção de pequenos produtores no âmbito do MDL.

REFERÊNCIAS

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

ASSIS, J.B. Política florestal em Minas Gerais. In: MELLO, M.G. (Org.). **Biomassa, energia dos trópicos em Minas Gerais**. Belo Horizonte: LabMídia; FAFICH, 2001. p. 115-132.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6922**: carvão vegetal - determinação da massa específica (densidade a granel). Rio de Janeiro, 1981.

_____. **NBR 7402**: carvão vegetal - determinação granulométrica. Rio de Janeiro, 1982.

_____. **NBR 8633/84**: carvão vegetal - determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984.

_____. **NBR 8112**: carvão vegetal - análise imediata. Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO MINEIRA DE SILVICULTURA. **Anuário estatístico 2008**. Disponível em: <<http://www.showsite.com.br/silvimiras/html/AnexoCampo/AnuarioB.xls>>. Acesso em: 12 out. 2008.

BARCELLOS, D.C.; VITAL, B.N.; SILVA, J.S.; PIMENTA, A.S.; COUTO, L.C. A fornalha celular como fonte de controle da poluição e geração de energia no processo de carbonização utilizando forno container. **Biomassa & Energia**, Viçosa, v.1, n. 4, p. 335-342, 2004.

BECIDAN, M.; SKREIBERG, O.; HUSTAD, J. Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 78, p. 207–213, 2007.

BOTREL, M.C.G.; TRUGILHO, P.F.; ROSADO, S.C.S.; SILVA, J.R.M. Melhoramento genético das propriedades do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 31, n. 3, p. 391-398, 2007.

BRASIL. Ministério de Ciência e Tecnologia. **Protocolo de Kyoto à convenção sobre mudança no clima**. Disponível em:

<<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/28739.html>>. Acesso em: 08 mar. 2008.

_____. **Summary for policymakers of the synthesis report of the IPCC Fourth Assessment Report**. 2007. 23 p. Disponível em:

<http://www.mct.gov.br/upd_blob/0021/21811.pdf>. Acesso em: 05 ago. 2008.

BRITO, J.O. Princípios de produção e utilização de carvão vegetal de madeira.

Documentos Florestais, Piracicaba, n. 9, p. 1-19, 1990.

COMISSÃO INTERMINISTERIAL DE MUDANÇA GLOBAL DO CLIMA. **Resolução nº 1, de 11 de setembro de 2003**. Disponível em:

<http://www.mct.gov.br/upd_blob/0023/23433.pdf>. Acesso em: 08 mar. 2008.

COUTO, L.; MÜLLER, M.D. Florestas energéticas no Brasil. In: CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GÓMEZ, E.O. **Biomassa para energia**. Campinas: Ed. Unicamp, 2008. cap. 4, p. 93-110.

DI BLASI, C.; SIGNORELLI, G.; DI RUSSO, C.; REA, G. Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 38, p. 2216-2224, 1999.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanco energético nacional 2008**: ano base 2007. Brasília, 2008. 244 p. Disponível em:

<http://www.mme.gov.br/site/menu/select_main_menu_item.do?channelId=1432&pageId=17036>. Acesso em: 12 out. 2008.

_____. **Estudo das condições estabelecidas no Tratado de Quioto e resoluções internacionais de sua atualização**. Brasília, Estudos EPE. 59 p. Disponível em:

<http://www.epe.gov.br/Petroleo/Documents/Estudos_29/EPE%20-%201%C2%BA%20Biocombust%C3%ADveis%20x%20MDL.pdf>. Acesso em: 15 set. 2009.

ENCINAR, J.M.; GONZÁLEZ, J.F.; GONZÁLEZ, J. Fixed-bed pyrolysis of *Cynara cardunculus* L. product yields and compositions. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 68, p. 209–222, 2000.

ENCINAR, J.M.; BELTRÁN, F.J.; BERNALTE, A.; RAMIRO, A.; GONZÁLEZ, J.F. Pyrolysis of two agricultural residues: olive and grape bagasse. influence of particle size and temperature. **Biomass and Bioenergy**, Amsterdam, v. 11, n. 5, p. 397-409, 1996.

FAO. **Forests and energy**: key issues. Rome: FAO, 2008. 56 p. (FAO. Forestry Paper, 154). Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/010/i0139e/i0139e00.htm>>. Acesso em: 10 out. 2008.

FERREIRA, O.C. Emissão de gases de efeito estufa na produção e no uso do carvão vegetal na siderurgia. **Economia e Energia**, Belo Horizonte, v. 3, n. 21, 2000.

Disponível em: <<http://ecen.com/eee21/emiscar2.htm>>. Acesso em: 01 ago. 2008.

FRANGETTO, F.W.; GAZANI, F. R. **Viabilização jurídica do mecanismo de desenvolvimento limpo no Brasil**: o Protocolo de Kyoto e a cooperação internacional. Brasília: IIEB, 2002. 477 p.

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

FU, P.; HU, S.; XIANG, J.; LI, P.; HUANG, D.; JIANG, L.; ZHANG, A.; ZHANG, J. FTIR study of pyrolysis products evolving from typical agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 88, p. 117–123, 2010.

FUSHIMI, C.; KATAYAMA, S.; TASAKA, K.; SUZUKI, M.; TSUTSUMI, A. Elucidation of the interaction among cellulose, xylan, and lignin in steam gasification of woody biomass. **American Institute of Chemical Engineers**, New York, v. 55, n. 2, p. 529-537, 2009.

GOLDEMBERG, J.; MOREIRA, J.R. Política energética no Brasil. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 19, n. 55, p. 215-228, 2005.

GONZÁLEZ, J.F.; ENCINAR, J.M.; CANITO, J.L.; SABIO, E.; CHACÓN, M. Pyrolysis of cherry stones: energy uses of the different fractions and kinetic study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 67, p. 165–190, 2003.

GREENBERG, J.P.; FRIEDLI, H.; GUENTHER, A.B.; HANSON, D.; HARLEY, P.; KARL, T. Volatile organic emissions from the distillation and pyrolysis of vegetation. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Kreissparkasse Northeim, v. 6, p. 81–91, 2006.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Share of total primary energy supply in 2008: energy statistics**, 2010. Disponível em: <http://www.iea.org/textbase/stats/pdf_graphs/29TPESPI.pdf>. Acesso em 01 dez. 2008.

LEPAGE, E.S.; OLIVEIRA, A.M.F.; LELIS, A.T.; LOPEZ, G.A.C.; CHIMELO, J.P.; OLIVEIRA, L.C.S.; CAÑEDO, M.D.; CAVALCANTE, M.S.; IELO, P.K.Y.; ZANOTTO, P.A.; MILANO, S. **Manual de preservação de madeiras**. São Paulo: IPT, 1986. v. 1, 342 p.

LORA, E.E.S.; ANDRADE, R.V.; SANCHEZ, C.G.; GÓMEZ, E.O.; SALES, C.A.V.B. Gaseificação. In: CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GÓMEZ, E.O. **Biomassa para energia**. Campinas: Ed. Unicamp, 2008. cap. 9, p. 241-332.

LIU, Q.; WANG, S.; ZHENG, Y. LUO, Z.; CEN, K. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, n. 82, p. 170–177, 2008.

LOPES, I.V. **O mecanismo de desenvolvimento limpo: guia de orientação**. Rio de Janeiro: Fundação Getulio Vargas, 2002. 90 p. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/upd_blob/0002/2634.pdf>. Acesso em: 04 ago. 2008.

LUENGO, C.A.; FELFI, F.E.F.; BEZZON, G. Pirólise e torrefação de biomassa. In: CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GÓMEZ, E.O. **Biomassa para energia**. Campinas: Ed.Unicamp, 2008. cap. 10, p. 333-352.

MONTEIRO, M.A. Em busca de carvão vegetal barato: o deslocamento de siderúrgicas para a Amazônia. **Novos cadernos NAEA**, Brasília, v. 9, n. 2, p. 55-97, 2006.

MORELLO, T.F. **Carvão vegetal e siderurgia: de elo perdido a solução para um mundo pós-Kyoto**. 2009. 171 p. Dissertação (Mestrado em Economia) – Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

MULLIGAN, C.J.; STREZOV, L.; STREZOV, V. Thermal decomposition of wheat straw and mallee residue under pyrolysis conditions. **Energy & Fuels**, Washington, n. 24, p. 46–52, 2010.

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

PINHEIRO, P.C.C.; SAMPAIO, R.S. Carvão vegetal: aspectos sociais e econômicos. In: SEMINÁRIO MADEIRA ENERGÉTICA, 1., 2008. Disponível em: <http://www.inee.org.br/down_loads/biomassa/MADEN2008PauloPinheiro.pdf>. Acesso em 15 nov. 2008.

QUIRINO, W.F. **Utilização energética de resíduos vegetais**. Brasília: LPF; IBAMA, 2002. 35 p.

ROSILLO-CALLE, F.; BEZZON, G. Produção e uso industriais do carvão vegetal. In: ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. **Uso da biomassa para produção de energia na indústria brasileira**. Campinas: Ed. Unicamp, 2005. cap. 8, p. 313-338.

ROSILLO-CALLE, F.; REZENDE, M.A.A.; FURTADO, P.; HALL, D.O. **The charcoal dilemma: finding sustainable solutions for Brazilian industry**. London: Intermediate Technology Publ., 1996. 79 p.

SEO, D.K.; PARKA, S.S.; HWANGA, J.; YUB, T. Study of the pyrolysis of biomass using thermo-gravimetric analysis (TGA) and concentration measurements of the evolved species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, n. 89, p. 66–73, 2003.

TIHAY, V.; GILLARD, P. Pyrolysis gases released during the thermal decomposition of three Mediterranean species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, n. 88, p. 168–174, 2003.

TROSSERO, M.; DRIGO, R. Wood fuels. In: WORLD ENERGY COUNCIL. **2004 survey of energy resources**. 2004. chap. 9, p 247-266. Disponível em: <<http://www.worldenergy.org/documents/ser2004.pdf>>. Acesso em: 05 out. 2008.

TRUGILHO, P.F.; LIMA, J.T.; MORI, F.A.; LINO, A.L. Avaliação de clones de *Eucalyptus* para produção de carvão vegetal. **Revista Cerne**, Lavras, v. 7, n. 2, p. 104-114, 2001.
TRUGILHO, P.F.; SILVA, J.R.M.S.; 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*. **Revista Cerne**, Lavras, v. 11, n. 2, p. 178-186, 2005.

UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. **Approved baseline and monitoring methodology AM0041 “Mitigation of methane emissions in the wood carbonization activity for charcoal production”**: version 01. 2006. 63 p. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/upd_blob/0014/14282.pdf>. Acesso em: 05 ago. 2008.

_____. **Formulário do documento de concepção de projeto (MDL-DCP)**: versão 03: Mitigação de emissões de metano na produção de carvão vegetal da plantar, Brasil; versão número: 6. 2007. Disponível em: <http://www.mct.gov.br/upd_blob/0012/12896.pdf>. Acesso em 04 ago. 2008.

_____. **Indicative simplified baseline and monitoring methodologies for selected small-scale CDM project activity categories AMSIIIK “Avoidance of methane release from charcoal production by shifting from traditional open-ended methods to mechanized charcoaling process”**: version 04. 2008. 28 p. Disponível em: <http://cdm.unfccc.int/filestorage/CDMWf_AM_ZBFK5T27N1DE9P6WT0J7DUPLQ1VLM/EB44_repan19_AMS_III.K_ver04.pdf?t=RWN8MTI5MTA2MDIwNC45Mg==|ntXa6ksuwIoiWIEax4bxh_mCQjM=>>. Acesso em: 05 ago. 2008.

_____. **Project design document form (CDM PDD)**: version 03. Energia Verde carbonization project - mitigation of methane emissions in the charcoal production of Grupo Queiroz Galvão, Maranhão, Brazil: version number: 01. 2009. Disponível em: <http://cdm.unfccc.int/filestorage/F74N0R8HJ2YCQAV1LMO3EZG9PB5WKD/EPddCQ_SUB_091221_PDD Energia Verde.pdf?t=V3J8MTI5MTIyNTQ0OS43Mw==|bUWozgzLMQydkkQBvk6_zTozvLc=>>. Acesso em: 05 ago. 2010.

UHLIG, A.; GOLDEMBERG, J.; COELHO, S.T. O uso de carvão vegetal na indústria siderúrgica brasileira e o impacto sobre as mudanças climáticas. **Revista Brasileira de Energia**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 2, p. 67-85, 2008.

VIOLA, E. As complexas negociações internacionais para atenuar as mudanças climáticas. In: TRIGUEIRO, A. **Meio ambiente no século XXI**. Rio de Janeiro: Sextante, 2003. p. 183-197.

WANG, S.; WANG, K.; LIU, Q.; GU, Y.; LUO, Z.; CEN, K.; FRANSSON, T. Comparison of the pyrolysis behavior of lignins from different tree species. **Biotechnology Advances**, Amsterdam, n. 27, p. 562–567, 2009.

WILLIAMS, P.T.; BESLER, S. The pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyser and static batch reactor. **Fuel**, Amsterdam, v. 72, p. 151-159, 1993.

WORLD ENERGY COUNCIL. **2007 survey of energy resources**. 2007. 600 p. Disponível em: <http://www.worldenergy.org/documents/ser2007_final_online_version_1.pdf>. Acesso em: 10 out. 2008.

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

YU, C.M. **Sequestro florestal de carbono no Brasil: dimensões políticas, socioeconômicas e ecológicas**. São Paulo: Annablume; IEB, 2004. 280 p.

ANEXOS

Anexo A - Rendimento gravimétrico (base seca) dos produtos da pirólise sob diferentes condições de processo

(continua)

Corridas	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	Taxas de aquecimento (°C/minuto)	Madeira (gramas)	CV (gramas)	LP (gramas)	GNC (gramas)	RGC (%)	RGLP (%)	RGNC (%)
1a	2,5	400	2,67	233,31	105,19	78,82	49,30	45,9%	30,8%	23,3%
1b	2,5	400	2,67	233,78	107,38	71,90	54,50	45,1%	33,8%	21,1%
1c	2,5	400	2,67	233,37	110,59	84,60	38,18	47,4%	36,3%	16,4%
2a	2,5	500	3,33	233,76	84,85	98,60	50,31	36,3%	42,2%	21,5%
2b	2,5	500	3,33	233,84	90,63	99,52	43,69	38,8%	42,6%	18,7%
2c	2,5	500	3,33	233,81	89,99	96,03	47,79	38,5%	41,1%	20,4%
3a	2,5	600	4,00	233,82	72,71	92,88	68,23	31,1%	39,7%	29,2%
3b	2,5	600	4,00	233,81	75,62	93,79	64,40	32,3%	40,1%	27,5%
3c	2,5	600	4,00	233,75	72,85	107,91	52,99	31,2%	46,2%	22,7%
4a	2,5	700	4,67	233,80	68,34	89,42	76,04	29,1%	42,9%	28,0%
4b	2,5	700	4,67	233,72	68,07	100,22	65,43	28,4%	47,2%	24,4%
4c	2,5	700	4,67	233,78	66,41	110,26	57,11	29,2%	38,2%	32,5%
5a	5,0	400	1,33	233,88	109,51	80,26	44,11	46,8%	34,8%	18,4%
5b	5,0	400	1,33	233,78	109,39	81,35	43,04	47,3%	36,9%	15,8%
5c	5,0	400	1,33	233,58	110,48	86,18	36,92	46,8%	34,3%	18,9%
6a	5,0	500	1,67	233,83	86,92	78,13	68,78	37,2%	33,4%	29,4%
6b	5,0	500	1,67	233,85	85,86	99,77	48,22	36,7%	42,7%	20,6%
6c	5,0	500	1,67	233,88	85,83	102,39	45,66	36,7%	43,8%	19,5%
7a	5,0	600	2,00	233,78	76,17	103,09	54,52	32,6%	44,1%	23,3%
7b	5,0	600	2,00	233,87	76,17	102,52	55,18	32,6%	43,8%	23,6%
7c	5,0	600	2,00	233,76	77,36	104,07	52,33	33,1%	44,5%	22,4%
8a	5,0	700	2,33	233,78	68,20	99,40	66,18	29,2%	42,5%	28,3%
8b	5,0	700	2,33	233,74	70,25	106,04	57,45	30,2%	46,3%	23,5%
8c	5,0	700	2,33	233,76	70,49	108,32	54,95	30,1%	45,4%	24,6%

Anexo A - Rendimento gravimétrico (base seca) dos produtos da pirólise sob diferentes condições de processo

(conclusão)

Corridas	Tempo (horas)	Temperatura (°C)	Taxas de aquecimento (°C/minuto)	Madeira (gramas)	CV (gramas)	LP (gramas)	GNC (gramas)	RGC (%)	RGLP (%)	RGNC (%)
9a	7,5	400	0,89	233,77	105,55	83,01	45,21	45,2%	35,5%	19,3%
9b	7,5	400	0,89	233,20	109,89	81,78	41,53	47,1%	35,1%	17,8%
9c	7,5	400	0,89	233,78	104,03	90,52	39,23	44,5%	38,7%	16,8%
10a	7,5	500	1,11	233,81	88,75	95,97	49,09	38,0%	41,0%	21,0%
10b	7,5	500	1,11	233,78	90,36	91,03	52,39	38,7%	38,9%	22,4%
10c	7,5	500	1,11	233,78	87,61	96,90	49,27	37,5%	41,4%	21,1%
11a	7,5	600	1,33	233,74	77,81	90,27	65,66	33,3%	38,6%	28,1%
11b	7,5	600	1,33	233,74	80,54	95,31	57,89	34,5%	40,8%	24,8%
11c	7,5	600	1,33	233,86	77,97	98,01	57,88	33,3%	41,9%	24,7%
12a	7,5	700	1,56	233,71	72,68	97,08	63,95	31,1%	41,5%	27,4%
12b	7,5	700	1,56	233,74	72,69	100,57	60,48	31,1%	43,0%	25,9%
12c	7,5	700	1,56	233,71	70,87	106,18	56,66	30,3%	45,4%	24,2%
13a	10	400	0,67	233,74	107,60	80,57	45,57	46,0%	34,5%	19,5%
13b	10	400	0,67	233,73	103,95	84,55	45,23	46,4%	35,8%	17,9%
13c	10	400	0,67	233,85	108,40	83,63	41,82	44,5%	36,2%	19,4%
14a	10	500	0,83	233,71	90,87	84,79	58,05	38,9%	36,3%	24,8%
14b	10	500	0,83	233,85	90,52	93,47	49,86	38,7%	40,0%	21,3%
14c	10	500	0,83	233,82	89,91	93,75	50,16	38,5%	40,1%	21,5%
15a	10	600	1,00	230,18	73,08	95,56	61,54	31,7%	41,5%	26,7%
15b	10	600	1,00	233,78	77,52	99,17	57,09	33,2%	42,4%	24,4%
15c	10	600	1,00	233,78	79,90	99,78	54,10	34,2%	42,7%	23,1%
16a	10	700	1,17	233,03	69,70	95,72	67,61	29,9%	41,1%	29,0%
16b	10	700	1,17	233,86	73,54	97,50	62,25	31,5%	44,4%	24,2%
16c	10	700	1,17	233,77	74,11	103,75	56,48	31,7%	41,7%	26,6%

Anexo B - Emissão dos GNC nas pirólises desenvolvidas sob diferentes condições de processo

(continua)

Corridas	H ₂ (%mol/mol)	CO ₂ (%mol/mol)	CO (%mol/mol)	CH ₄ (%mol/mol)
1a	0,36	23,71	29,41	1,64
1b	0,39	23,59	29,57	2,07
1c	0,38	23,60	28,78	1,85
2a	0,43	23,31	31,26	4,38
2b	0,45	23,09	31,05	4,61
2c	0,41	22,46	30,41	4,21
3a	0,92	21,25	31,58	7,71
3b	0,98	21,38	31,38	8,03
3c	1,14	21,66	32,50	8,82
4a	4,36	18,59	31,21	13,55
4b	4,45	18,56	30,89	13,70
4c	1,40	21,46	32,02	8,12
5a	0,31	23,29	29,21	1,27
5b	0,35	23,76	30,34	1,62
5c	0,35	23,94	29,95	1,49
6a	0,41	22,44	31,45	4,65
6b	0,42	23,03	31,91	4,81
6c	0,41	23,14	32,06	4,94
7a	1,03	20,95	31,27	8,45
7b	1,17	21,27	32,27	9,20
7c	1,21	21,55	32,30	8,97
8a	4,09	19,12	29,75	12,46
8b	4,07	19,61	31,22	13,39
8c	4,39	19,42	31,06	13,32

Anexo B - Emissão dos GNC nas pirólises desenvolvidas sob diferentes condições de processo

(conclusão)

Corridas	H ₂ (%mol/mol)	CO ₂ (%mol/mol)	CO (%mol/mol)	CH ₄ (%mol/mol)
9a	0,42	23,20	31,35	1,29
9b	0,29	23,35	30,04	1,28
9c	0,33	22,93	31,16	1,96
10a	0,47	22,75	31,91	5,37
10b	0,42	22,99	31,68	5,20
10c	0,45	22,63	32,43	5,22
11a	1,71	20,54	33,98	10,64
11b	1,08	21,39	32,36	8,98
11c	1,31	20,99	32,57	9,54
12a	4,48	18,57	29,56	13,70
12b	4,07	19,49	30,54	13,31
12c	4,45	19,19	30,81	13,81
13a	0,39	22,18	31,07	1,37
13b	0,31	23,49	30,67	1,68
13c	0,33	22,81	32,05	1,66
14a	0,53	22,08	33,01	5,49
14b	0,40	22,40	32,69	4,67
14c	0,41	22,21	32,76	5,29
15a	1,66	20,27	32,64	10,21
15b	1,44	20,08	32,08	9,98
15c	1,37	20,52	32,33	9,91
16a	4,06	18,31	29,83	13,07
16b	4,00	18,46	30,53	14,19
16c	4,09	18,20	30,52	14,04