



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**CARBOQUÍMICA VEGETAL: PROCESSOS E
PRODUTOS**

Isaac Henrique Simões

**Belo Horizonte-MG
2013**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

CARBOQUÍMICA VEGETAL: PROCESSOS E PRODUTOS

Isaac Henrique Simões

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Profa. Dra. Adriana Akemi Okuma

Co-Orientador: Prof. Dr. Fernando Carazza

Banca Examinadora:

Profa. Adriana Akemi Okuma (orientadora)

Prof. Ildefonso Binatti

Profa. Júnia Vieira Braga

**Belo Horizonte-MG
2013**

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida que me foi dada.

Agradeço à minha mãe por ter se dedicado a mim e me amado.

Agradeço ao meu pai por ter investido no meu sonho de formar em Química.

Agradeço aos amigos, os Jones, Remy, Fabão, e Bu por momentos bons que passamos juntos ao longo do curso. Em especial a Carolina por ter a conhecido e ter me proporcionado muita felicidade.

Agradeço a oportunidade de ter participado do grupo CARBOQUIM, liderado por Fernando, mestre e amigo, pelo aprendizado e as novas amizades feitas enquanto participei do grupo. Se não fosse a passagem pelo grupo não teria conhecido sobre o alcatrão vegetal. E não teria abraçado a causa de levar adiante a proposta de desenvolver seu uso.

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1 – Produção relativa de carvão vegetal nos estados brasileiros ao longo dos anos. Adaptado do site do IBGE.....	02
Figura 2 - Unidades de repetição da celulose.....	07
Figura 3 – Formação da lignina <i>via</i> monolignol quinona.....	09
Figura 4 - Monolignóis	10
Figura 5 – Estabilização por ressonância do radical fenoxila a partir do álcool cumarílico.....	10
Figura 6 - Estrutura da Lignina.....	11
Figura 7 - Unidade básica fenilpropanóide, C ₆ C ₃	12
Figura 8 - Unidade de repetição da xilana, uma hemicelulose.....	13
Figura 9 - Curva termogravimétrica de madeira de <i>Pinus</i>	15
Figura 10 – Curva termogravimétrica dos componentes da madeira de <i>Pinus</i>	15
Figura 11 – Mecanismo de pirólise.....	17
Figura 12 – Forno “rabo quente”.....	19
Figura 13 – Forno de encosta.....	19
Figura 14 – Forno de superfície.....	20
Figura 15 – Retorta vertical.....	21
Figura 16 – Retorta horizontal.....	21
Figura 17 – Forno DPC.....	22
Figura 18 – Forno de carbonização por microondas.....	23
Figura 19 - Processo de carbonização.....	26
Figura 20 – Fragmentação da lignina pela pirólise.....	27
Figura 21 – Frações do licor pirolenhoso.....	27
Figura 22 - Compostos presentes no alcatrão vegetal.....	30

Figura 23 - Síntese do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico a partir dos siringóis aquil substituídos.....	31
Figura 24 - Estrutura química de substâncias bioativas sintetizadas a partir do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico.....	32

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Quadro 1 - Composição química e elementar.....	6
Quadro 2 - Dimensões dos fornos de carbonização.....	23

RESUMO

CARBOQUÍMICA VEGETAL: PROCESSOS E PRODUTOS

SIMÕES, I. H.; OKUMA, A. A.

A pirólise da madeira é a reação química mais antiga praticada pelo homem para produzir carvão vegetal. O Brasil, particularmente o estado de Minas Gerais, se destaca como o maior produtor de carvão vegetal do mundo, já que grande parte da siderurgia brasileira é alimentada por carvão. Grandes áreas de reflorestamento de *Eucalyptus* sp. são cultivadas para atender a demanda do setor siderúrgico. O trabalho visa relatar sobre a pirólise da madeira, o carvão vegetal e o licor pirolenhoso. Com o desenvolvimento do trabalho foi possível observar, que ainda, no Brasil, a predominância da técnica rudimentar para produzir carvão vegetal, ao mesmo tempo em que existem fornos sofisticados de carbonização. E ainda, as condições de taxa de aquecimento e temperatura final do processo, dentre outras, são as que mais influenciam na qualidade do carvão, assim também na composição do licor pirolenhoso. Não pode deixar de mencionar que a lignina é responsável pela densidade do carvão vegetal e também é responsável pelos compostos alquil-metoxifenóis, siringóis e guaiacóis, presentes no licor pirolenhoso. Assim como, a partir dessa classe de compostos o grupo de pesquisa CARBOQUIM desenvolve trabalhos na área de química, com o ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico derivatizando-o em compostos químicos que apresentam atividade biológica.

Palavras-chave: madeira, carbonização, alcatrão vegetal.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Biomassa como fonte energética	3
2.1.1. Madeira	5
<i>2.1.1.1. Componentes</i>	6
2.2. Carbonização	14
2.2.1 Fornos	17
2.2.2 Produtos	23
<i>2.2.2.1 Carvão vegetal</i>	23
<i>2.2.2.2. Fumaça</i>	24
3. CONCLUSÃO	30
4. REFERÊNCIAS	31

1. INTRODUÇÃO

A moderna era do petróleo teve início em 1859 nos EUA, quando o norte americano conhecido por Coronel Drake perfurou o primeiro poço no oeste do estado da Pensilvânia. Em pouco tempo, a geração de produtos a partir da pirólise da biomassa foi substituída pelos grandes complexos petroquímicos em decorrência de sua eficiência e grandes conglomerados alimentados de biomassa foram extintos.

Desde então, o petróleo predominou como fonte de matéria prima e energética. Entretanto, ao longo do tempo o uso do petróleo foi criticado por ser uma fonte não renovável e poluidora. Com essas características ressurgiu a possibilidade da utilização da biomassa, como fora no passado, de forma racional e sustentável em substituição ao petróleo.

A mais antiga transformação da matéria é carbonização da madeira realizada pelos habitantes das cavernas, os quais utilizavam o produto da transformação, carvão vegetal, como combustível sem fumaça (SHREVE, 1980). Entretanto a carbonização não produz somente carvão vegetal. A fumaça gerada pelo processo também tem utilização. No Egito antigo, há relatos que utilizavam o extrato pirolenhoso, uma das frações dos vapores condensados da carbonização, para o embalsamento dos cadáveres, como mencionado por Hessenland (1990) *apud* Maiuri (2001).

Desde a descoberta da carbonização seus produtos sempre foram empregados, com maior ou menor intensidade, conforme a necessidade requerida ao longo do tempo, em muitas finalidades, como fonte energética, de calor, de matéria prima e de insumos químicos. É tanto que quando o Brasil era colônia de Portugal usava-se carvão vegetal como agente termo redutor do minério de ferro em fundições artesanais para produzir ferramentas de uso agrícola, segundo Rocha e colaboradores (2001) *apud* Barcellos (2004).

Atualmente, o Brasil é o maior produtor mundial de carvão vegetal, sendo que em 2005, produzimos aproximadamente um quarto de todo carvão vegetal mundial. Grande parte deste carvão vegetal é consumido no setor

siderúrgico. Destaca-se no cenário nacional o estado de Minas Gerais, maior produtor, em razão do seu extenso parque siderúrgico (ASSIS *et al.*, 2008), como pode ser visto na Figura 1 a seguir.

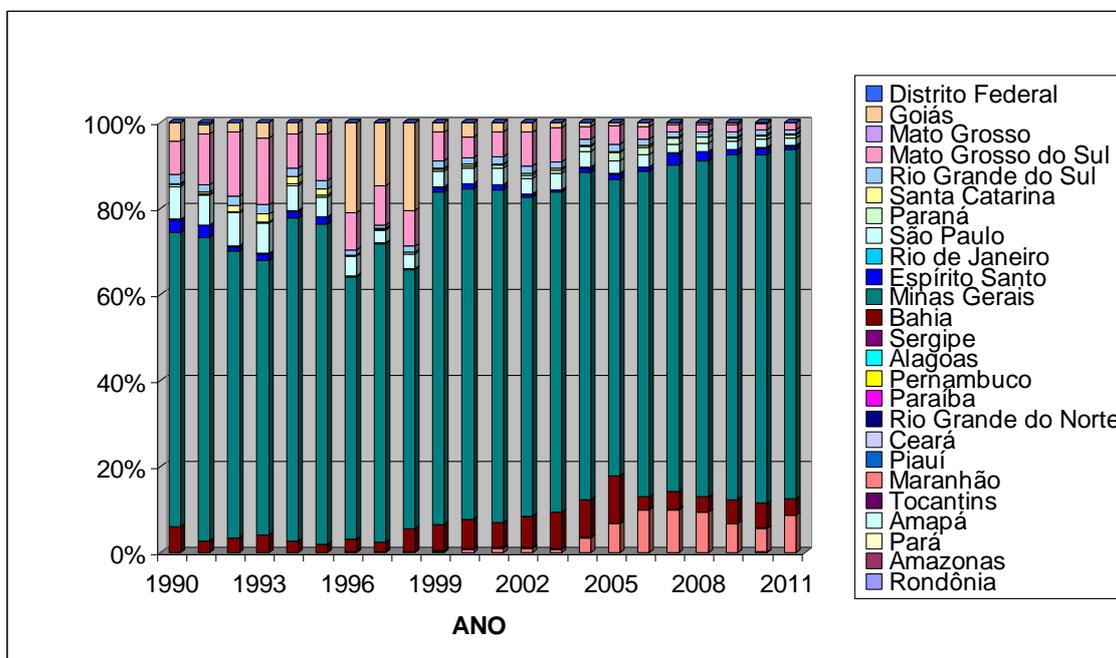


Figura 1 - Produção relativa de carvão vegetal nos estados brasileiros ao longo dos anos. Adaptado de IBGE (2013).

No Brasil a produção de carvão vegetal se destaca em virtude da posição geográfica, clima, extensão territorial, carência de carvão mineral e demanda, principalmente, do setor siderúrgico, e em relação a muitos outros países.

O modo de produção predominante é ainda rudimentar e ultrapassado, o mesmo utilizado há dois séculos, realizado em fornos de alvenaria, os chamados "rabo quente". Essa predominância faz com que a carbonização não seja sustentável em decorrência do fato que a fumaça gerada é liberada para a atmosfera sem nenhum tipo de tratamento, o que acarreta a poluição do meio ambiente. Tal poluição também torna insalubres os locais de trabalho.

A exceção a essa situação ocorre em grandes corporações em que os fornos têm um desenvolvimento tecnológico maior, que permite o aproveitamento

da fumaça recuperando-a, podendo ou não utilizá-la como fonte de calor no próprio processo de carbonização. Logo, é necessário o desenvolvimento de protótipos de sistemas de carbonização que incorporem tecnologias tanto em relação ao aumento de produtividade, como na melhoria das condições de trabalho (ASSIS *et al.*, 2008).

No Brasil, grande produtor de carvão vegetal, é possível criar a indústria química alimentada do alcatrão vegetal de *Eucalyptus sp.*, baseada nos princípios da Química Verde.

Atualmente tem se intensificado o desenvolvimento de processos baseados em sistemas sustentáveis, principalmente aqueles que se beneficiam dos recursos renováveis. O processo de carbonização, juntamente com seus produtos, se enquadra perfeitamente nessa situação.

Há também pressões a partir de dispositivos internacionais que estimulam as organizações a irem em direção ao desenvolvimento mais limpo como é o caso do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo do Protocolo de Kyoto (COLOMBO *et al.*, 2006). Outra motivação é a necessidade da redução da dependência energética dos países consumidores em relação aos países exportadores de petróleo (CORTEZ *et al.*, 2008).

Este trabalho visa relatar as ações já desenvolvidas e descritas na literatura que possam aumentar o uso da carbonização, como já fora no passado antes do emprego massivo do carvão mineral e do petróleo.

O desenvolvimento do trabalho constituirá em abordar o *Eucalyptus sp.* como matéria prima da carbonização, a influência dos principais constituintes da madeira nas características do carvão vegetal, características do carvão vegetal necessárias para atender o setor siderúrgico, parâmetros de carbonização, tecnologias dos fornos existentes, e as possibilidades de uso dos subprodutos da carbonização.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Biomassa como fonte energética

O termo biomassa, por definição, refere-se às diversas substâncias orgânicas sintetizadas por organismos autótrofos, sejam quimiossintetizantes e/ou fotossintetizantes ou aquelas acumuladas nos organismos heterótrofos. (SOARES *et al.*,2006)

Tanto vegetais lenhosos como não lenhosos, além de resíduos orgânicos sejam de origem agropecuária como, por exemplo, palha, folhas e caules das diferentes culturas e excrementos de criações; de origem urbana, residencial e comercial; e de origem industrial provenientes do beneficiamento de produtos agrícolas e florestais como, por exemplo, o bagaço da cana de açúcar no setor sucro-alcooleiro e licor negro no setor de papel celulose são considerados biomassa (CORTEZ *et al.*,2008).

Assim como a luminosidade solar, o movimento das massas de ar, vento, quedas d'águas e movimentos de mares são fontes de energia renovável, a biomassa também é considerada da mesma forma. Pode ser utilizada na forma direta, em processos de combustão para aquecimento na indústria, lares ou mesmo na cocção de alimentos, e na forma indireta, em processos de gaseificação (produção de gás combustível), carbonização (produção de carvão vegetal e alcatrão vegetal), em digestores anaeróbios (bio-gás dos aterros sanitários) e na fermentação (produção de etanol) (GOLDEMBERG, 2009).

Apesar da combustão da lenha ser a primeira fonte de energia utilizada pelo homem, não significa que seja uma fonte de energia ultrapassada, desde que não haja desperdício desse recurso. Nesse intuito, atualmente tem se investigado muitas formas efetivas de conversão de energia a partir da biomassa, especialmente a lenha.

É importante salientar que a lenha pode ser utilizada de forma não sustentável, predatória, quando ela é extraída das matas nativas sem ter a preocupação de repor o que foi desmatado. Entretanto, hoje em dia há reflorestamentos destinados exatamente para esse fim, fonte de matéria-prima renovável. Neste cenário, vultosos investimentos têm sido aplicados

para elevar a produção de biomassa com menor impacto ambiental possível.

Uma importante espécie arbórea cultivada no Brasil é o *Eucalyptus sp.*, por se tratar de uma árvore de grande porte, que apresenta elevado potencial lenhoso e rápido crescimento, em relação a outras espécies. Sua introdução, no Brasil, aconteceu para suprir a demanda de dormentes, os quais foram utilizados na construção das linhas férreas brasileiras. Em seguida, os reflorestamentos de *Eucalyptus sp.* tiveram e ainda têm a finalidade de abastecer a indústria de papel e celulose como matéria-prima (MOTTA *et al.*, 2010). Outra finalidade, encontrada para a monocultura foi e ainda é a produção de carvão vegetal destinado a alimentar os fornos das siderúrgicas brasileiras em detrimento do carvão vegetal de origem de mata nativa.

2.1.1. Madeira

A madeira é o material de origem biológica mais conhecido e utilizado pela humanidade. Ela foi e ainda é utilizada como material pelo homem para as mais diversas finalidades, construção de edificações, confecção de objetos e artefatos de decoração, além de fonte energética quando submetida à combustão.

A pirólise da madeira produz o carvão vegetal, o qual é utilizado na redução do minério de ferro e também como fonte de calor e, concomitantemente, o licor pirolenhoso, o qual pode ser usado como combustível ou aplicado para preservar e selar a própria madeira. Além disso, a madeira é utilizada como matéria prima na produção de papel (KLOCK *et al.*, 2005).

A madeira é um material poroso e heterogêneo e, em decorrência dessas características, apresenta uma gama de propriedades físicas de interesse como densidade, permeabilidade, condutividade térmica entre outras. Nos três sentidos de crescimento, a madeira apresenta características diferentes. É um tecido complexo formado por diversos tipos de células, as quais desempenham diversas funções, tais como mecânica, sustentação, condução, armazenamento e secreção (KLOCK *et al.*, 2005).

A relação da composição elementar da madeira entre espécies distintas não apresenta diferenças consideráveis. Os principais elementos constituintes são carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, em menor quantidade. Além dos elementos responsáveis pelas substâncias minerais presentes no vegetal, principalmente cálcio, potássio e magnésio. Existe uma distinção das substâncias presentes na madeira, há aquelas de alto peso molecular, as macromoléculas, que são os polímeros naturais, celulose, hemicelulose e lignina e aquelas de baixo peso molecular, os extrativos, que incluem os terpenos, ácidos graxos e óleos vegetais, e substâncias minerais.

O Quadro 1 apresenta valores referentes aos elementos químicos e substâncias mais abundantes presentes na constituição da madeira de *Eucalyptus sp.*

Quadro 1 - Composição química e elementar.

ANÁLISE ELEMENTAR (%)					
C	O	H	N	S	MINERAIS CA, Mg e K
49,29	43,97	5,87	0,03	0,01	0,79
COMPOSIÇÃO (%)					
LIGNINA	CELULOSE	HEMICELULOSE	EXTRATIVOS		
25	50	20	4		

Fonte: Nogueira *et al.*, 2003.

Atualmente a madeira tem despertado o interesse de cientistas por se tratar de um recurso renovável que tem potencialidade de substituir outras fontes não renováveis como carvão mineral, gás natural e petróleo.

As características do carvão vegetal são dependentes das propriedades anatômicas e físicas da árvore e da sua constituição química quanto aos tipos de substâncias presentes, principalmente os polímeros naturais, lignina, hemicelulose e celulose.

2.1.1.1. Componentes da Madeira

Na madeira o componente mais abundante é a celulose a qual é formada pela repetição da unidade básica do monossacarídeo D-glicopiranosídeo ou glicose, por meio da ligação β 1 \rightarrow 4 (Figura 2, p. 7). Está na forma de microfibras estendidas, já que as unidades básicas estão paralelas uma das outras. Faz parte da constituição da parede celular da célula vegetal. A aglomeração das microfibras as tornam resistentes e insolúveis em água em virtude das ligações de hidrogênio inter e intra cadeias (FERREIRA *et al.*, 2009).

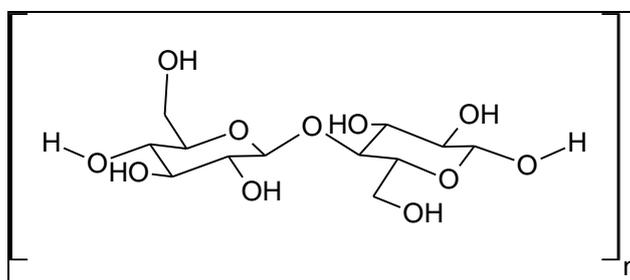


Figura 2 - Unidades de repetição da celulose.

A lignina é o segundo material mais abundante do reino vegetal, cuja abundância pode variar de 15 a 30%, dependendo da espécie vegetal (PILÓ-VELOSO *et al.*, 1993). Anselme Payen, em 1838, foi quem introduziu o termo para se referir ao resíduo solúvel proveniente do tratamento da madeira com ácido nítrico concentrado (SANTOS, 2001).

A lignina é um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas. Ela atua no transporte de água, de nutrientes e de metabólitos, e é responsável pela resistência mecânica do vegetal, além de proteger os tecidos contra o ataque de micro-organismos. Esse componente está presente na parede celular e lamela média na forma de uma substância amorfa, de natureza aromática e muito complexa (SALIBA *et al.*, 2001).

A biogênese da lignina (Figura 3, p. 9) se dá nas plantas por meio de uma polimerização desidrogenativa *via* monolignóis, álcool coniferílico, cumarílico e sinapílico (Figura 4, p. 10). A desidrogenação enzimática é iniciada pela transferência do elétron pertencente a um dos alcoóis, o que acarreta na

formação do radical fenoxila estabilizado por ressonância (Figura 5, p. 10). Sendo assim, define-se a lignina como um polímero natural constituído da repetição irregular de unidades fenilpropanóides interligadas por diferentes tipos de ligações (PILÓ-VELOSO *et al.*, 1993). Em razão dessa constituição, a estrutura da lignina (Figura 6, p. 11), varia entre espécies iguais localizadas em regiões distintas, entre espécies diferentes e em um mesmo vegetal conforme a sua parte em questão (SALIBA *et al.*, 2001). A lignina é o produto irreversível do metabolismo da planta.

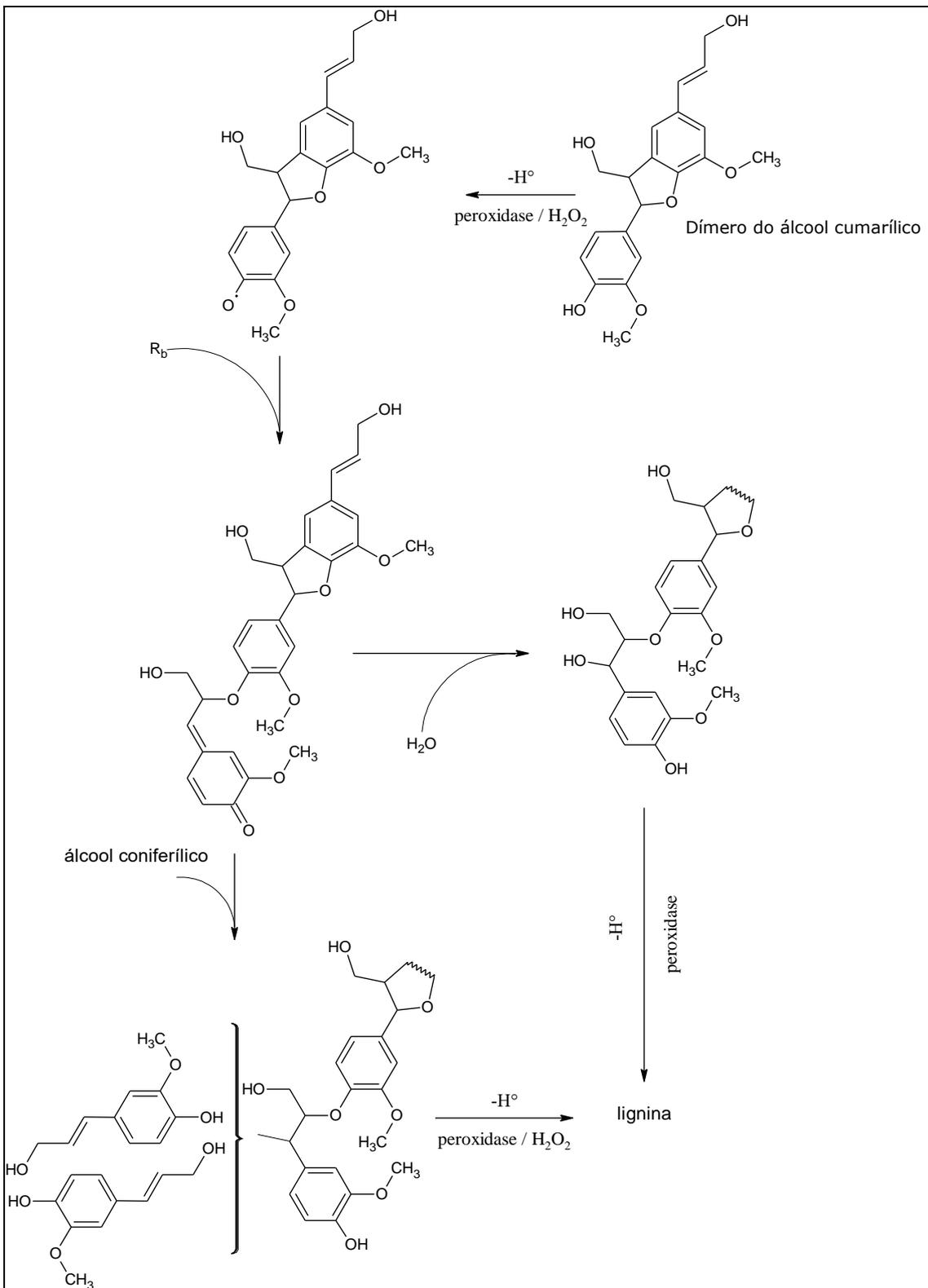


Figura 3 - Formação da lignina via monolignol quinona. R_b, radical de álcool coniferílico. Fonte: Higuchi (1990) modificado.

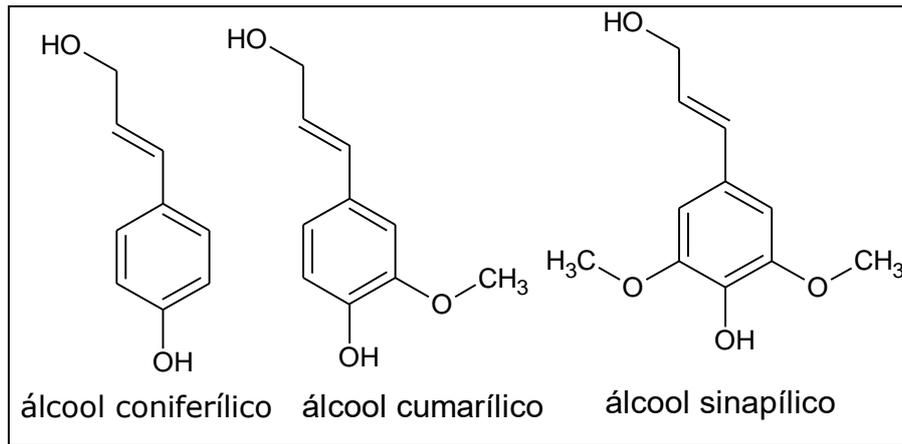


Figura 4 - Monolignóis.

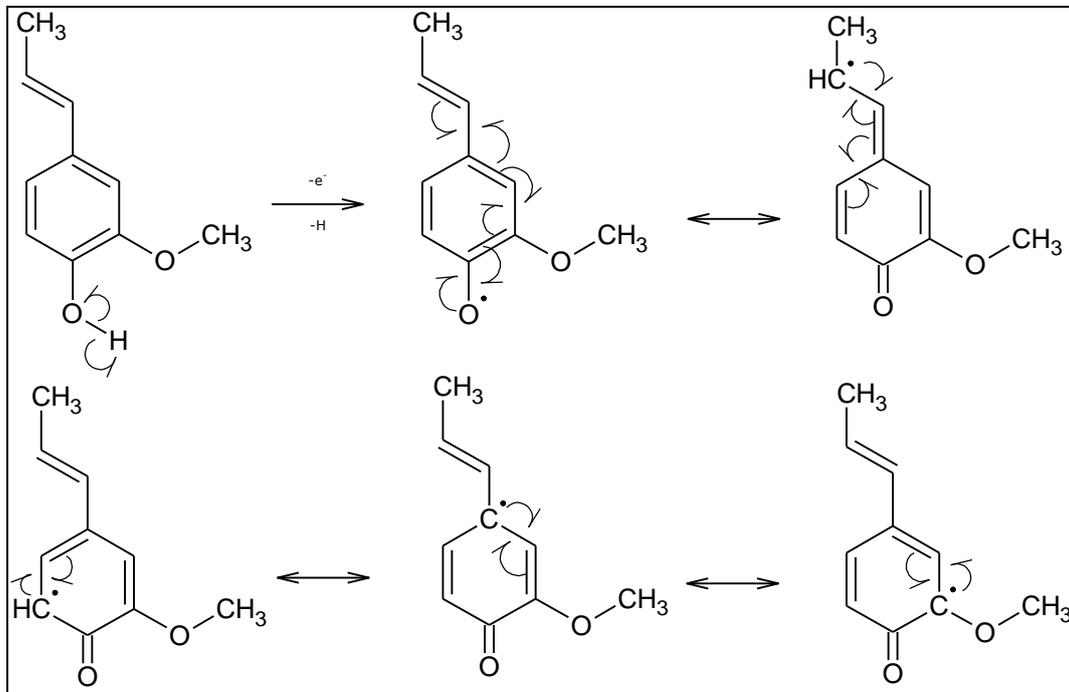


Figura 5 - Estabilização por ressonância do radical fenoxila a partir do álcool cumarílico.

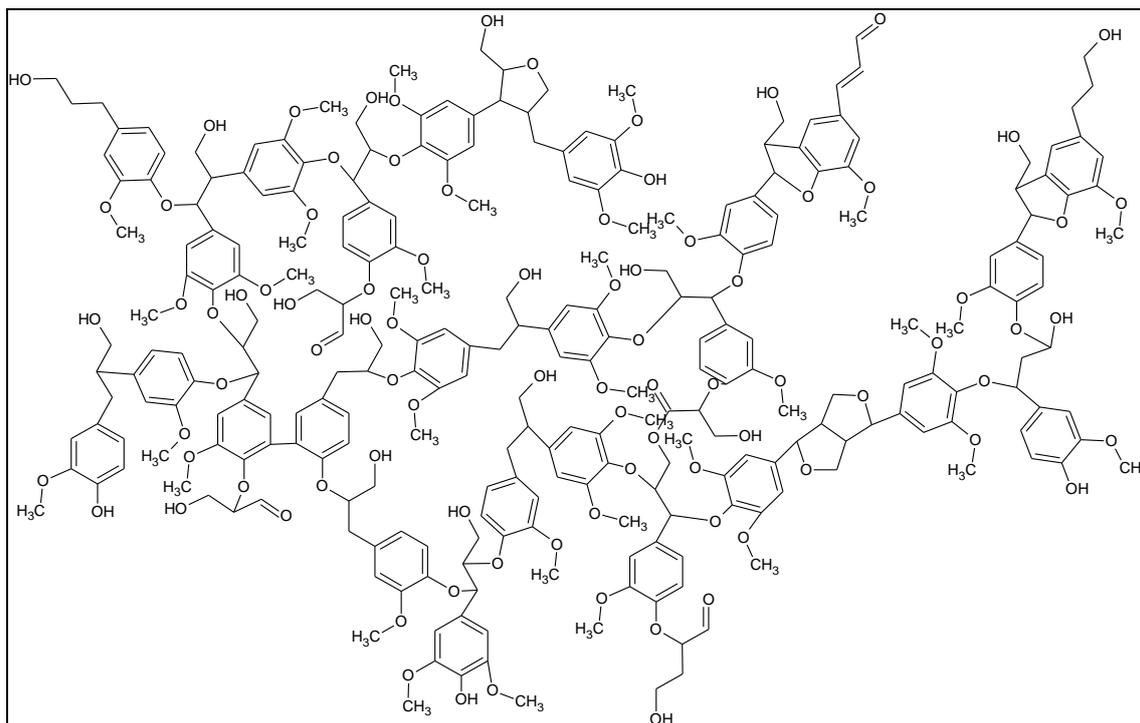


Figura 6 - Estrutura da lignina. Fonte Pilo-Veloso *et al.* (1993) modificado.

O sistema mais comum de nomenclatura na química da lignina é o que se fundamenta na unidade básica fenilpropanóide, C_6C_3 , (Figura 7, p. 12), designando os carbonos da cadeia alifática, no caso do carbono ligado ao anel aromático, como α e β e γ , sequencialmente, para os demais átomos. O anel aromático é numerado, iniciando-se a contagem pelo carbono ligado à cadeia alifática.

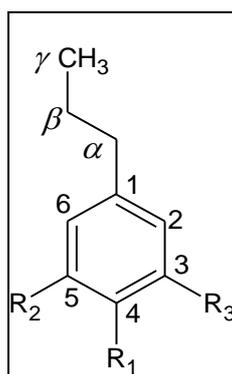


Figura 7 - Unidade básica fenilpropanóide, C₆C₃.

Conforme o substituinte do anel aromático a unidade básica é denominado de formas diferentes, as quais são: Guaiacila (G) → R₁ = OH, R₂ = H e R₃ = OCH₃; Siringila (S) → R₁ = OH e R₂ = R₃ = OCH₃ e *p*-Hidroxifenila (H) → R₁ = OH e R₂ = R₃ = H (SALIBA *et al.*, 2001).

As possibilidades de arranjo entre diferentes ou mesmas unidades básicas são muitas devido aos diferentes tipos de ligações formadas entre as unidades básicas, como ligações carbono-carbono entre cadeias alifáticas, entre cadeias alifáticas e anéis aromáticos, entre carbonos de núcleos aromáticos, além de ligações do tipo éter, envolvendo cadeias alifáticas e anéis aromáticos ou, apenas, cadeias alifáticas e anéis aromáticos. Há também a ocorrência de mais de uma ligação entre duas unidades básicas (PILÓ-VELOSO *et al.*, 1993).

O terceiro polímero mais abundante presente na madeira trata-se da hemicelulose (Figura 8, p. 13) ou poliose, a qual está intimamente relacionada à celulose na parede celular. As microfibras de celulose estão agrupadas de quatro em quatro e preenchidas pela hemicelulose. Diferentes da celulose as polioses podem apresentar ramificações e são polissacarídeos constituídos de diferentes monossacarídeos. Pode constituir-se de pentoses como xilose e arabinose, e de hexoses como glicose, manose e galactose contendo também de ácidos urônicos (CARVALHO *et al.*, 2009). Essa variedade de tipos de unidade de repetição está relacionado ao tipo de tecido e a espécie vegetal (BRIENZO, 2010).

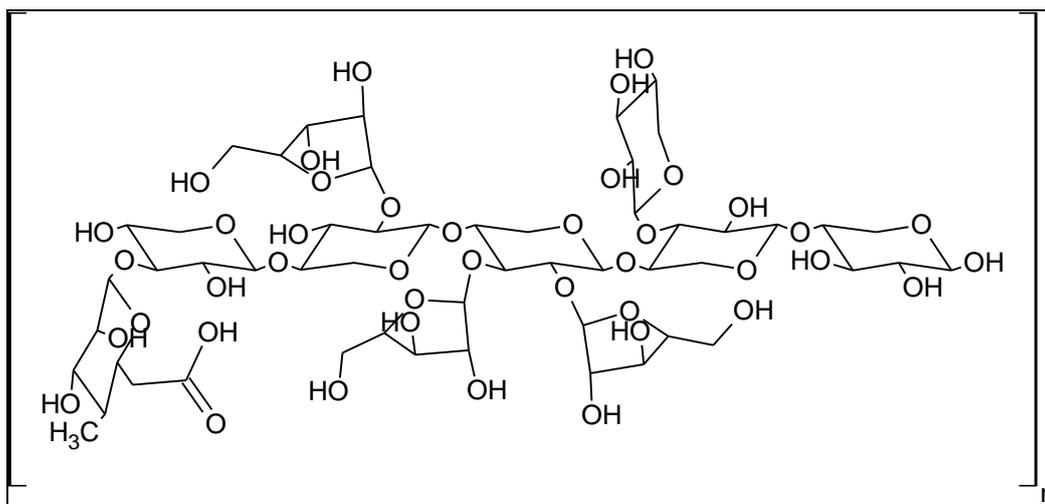


Figura 8 - Unidade de repetição da xilana, uma hemicelulose. Fonte Silva *et al.* (1998) modificado.

2.2. Carbonização

A termo-conversão da biomassa pode ocorrer de três formas, pirólise, gaseificação e combustão, quando se trata de fenômenos termoquímicos. Na pirólise obtém-se três tipos de produtos, conforme o estado físico, sólido, líquido, quando os voláteis liberados são condensados, e o gasoso (NOGUEIRA *et al.*, 2003).

A pirólise ocorre em condições de ausência total ou quase total de ar atmosférico, em especial o oxigênio molecular, e em temperaturas relativamente baixas comparadas as outras duas formas de termo-conversão (NOGUEIRA *et al.*, 2003).

As condições de pirólise, taxa de aquecimento e temperatura final, o tempo de contato dos produtos e a pressão influenciam diretamente na proporção e no tipo dos produtos gerados (NOGUEIRA *et al.*, 2003).

Quando a biomassa é submetida ao aquecimento brando, a proporção dos compostos formados com maior massa molecular predomina em relação aos que apresentam menor massa. Se a pirólise da biomassa ocorrer na presença de oxigênio, mesmo em pequena quantidade, os produtos formados tendem a serem substâncias mais oxigenadas. À medida que a temperatura final da pirólise é mais alta, mais substâncias de pequena massa molecular são produzidas.

Assim, a pirólise pode ser dividida em dois tipos de acordo com a velocidade de aquecimento e o tempo de contato entre os produtos. A lenta apresenta velocidades de aquecimento menores e tempos maiores (SÁNCHEZ, 2002). A carbonização, vulgo carvoejamento, é uma pirólise lenta que proporciona a maximização do sólido carbonoso em detrimento aos produtos líquido e gasoso gerados (SÁNCHEZ, 2002). A pirólise rápida se utiliza de materiais com dimensões reduzidas para favorecer o rápido aquecimento e visa a produção do produto líquido (NOGUEIRA *et al.*, 2003).

Quando o sistema de carbonização recupera os voláteis e/ou os não condensáveis, como por exemplo, o metanol e a acetona, pode ser denominado destilação seca da madeira (ANDRADE *et al.*, 1998).

A geração exclusiva do produto gasoso, em especial o gás de síntese, ocorre na gaseificação, em que a biomassa é parcialmente oxidada a temperaturas elevadas. Quando o interesse é a liberação de energia na forma de calor, a combustão é a forma empregada, em que há a oxidação total ou quase total da matéria orgânica (NOGUEIRA *et al.*, 2003).

O efeito térmico observado na decomposição do material lignocelulósico reflete um somatório das respostas térmicas individuais dos seus principais componentes, lignina, celulose e hemicelulose, segundo Goldstein *et al.* (1977) *apud* Pinheiro *et al.* (2005), (Figura 9, p. 15) e (Figura 10, p. 15).

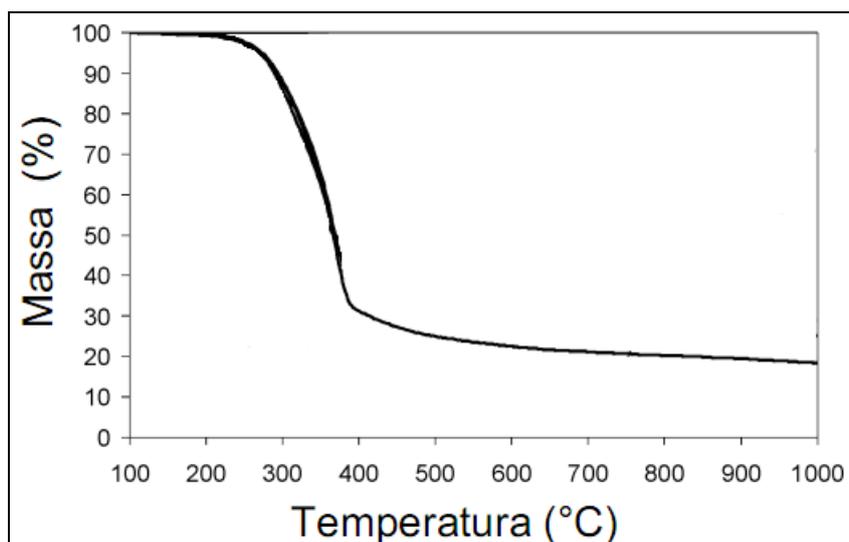


Figura 9 - Curva termogravimétrica da madeira de *Pinus*. Fonte: Biagini *et al.*, (2006) modificado.

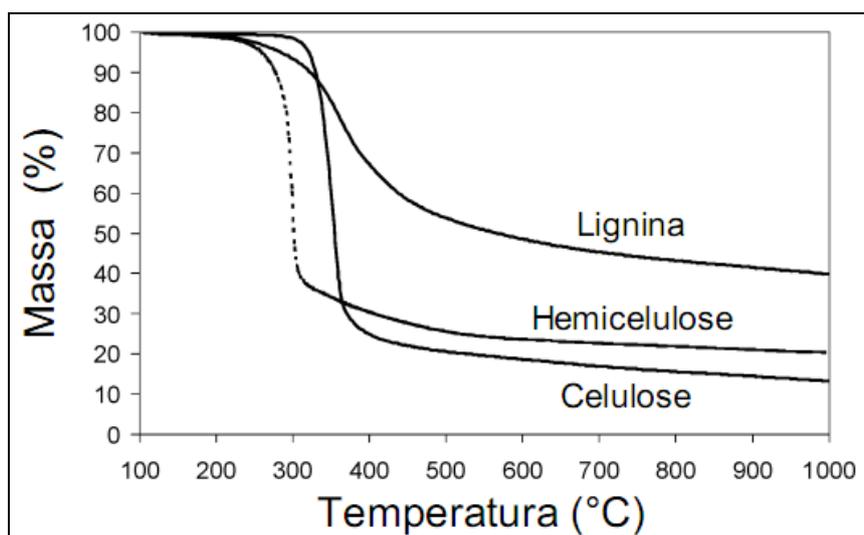


Figura 10 - Curva termogravimétrica dos componentes da madeira de *Pinus*. Fonte: Biagini *et al.*, (2006) modificado.

A Figura 10 representa a degradação térmica dos componentes da madeira por meio da perda percentual de massa em função da temperatura. A perda de massa da lignina ocorre de forma menos acentuada quando comparada a perda de massa da hemicelulose e celulose. A hemicelulose é a primeira a sofrer uma perda de massa acentuada. Em seguida é a celulose.

As ligninas possuem elevada resistência á degradação térmica, quando comparadas à celulose e à hemicelulose, devido ao seu alto nível de aromaticidade, ao tamanho e ao arranjo de sua estrutura (PEREIRA, 2012). A hemicelulose e celulose são mais susceptíveis ao aquecimento térmico em razão de suas estruturas serem mais frágeis.

Na Figura 11 (p. 17) está ilustrado um mecanismo de pirólise descrito por DI BLASI (1992) *apud*. ROCHA (2004). A temperatura da partícula diminui à medida que aproxima se do centro. Conforme a temperatura no interior da partícula há regiões distintas na qual ocorrem ou não as diferentes transformações.

No centro está a região de menor temperatura, considerada como biomassa intacta. A região posterior sofre um rápido aquecimento. Já a próxima região a qual já está bem aquecida sofre uma transformação primária, na qual os constituintes estão sendo degradados em produtos voláteis. Esses voláteis na região carbonizada, a mais quente, sofrem uma transformação secundária, podendo ser homogênea na fase gasosa ou heterogênea em contato com carvão.

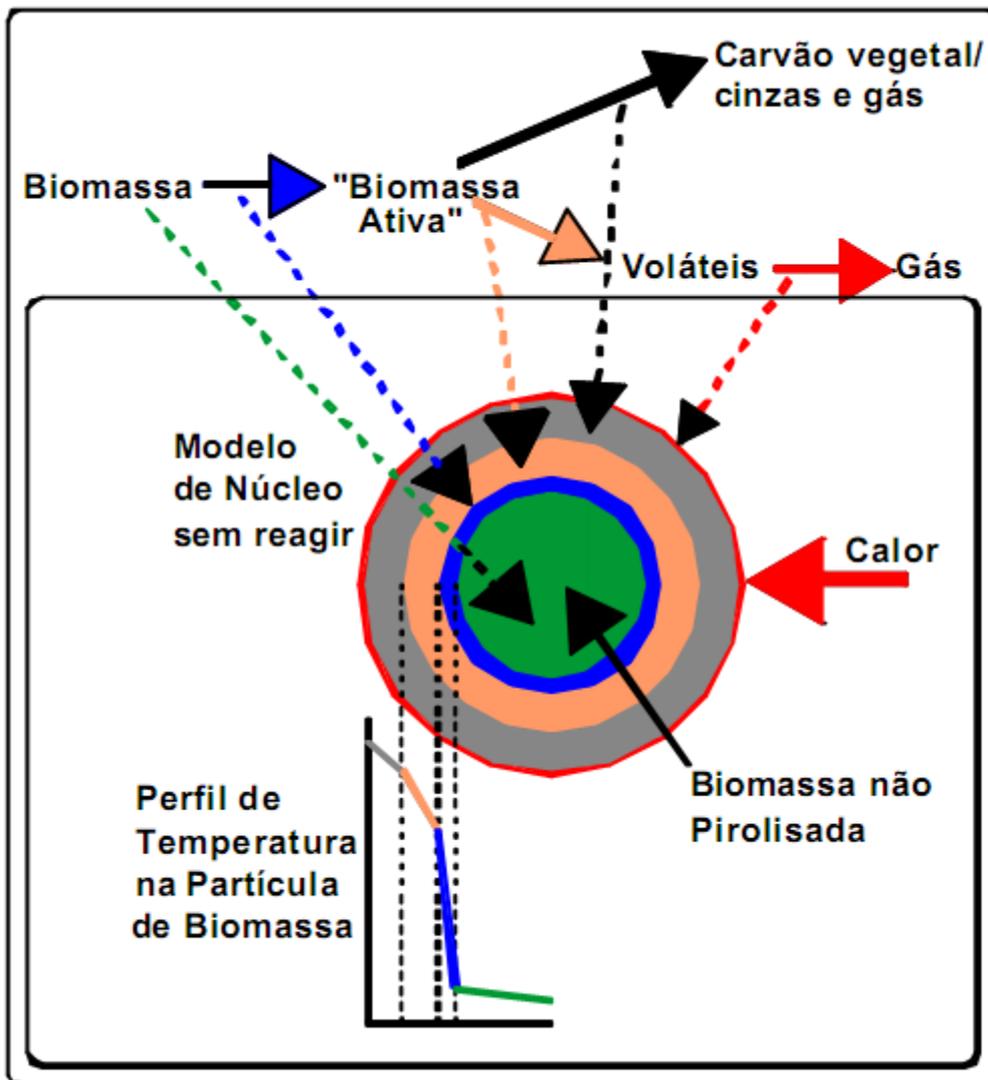


Figura 11 - Mecanismo de pirólise. Fonte: Rocha *et al.*, (2004).

2.2.1 Fornos

Os fornos de carbonização são classificados em dois tipos quanto à fonte de energia: alimentação por fonte de calor interna ou externa. Nos fornos alimentados por fonte de calor interna, parte da carga de lenha é queimada no interior do forno para fornecer a energia necessária ao processo. Já nos fornos com fonte externa de calor a energia é gerada fora da câmara de carbonização pela queima de algum material combustível. Nesse caso, a transferência de calor pode ocorrer de forma direta ou indireta. No aquecimento direto, os gases quentes da combustão entram em contato com a lenha, percolando-a. No aquecimento indireto os gases quentes aquecem a superfície do recipiente que contém a lenha para que ocorra a

transferência de calor da superfície aquecida para a lenha enfiada (REZENDE, 1983).

Os fornos também são classificados quanto ao modo de carregamento. Nos fornos contínuos as etapas de carbonização ocorrem simultaneamente, distribuindo-se ao longo do seu interior. Já nos descontínuos são operados em batelada, em que a lenha passa pelas etapas da carbonização em intervalos de tempo consecutivos e distintos (REZENDE, 1983).

Grande parte da produção de carvão vegetal no Brasil é produzida em fornos de alvenaria, os quais são construídos de tijolos comuns assentados por barro, uma mistura de terra argilosa com terra arenosa. Os fornos variam de forma, desde semi-esféricos a cilíndricos com o topo em formato côncavo em seu interior, dimensão e em número de chaminés e respiros (BRITO, 1990).

Os fornos de alvenaria mais difundidos no Brasil são divididos em três tipos: "meia-laranja" ou "rabo quente", de superfície ou colméia, e de encosta ou barranco. Neles não há um controle rigoroso das condições de operação. São fornos do tipo fonte interna de calor. Geralmente não recuperam os voláteis, os quais são liberados para atmosfera. O final da carbonização se dá quando há uma diminuição do volume de fumaça azulada saindo pela chaminé. O forno do tipo "meia-laranja", (Figura 12, p. 19), é o mais empregado no Brasil por ser possivelmente o de custo mais baixo. O forno de encosta, (Figura 13, p. 19) aproveita o desnível natural de terrenos acidentados. O forno de superfície (Figura 14, p. 20) pode ser adaptado a uma câmara de combustão externa.



Figura 12 - Forno "rabo quente". Fonte: BRITO (2008).



Figura 13 - Forno de encosta. Fonte: BRITO (2008).



Figura 14 - Forno de superfície. Fonte: BRITO (2008).

Algumas empresas do ramo siderúrgico, que possuem seu próprio reflorestamento e parque de carbonização, utilizam das retortas nos sistemas de produção de carvão vegetal com fonte externa de calor.

As retortas são equipamentos que promovem a combustão dos gases gerados durante o processo de carbonização para a produção do calor necessário ao processo. Podem assumir formato vertical (Figura 15, p. 21) ou horizontal (figura 16, p. 21) de grande dimensão (BRITO, 1990).

Na maioria das retortas além da recuperação e queima dos gases gerados durante a carbonização para fornecer energia ao processo, ocorre também a separação dos gases inertes, dentre os quais, os principais são CO e CO₂ utilizados no resfriamento do carvão. Há possibilidades de concepções de retortas que recuperam os gases e levam à separação de uma mistura de substâncias denominada licor pirolenhoso (BRITO, 1990).

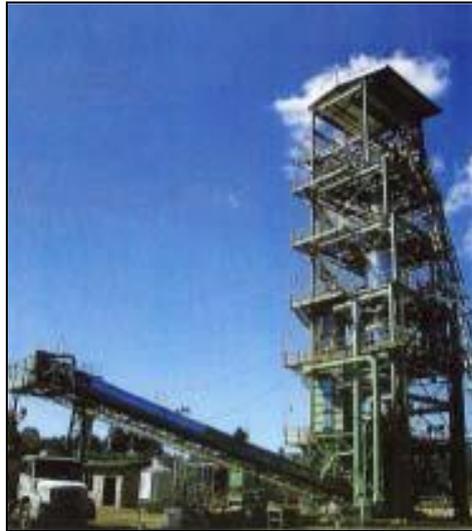


Figura 15 - Retorta vertical. Fonte: BRITO (2008).



Figura 16 - Retorta horizontal. Fonte: BRITO (2008).

Quando se trata de reflorestamentos de *Eucalyptus sp.* existe um sistema de carbonização descontínuo do tipo retorta, denominado por sistema DRYING PYROLYSIS COOLING (DPC) (Figura 17, p. 22), bem menor quando comparada com as tradicionais. Esse sistema utiliza "containers" para o transporte da lenha do campo ao interior dos fornos de carbonização, diminuindo assim uma etapa no processo de produção.



Figura 17 - Forno DPC. Fonte: BRITO (2008).

Inovador é o sistema de carbonização que utiliza da radiação de microondas para carbonizar material lignocelulósico, (Figura 18, p. 23). Pelos mesmos mecanismos que as ondas eletromagnéticas aquecem os alimentos nos fornos domésticos, elas fornecem a energia que será convertida em calor para o aquecimento da lenha.

Há dois mecanismos que convertem energia da radiação eletromagnética em calor. O mecanismo de rotação de dipolo ocorre nas moléculas de dipolo permanente ou induzido. Na presença da radiação, a molécula é orientada pelo campo elétrico. Quando a radiação é removida as moléculas tendem a desordem dissipando a energia absorvida durante a orientação em calor. Já no mecanismo de condução iônica, as espécies carregadas migram na presença do campo eletromagnético, ocorrendo fricção entre elas e gerando calor (SANSEVERINO 2002).



Figura 18 - Forno de carbonização por microondas. Fonte: BRITO (2008).

O Quadro 2 apresenta algumas dimensões dos fornos descritos neste trabalho.

Quadro 2 - Dimensões dos fornos de carbonização.

TIPO	PRODUTIVIDADE DE	CICLO DE OPERAÇÃO (horas)	CAPACIDADE		RAZÃO DA LENHA E CARVÃO
			LENHA (st)	CARVÃO (MDC)	
Rabo Quente	0,33 Kg/h	144-168	20	8	2,5
DPC	-	72	80	53,3	1,5
Retangular	150 m ³ /ciclo	264-312	180-240	95-130	1,8
Microndas	276 Kg/h	-	-	-	-

Fonte: Santos et al., (2012) modificado.

Observa-se que o forno "rabo quente" apesar de possuir a menor capacidade de lenha e carvão e o que apresenta a maior razão entre os fornos. O forno com maior capacidade de lenha e carvão é o retangular. O forno DPC é o que apresenta o menor ciclo de operação.

2.2.2 Produtos

As condições de operação do processo de carbonização, temperatura final, taxa de aquecimento, tempo de residência dentre outros, e as características da madeira, espécie, idade, densidade, umidade, entre outros, interferem diretamente e indiretamente na quantidade e qualidade dos produtos oriundos da pirólise (ANDRADE *et al.*, 1998).

2.2.2.1 Carvão

A maior parte da produção do carvão vegetal no Brasil é destinada para a siderurgia como agente termo redutor do minério de ferro. Entretanto, o carvão vegetal destinado à siderurgia deve apresentar características específicas como, por exemplo, teor de carbono fixo elevado, baixa friabilidade e alta densidade. Essas qualidades podem ser obtidas mediante o controle das condições da carbonização da madeira e de suas características, físico-químicas e anatômicas.

O carvão que possui alto teor de carbono fixo quando utilizado como combustível libera uma maior quantidade de calor pela concentração de átomos de carbono em sua composição.

A friabilidade do carvão vegetal acarreta geração de finos no decorrer da cadeia produtiva o que gera perdas. Como a friabilidade do carvão vegetal depende do diâmetro da madeira enforada, o uso de madeira com diâmetro menor é mais recomendado para diminuição dos finos (ANDRADE *et al.*, 1998).

Para o mesmo alto-forno, a produtividade está relacionada com a densidade da madeira e, conseqüentemente, do carvão vegetal. A densidade do carvão vegetal está diretamente relacionada com a densidade da madeira. Portanto, a carbonização de espécies vegetais mais densas proporciona a obtenção de carvão vegetal com maior densidade. (ANDRADE *et al.*, 1998).

Dos principais constituintes da madeira a lignina é a que mais influencia nas qualidades do carvão vegetal. O rendimento gravimétrico, percentual em função da massa de carvão produzido em relação à massa de madeira carbonizada, é diretamente proporcional ao teor de lignina presente na madeira. Da mesma forma, o teor de carbono fixo, percentual em massa de elemento carbono presente no carvão vegetal, também é diretamente proporcional ao teor de lignina. O teor de lignina está diretamente relacionado com a densidade da madeira que, por sua vez está relacionada com a densidade do carvão vegetal. Madeiras com maior teor de lignina produzem carvão vegetal com maior resistência mecânica e com maior poder calorífico (ANDRADE *et al.*, 1998).

No que diz respeito ao rendimento gravimétrico, a maior influência da lignina, em relação à celulose e hemicelulose, deve-se à sua resistência térmica em função da complexidade de sua estrutura. Além disso, a lignina apresenta maior teor de carbono elementar em sua cadeia (ANDRADE *et al.*, 1998).

Condição de especial importância na produção de carvão vegetal é a temperatura final do processo. À medida que a temperatura aumenta, o teor de carbono fixo aumenta e o rendimento gravimétrico diminui. Entretanto, quando o carvão vegetal é produzido a temperaturas baixas, a madeira é submetida a uma pirólise parcial de seus componentes, o que significa alto rendimento gravimétrico com baixa qualidade devido ao pequeno teor de carbono fixo. Na literatura encontra-se uma faixa de temperatura final compreendida entre 400 e 500 °C que atende a produção de carvão com as características necessárias a siderurgia (PINHEIRO *et al.*, 2005). A taxa de aquecimento também influencia no rendimento gravimétrico, quanto maior a taxa menor será o rendimento (PINHEIRO *et al.*, 2005).

2.2.2.2 Fumaça

A maior parte da massa da madeira enforada é transformada pela pirólise lenta em uma mistura gasosa, à temperatura de carbonização, cujo principal constituinte é a água, seja a absorvida ou de formação.

Quando a fumaça é recuperada por sistemas apropriados, de resfriamento, de precipitação eletrostática ou por ciclones de sedimentação obtém-se um material líquido denominado licor pirolenhoso, de cor e odor peculiares. O licor pirolenhoso é um material rico em diversas substâncias orgânicas, predominando os ácidos carboxílicos, fenóis, aldeídos, cetonas, éteres e alcoóis (SOUZA *et al.*, 2012).

A Figura 19 (p. 26) ilustra esquema a carbonização com os percentuais, em massa base seca, dos produtos obtidos no processo. Caso não haja a recuperação da fumaça, a maior parte, 70%, da massa de lenha enforada será jogada para atmosfera, na forma de várias substâncias as quais podem ser fontes de poluição do meio ambiente.



Figura 19 - Processo de carbonização. Fonte: Okuma, 2004.

A substância mais abundante presente no licor pirolenhoso, fumaça condensada, é a água, proveniente da água de ligação e da desidratação das estruturas presentes na madeira.

Dentre as substâncias orgânicas destacam-se o metanol, formado a partir de grupos metoxilas do ácido urônico (DEMIRBAS, 2000) e o ácido acético, produto da eliminação do grupo acetila ligado às unidades da xilose (DEMIRBAS, 2000). Os diversos compostos fenólicos e/ou metoxifenólicos, constituintes do licor pirolenhoso, são formados mediante quebra das unidades fenilpropanóides durante a decomposição térmica da lignina (DEMIRBAS, 2000). Quando a lignina é submetida à pirólise há formação de metanol e substâncias metoxiladas, como apresentado na Figura 20 (p. 27).

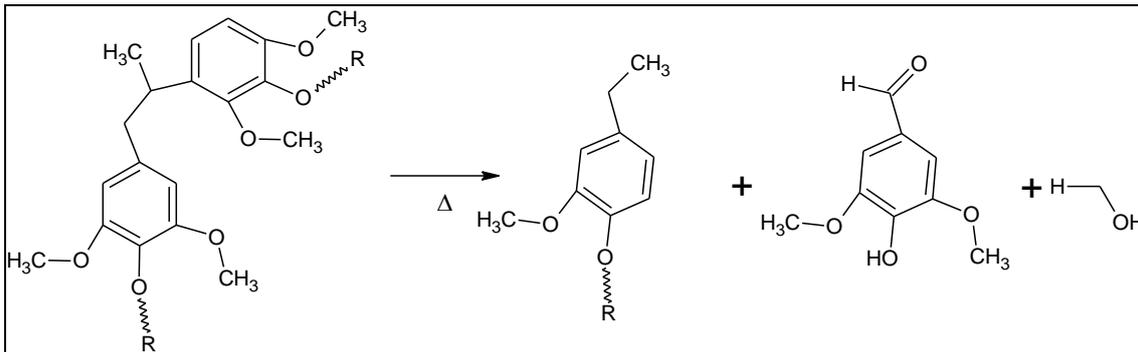


Figura 20 - Fragmentação da lignina pela pirólise. Fonte: Cortez et al., (2008), modificado.

O licor pirolenhoso pode ser fracionado por decantação e/ou destilação em duas frações, aquosa e oleosa orgânica. A fração aquosa é denominada extrato pirolenhoso e a orgânica denominada alcatrão vegetal. Na Figura 21 observa-se as duas frações obtidas após o fracionamento.

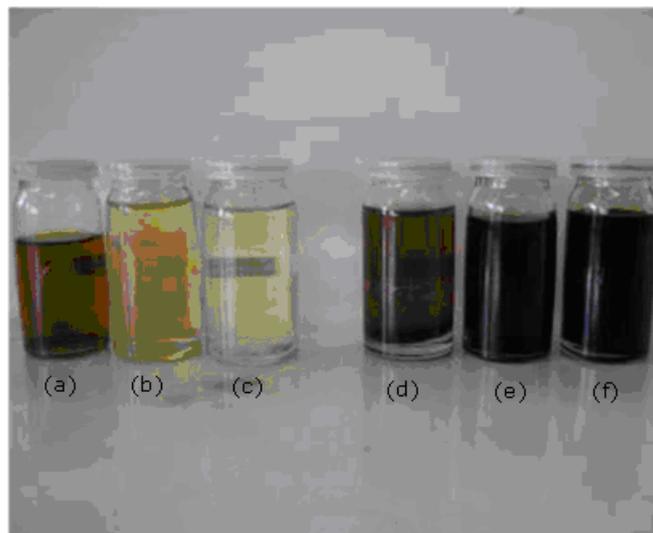


Figura 21 - Frações do licor pirolenhoso. Da esquerda para direita. (a), extrato pirolenhoso por decantação, (b), por decantação seguido por uma destilação, (c), por decantação seguido por duas destilações. (d), licor pirolenhoso. (e) e (f), alcatrão vegetal. Fonte: Campos (2007), modificado.

No Brasil, durante a crise do petróleo, décadas de 70 e 80, as siderúrgicas que possuíam seus próprios reflorestamentos e unidades de carbonização

recuperavam a fumaça com intuito de utilizá-la como fonte energética, apesar de que seu poder calorífico ser inferior, devido a presença de compostos oxigenados, em substituição ao óleo combustível. Entretanto, finalidades mais nobres podem ser dadas às diferentes frações do licor pirolenhoso, desde produtos destinados à agricultura orgânica e insumos químicos.

O extrato pirolenhoso foi objeto de muitos estudos para demonstrar suas aplicações como, por exemplo, promoção da germinação de mudas de *Pinus elliottii* (PORTO *et al.*, 2007), desenvolvimento de orquídeas brasileiras (SCHNITZER *et al.*, 2010) e supressão de fungos na cultura de soja (THEISEN *et al.*, 2010).

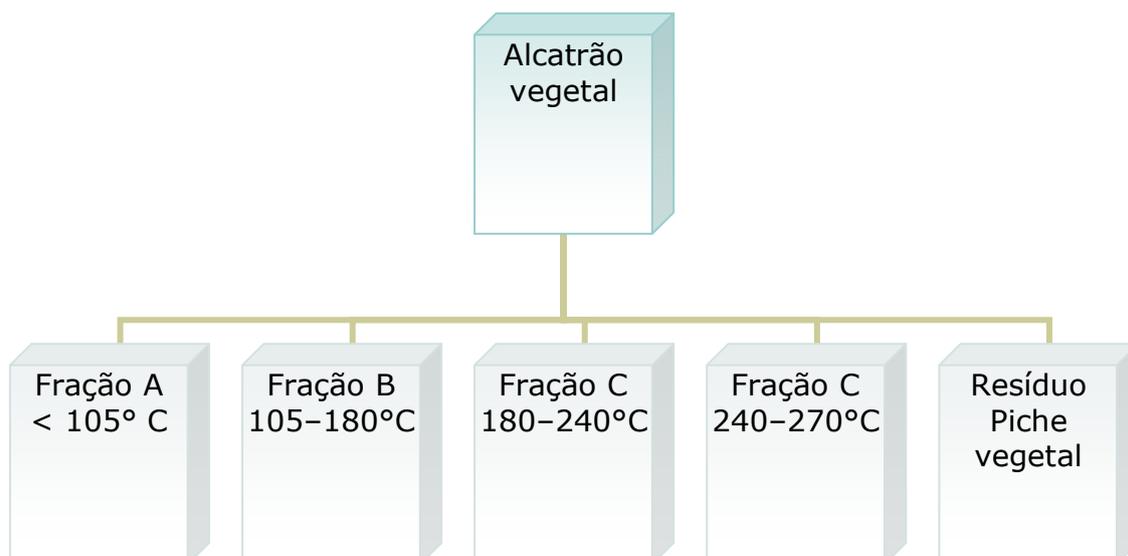
O alcatrão vegetal também foi pesquisado quanto a sua utilização em diversas áreas como, por exemplo, preservativo de madeiras (JANKOWSKY *et al.*, 1986) e substituinte do fenol em resinas fenólicas (SANTOS *et al.*, 1988).

A empresa mineira Biocarbo, situada no município de Brumadinho, tem como atividade industrial o fracionamento do alcatrão vegetal proveniente da carbonização do *Eucalyptus sp.*

Na planta de destilação fracionada, sob pressão reduzida, são separadas cinco frações, uma aquosa, três oleosas e um resíduo. Cada fração destilada possui uma temperatura de corte. A primeira temperatura de corte, 105 °C, corresponde à fração aquosa. Fração rica em água e em composto hidrofílicos, por exemplo, metanol, ácido acético e acetona. O Biopirol, nome comercial dado a uma linha de produtos à base da fração aquosa, atende ao segmento da agricultura orgânica como biofertilizante, biofortificante foliar, inseticida natural.

As frações oleosas, óleo leve, intermediário e pesado, com as respectivas temperaturas de corte, 180, 240 e 270 °C são comercializadas, principalmente para indústria alimentícia, como produtos de base para a formulação de aromas de fumaça.

Um esquema do fracionamento do alcatrão vegetal pode ser visto no organograma a seguir.



O óleo leve confere um "*flavor*" pungente pela presença de uma mistura de ácido acético, fenol e cresóis. Enquanto o óleo intermediário, rico em 2-metoxifenol (I), 4-aquil-2-metoxifenóis (II), 2,6-dimetoxifenol (III) e 4-aquil-2,6-dimetoxifenóis (IV), apresenta um *flavor* doce. Já o óleo pesado rico somente em siringol e os seus aquil substituídos confere "*flavor*" bacon (OKUMA, 2004).

O piche vegetal, material não destilado, referido como resíduo, ao contrário da idéia que dá a denominação, é comercializado como material refratário, ligante para briquetagem e componente de massa asfáltica.

A partir do óleo intermediário, ou fração C, são extraídos e purificados o cicloteno (V) e maltol (VI), em aparelho específico de extração líquido-líquido de contra-corrente. Possuem valor comercial como substitutos parciais da sacarose em alimentos por serem potencializadores do gosto doce. Na Figura 22 (p. 30) estão representadas algumas das substâncias presentes no alcatrão vegetal com valor comercial.

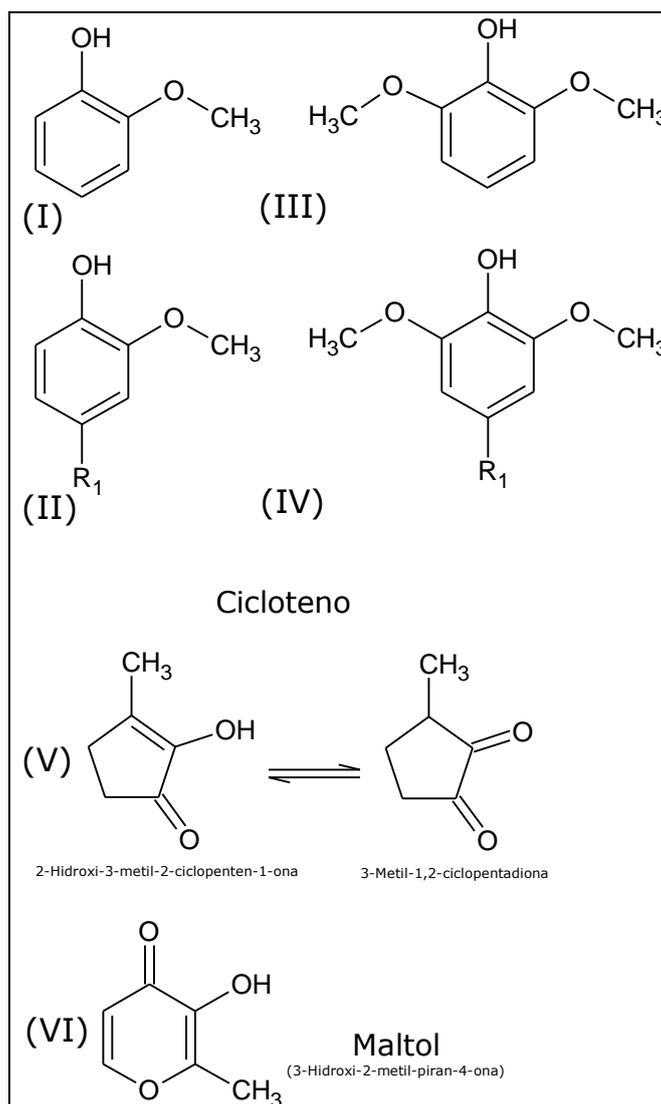


Figura 22 - Compostos presentes no alcatrão vegetal. R₁: hidrogênio, metil, etil ou propil

Há também um grupo de pesquisa, CARBOQUIM, que desenvolve trabalhos na área de sínteses em química no DQ-ICEX-UFMG e DEQUI/CEFET-MG com alguns compostos extraídos do alcatrão vegetal. Dentre os compostos estão série homóloga dos siringóis aqui substituídos, os quais são transformados no ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico (VII) quando submetidos à metilação seguida da oxidação, conforme apresentado na Figura 23 (p. 31).

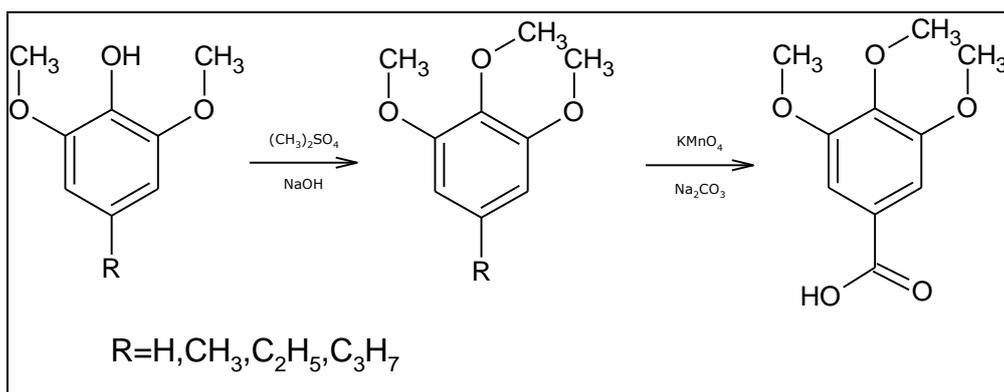


Figura 23 - Síntese do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico a partir dos siringóis aquil substituídos. Fonte: Carazza (2012), modificado.

O ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico é um importante intermediário químico na síntese de muitas outras substâncias com atividade biológica com potencial comercial. A partir do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico como material de partida obteve-se o trimetoquinol (VIII) broncodilatador de uso clínico; o trimazocin (IX), anti-hipertensivo; a trimetozina (X), sedativo; a trimetobenzamida (XI), antiemético; o trimetoprim (XII), antibacteriano e antimalárico e a trimoxamina (XIII), anti-hipertensivo (OKUMA, 2004). Na Figura 24 (p. 32) estão representadas as estruturas dos compostos já citados.

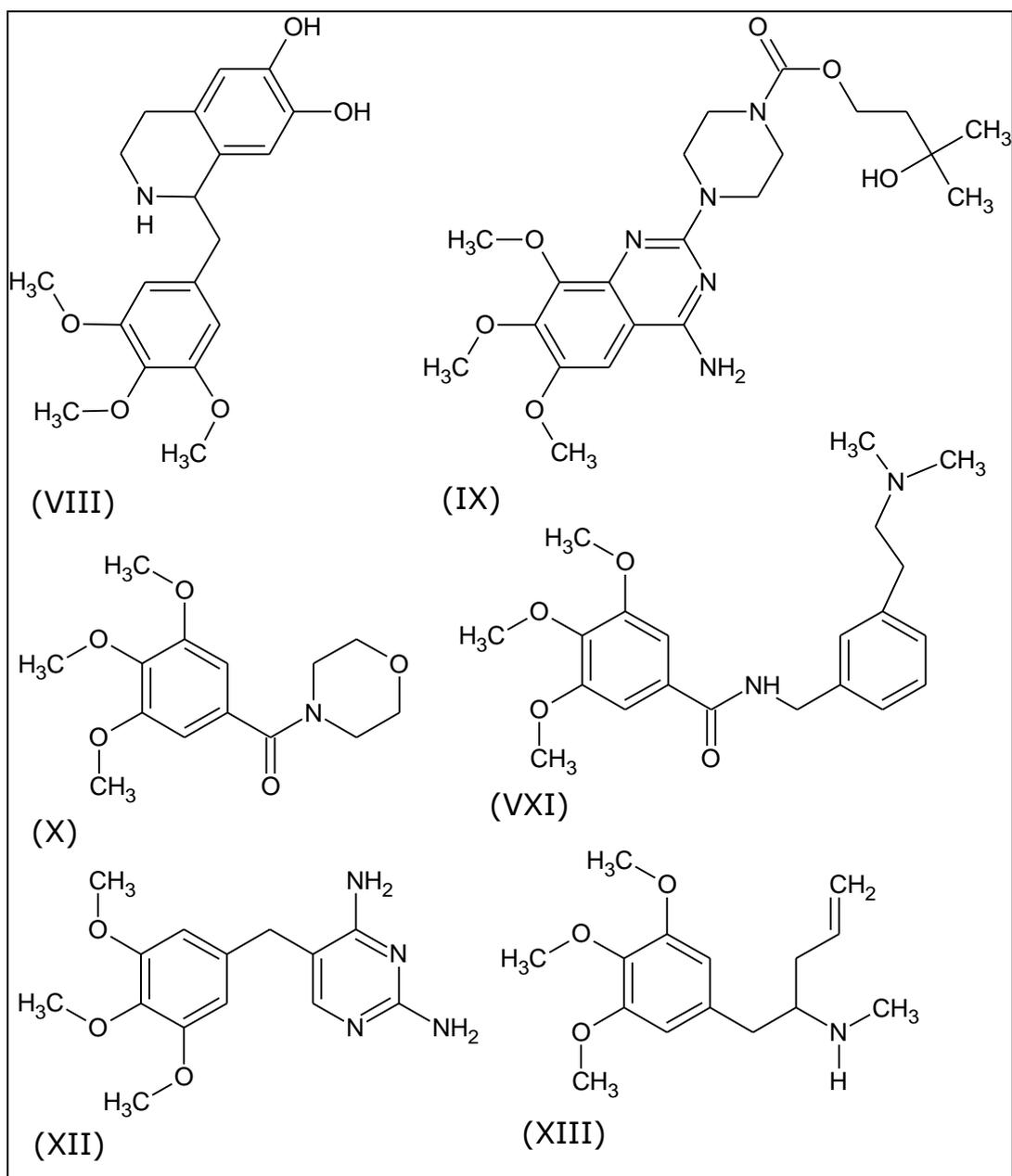


Figura 24 - Estrutura de substâncias sintetizadas a partir do ácido 3,4,5-trimetoxibenzóico.

3. CONCLUSÃO

A carbonização da madeira é um processo que gera muitas perdas, tanto energéticas quanto de massa, em razão da liberação de grande carga poluente na atmosfera.

É importante destacar a necessidade de substituição do forno de alvenaria por tecnologias que empregue o conceito de destilação seca da madeira, reduzindo assim as perdas de massa na forma de poluição, com a recuperação dos gases condensáveis produzidos durante a carbonização.

Em paralelo a isso, para justificar a recuperação dos voláteis, o investimento em recursos para pesquisas voltadas à transformação da matéria dos constituintes do licor pirolenhoso é de extrema relevância, considerando que cada tonelada de carvão vegetal pode gerar cerca de 250 kg de alcatrão vegetal (COSTA *et al.*, 2009).

Seguindo o exemplo do setor petroquímico, um segmento exclusivo de transformação do petróleo bruto em produtos diversos, há que se desenvolver o setor carboquímico, uma vez que o licor pirolenhoso pode vir a ser uma alternativa parcial em substituição ao petróleo.

4. REFERÊNCIAS

ANDRADE, A. M.; CARVALHO, L. M. POTENCIALIDADES ENREGÉTICAS DE OITO ESPÉCIES FLORESTAIS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO. **Floresta e Ambiente**. v. 5, n. 1, p. 24-42, 1998.

ASSIS, C. O.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M.; SILVA, J. R. M.; LIMA, J. T. Sistema alternativo para carbonização de madeira. **Scientia Forestalis**. v. 36, n. 78, p. 133-140, 2008.

BARCELLOS, D. C.; PIMENTA, A. S.; SILVA, J. S.; COUTO, L. C. DESEMPENHO DE UM FORNO DE CARBONIZAÇÃO SEMI-CONTÍNUO TIPO CONTAINER PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL. **Biomassa & Energia**. v. 1, n. 2, p. 183-189, 2004.

BIAGINI, E.; BARONTINI, F.; TOGNOTTI, L. Devolatilization of Biomass Fuels and Biomass Components Studied by TG/FTIR Technique. **Ind. Eng. Chem. Res.** vol. 45, p. 4486-4493, 2006.

BRIENZO, M. **Extração da hemicelulose do bagaço de cana-de-açúcar para produção de xilo-oligossacarídeos**. 2010. Tese. (Doutor em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Microbiologia Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.

BRITO, J. O. Desafios e perspectivas da produção e comercialização de carvão vegetal. FORUM NACIONAL SOBRE CARVÃO VEGETAL. Belo Horizonte, 2008.

BRITO, O. J. PRÍNCÍPIOS DE PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DE CARVÃO VEGETAL DE MADEIRA. **DOCUMENTOS FLORESTAIS**. n. 9, p. 1-19, 1990.

CAMPOS, A. D. Técnicas para Produção de Extrato Pirolenhoso para Uso Agrícola. Circular Técnica. Embrapa. Pelotas, 2007.

CARAZZA, Fernando, et al. Alternative methodologies to obtain 3,4,5-trimethoxybenzoic acid from biomass. In: INTERNATIONAL IUPAC CONFERENCE ON GREEN CHEMISTRY, 4., 2012, Foz do Iguaçu. p. 70.

CARVALHO, W.; CANILHA, L.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A. M. F. UMA VISÃO SOBRE A ESTRUTURA, COMPOSIÇÃO E BIODEGRADAÇÃO DA MADEIRA. **Quim. Nova.** v. 32, n. 8, p. 2191-2195, 2009.

COLOMBO, S. F.; PIMENTA, A. S.; HATAKEYAMA, K. Produção de carvão vegetal em fornos cilíndricos verticais: um modelo sustentável. In: SIMPÓSIO DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO, 8, 2006, Bauru. **Anais** do XIII SIMPEP. Bauru: Universidade Estadual Paulista, 2006. p. 1.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia.** 1ª ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2008.

COSTA, M. A.; SILVA, P. S. C.; VALLE, P. W. P. A. Bioenergia: cadeia produtiva e co-produtos em Minas Gerais. 1ª ed. Belo Horizonte: Instituto de Estudos Pró-Cidadania - PRÓ-CITTÁ/SECTES, 2009.

DEMIRBAS, A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. **Energy Conversion & Management.** v. 41, p. 633-646, 2000.

FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C. POTENCIALIDADE E OPORTUNIDADES NA QUÍMICA DA SACAROSE E OUTROS AÇUCARES. **Quim. Nova.** v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.

GOLDEMBERG, J. BIOMASSA E ENERGIA. *Quim. Nova.* v.32, n.3, p.582-587, 2009.

HIGUCHI, T. Lignin biochemistry: Biosynthesis and biodegradation. **Wood Sci. Technol.** v. 24, p. 23-63, 1990.

IBGE. Disponível em: <
<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp?c=291&i=P&nome=on&qtu8=122¬arodape=on&tab=291&opn8=0&unit=0&pov=1&poc194=1&OpcTipoNivt=1&opn1=2&nivt=0&orp=4&qtu3=25&orv=2&orc194=3&qtu2=5&opv=1&opc194=1&pop=3&opn2=0&sev=142&sec194=3455&opp=1&opn3=1&qtu6=3161&ascendente=on&sep=40382&sep=31259&sep=12877&sep=8215&sep=40094&sep=36536&sep=34042&sep=31293&sep=28117&sep=25900&sep=22846&sep=20288&sep=17020&sep=16322&sep=14336&sep=13725&sep=13724&sep=13723&sep=13722&sep=13721&sep=13720&sep=13719&orn=1&pon=2&qtu9=392&opn6=0&digit6=&OpcCara=44&proc=1&qtu1=1&opn9=0&cabec=on>>. Acessado em: 13 dez. 2012

JANKOWSKY, I. P.; LEPAGE, E. S. O Creosoto de *Eucalyptus* SPP como preservativo para madeiras. **IPEF**. n. 33, p. 47-57, 1986.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. 3ª ed. Curitiba, 2005.

MAIURI, D. R. **A regionalização da geração de energia como fator de desenvolvimento: o caso da região de Itapeva, SP**. 2001. Disponível em:

<<http://www.iee.usp.br/biblioteca/producao/2001/Teses/Disserta%E7%E3o-DaltonRM2.PDF>>. Acessado em: 24 abr. 2011.

MOTTA, D.; SILVA, W. F.; DINIZ, E. N. Rentabilidade na Eucaliptocultura. SIMPÓSIO DE EXCELÊNCIA EM GESTÃO E TECNOLOGIA, 7, 2010, Resende. Anais... Rio de Janeiro. Associação Educacional Dom Bosco, 2010. Disponível em :<http://ww.w.aedb.br/seget/artigos10/261_Rentabilidade%20na%20eucaliptocultura.pdf>. Acessado em: 29 abr. 2011.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. **Dendroenergia: Fundamentos e Aplicações**. 2ª ed. Rio de Janeiro. INTERCIÊNCIA, 2003.

OKUMA, A. A. **Estudo da fração siringila do alcatrão de Eucalyptus sp. como insumo químico**. 2004. 246 p. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

PEREIRA, B. L. C. **Qualidade de madeira de Eucalyptus para a produção de carvão vegetal**. 2012. Dissertação. (*Magister Scientiae* - Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal).

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e Análise de Ligninas. **Quim. Nova**. v. 16, n. 5, p. 435-448, 1993.

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**. v. 2, n. 2, p. 159-168, 2005.

PORTO, P. R.; SAKITA, A. E. N.; SAKITA, M. N. Efeito da Aplicação do Estrato Pirolenhoso na Germinação e no Desenvolvimento de Mudanças de *Pinus elliottii* var *elliottii*. I.F. Série Registros. n. 31, p. 15-19, 2007.

REZENDE, M. E. A. **CALOR DE REAÇÃO DE PIRÓLISE DA MADEIRA - APLICAÇÃO AOS BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA DA CARBONIZAÇÃO CONTÍNUA**. 1983. 154Pp. Tese (Grau de Mestre em Engenharia Térmica) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.

ROCHA J.D.; MESA PÉREZ J.M.; CORTEZ L. A. B. Aspectos Teóricos e Práticos do Processo de Pirólise de Biomassa. UNIFEI, Itajubá, 2004

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. LIGNINAS – Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**. v. 31, n. 5, 2001.

SÁNCHEZ, C. G.; CAMPO, E. R. B. TECNOLOGIA DA GASEIFICAÇÃO. Apostila. Faculdade de Engenharia Mecânica. UNICAMPI. 2002.

SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Quim. Nova**. v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002.

SANTOS, C. G., LARANJEIRA, D. A.; CARAZZA, F. A UTILIZAÇÃO DE Alcatrão vegetal na produção de resinas fenólicas. **Quim. Nova**. v. 11, n. 23, p. 284-287, 1988.

SANTOS, H. F. Análise conformacional de modelos de lignina. **Quim. Nova**. v. 24, n. 4, p. 480-490, 2001.

SANTOS, S. F. O. M.; HATAKEYAMA, K. Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural. **Produção**. v. 22, n. 2, p. 309-321, 2012.

SCHNITZER, J. A.; FARIA, R. T.; VENTURA, M. U.; SORACE, M. Substratos e extrato pirolenhoso no cultivo de orquídeas brasileiras *Cattleya intermedia* (John Lindley) e *Miltonia clowsii* (John Lindley) (Orchidaceae). **Acta Scientiarum. Agronomy**. v. 32, n. 1, p. 139-143, 2010.

SHREVE, R. N. **INDÚSTRIAS DE PROCESSOS QUÍMICOS**. 4ª ed. São Paulo. LTC, 1980.

SILVA, S. S.; CARVALHO, R. R.; FONSECA, J. L. C.; GARCIA, R. B. Extração e Caracterização de Xilanas de Sabugos de Milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 8, n. 2, p. 25-33, 1998.

SOARES, T. S.; CARNEIRO, A. C. O.; GONÇALVES, E. O. Uso da biomassa florestal na geração de energia. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal**. ano IV, n. 08, 2006.

SOUZA, J. B. G.; RÉ-POPPI, N.; RAPOSO, J, L. Characterization of Pyrolygneous Acid used in Agriculture by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 23, n. 4, p. 610-617, 2012.

THEISEN, G.; CAMPOS, A. D.; NUNES, C. D.; LUCAS, M. K. Efeitos de Extratos Pirolenhosos Utilizados como Tratamento de Sementes sobre Doenças da Fase Inicial e Crescimento de Plântulas de Soja. EMBRAPA: Comunicado Técnico. v. 12, 2010.