

TORREFAÇÃO COMO PRECONDITIONAMENTO DA BIOMASSA PARA USO ENERGÉTICO: ESTADO DA ARTE

Patrick Louis Albert Rousset¹, Thiago Oliveira Rodrigues²

RESUMO

A energia é fator fundamental para o desenvolvimento de toda sociedade, ameaçado pela irregularidade de preço e oferta das energias não-renováveis, as principais fontes na matriz energética mundial. Neste contexto a biomassa apresenta-se como opção viável para atender a crescente demanda, sobretudo por ser renovável. Contudo esta fonte tem características bastante heterogêneas que prejudicam seu uso energético. Esta revisão exalta a torrefação como tratamento térmico capaz de condicionar a biomassa de forma a melhorar e padronizar suas características energéticas. Para tanto, foram analisados os aspectos químicos, físicos, mecânicos e energéticos da torrefação, bem como as principais tecnologias desenvolvidas.

Palavras-chave: torrefação; tratamento térmico; biomassa; bioenergia.

¹ Engenheiro Bioquímico, PhD, Centro Internacional de Pesquisa Agrônômica para o Desenvolvimento – CIRAD/Laboratório de Produtos Florestais – LPF/SFB/MMA – Brasília, DF, patrick.rousset@cirad.fr;

² Engenheiro florestal, Mestre em Ciências Florestais, Fundação de Tecnologia Florestal e Geoprocessamento – Funtec – Brasília, DF, thiagoeffl@gmail.com.

1. INTRODUÇÃO

No contexto internacional de tensão sobre as energias fósseis e a sensibilização às alterações climáticas ligadas à emissão de gases de efeito estufa, o interesse pela biomassa como fonte energética se destaca, na medida em que a biomassa é potencialmente uma das mais abundantes das energias renováveis e certamente a mais utilizada.

No entanto a biomassa dificilmente se encontra nas condições adequadas de uso energético; trata-se de material muito heterogêneo, com alto teor de umidade, e baixa concentração de carbono. Devido a estas características a biomassa demanda tratamentos que melhorem suas propriedades energéticas e a padronizem como um combustível. A torrefação é um deles. Esse tratamento térmico se efetua em um intervalo de temperatura entre 200 e 300°C com o objetivo de produzir um combustível com melhores características energéticas.

A torrefação é uma fase inicial da pirólise, portanto ocorre em ausência parcial ou total de agentes oxidantes tal como o ar. O fator que diferencia a torrefação da carbonização é o caráter endotérmico das reações globais que ocorrem em temperaturas inferiores a 300°C, acima desta as reações tornam-se exotérmicas e formam o carvão. Assim a biomassa torrificada é um produto intermediário entre a biomassa seca e o carvão.

2. ASPECTOS QUÍMICOS DA TORREFAÇÃO

A pirólise da biomassa é objeto de intensas pesquisas científicas há muitas décadas, o que está explícito nos vários artigos disponíveis na literatura científica (BAMFORD *et al.*, 1946; ALVES e FIGUEIREDO, 1989; BRYDEN *et al.*, 2002; GRONLI, 1996). A maioria dos estudos estabelece claramente que 95% das reações de termólise acontecem entre 200°C e 400°C. A compreensão destes fenômenos principia na identificação dos caminhos reacionais e na determinação dos parâmetros cinéticos envolvidos na degradação térmica dos constituintes químicos da madeira. As formulações capazes de descrever de modo detalhado a decomposição química da celulose, das hemiceluloses e da lignina são numerosas e variadas (AGRAWAL, 1984; ÓRFÃO *et al.*, 1999; TANOUE *et al.*, 2007). Em geral, as hemiceluloses são os polímeros mais reativos, seguidos da lignina e da celulose (INARI *et al.*, 2007).

2.1. A celulose

A celulose é o principal composto da maior parte dos compostos lignocelulósicos e, portanto, seu estudo revela um interesse particular atestado pelo grande número de pesquisas e artigos realizados sobre a mesma (ANTAL *et al.*, 1998). A relativa estabilidade térmica da celulose se explica pela característica estrutural das microfibrilas. A perda de certas propriedades mecânicas da madeira tratada termicamente é resultado simultâneo da ruptura das ligações glucosídicas entre os monômeros de glucose e das ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (EMSLEY e STEVENS, 1994). Essa fragilidade é acentuada pela presença de açúcares como a galactose, a manose e a xilose nas fibras (NEVELL e ZERONIAN, 1985). Sobre a cristalinidade da celulose, de maneira geral, o tratamento térmico conduz a um aumento sensível desta. A razão mais provável seria uma mudança do estado cristalino com a cristalização das zonas amorfas (BHUIYAN e HIRAI, 2005). Em relação à parte altamente micro-cristalina, parece que as regiões amorfas são mais reativas, as moléculas menos ordenadas estando preferencialmente degradadas (SIVONEN *et al.*, 2002). Os estudos mostram que tratamentos térmicos contínuos ou intermitentes terão o mesmo efeito sobre a degradação da cristalinidade da celulose.

Os mecanismos de degradação desse carboidrato foram largamente descritos na literatura. A pirólise da celulose é geralmente caracterizada por duas reações correspondendo respectivamente à desidratação e à despolimerização. O primeiro caminho reacional se produz entre 250 e 280°C resultando na formação de um resíduo sólido intermediário (65 a 70%) e de produtos voláteis (30 a 35%) enquanto que uma temperatura mais elevada (>280°C) favorecerá a despolimerização da celulose em levoglucosana (SHAFIZADEH e BRADBURY, 1979).

2.2. A hemicelulose

As hemiceluloses são não-cristalinas, altamente reativas e relativamente fáceis de serem hidrolisadas por temperaturas entre 200 e 230°C, mesmo sem a presença de ácido acético que catalisa a cisão dos carboidratos e das ligninas (TJEERDSMA *et al.*, 2002). A hidrólise das hemiceluloses é igualmente afetada pela pressão durante a termólise (BOONSTRA *et al.*, 1998). De todas as moléculas da madeira, essas moléculas são as mais instáveis termicamente. A reatividade delas é função da estrutura molecular e se elas pertencem à família das folhosas ou das coníferas. As xilanas (folhosas) são mais reativas e sensíveis às reações de degradação e de desidratação entre 200 e 260°C (KOUFOPANOS *et al.*, 1989; WINDEISEN *et al.*, 2006). As hemiceluloses são as principais fontes de produtos voláteis (essencialmente os furfurais e o acetaldeído) e desempenham um papel importante nas reações de iniciação e de propagação da pirólise. Os diferentes tipos de hemiceluloses não têm o mesmo comportamento em relação à temperatura de tratamento, a união de diferentes técnicas analíticas (termogravimetria associada à espectrometria de massa, espectrometria infravermelho e difração de raios X) permite explicar uma parte das reações observadas (AVAT, 1993).

2.3. A lignina

O estudo da estrutura das ligninas é dificultado pelo baixo conhecimento das relações entre este polímero e os outros constituintes da parede secundária celular. Elas não podem ser dissociadas dos outros constituintes da parede vegetal que após os tratamentos físicos ou químicos alteram em parte a

integridade de suas estruturas. A determinação da taxa de lignina pelo método Klason revela que estes polímeros são mais estáveis que os polissacarídeos submetidos aos tratamentos térmicos prolongados realizados sob atmosfera inerte e temperaturas elevadas (220, 250 e 280°C). Ao contrário das observações relatadas por Haw e Schultz (1985), dos três principais constituintes da madeira, a lignina é a que começa a se degradar desde baixas temperaturas (<200°C), resultados confirmados por trabalhos recentes (WINDEISEN *et al.*, 2006). A esta temperatura somente as reações de condensação estão presentes e não uma degradação real, que não intervirá a menos de 400°C (GARDNER *et al.*, 1985; SIVONEN *et al.*, 2002; INARI *et al.*, 2007; ROUSSET *et al.*, 2009).

2.4. Modelização da torrefação

Pra mais precisão, nos convidamos o leitor a consultar esse trabalho sobre estado do arte na modelização da pirólise da biomassa (Di Blasi, C, 2008). De modo geral duas abordagens diferentes são utilizadas na modelização da pirólise da biomassa. A primeira consiste em prever o comportamento global da madeira a partir da evolução dos seus principais constituintes (KOUFOPANOS *et al.*, 1989) segundo a equação: madeira = % celulose + % hemicelulose + % lignina. A segunda é uma abordagem mais global da pirólise, que consiste em classificar os produtos procedentes da degradação da biomassa, considerada então como um só elemento homogêneo, em produtos condensáveis (líquidos), incondensáveis (gases) e sólidos (carvão) (PRINS *et al.*, 2006).

Felfli *et al.*, (1998) retoma o modelo de Thurner e Mann (1981), os parâmetros cinéticos calculados por Alves e Figueiredo (1989) e Di Blasi e Russo (1994) em um estudo sobre a valorização energética de briquetes torreficados. O objetivo deste trabalho é estimar a influência de dois parâmetros (coeficientes de transferência de calor e temperatura) para dimensionar um reator de torrefação. Este modelo considera as reações iniciais da pirólise, as variações locais das propriedades físicas e termofísicas do sólido e as transferências de calor e de massa.

O modelo desenvolvido por Bonhke (1993) é um sistema de três equações baseadas sobre três balanços: energia, massa total e massa de água a fim de conhecer três campos desconhecidos (temperatura, densidade e umidade). Este modelo considera uma geometria cilíndrica da amostra. Tal modelo traz resultados mais promissores para a madeira verde que para a madeira seca. Ele servirá de base para o modelo 2D desenvolvido por Rajohnson *et al.*, (1994), um modelo capaz de calcular a temperatura, a densidade, a umidade e os perfis de pressão em função do tempo.

Rousset *et al.*, (2004) integraram um modelo de pirólise em um modelo de secagem chamado TransPore (PERRÉ e TURNER, 1999). Este modelo integrado considera o efeito da pressão gasosa interna, o que permite obter resultados em configuração de transferências intensas e pode servir a um grande leque de condições e materiais. Younsi *et al.*, (2006) desenvolveram um modelo para determinar a influência de certos parâmetros que controlam o processo de torrefação. Os principais resultados tratam da umidade do material e da temperatura durante o tratamento térmico.

3. ASPECTOS FÍSICOS DA TORREFAÇÃO

3.1. Perda da massa

Diversos métodos são utilizados para determinar o papel da temperatura e da duração do tratamento térmico. O mais comum é a Análise Termogravimétrica (ATG), que evidencia a perda de massa do material, a Análise Dinâmica Mecânica (DMA) que se interessa pelas propriedades mecânicas do material e a Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC) que mede a energia das reações.

Os estudos em DMA confirmaram a importância do casal tempo de tratamento e temperatura sobre as propriedades físicas da madeira tratada (estabilização dimensional, perda de resistência e perda de resiliência), resultados de acordo com a literatura (ALEN *et al.*, 2002; KOTILANEN *et al.*, 1999; LABAT *et al.*, 2000). A análise termogravimétrica de micropartículas de *Fagus sp* sob atmosfera inerte mostrou que a perda de massa pode atingir 45% a 265°C (o que é maior que a taxa de hemicelulose da madeira) e a cinética de degradação não atinge seu patamar, mesmo após 5 horas de

tratamento, contrariamente aos resultados obtidos por Prins *et al.* (2006) com *Salix sp* (Figura 1), que mostraram uma estabilização da perda de massa ao início de duas horas de tratamento a 300°C.

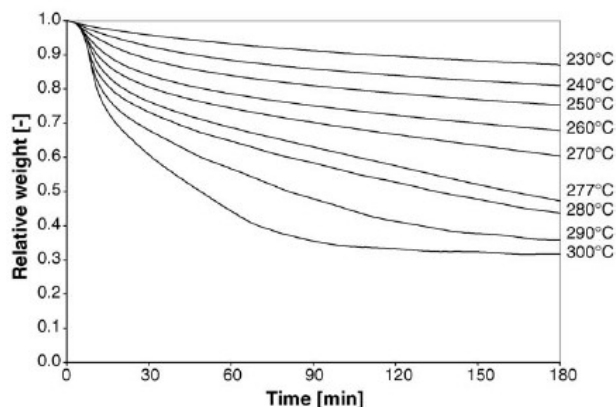


FIGURA 1: Tratamentos térmicos com partículas de *Salix sp* (PRINS *et al.*, 2006).

Outro estudo por espectrometria do infra-vermelho próximo foi realizado para distinguir as noções de homogeneidade e heterogeneidade dentro de uma peça de madeira (ROUSSET, 2004). Este trabalho mostrou que além das modificações químicas da madeira torreficada serem função do casal tempo/temperatura estas modificações podem ser idênticas por tratamentos diferentes: 200°C/8 horas e 225°C/1 hora. Bergman *et al.* (2004) mostraram que um tratamento com *Salix sp* a 250°C durante 30 minutos era equivalente a um tratamento a 264°C durante oito minutos.

3.2. Difusão e permeabilidade

Estas duas propriedades são importantes, pois elas controlam as transferências de gás e de vapor d'água. Rousset *et al.*, (2004) observaram que a 200°C há uma diminuição dos fenômenos de difusão, ao contrário da permeabilidade que é ligada à morfologia do material e não é modificada. A degradação química sofrida pela madeira durante uma torrefação provoca re-arranjos moleculares. Estes eventos podem causar a degradação das membranas, desempenhando um papel importante nos fenômenos de difusão do vapor d'água, contrariamente a Avat (1993) que atribui o essencial dos fenômenos de difusão na madeira torreficada às modificações químicas.

5. ASPECTOS MECÂNICOS DA TORREFAÇÃO

A madeira pode ser submetida a esforços de tração, compressão, flexão, cisalhamento, entre outros. Até certo momento da aplicação de carga sobre a madeira, qualquer deformação é reversível, pois a madeira encontra-se em uma zona elástica. Após esta zona, todo aumento da carga se traduz por uma deformação permanente até o ponto de ruptura. A anisotropia da madeira, sua densidade, seu teor de umidade são fatores que influenciam as propriedades mecânicas. Na maioria dos casos, os tratamentos a alta temperatura fragilizam a madeira.

5.1. Módulo de ruptura, elasticidade e dureza

A redução das propriedades mecânicas depende das espécies e das condições operacionais do tratamento térmico. Mouras *et al.*, (2002) mostraram que para os tratamentos térmicos a baixas temperaturas e tempo de reação curto, as propriedades mecânicas da madeira são pouco alteradas. Segundo Bekhta e Niemz (2003), a resistência a flexão da madeira de coníferas (*Picea spp.*) diminui pela metade a partir de 200°C, enquanto que o módulo de elasticidade (MOE) é pouco afetado (4% a 9% de redução). Resultados similares foram reportados para uma folhosa (*Betula papyrifera*) aquecida a 220-230°C (Poncsak *et al.*, 2006). Kandem *et al.* (2002) estudaram as propriedades mecânicas de *Picea* e de *Fagus* após tratamento térmico entre 200°C e 260°C. Os resultados mostram uma redução do módulo de ruptura (MOR) de 8% e do MOE de 11% para a *Picea*, enquanto que para o *Fagus* uma redução do MOR e do MOE de 40% e de 20% respectivamente. No entanto há outros estudos que demonstram aumento do MOR e MOE, como o aumento do MOE da madeira de *Eucalyptus sp*

observado por Santos (2000) ou o aumento de 6% para o MOR e 30% para o MOE, relatados por Shi *et al.* (2007). A dispersão dos resultados pode ser explicada por uma forte dependência das propriedades mecânicas com a umidade do material e das condições operacionais de medição (BORREGA e KARENLAMPIL, 2007).

5.2. Friabilidade e cominuição

A maior parte dos autores concorda com uma diminuição significativa da friabilidade da madeira torrificada, essencialmente para temperaturas superiores a 250°C (KUBOJIMA *et al.*, 2000). A friabilidade é uma propriedade mecânica que se caracteriza por uma ruptura repentina da fibra. Apesar de esta propriedade ter sido identificada há muito tempo (KOEHLER, 1930), não existe ainda um método capaz de medi-la diretamente.

Um trabalho recente que poderia ser adaptado a medição da friabilidade é um método para avaliar o impacto do tratamento térmico sobre a flexão do material (RAPP *et al.*, 2006). Este método chamado HEMI (*High Energy Multiple Impact*) consiste em submeter a madeira torrificada a múltiplos impactos provocados por bilhas de aço de diferentes diâmetros dentro de um recipiente vibrante. O objetivo é medir a resistência à cominuição (*Resistance to Impact Milling – RIM*). Este método foi testado com madeira de *Picea sp* tratada pelo procedimento OHT (*Oil Heat Treatment – Tratamento com Óleo Aquecido*) (SAILER *et al.*, 2000) a 180°C e 220°C durante quatro horas. Os resultados mostram que a RIM está fortemente correlacionada com a perda de massa em função do tratamento térmico. Segundo os autores este método é confiável para diferenciar a intensidade dos tratamentos térmicos que dependem da temperatura e da duração do tratamento.

Os trabalhos destinados a medir o efeito do tratamento térmico sobre a friabilidade de *Styrax tonkinensis* (folhosa) foram realizadas recentemente por Phuong *et al.*, (2007). As amostras foram tratadas a 160°C, 180°C e 200°C em 2, 4, 8 e 12 horas. As relações entre a força e a flexão para a madeira natural e a madeira tratada podem ser observadas na figura 2. Os resultados mostram uma forte variação da flexão estática. A região elástica é bem distinta entre os quatro ensaios. O gráfico a direita mostra o efeito do casal tempo/temperatura sobre a friabilidade. Nas condições mais severas de tratamento (200°C por 12 horas) pode-se observar um aumento de quase 60% da friabilidade da madeira torrificada. Este valor é quatro vezes maior que o valor obtido para a madeira não tratada, resultados também obtidos em outros trabalhos anteriores (KUBOJIMA *et al.*, 2000).

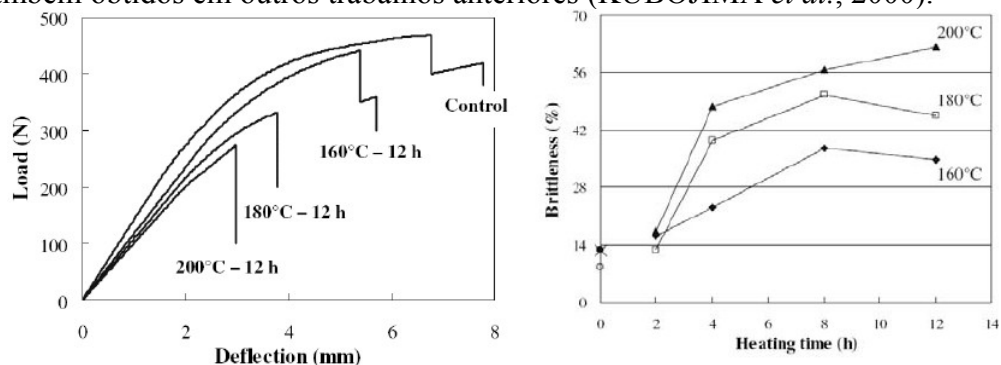


Figura 2: Efeito do tratamento térmico sobre a flexão para tratamentos de 12 horas (esquerda) e a friabilidade sob 3 tratamentos distintos (direita) (PHUONG *et al.*, 2007).

6. PROCESSOS DE TORREFAÇÃO

Em face das inúmeras vantagens que o tratamento térmico traz às propriedades físico-químicas da madeira, este já é um processo em escala industrial em vários países europeus. Rousset (2004) ressalta que a Finlândia junto à França são os países mais avançados nos processos industriais de tratamento térmico. Contudo, há que se ressaltar que a maioria destes processos é de temperaturas mais baixas e normalmente não visa um uso energético da madeira tratada. A tabela 1 explicita as principais características de cada uma destas tecnologias.

TABELA 1: Principais características dos tratamentos térmicos da madeira. Fonte: Rousset, 2004.

Processo	Forma de aquecimento	Secagem antes do tratamento	Atmosfera (pressão)	Temperatura máxima	Duração média do ciclo
Holandês	Autoclave+secador+forno	Sim (18±2%)	Sim (vapor)	200° C	3 a 4 dias
Alemão	Autoclave	Sim (6%)	Sim (óleo)	260° C	20 horas
Finlandês	Forno	Sim (12±2%)	Não (vapor)	240° C	5 dias
Francês	Forno	Sim (12±2%)	Não (Nitrogênio)	250° C	7 a 13 horas

Os processos de torrefação para fins energéticos foram implantados primeiramente em escala industrial na França, no início da década de 1980 e já não estão operacionais. As principais plantas industriais implantadas na França são basicamente de dois tipos: processo contínuo e processo por batelada. O processo contínuo foi desenvolvido por PECHINEY Eletro-metalurgia, em que a transferência de calor se dá por condução pelo contato da biomassa com as superfícies aquecidas do reator (GIRARD e SHAH, 1991). Neste processo a madeira é previamente seca e triturada a tamanhos não maiores que 10 mm. O gás da torrefação é re-circulado para a caldeira de secagem. O forno é rotatório e produz 12.000 toneladas anuais. O processo por batelada é caracterizado pela transferência de calor por convecção do gás de combustão através da carga de madeira. O sistema desenvolvido pela empresa PILLARD é constituído de dois fornos, um para a secagem e outro para a torrefação. Este sistema foi projetado para produzir 2.000 toneladas por ano. Muito semelhante ao sistema da PILLARD foi a planta desenvolvida pela empresa FAGES HABERMANN, processo descontínuo com transferência de calor por convecção, mas a secagem e a torrefação ocorrem no mesmo forno. A produção é de 500 toneladas anuais (GIRARD e SHAH, 1991).

Arcate (2002) em colaboração com Stubbing através de sua empresa *Transnational Technology* desenvolveu um processo de torrefação a partir de um sistema de secagem com vapor superaquecido. O *Airless Drying* é um processo contínuo que permite torreficar peças maiores de madeira (Figura 3). Em 2005, 20 toneladas de madeira torreficada em forma de *chips* por este processo foram entregues a uma termelétrica na Holanda para testes de co-pulverização e co-combustão com carvão mineral. Weststeyn (2005), engenheiro responsável pela pesquisa, observou o comportamento da madeira torreficada nestas condições e atestou o sucesso da mistura.

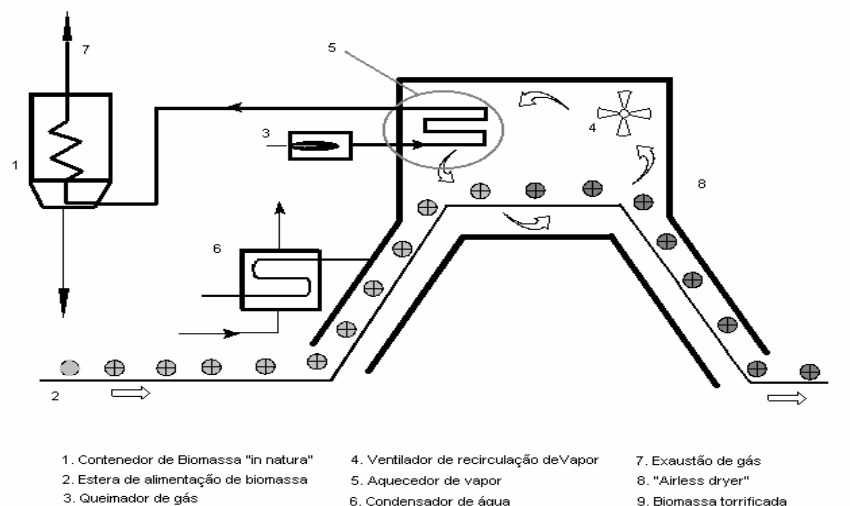


FIGURA 3: Planta de torrefação com vapor superaquecido (LUENGO *et al.*, 2006; adaptado de ARCATE, 2000).

A etapa seguinte da torrefação é associá-la a outros processos que aumentam ainda mais a densidade energética do combustível. Para tal foi desenvolvido um processo de compactação após a torrefação da biomassa. Este processo chama-se TOP – *Combined Torrefaction and Pelletisation* – a combinação da pelletização, um processo de compactação no qual se obtêm pequenas unidades de biomassa densificada, com a torrefação (BERGMAN, 2005). A figura 4 ilustra o mecanismo de funcionamento do TOP.

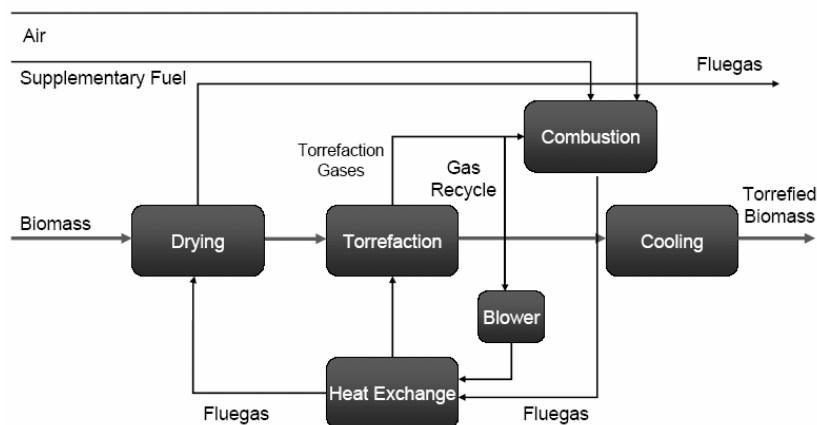


FIGURA 4: Esquema da torrefação que antecede a compactação (pelletização) – TOP. (BERGMAN, 2005).

8. CONCLUSÃO

A torrefação apresenta-se como tratamento eficaz para o condicionamento da biomassa. Trata-se de um processo ameno, com temperaturas baixas (250°C a 280°C), que não demanda um desenvolvimento tecnológico complexo e tão pouco um grande aporte energético. Apesar de não ser um grande concentrador energético como no caso da produção de óleos vegetais, a torrefação produz um combustível sólido com pouca perda do conteúdo mássico e energético.

A densificação ou compactação associada à torrefação é uma alternativa importante para incrementar a densidade energética já melhorada pelo tratamento térmico. A queda da densidade, principalmente pela perda de massa devido à saída expressiva de matérias voláteis, é compensada pelo aumento do poder calorífico. A compactação do material torreficado garante um aumento da densidade acima do valor referente à biomassa natural. Assim, obtém-se um combustível com maior densidade e poder calorífico, portanto com maior densidade energética.

A biomassa torrefificada apresenta uma resistência mecânica consideravelmente menor que a não tratada. Esta redução se deve principalmente a perda de massa, em especial pela degradação das hemiceluloses. Desta forma, a biomassa torna-se hidrófoba e sofre pouca influência da umidade do ambiente em que se encontra. Estas modificações refletem na friabilidade do material e facilitam o processo de moagem ou cominuição, com redução de 70% a 90% da demanda energética necessária para a cominuição de biomassa não tratada.

As propriedades da madeira torrefificada indicam seu melhor uso. A verdadeira vantagem da torrefação é o alto grau de padronização do processo que permite o seu uso para fins mais exigentes quanto à estabilidade, como a gaseificação. De fato, o melhor uso deste combustível está vinculado à temperatura de tratamento, que garante as características adequadas para cada fim.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, R. K. Kinetics of biomass and coal pyrolysis. Clarson: Clarson University, p. 183, 1984.
- ALEN, R. *et al.* Thermochemical behavior of Norway spruce (*Picea abies*) at 180-225°C. **Wood Science & Technology**, v. 36, p. 163-171, 2002.
- ALVES, S. S. ; FIGUEIREDO, J. L. A model for pyrolysis of wet wood. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 12, p. 2861-2869, 1989.
- ANTAL, M.J. *et al.* Cellulose pyrolysis kinetics : revisited. **Industrialia and Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 2, p. 1267-1275, 1998.
- ARCATE, J. Marchés et technologies pour le bois torréfié en 2002. *Bois Energie*, v. 6, 2002.
- AVAT, F., Contribution a l'etude des traitements thermiques du bois (20-300 C): transformations chimiques et caracterisations physico-chimiques. Ecole nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne: Saint-Etienne. p. 237, 1993.

- BAMFORD, C. H. *et al.* The combustion of wood, part 1. In: Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1946.
- BEKHTA, P.; P. NIEMZ. Effect of high temperature on the change in color, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. **Holzforschung**, v. 57, p. 539-546, 2003.
- BERGMAN, P.C.A.; KIEL, J.H.A. Torrefaction for biomass upgrading. in 14th European Biomass Conference & Exhibition. Paris, France, 2005.
- BERGMAN, P.C.A. *et al.* Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass. In: 2nd WORLD BIOMASS CONFERENCE. 10-14 May, 2004. Rome, Italy: Swaij, Fjallstrom, Helm, Grassi(Eds), 2004.
- BHUIYAN, M. T. R.; N. HIRAI. Study of crystalline behavior of heat-treated wood cellulose during treatments in water. **Journal of Wood Science**, v. 51, n. 1, p. 42-47, 2005.
- BONHKE, I. Etude expérimentale et théorique des traitements thermiques du bois. Caractérisation physico-mécanique des bois traités. Ecole nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne: Saint-Etienne. p. 205, 1993.
- BOONSTRA, M. *et al.* Thermal modification of non-durable wood species. 1. The PLATO technology : thermal modification of wood. In: International Research Group on Wood Preservation. Document no. IRG/WP 98-40123, 1998.
- BORREGA, M.; P.P. KÄRENLAMPI. Mechanical behavior of heat-treated spruce (*Picea abies*) wood at constant moisture content and ambient humidity. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 66, n. 8, p. 63-69, 2007.
- BRYDEN, K. M. *et al.* Modeling thermally thick pyrolysis of wood. **Biomass and Bioenergy**, v. 22, n. 1, p. 41-53, 2002.
- DI BLASI.. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. **Progress in Energy and Combustion Science**, v 34, p. 47-90, 2008
- DI BLASI, C. and G. RUSSO. Modelling of transport phenomena and kinetics of biomass pyrolysis. In: *Advances in thermochemical biomass conversion*, A.V. Bridgwater, Editor. 1994(b), Blackie Academic and Professional: New York. p. 906-921.
- EMSLEY, A.M.; G.C. STEVENS. Review : Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose. **Cellulose**, v. 1, p. 26-56, 1994.
- LABAT, J. *et al.* Etude de caractérisation du pin maritime rétifé. In : Journées Techniques de la Chambre de Commerce et d'Industrie des Landes, DRIRE Aquitaine: Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt, Soustons, p. 25, 2000.
- FELFLI, F.; C. LUENGO. Wood briquette torrefaction. *Energy for Sustainable Development*, v. 9, n. 3, p. 19-22, 2005.
- GARDNER, D.J. *et al.* The pyrolytic behavior of selected lignin preparations. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 5, n. 1, p. 85-110, 1985.
- GIRARD, P.; N. SHAH. Recent developments on torrefied wood, an alternative to charcoal for reducing deforestation. REUR Tech. Ser. 20, p. 101-114, 1991.
- GRONLI, M. G. A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass pyrolysis, wood, tar and char. Trondheim: Universitete 1 Trondheim, p. 342, 1996.
- INARI, G.N. *et al.* Chemical reactivity of heat-treated wood. **Wood Science & Technology**, v. 41, n. 2, p. 157-168, 2007.
- HAW, J.; SCHULTZ, T.P. Carbon-13CP/MAS NMR and FT-IR study of low-temperature lignin pyrolysis. **Holzforschung**, v. 39, p. 289-296, 1985.
- KAMDEM, D. *et al.* Durability of heat-treated wood. **Holz als Roh und Werkstoff**, v. 60, n. 1, p. 1-6, 2002.
- KOEHLER, A. Causes of brashness in wood. USDA FPL Technical bulletin 342: USA, 1931.
- KOTILAINEN, R. *et al.* Changes in the chemical composition of Norway spruce (*Picea abies*) at 160-260°C under nitrogen and air atmospheres. **Paperi ja Puu/Paper and Timber**, v. 81, n. 5, p. 384-388, 1999.
- KOUFOPANOS, C.A. *et al.* Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass component. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 67, p. 75-84, 1989.
- KUBOJIMA, Y. *et al.* Bending strength and toughness of heat-treated wood. **Journal of Wood Science**, v. 46, n. 1, p. 8-15, 2000.

- MOURAS, S. *et al.* Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse ménagée. **Annal of Forest Science**, vol. 59, p. 317 – 326, 2002.
- NEVELL, T.P.; S.H. ZERONIAN. Cellulose Chemistry and its Applications. Ed. E.H. Limited. USA, New York, 1985.
- ORFÃO, J.J.M. *et al.* Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model, **Fuel**, v. 78, n. 3, p. 349-358, 1999.
- PHUONG, L.X. *et al.* Effects of heat treatment on brittleness of *Styrax tonkinensis* wood. **Journal of Wood Science**, v. 53, n. 3, p. 181-186, 2007.
- PONCSAK, S. *et al.* Effect of high temperature treatment on the mechanical properties of birch (*Betula papyrifera*). **Wood Science & Technology**, v. 40, p. 647-663, 2006.
- PRINS, M.J. *et al.* Torrefaction of wood Part 1. Weight loss kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 77, p. 28-34, 2006.
- RAHJOHNSON, J.R. *et al.* Experimental study and modeling of the wood retification process, in Automatic Control of Food and Biological Process, J.J. Bimbenet, E. Dumoulin, and G. Trystam, Editors. 1994, Elsevier science B.V. p. 227-235.
- RAPP, A.O. *et al.* Interrelationship between the severity of heat treatments and sieve fractions after impact ball milling: a mechanical test for quality control of thermally modified wood. **Holzforschung**, v. 60, n. 1, 2006.
- ROUSSET, P *et al.* Effect of severe thermal treatment on spruce and beech wood lignins, **Ann. For. Sci.** 66 (2009) 110
- ROUSSET, P., Choix et validation expérimentale d'un modèle de pyrolyse pour le bois traité par haute température: de la microparticule au bois massif. Sciences forestières et du Bois, ENGREF: Nancy. p. 180, 2004.
- SHAFIZADEH, F.; BRADBURY, A.G.W. Thermal degradation of cellulose in Air and Nitrogen at low temperature. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 23, p. 1431-1441, 1979.
- SHI, J.L. *et al.* Mechanical behaviour of Québec wood species heat-treated using ThermoWood process. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 65, n. 4, p. 255-259, 2007.
- SIVONEN, H. *et al.* Magnetic resonance studies of thermally modified wood. **Holzforschung**, v. 56, n. 6, p. 648-654, 2005.
- TANOUE, K.-I. *et al.* Modeling of heterogeneous chemical reactions caused in pyrolysis of biomass particles. **Advanced Powder Technology**, v. 18, n. 6, p. 825-840, 2007.
- THURNER, F. and U. MANN. Kinetic investigation of wood pyrolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Processes**, v. 20, p. 482-488, 1981.
- TJEERDSMA, B.F. *et al.* Effect of process conditions on moisture content and decayresistance of hydrothermally treated wood. **Holzforschung**, v. 5, p. 94-99, 2002.
- WESTSTEIJN A. First Torrefied Wood Successfully Cofired with Coal. *In*: BIOMASS PYROLYSIS NETWORK, newsletter, 2004.
- WINDEISEN, E., C. *et al.* Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. **Wood Science & Technology**, v. 41, n. 6, p. 523-536, 2007.