

Livro de Gaseificação, Escola de Combustão II - CAPÍTULO 3 - TORREFAÇÃO
COMO PRÉ-CONDICIONAMENTO DA BIOMASSA PARA USO
ENERGÉTICO: ESTADO DA ARTE

Dr. Patrick Louis Albert Rousset, patrick.rousset@cirad.fr

M. Sc. Thiago Oliveira Rodrigues, thiagor@unb.br

3.1. Introdução.....	64
3.2. Cinética da Torrefação.....	66
3.2.1. Modelização da Torrefação	67
3.3. Características Químicas da Torrefação	70
3.3.1. A celulose	70
3.3.2. A hemicelulose	72
3.3.3. A lignina	72
3.3.4. Subprodutos da Torrefação.....	73
3.4. Características Físicas da Torrefação	75
3.4.1. Termogravimetria	75
3.4.2. Difusão e permeabilidade	76
3.5. Características Mecânicas da Torrefação	76
3.5.1. Módulo de ruptura e elasticidade.....	78
3.5.2. Friabilidade e cominuição	79
3.6. Balanço de massa e energia da torrefação	81
3.7. Características e usos da madeira torrificada	82
3.8. Tecnologias de Torrefação da Madeira	83
Referências	87

3.1. Introdução

A torrefação é um tratamento térmico da biomassa que produz um combustível com melhores características energéticas. Tal tratamento caracteriza-se pela ausência parcial ou completa de agentes oxidantes (ar), portanto é uma fase inicial da pirólise que visa a produção de um combustível sólido (CHANRION & SCHREIBER, 2002).

O fator que diferencia a torrefação da carbonização é o caráter endotérmico das reações globais que ocorrem dentro da madeira sob aquecimento e o limite é próximo dos 300°C, quando as reações passam a ser exotérmicas e se inicia a produção de carvão. Assim a madeira torrificada ou torrefeita é um produto intermediário entre a madeira anidra e o carvão vegetal.

Durante a torrefação diferentes fases são observadas. Todavia é preciso considerar a dispersão de dados bibliográficos sobre essas diferentes etapas em função da diversidade de condições operacionais e das espécies sob tratamento.

- Até 200°C: fase de secagem, é preciso fornecer energia, a madeira perde água e alguns compostos voláteis são arrastados pelo vapor produzido;
- De 200°C a 280°C: fase de torrefação, ainda é preciso fornecer energia. Os compostos da madeira que são mais instáveis termicamente (hemiceluloses) se decompõem principalmente em xilanas, a partir das quais se forma água, ácido acético e ácido fórmico. Os gases oxigenados (CO, CO₂) e o metanol também são liberados. Ao fim desta fase a madeira é dita torrificada;
- A partir de 280°C: fase exotérmica, se produz uma nítida reação exotérmica que eleva bruscamente a temperatura até 350°C sem o aporte de energia exterior. Durante esta fase os compostos com alto teor energético saem da madeira e a madeira se transforma em carvão.

A referida faixa de temperatura em que a torrefação ocorre explicita a emissão de compostos voláteis mais sensíveis ao aquecimento. Esta emissão gera uma perda média de até 30% de massa e de 10% de conteúdo energético. As características da madeira torrificada variam principalmente em função da temperatura final do processo, mas também sofrem interferência do tempo sob tal temperatura, da velocidade de aquecimento e das propriedades iniciais da madeira.

No uso energético a diminuição da higroscopicidade garante melhores desempenhos em geração de energia térmica, pois não há gasto energético para evaporação da água, além da inexpressiva absorção de umidade do ambiente que ela passa a ter, o que permite o armazenamento do combustível por períodos mais longos (ALMEIDA *et al.*, 2009). A diminuição das propriedades mecânicas reflete-se no aumento da friabilidade que é a propriedade da madeira em gerar finos (pó). Há uma diminuição da resistência mecânica que torna a madeira torreficada mais quebradiça e há a consequente formação de finos. A queima de madeira em forma de finos é mais eficiente, pois há um aumento da superfície específica do combustível o que provê melhores condições para transferência de calor; várias partículas têm maior superfície específica somadas que uma peça única de madeira. A figura 3.1 ilustra sinteticamente os principais fenômenos que acontecem na torrefação da madeira.

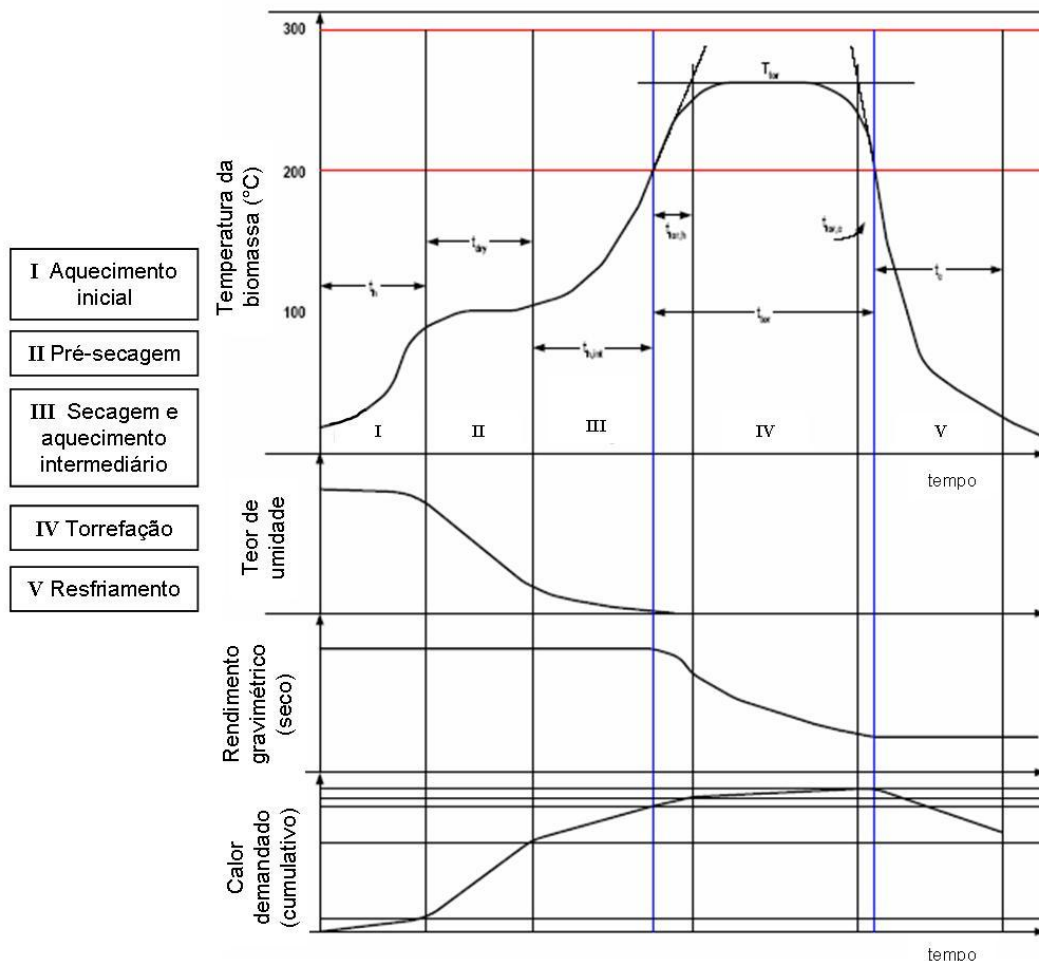


Figura 3.1 – Evolução dos parâmetros temperatura, umidade, massa e energia térmica demandada em função das diferentes etapas da torrefação (BERGMAN, 2005).

A torrefação não é um processo novo e foi objeto de vários estudos e patentes no passado (LEBOUTTE, 2009). É a sua aplicação final, um modo de preparação simples e energeticamente interessante, que permite a injeção de todos os tipos de biomassa em um processo de co-combustão ou de gaseificação. No mundo não há processo de torrefação industrial para uso energético, embora tenham existido alguns na década de 1980 (BERGMAN & KIEL, 2005) em função das sucessivas crises do petróleo que estimularam a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias para o aproveitamento de fontes renováveis. Mesmo com a confirmação das vantagens da torrefação, há somente processos de tratamento da madeira para uso na construção civil, desenvolvidos basicamente na Finlândia, França, Alemanha e Países Baixos (XIE *et al.*, 2002; CRIQ, 2004). Os usos energéticos mais promissores da madeira torrificada vão desde o uso doméstico para aquecimento até o uso industrial para fusão de metais ou geração de energia elétrica.

3.2. Cinética da Torrefação

A partir dos 100°C alguns fenômenos ocorrem com a madeira e alteram suas características físicas e químicas. Acima dos 100°C inicia-se a secagem da madeira, além da água ligada higroscopicamente, a madeira começa a perder a água de constituição (GOMES & OLIVEIRA, 1980). A degradação térmica, de forma global, é endotérmica até o fim da torrefação, então a partir dos 300°C o processo passa a ser exotérmico. Em cada etapa da degradação térmica da madeira há a formação mais expressiva de alguns produtos em relação a outros. As fases, os intervalos de temperatura e os principais produtos em cada fase constam da tabela 3.1.

A pirólise é um processo complexo, em que acontecem simultaneamente reações endotérmicas e exotérmicas. Embora globalmente se considere que até 280°C ocorram reações endotérmicas, Rousset (2004) e posteriormente Almeida (2007) identificaram reações exotérmicas locais em experimento com aquecimento de madeira a partir de 220°C (figura 3.2). Este fato pode ser corroborado pelo trabalho de Inari e colaboradores (2007) no qual foi observada a formação de material carbonoso (carvão) em tratamento a 240°C, através de análise dos espectros na faixa de 125-135 ppm e 35 ppm onde se evidenciou o início da formação de carvão.

Tabela 3.1 – Fases e principais produtos da degradação térmica da madeira.

Fase	Temperatura (°C)	Produtos
I (endotérmica)	Até 200	Água (secagem)
II (endotérmica)	200 a 270-280	Água e ácido acético
III (exotérmica)	280 a 350-380	Carvão, ácido acético, metanol e alcatrão leve
IV (exotérmica)	380 a 500	Carvão e alcatrão
V (exotérmica)	Acima de 500	Degradação do carvão

A exotermicidade das reações foi também evidenciada pela medição da pressão interna no centro de uma amostra tratada a 240°C (ROUSSET, 2004). A curva de pressão total deixa aparecer três picos de intensidades diferentes (Figura 3.3). O primeiro pico é de baixa intensidade (0,15 bars) e será essencialmente devido à vaporização da água líquida durante o patamar de secagem. O segundo pico acumula dois fenômenos: uma vaporização brusca da água líquida dentro da madeira e uma forte dilatação da mistura gasosa composta por vapor d'água e ar. Então a pressão interna pode atingir valores muito fortes; 4,5 bars neste ensaio. Somente a presença das reações químicas com produção de gás pode explicar a presença do terceiro pico. Este pico inicia quando a madeira atinge 210°C, temperatura na qual certas reações, sobretudo a degradação das hemiceluloses, acontecem.

3.2.1. Modelização da Torrefação

O estudo do tratamento térmico da madeira geralmente se focaliza sobre a escolha das espécies, mas a influência de diversos parâmetros reacionais de tratamento raramente é considerada em estudos da modelização do processo a fim de otimizá-los. Poucos trabalhos trataram sobre a modelização da torrefação da madeira, com resultados reduzidos. Estes foram desenvolvidos para prever o comportamento global da madeira, assim não podem descrever de modo preciso os mecanismos reacionais e a evolução dos principais constituintes da madeira durante a pirólise de baixa temperatura.

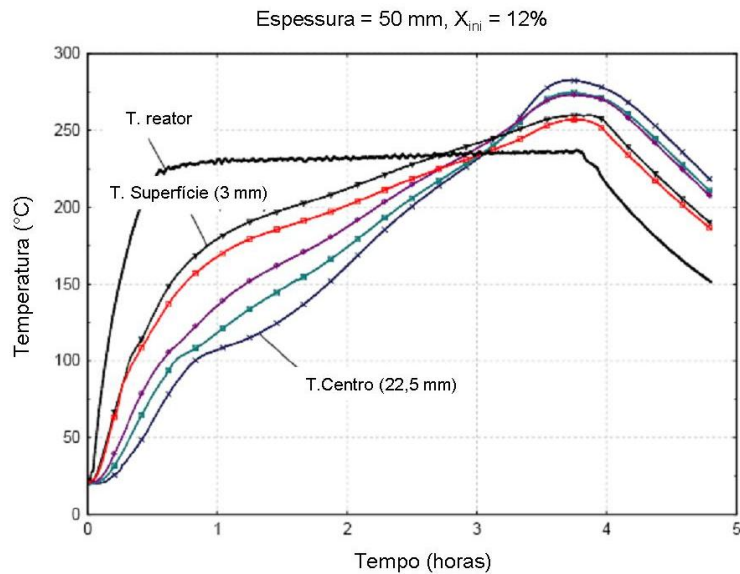


Figura 3.2 – Perfil das temperaturas obtidas em um amostra de *Hêtre* tratada a 235°C , taxa de aquecimento = 10°C/min (ROUSSET, 2004).

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), geralmente é a mais estudada e publicada (PRINS *et al.*, 2006). Uma revisão detalhada pode ser encontrada em Di Blasi (2008). A seguir são resumidos alguns trabalhos realizados para a faixa de temperatura de 0 a 300°C.

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.

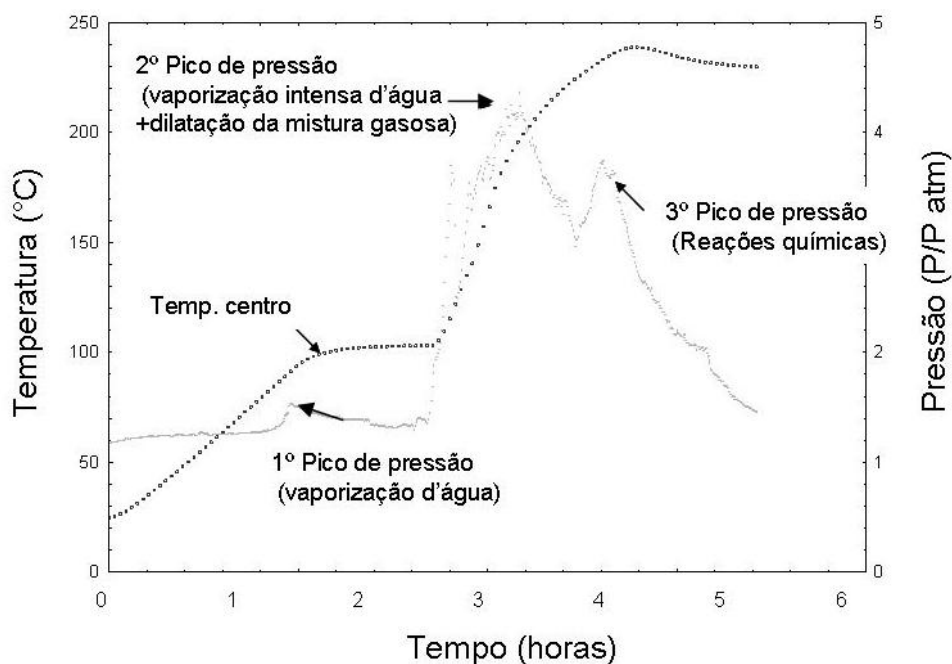


Figura 3.3 – Medição pressão/temperatura obtida em eucalipto tratado a 240°C – espessura = 25 mm (ROUSSET, 2004).

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 TransPore1D (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. Uma versão 2D está disponível (TURNER *et al.*, 2009). 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.

3.3. Características Químicas 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 (ALVES e FIGUEIREDO, 1989; BAMFORD *et al.*, 1946; BLACKSHEAR e MURTY, 1965; BRYDEN *et al.*, 2002; CHAN *et al.*, 1985; GRONLI, 1996; KUNG, 1972). 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). Na figura 3.4 são ilustrados os principais fenômenos físico-químicos que acontecem durante a torrefação.

3.3.1. 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).

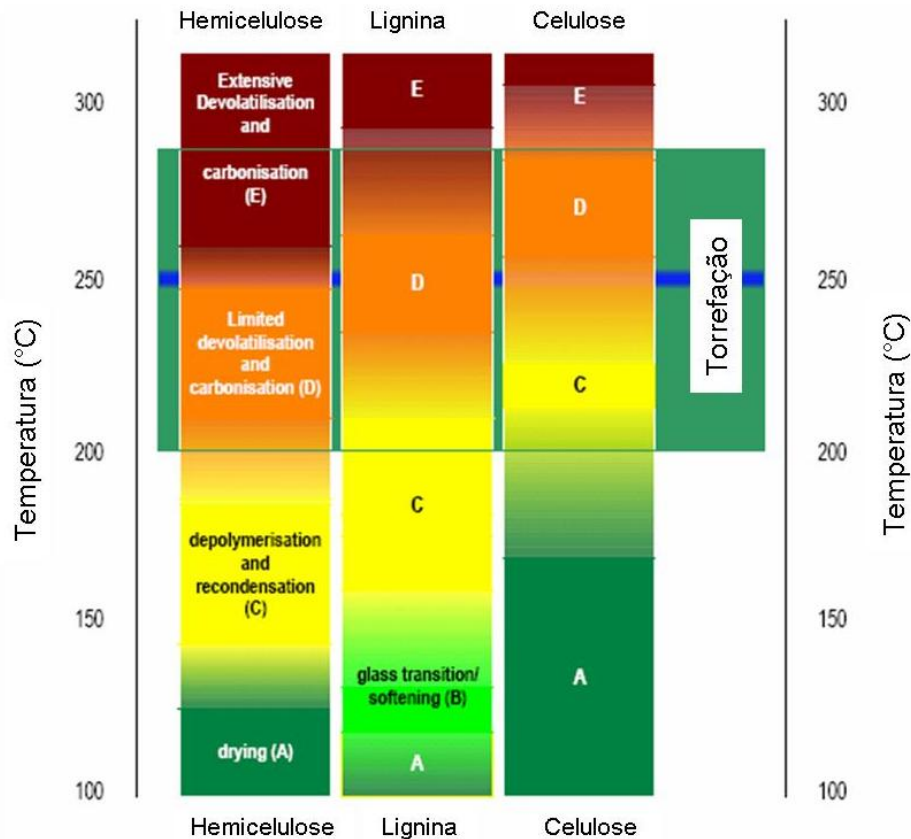


Figura 3.4 – Fenômenos físico-químicos dos compostos ligno-celulósicos durante tratamento térmico (BERGMAN, 2005).

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 (BHUIYAN e HIRAI, 2001).

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).

3.3.2. 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).

3.3.3. 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) (ROUSSET *et al.*, 2009). 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).

3.3.4. Subprodutos da Torrefação

Durante a torrefação vários produtos procedentes da degradação dos compostos da madeira são formados. A proporção de cada um está fortemente ligada às condições de operação (temperatura e tempo) assim como às propriedades da biomassa (FERRO *et al.*, 2004). Estes produtos estão divididos em três grupos: sólidos, condensáveis (líquidos) e incondensáveis (gases) como visto na figura 3.5.

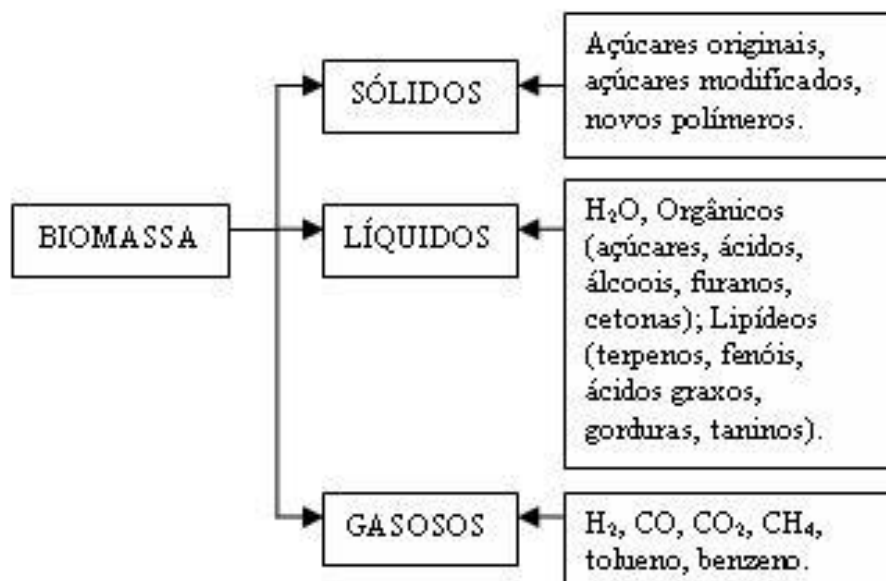


Figura 3.5 – Subprodutos da Torrefação.

Bridgeman *et al.*, (2008) observaram os principais produtos gerados durante a torrefação de um capim nativo da Europa, o caniço-malhado (*Phalaris arundinacea*) até a temperatura final de 290°C. Para a determinação dos compostos foi utilizado um espectômetro FTIR. Os principais compostos observados foram o dióxido de carbono, o monóxido de carbono e o metano (gasosos) e formaldeído, acetaldeído, ácido acético, ácido fórmico, acetona e metanol (orgânicos condensáveis) além de traços de fenóis, furfural e amônia (figura 3.6).

Em análise termogravimétrica de diferentes biomassas Gómez e colaboradores (2007) identificaram a emissão de vários compostos voláteis, principalmente na faixa de 200°C a 400°C. Neste trabalho compararam-se os efeitos da pirólise de biomassa lenhosa (madeira) de resíduos de carpintaria e de biomassa herbácea de plantio energético. A

pirólise de madeira produziu mais compostos orgânicos (aldeídos, ácidos, cetonas, etc.) que a biomassa herbácea devido a maiores concentrações de polissacarídeos.

Os estudos realizados sobre os efeitos do tratamento térmico nas propriedades físico-químicas da madeira observaram que durante o aquecimento, existe a degradação dos polissacarídeos mais hidrofílicos da madeira (hemiceluloses), reduzindo os radicais hidroxila, onde normalmente se fixariam moléculas de água (Hakkou *et al.*, 2006; Mburu *et al.* 2007). Menciona-se ainda o aumento relativo na proporção de lignina, aumentando o caráter hidrofóbico do material.

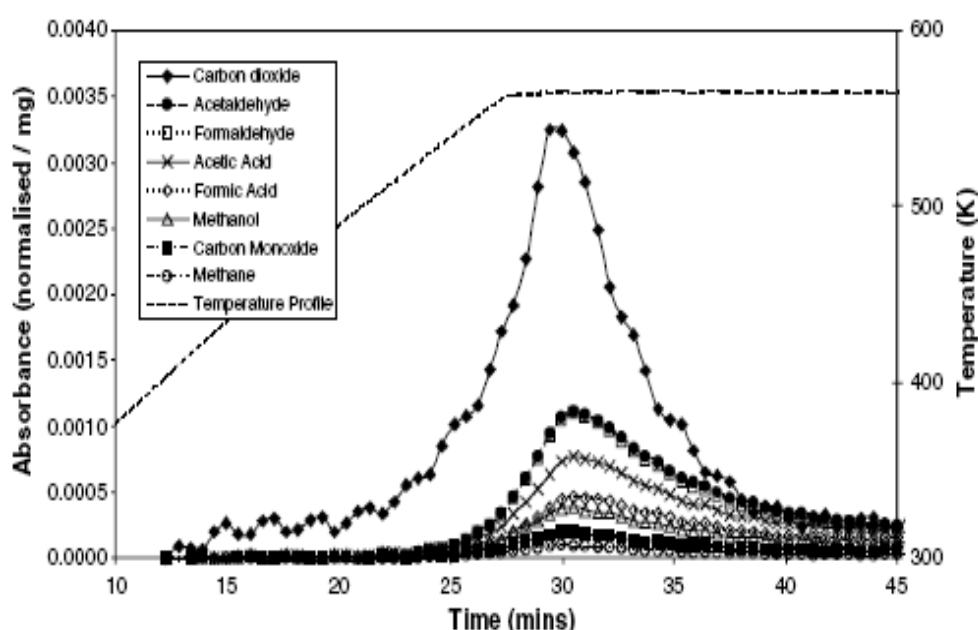


Figura 3.6 – Evolução dos voláteis durante a torrefação do capim caníço-malhado até a temperatura final de 290°C. (Bridgeman *et al.*, 2008).

Mesmo com a reconhecida maior estabilidade da lignina frente ao aquecimento ela sofre alterações significativas a temperaturas relativamente baixas. O estudo da lignina a 280°C mostrou transformações estruturais intensas como a clivagem das pontes β -O-4 de lignina ou severas reações de recondensação, que levam a um considerável enriquecimento de interunidades de pontes em ligninas termicamente tratadas (ROUSSET, 2009). Windeisen (2007) verificou o início da decomposição da lignina através da constatação do aumento expressivo da porcentagem de grupos fenólicos OH, entre outros métodos.

Na torrefação a hemicelulose é parcialmente despolimerizada por hidrólise e provê a “hemicelulose reativa”. Este composto intermediário sofre reações e gera diversas outras substâncias que se recombina para formar “hemicelulose torrificada”. Portanto Lipinsky *et al* (2002) propõem que a hemicelulose não se degrada, mas se repolimeriza. Os ácidos e água liberados nas reações de repolimerização da hemicelulose também agem sobre a celulose e a lignina.

3.4. Características Físicas da Torrefação

3.4.1. Termogravimetria

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 (PASSARD & PÉRRÉ, 2005) 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; KOTILAINEN *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 (ROUSSET *et al.*, 2009) contrariamente aos resultados obtidos por Prins *et al.* (2006) com *Salix sp* (Figura 3.7), que mostraram uma estabilização da perda de massa ao início de duas horas de tratamento a 300°C. Estas observações demonstram a dificuldade em definir os parâmetros ótimos.

Nimlos *et al.* (2003) estudaram a torrefação por espectrometria de massa. Eles mostraram que a perda de massa seria, sobretudo, função da temperatura e menos do tempo de residência. 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 torrificada 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.

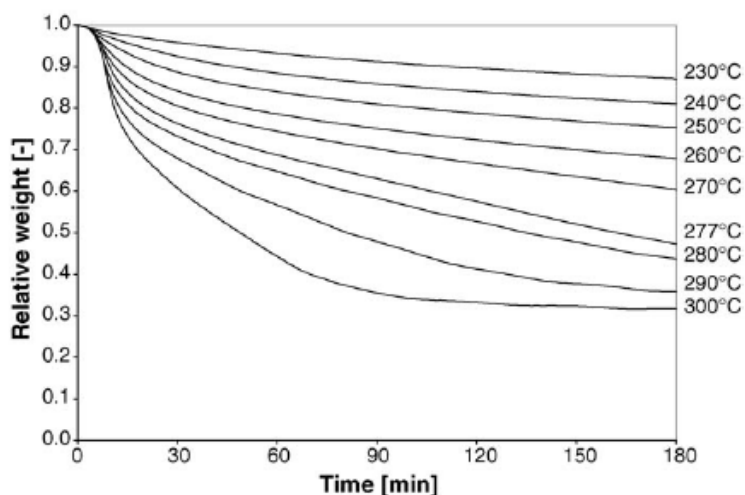


Figura 3.7 – Tratamentos térmicos com partículas de *Salix sp* (PRINS *et al.*, 2006).

3.4.2. Difusão e permeabilidade

Estas duas propriedades são importantes, pois elas controlam as transferências de gás e de vapor d'água. O tamanho e a distribuição dos poros na madeira afetam a absorção e o transporte da umidade. Pfriem *et al.*, (2009) verificaram mudanças na densidade aparente, na estrutura e distribuição porosa, por porosímetro de intrusão à mercúrio em madeira dos gêneros *Picea* e *Acer*. 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 (figura 3.8). 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 atribuiu o essencial dos fenômenos de difusão na madeira torreficada às modificações químicas.

3.5. Características Mecânicas 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.

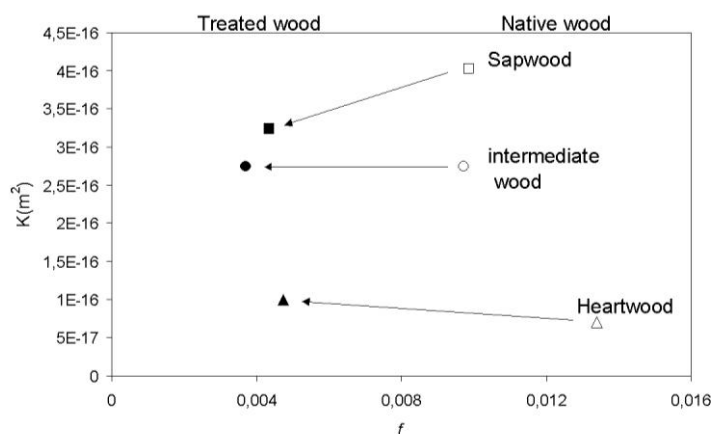


Figura 3.8 – Permeabilidade vs. difusibilidade: amostras de madeira tratada e não tratada (ROUSSET, 2004).

A temperatura final e o tempo de reação interferem significativamente nas propriedades mecânicas da madeira. Mouras *et al.* (2002) afirmam que tratamentos térmicos a baixas temperaturas e tempos de reação curtos pouco alteram as propriedades mecânicas da madeira, porém, acima dos 220°C e 60 minutos de tratamento ocorre diminuição da resistência à flexão estática da ordem de 15 a 20%, se o tratamento for com vapor d'água a diminuição chega a 30%.

Yildiz *et al.* (2006) observaram uma queda expressiva na resistência à compressão da madeira de *Picea orientalis* quando sob ação de aquecimento a temperaturas superiores a 150°C. A diminuição da resistência à compressão está diretamente relacionada ao aumento do tempo e da temperatura do tratamento térmico, sendo que a temperatura é mais influente. Em tratamentos a 200°C a resistência à compressão foi menor nos ensaios de 6 a 10 horas com diminuição de 39,14% e 32,44% respectivamente.

Esta perda de resistência mecânica é devido à passagem de um comportamento visco-elástico a um comportamento quebradiço, friável. Para temperaturas finais de 230-240°C, relata-se uma queda de 40% no módulo de ruptura (Almeida, 2007). A perda de

resistência mecânica é frequentemente associada aos processos de aquecimento muito acelerados (em etapa única) e àqueles em que a temperatura máxima é próxima dos 250°C. São as perdas nas propriedades mecânicas da madeira que conduziram o CIRAD e ENGREF em colaboração com a Universidade de Tecnologia de Queensland a tentar compreender e modelizar os mecanismos que são a origem das modificações de propriedades da madeira durante o tratamento térmico da madeira (Rousset *et al.* 2009).

Em análise da torrefação de eucalipto Arias *et al.*(2008) observaram em fotografias microscópicas que enquanto a madeira natural, ao ser moída, gerava uma mistura de partículas e fibras entremeadas, as amostras torrificadas eram compostas somente de partículas, que ainda eram mais esféricas em função da torrefação. Essas partículas diminuem de tamanho com o aumento da temperatura e do tempo de residência da torrefação, fato que explicita o esperado aumento da friabilidade.

3.5.1. Módulo de ruptura e elasticidade

A redução das propriedades mecânicas depende das espécies e das condições operacionais do tratamento térmico (BRE-CT-5006, 1998; CRIQ, 2004). 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). Rodrigues (2009) verificou diferença de até 65% entre a carga máxima de ruptura em madeira de *Eucalyptus grandis* sem tratamento e tratada a 280°C (Figura 3.9). A carga de ruptura é fator determinante do MOR, que teve uma diferença de até 62% para as condições descritas.

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).

3.5.2. 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 (ARCATE, 2002; 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.

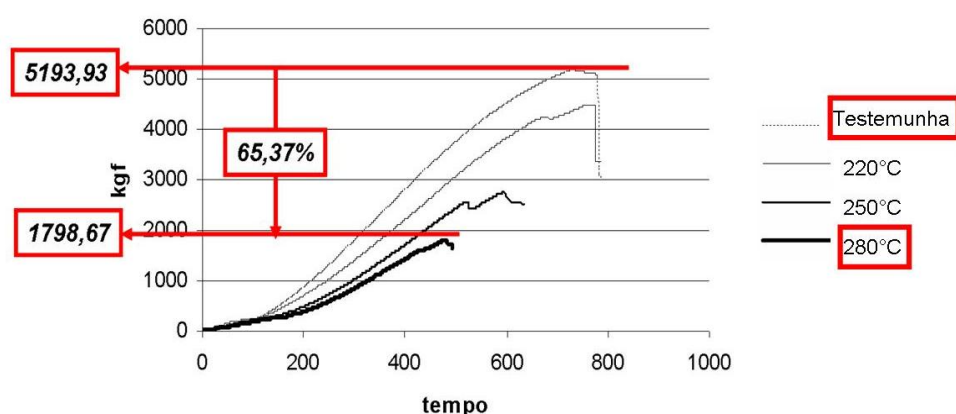


Figura 3.9 – Diferença da carga máxima de ruptura para madeira de *Eucalyptus grandis* tratada e não tratada (RODRIGUES, 2009).

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). Vários fatores influenciam os resultados como a densidade, a orientação das amostras, a porcentagem de madeira juvenil, etc. Os resultados são muito dispersos e demandam uma intensa amostragem (mais de 40 ensaios segundo BRISCHKE e RAPP, 2004) para serem estatisticamente aceitáveis. 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 3.10. 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).

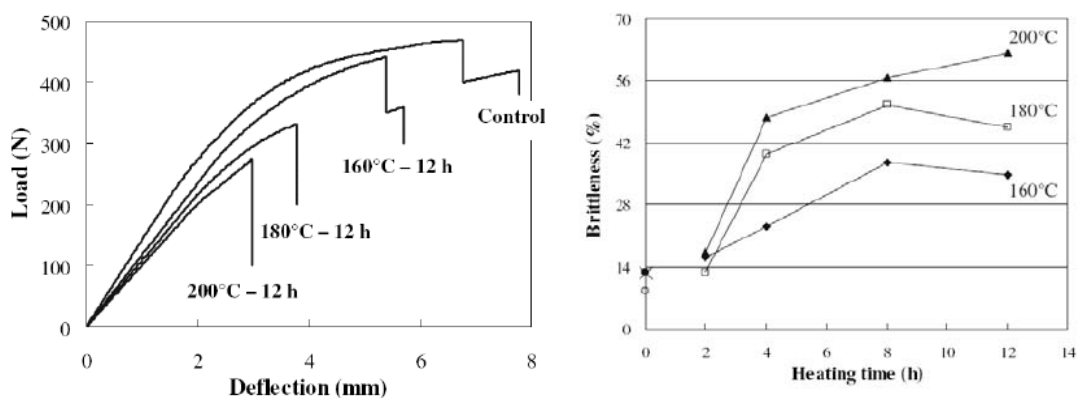


Figura 3.10 – Efeito do tratamento térmico sobre a flexão para tratamentos de 12 horas (esquerda) e a friabilidade sob 3 tratamentos distintos (direita) (PHUONG *et al.*, 2007).

Arias *et al.*, (2008) estudaram o impacto da torrefação sobre a cominuição da madeira de eucalipto sob tratamentos a 240°C, 260°C e 280°C em 0, 1/4, 1/2, 1, 2 e 3 horas. Este estudo foi realizado com amostras de dimensões inferiores a 5 mm. Após a moagem, as

amostras foram peneiradas (4 frações) de modo a avaliar a distribuição granulométrica. Os resultados mostram que é difícil reduzir o tamanho de partículas não tratadas, pois somente 29% passaram através da peneira de 425 μm . A torrefação melhorou significativamente o potencial de cominuição das amostras tratadas. Para efeito de comparação, no tratamento a 240°C por 1 hora, 48% das partículas torrificadas passaram pela mesma peneira e a 280°C por 3 horas, o montante foi de 66%.

Yildiz *et al.*, (2006) observaram uma baixa significativa da resistência à compressão da madeira de *Picea orientalis* quando tratada a temperaturas superiores a 150°C. A diminuição da resistência à compressão está diretamente ligada ao aumento do tempo e da temperatura do tratamento térmico, sendo a temperatura a mais influente. As amostras de madeira tratada a 200°C por 6 e 10 horas apresentaram uma diminuição da resistência de 39,14% e 32,44% respectivamente.

3.6. Balanço de massa e energia da torrefação

Em uma torrefação típica, 70% da massa permanecem como produto sólido com 90% da energia inicial e 30% são formados por gases que contêm apenas 10% do conteúdo energético da biomassa (Bergman, 2005). Esse significativo balanço energético pode ser visualizado no diagrama (figura 3.11) a seguir.

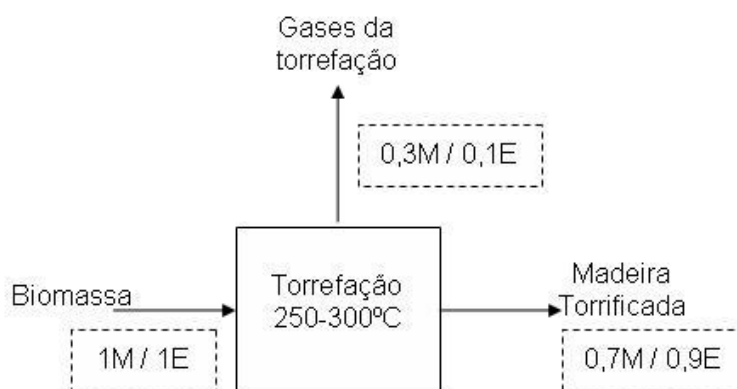


Figura 3.11 – Balanço de massa e de energia da torrefação. M = unidade de massa; E = unidade de energia. (modificado – Bergman, 2005).

Doat (1985) observa que o processo de torrefação apresenta um rendimento gravimétrico médio de 75%, com 55 a 60% de carbono, 5 a 5,5% de hidrogênio, 0,1 a 0,2% de nitrogênio e 35 a 38% de oxigênio na composição elementar. Com um poder calorífico de 5.200 a 6.000 kcal/kg (22.000 a 25.000 kJ/kg), a madeira torrificada situa-se entre a madeira anidra (4.600 kcal/kg) e o carvão (6.500 kcal/kg). A madeira torrificada retém 70% a 90% da massa inicial, diminui de 80% para 60-75% seu teor de matérias voláteis e de 10% para 0-3% seu teor de umidade (Prins *et al.*, 2006). Em tratamento de madeira de *Eucalyptus grandis* a 280°C, por uma hora, em ambiente com 5% de oxigênio, Rodrigues (2009) obteve um rendimento gravimétrico (massa) de 80,15% e energético de 92,76%.

Prins e colaboradores (2006) determinaram a eficiência exergética da gaseificação de madeira *in natura* e da madeira torrificada. Para tal realizaram a torrefação de madeira de *Salix sp* de duas formas distintas: torrefação à 250°C por 30 minutos e torrefação à 300°C por 10 minutos. O volátil principal formado é o vapor, além da formação de produtos orgânicos como ácido acético, ácido fórmico, metanol e gasosos como dióxido de carbono (80%) e monóxido de carbono (20%). O balanço de massa e de energia evidencia o papel da temperatura final do processo, temperaturas mais altas causam a maior formação de voláteis e conseqüentemente maiores perdas de massa, ainda que o tempo de exposição seja menor.

Uslu (2005), em análise do processo da ECN desenvolvido por Bergman, realça que uma alta eficiência da torrefação baseia-se na operação autotérmica onde o gás da torrefação é queimado e utilizado na secagem da madeira. Nestas condições o processo atinge uma eficiência térmica de 96%.

3.7. Características e usos da madeira torrificada

As características da madeira torrificada variam principalmente em função da temperatura e do tempo de processamento (Felfli, 2000). Bergman (2005) afirma que a definição do tempo de torrefação pode causar dificuldades na interpretação do processo, pois muitas vezes não há como distinguir o aquecimento da secagem. Apesar destas incertezas relacionadas ao tempo Prins (2005) verificou que para uma mesma temperatura, quanto maior for o tempo da torrefação, maior será a perda em massa do material torificado.

O tipo de biomassa também influencia nos produtos torreficados. Zanzi (2004) observou que amostras de madeira resultaram em produtos mais sólidos e com menor produção de alcatrão e água que os produtos da torrefação de resíduos agrícolas. Prins (2005) concluiu que madeiras contendo xilanas e palha são mais reativas ao processo de torrefação que madeiras de coníferas.

A padronização das características da madeira torreficada faz dela um combustível altamente competitivo. Felfli (2000) destaca algumas aplicações para este produto: como um combustível de uso doméstico (lareiras, fogueiras, etc.) por possuir baixas emissões de fumaça durante a combustão, de uso industrial em caldeiras para a produção de vapor, uso como redutor em processos metalúrgicos devido ao seu alto teor de carbono fixo e uso em gaseificadores, pois sua padronização facilita a regulação e a otimização do processo de gaseificação.

Experimentos realizados com briquetes de biomassa demonstraram que o tratamento térmico melhora as características dos produtos (Felfli *et al.*, 1999). Os briquetes tratados termicamente foram analisados em termos de poder calorífico, análise imediata e elementar. Neste trabalho, a temperatura apresentou maior influência no processo que o tempo de residência. A temperaturas superiores a 250°C observou-se que o poder calorífico apresentou um comportamento assintótico, porque a emissão de voláteis é mais intensa na faixa de 250 a 300°C, provocando a saída dos voláteis de maior poder calorífico.

Um dos principais usos da madeira torreficada é como combustível para o processo de gaseificação. Prins *et al.*, (2006a) comparou a gaseificação de madeira torreficada com gaseificação convencional e observou que a madeira não torreficada atinge temperaturas relativamente baixas (700°C) no processo devido à alta razão O/C e ao alto teor de umidade. Como resultado a madeira é sobre-oxidada e causa perdas termodinâmicas que podem ser evitadas pelo uso de madeira torreficada.

3.8. Tecnologias de Torrefação da Madeira

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. Tais tratamentos estão mais em voga na Finlândia, França, Alemanha e Holanda respectivamente com *Finnish Thermowood*, *French Retification*, *Oil Heat Treatment* e *Dutch Plato Wood*. A tabela 3.2 explicita as principais características de cada uma destas tecnologias.

TABELA 3.2 – Principais características dos tratamentos térmicos da madeira.

Fonte: Rousset, 2004.

Processo	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 (figura 3.12).

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 (Figura 3.13). 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 & SHAH, 1991).

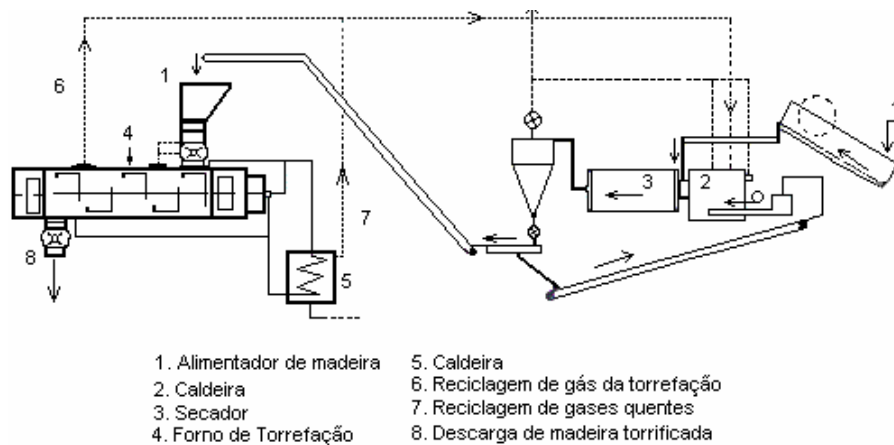


Figura 3.12 – Planta de torrefação da PECHINEY Eletrometalurgia. (LUENGO *et al.*, 2006; adaptado de GIRARD & SHAH, 1991).

Arcate (2002) em colaboração com Stubbing (1998) 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 3.14). Em 2005, 20 toneladas de madeira torrificada em forma de *chips* pelo processo *Airless Drying* foram entregues a uma termelétrica na Holanda para testes de co-pulverização e cocombustão com carvão mineral. Weststein (2005), engenheiro responsável pela pesquisa, observou o comportamento da madeira torrificada nestas condições e atestou o sucesso da mistura.

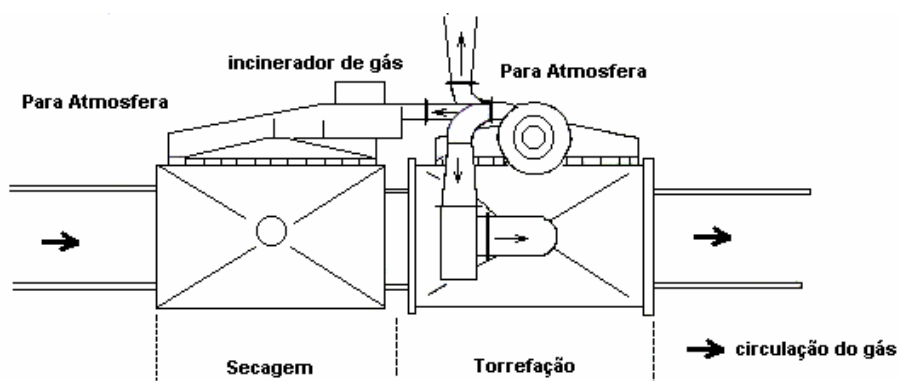


Figura 3.13 – Planta de torrefação da PILLARD. (LUENGO *et al.*, 2006; adaptado de GIRARD & SHAH, 1991).

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.

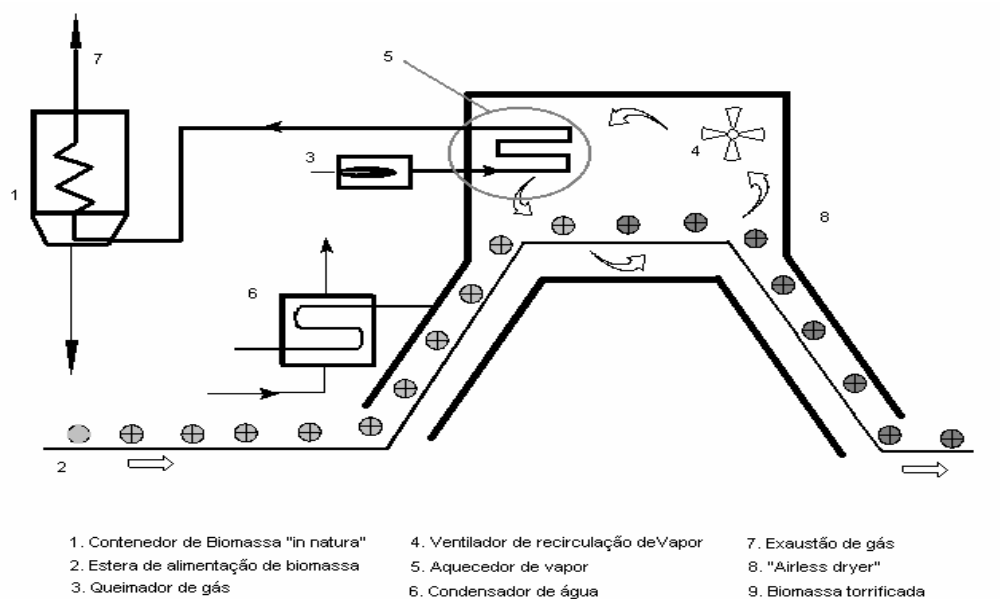


Figura 3.14 – Planta de torrefação com vapor superaquecido. (Luengo *et al.*, 2006; adaptado de Arcate, 2000).

Tal combinação agrega vantagens de ambos os processos, gerando um combustível com densidade energética de 14 a 18,5 GJ/m³ contra 7,8 a 10,5 GJ/m³ para biomassa não torrificada, além de permitir a pelletização de biomassas inviáveis (BERGMAN, 2005). A figura 3.15 ilustra o mecanismo de funcionamento do TOP.

Uslu *et al.* (2008) realizaram estudo comparativo entre as tecnologias TOP, a torrefação, a pelletização e a pirólise para bio-óleos e confirmaram as vantagens deste processo. A densidade energética do produto do processo TOP é 1,75 vezes maior que a dos pellets convencionais e três vezes maior que a biomassa torrificada.

No Brasil, o Grupo de Combustíveis Alternativos (GCA) desenvolveu um reator de torrefação para toras de madeira ou briquetes. Um forno descontínuo em que o aquecimento da carga é feito por contato com gás de combustão da biomassa em uma

câmara anexa ao forno. No forno principal ocorre a secagem e a torrefação da biomassa, e os gases da torrefação são recirculados para a câmara de combustão (Felfli *et al.*, 2000). O forno tem capacidade para torrificar 50 kg de madeira em ciclos de até 5 horas e é feito de alvenaria para diminuição dos custos.

Apesar do potencial de tais tecnologias não há uma que esteja implantada em escala industrial. Lipinsky (2002) relata que os europeus pioneiros da torrefação abandonaram o mercado de combustíveis e modificaram seus processos para atender ao mercado de móveis e construção. Portanto o grande desafio é viabilizar este mercado específico de combustíveis renováveis melhorados e uma alternativa é associar a torrefação a outros processos já estabelecidos, como a gaseificação, a compactação (pellets e briquetes) e a co-combustão de forma a agregar valor conjuntamente, destacando o potencial da torrefação.

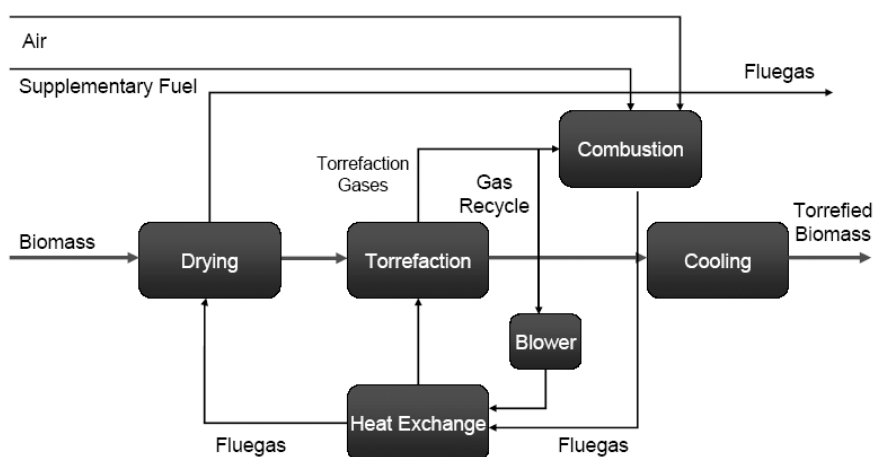


Figura 3.15 – Esquema da torrefação que antecede a compactação (pelletização) – TOP. (BERGMAN, 2005).

Referências

- ADEME. Rapport intermédiaire : amélioration des connaissances sur le traitement thermique du bois. ADEME: France, p. 58, 2003.
- 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.

ALMEIDA G.; BRITO, J. O.; PERRÉ, P. Changes in wood-water relationship due to heat treatment assessed on micro-samples of three *Eucalyptus* species *Holzforschung* Jan 2009, Vol. 63, No. 1, Pages 80–88: Pages 80–88

ANTAL, M.J. *et al.* Cellulose pyrolysis kinetics : revisited. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 2, p. 1267-1275, 1998.

ALVES, S. S.; FIGUEIREDO, J. L. A model for pyrolysis of wet wood. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 12, p. 2861-2869, 1989.

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.

BAUMBERGER, S. *et al.* Using Transgenic Poplars to Elucidate the Relationship between the Structure and the thermal properties of lignins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 50, n. 8, p. 2450-2453, 2002.

BEKHTA, P.; NIEMZ, P. 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. *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.

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 biomass co-firing in existing coal-fired power stations “BIOCOAL”. 2005, Energy research Centre of the Netherlands (ECN): Petten, Netherland. p. 45.

- 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.
- BLACKSHEAR, P. L.; MURTY, K. A. Heat and mass transfer to, from and within celulosic solids burning in air. In: 10th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COMBUSTION, 1965.
- BONHKE, I., Etude expérimentale et théorique des traitements thermiques du bois. Caracterisation 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.
- BRE-CT-5006, E.B., Upgrading of non durable wood species by appropriate pyrolysis thermal treatment. EC-Industrial & Materials Technologies Programme (Brite-EuRam III), p. 17, 1998.
- BRIDGEMAN, T. G. *et al.* Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties. **Fuel**, v. 87, p. 844-856, 2008.
- BRISCHKE, C.; RAPP, A.O. Investigation of the suitability of silver fir (Abies alba Mill.) for thermal modification. In: Document N°. IRG/WP 03-10457. International Research Group on Wood Protection: Stockholm, Sweden, 2004.
- BRYDEN, K. M. *et al.* Modeling thermally thick pyrolysis of wood. **Biomass and Bioenergy**, v. 22, n. 1, p. 41-53, 2002.
- CHAN, W. R. *et al.* Modeling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of large biomass particles. **Fuel**, v. 64, p. 1505-1513, 1985.
- CHANRION, P. and J. SCHREIBER, Bois traité par haute température, ed. CTBA. 2002, Paris. 113 p.

CRIQ. Bois traité à haute température. Ministère des Ressources Naturelles, de la Faune et des Parcs (MRNFP), Centre de Recherche Industrielle du Québec. 85 p., 2004.

DI BLASI, C. and G. RUSSO. Modeling 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.

Di Blasi, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis, *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008), p. 47–90.

EMSLEY, A.M.; G.C. STEVENS. Review : Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose. **Cellulose**, v. 1, p. 26-56, 1994.

FELFLI, F.; C. LUENGO. Wood briquette torrefaction. *Energy for Sustainable Development*, v. 9, n. 3, p. 19-22, 2005.

FERRO, D.T. *et al.* Torrefaction of agricultural and forest residues. In: CUBASOLAR 2004. Guantánamo, Cuba, 2004.

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.

HAKKOU, M. *et al.* Investigations of the reasons for fungal durability of heat-treated beech wood. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 393 – 397, 2006.

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.

INARI, G.N. *et al.* Chemical reactivity of heat-treated wood. **Wood Science & Technology**, v. 41, n. 2, p. 157-168, 2007.

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.
- KUNG, H. C. A mathematical model of wood pyrolysis. **Combustion Flame**, v. 18, n. 11, p. 185-195, 1972.
- 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.
- LEBOUTTE, D., Industrial Wood Roasting,- Intellectual Property Technologies - Seminário Franco-Brasileiro sobre Tratamento Térmico de Biomassa, 2009 - Departamento de Ciências Florestais – ESALQ/USP – Piracicaba/SP- Brasil)
- LUENGO, C.A. *et al.* Pirólise e torrefação da biomassa *In: BIOMASSA PARA ENERGIA*. Cortez, L.A.B.; Lora, E. S., p. 10, 2006.
- 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.
- NIMLOS, M. *et al.* Biomass torrefaction studies with a molecular beam mass spectrometer. **Fuel Chemistry Division Preprints**, v. 48, n. 2, p. 590-590, 2003.
- ÓRFÃO, J.J.M. *et al.* Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model, **Fuel**, v. 78, n. 3, p. 349-358, 1999.
- PASSARD J. & PERRÉ, P. Viscoelastic behaviour of green wood across the grain *Annals of. Forest Science*. 62 (2005) p. 823–830.

- PERRÉ, P. e I.W. TURNER. TransPore: A generic heat and mass transfer computational model for understanding and visualizing the drying of porous media. **Drying Technology Journal**, v. 17, n. 7, p. 1273-1289, 1999.
- PFRIEM, A.; ZAUER, M.; WAGENFÜHR, A. **Holzforschung**. Volume 63, Issue 1, 2009. p. 94–98.
- 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.
- 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.
- RODRIGUES, T. O. Efeitos da torrefação no condicionamento da biomassa para fins energéticos. Brasília, DF: Departamento de Engenharia Florestal, UnB. Dissertação de Mestrado, 2009. 71 p.
- ROUSSET, P. L. A. 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. 2004. p. 180.
- ROUSSET, P. L. A. Effect of severe thermal treatment on spruce and beech wood lignins *Annals of Forest Science*. 66 (2009) p. 110.
- SANTOS, J. A. Mechanical behavior of eucalyptus wood modified by heat. **Wood Science and Technology**, v. 34, n. 1, p. 39-43, 2000.
- 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.* Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 56, p. 149-153, 1998.
- TURNER, I., ROUSSET, P. ROMAIN, R., PERRE, P., DOI information: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.10.020.
- 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.
- YILDIZ, S. *et al.* Mechanical and chemical behavior of spruce wood modified by heat. **Building and Environment**, v. 41, p. 1762-1766, 2006.
- YOUNSI, R. *et al.* Transient Multiphase Model for the High-Temperature Thermal Treatment of Wood. **A.I.ChE. Journal**, v. 52, n. 7, p. 2340-2349, 2006.
- XIE, Y.X.; LIU, Y.X. SUN, Heat-treated wood and its development in Europe, *J. Forest. Res.* **13** (3) (2002), pp. 224–230.
- ZANZI, R. *et al.* Biomass Torrefaction. *In: 2nd WORLD CONFERENCE AND TECHNOLOGY EXHIBITION ON BIOMASS FOR ENERGY, INDUSTRY AND CLIMATE PROTECTION*. Rome, 2004.