

**CARVÃO DE *Eucalyptus*:
EFEITO DOS PARÂMETROS DA PIRÓLISE
SOBRE A MADEIRA E SEUS COMPONENTES
QUÍMICOS E PREDIÇÃO DA QUALIDADE
PELA ESPECTROSCOPIA NIR**

ANA CAROLINA MAIOLI CAMPOS

2008

ANA CAROLINA MAIOLI CAMPOS

**CARVÃO DE *Eucalyptus*:
EFEITO DOS PARÂMETROS DA PIRÓLISE SOBRE A MADEIRA E
SEUS COMPONENTES QUÍMICOS E PREDIÇÃO DA QUALIDADE
PELA ESPECTROSCOPIA NIR**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Curso de Mestrado em Engenharia Florestal, área de concentração em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador
Prof. Dr. Fábio Akira Mori

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL
2008

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Campos, Ana Carolina Maioli.

Carvão de *Eucalyptus*: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR / Ana Carolina Maioli Campos. – Lavras : UFLA, 2008.

118 p. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2008.

Orientador: Fábio Akira Mori.

Bibliografia.

1. Pirólise. 2. Termogravimetria. 3. Pressão. 4. Infravermelho próximo. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 662.74

ANA CAROLINA MAIOLI CAMPOS

**CARVÃO DE *Eucalyptus*:
EFEITO DOS PARÂMETROS DA PIRÓLISE SOBRE A MADEIRA E
SEUS COMPONENTES QUÍMICOS E PREDIÇÃO DA QUALIDADE
PELA ESPECTROSCOPIA NIR**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Curso de Mestrado em Engenharia Florestal, área de concentração em Ciência e Tecnologia da Madeira, para obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 21 de julho de 2008

PhD Alfredo Napoli	CIRAD
Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho	UFLA
Prof. Dr. José Otávio Brito	ESALQ
Prof. Dr. Lourival Martins	UFLA

Prof. Dr. Fábio Akira Mori
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS - BRASIL

Dedico ao meu fiel Amigo, Salvador e Mestre,

Senhor Jesus Cristo,

*“poder de Deus e **sabedoria** de Deus” I Cor 1:24*

*“Feliz o homem que acha **sabedoria**, e o homem que adquire conhecimento; porque melhor é o lucro que ela dá do que o da prata, e melhor a sua renda do que o ouro mais fino. Mais preciosa é do que pérolas, e tudo o que podes desejar não é comparável a ela. O alongar-se da vida está na sua mão direita, na sua esquerda riquezas e honras. Os seus caminhos são deliciosos, e todas as suas veredas paz. É **Árvore da Vida** para os que a alcançam, e felizes são todos os que a retêm. O Senhor com sabedoria fundou a terra, com inteligência estabeleceu os céus. Pelo seu conhecimento os abismos se rompem, e as nuvens destilam orvalho” Pv 3:13-20*

Agradecimentos

Agradeço à Universidade Federal de Lavras, pela sua participação e suporte durante todo esse processo de formação profissional. Aos professores do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, em especial, ao orientador e amigo, Prof. Fábio Akira, pelo constante incentivo desde minha graduação até aqui; ao Prof. José Tarcísio Lima, por ter proporcionado a ampliação da minha formação acadêmica, cultural e pessoal com a oportunidade de um mestrado "sanduíche" Brasil/França; ao Prof. Paulo Trugilho, sempre disponível e competente nas discussões sobre este trabalho.

Ao programa ALFA-GEMA e ao coordenador Mr. Philippe Rozenberg, pela concessão da bolsa de estudo européia, possibilitando a execução deste trabalho; à equipe do CIRAD-Persyst: ao Mr. Alfredo Napoli, por todo o conhecimento, trabalho e amizade durante os períodos no CIRAD/França e UFLA/Brasil; ao pesquisador Mr. Gilles Chaix, pelo apoio científico e hospitalidade; Mr. Jean Gerard, Mr. Philippe Gallet e Mr. Luc Martin; à secretária Isabelle Chalon, pela constante disponibilidade e atenção. *"Je vous remercie a tous!"*

Aos amigos de jornada: Paulo Hein, pelo companheirismo, amizade, e por ter me ensinado bastante sobre eficiência na prática científica; ao Renato Vieira, pela diligente e amigável recepção proporcionada em Montpellier e pelo auxílio nos ensaios laboratoriais; aos amigos da UFLA, pelos bons momentos de convívio nessa caminhada juntos.

À minha querida família, agradeço de todo meu coração: meus amados pais, Claudio e Carmen, por todo o amor e incentivo desde os meus primeiros anos de vida, por terem me ensinado a Sabedoria da vida; ao meu amado irmão Thiago, pela amizade e companheirismo fraternal; ao meu querido noivo João Paulo, pelo seu amor, carinho e paciência que me acompanham e me incentivam grandemente. À família que tão calorosamente me acolheu em sua casa: Mme Rose-Marie Egea e David. À professora e amiga Karine Denis, por ter me ajudado a vencer o grande desafio de me expressar em francês. Aos meus irmãos na fé em Lavras: Sônia, Rildo, Alessandra, Rodrigo, Cecílio; e em Montpellier, aos irmãos de l'Eglise Evangélique de Pentecôte; por todas as orações e bênçãos compartilhadas.

SUMÁRIO

RESUMO GERAL	i
GENERAL ABSTRACT	ii
CAPÍTULO 1.....	1
1 Introdução Geral	1
2 Referencial Teórico.....	4
2.1 Produção do carvão vegetal no Brasil.....	4
2.2 Transformação da madeira em carvão: processo de pirólise	17
2.3 Propriedades de qualidade do carvão vegetal	19
2.4 Influência da madeira no rendimento e qualidade do carvão.....	21
2.5 Influência do processo de pirólise no rendimento e qualidade do carvão.....	25
2.6 Análise de rendimento e qualidade do carvão	30
4 Bibliografia	38
CAPÍTULO 2 Pirólise da madeira e seus principais componentes: efeito da pressão e taxa de aquecimento	47
RESUMO.....	47
ABSTRACT	48
1 Introdução	49
2 Material e métodos.....	50
2.1 Descrição do equipamento	50
2.2 Amostras e parâmetros de pirólise.....	51
2.3 Tratamento dos dados	53
3 Resultados e discussão.....	53
3.1 Tratamento dos dados	53
3.2 Análises comparativas das curvas termogravimétricas (TG).....	55
3.3 Análise comparativa das curvas termogravimétricas derivadas (DTG).....	58
3.4 Efeito da temperatura e pressão sobre o rendimento em carvão.....	60
3.5 Efeito da taxa de aquecimento de pirólise sobre o rendimento.....	63
4 Conclusões.....	66
5 Recomendações	67
6 Bibliografia	68
CAPÍTULO 3: Avaliação do carvão produzido da madeira de híbridos de <i>eucalyptus</i>	71
RESUMO.....	71
ABSTRACT	72
1 Introdução	73

2	Material e métodos.....	75
2.1	Origem e propriedades químicas das amostras de madeira	75
2.2	Carbonização das amostras	76
2.3	Propriedades avaliadas no carvão produzido	80
3	Resultados e discussão	81
4	Conclusões	85
5	Recomendações	85
6	Referências	86
	CAPÍTULO 4: Predição da composição química do carvão vegetal pela espectroscopia no infravermelho próximo	89
	RESUMO.....	89
	ABSTRACT	90
1	Introdução	91
2	Material e métodos.....	92
2.1	Origem e propriedades químicas das amostras de carvão vegetal	92
2.2	Aquisição dos espectros no infravermelho próximo.....	93
2.3	Parâmetros estatísticos para avaliação dos modelos de predição	95
2.4	Otimização dos modelos de predição	96
3	Resultados e discussão	97
3.1	Informação espectral (variáveis independentes).....	97
3.2	Análise exploratória PCA	98
3.4	Predição dos TMV e TCF do carvão usando as calibrações PLS	100
4	Conclusões.....	104
5	Recomendações	105
6	Referências	105
	CONSIDERAÇÕES E RECOMENDAÇÕES	107
	ANEXO A: Detalhamento do equipamento termogravimétrico.....	109
	ANEXO B: Relação de trabalhos com os híbridos de <i>Eucalyptus grandis</i> e <i>E. urophylla</i> utilizados no presente estudo.....	113
	ANEXO C: Dados obtidos na madeira e carvão dos híbridos de <i>Eucalyptus</i> ...	114

RESUMO GERAL

CAMPOS, Ana Carolina Maioli. **Carvão de *Eucalyptus***: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR. 2008. 118 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

Com a realização do presente estudo procurou-se investigar a influência das características químicas da madeira e os parâmetros de processo na produção do carvão vegetal para siderurgia, bem como propor uma técnica para a predição da qualidade do carvão em escala industrial. Para isso, três estudos interdependentes foram conduzidos no departamento do Cirad-Persyst, em Montpellier/França. Foram realizadas análises termogravimétricas pressurizadas, objetivando conhecer a influência dos parâmetros de pirólise (temperatura: 50°-650°C; pressão: 0,1, 0,5, e 1 MPa e taxa de aquecimento: 5°, 10° e 20°C.min⁻¹) sobre o comportamento térmico da madeira de *Eucalyptus* e seus componentes químicos (celulose, xilana e lignina). Também foi feita a carbonização da madeira de uma população de 168 híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis*, com 5 anos de idade, cujas características químicas eram conhecidas, como teores de extrativos, lignina Klason, siringil, guaiacil e razão siringil/guaiacil. A temperatura máxima de carbonização foi de 400°C. O carvão produzido foi submetido à varredura espectral na região do infravermelho próximo (NIR), utilizando-se um espectrômetro *Bruker Vector 22/N*. Após a obtenção dos espectros, as amostras de carvão foram submetidas à análise química imediata pela norma NBR 8112, quando foram determinados os teores de materiais voláteis (TMV), cinzas (TCZ) e carbono fixo (TCF). As propriedades do carvão produzido foram correlacionadas àquelas da madeira e utilizadas para a calibração dos modelos PLS com os espectros NIR. De acordo com os resultados termogravimétricos, a lignina apresentou a maior contribuição na formação do carvão, seguida da xilana e celulose. A pirólise da celulose foi dependente da pressão, possivelmente devido às reações competitivas envolvidas na sua degradação térmica. O mesmo comportamento foi obtido para a madeira de maneira menos expressiva. A lignina apresentou tendência à relação negativa com o aumento da pressão no intervalo estudado. A taxa de aquecimento proporcionou efeito semelhante na madeira de *Eucalyptus* e xilana. As propriedades do carvão produzido dos híbridos de *Eucalyptus* foram coerentes com a literatura, contudo, não foi possível verificar altas correlações entre as características químicas da madeira com as do carvão vegetal produzido nas condições experimentais. A técnica de NIRS se mostrou adequada para a predição do TMV e TCF do carvão vegetal de *Eucalyptus*. Os modelos selecionados apresentaram coeficientes de determinação da predição de 0,95 para TMV, e 0,96 para TCF.

Palavras-chave: pirólise, termogravimetria, pressão, infravermelho próximo

¹ Comitê orientador: Fábio Akira Mori – UFLA (Orientador); Co-orientadores: Alfredo Napoli – CIRAD/França; Paulo Fernando Trugilho – UFLA

GENERAL ABSTRACT

CAMPOS, Ana Carolina Maioli. ***Eucalyptus* charcoal**: pyrolysis parameters effects upon wood and its chemical compounds and quality prediction with NIR spectroscopy. 2008. 118 p. Dissertation (Master in Wood Science and Technology) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

This study aimed at investigating the influence of the chemical characteristics of wood and parameters of process in the production of charcoal for steel, and proposing a technique for predicting the quality of coal on industrial scale. In order to accomplish this research, three interdependent studies were conducted in the department of Cirad-Persyst in Montpellier, France. Pressurized thermogravimetric analyses were performed in order to know the influence of pyrolysis parameters (temperature: 20°C -650°C; pressure: 0.1, 0.5, and 1 MPa, and heating rate: 5° C, 10°C and 20°C.min⁻¹) on the thermal behavior of *Eucalyptus* wood and its models of chemical components (cellulose, xylan and lignin). The carbonization of grounded wood was performed for a population of 168 hybrids *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis*, with 59 months of age, from which the following chemical characteristics were known: rates of extractives, Klason lignin, siringil, guaiacil and the siringil/guaiacil ratio. The maximum carbonization temperature was 400 °C. The charcoal produced was analysed scanned in the near infrared region (NIR), using a spectrometer *Bruker Vector 22/N*. After obtaining the spectrum, the charcoal samples were submitted to chemical proximate analysis by the NBR standard 8112, where the volatile matter (TMV), ash (TCZ) and the fixed carbon content (TCF) were determined. The properties of the charcoal produced were correlated to those of wood and used for calibration of models PLS with the NIR spectra. Thermogravimetric results of lignin presented the greatest contribution in the formation of charcoal, followed by cellulose and xylan. The pyrolysis of cellulose was dependent on the pressure, possibly due to competitive reactions involved in its thermal degradation. The behavior was also observed for the wood, although it was less expressive. Lignin showed a negative trend concerning the increased pressure for the range investigated. The heating had a similar effect to the *Eucalyptus* wood and xylan. The properties of the charcoal produced from the hybrid *Eucalyptus* were consistent with the literature data, but it could not be verified high correlations between the chemical characteristics of wood and those of charcoal produced in the experimental conditions. The NIRS technique showed to be appropriated for the prediction of TMV and TCF of *Eucalyptus* charcoal. The models selected had prediction coefficients of 0.95 to TMV, and 0.96 for TCF, respectively.

Keywords: pyrolysis, termogravimetry, pressure, near infrared spectroscopy

¹ Advising Committee: Fábio Akira Mori – UFLA (Adviser); Co-advisers: Alfredo Napoli – CIRAD/France; Paulo Fernando Trugilho – UFLA.

CAPÍTULO 1

1 Introdução geral

A necessidade de fontes alternativas de energia tem incrementado o interesse no uso da biomassa, por ser um combustível renovável capaz de reduzir emissões de CO₂ e enxofre. Nesse contexto, o Brasil é o maior produtor e consumidor mundial da “bioenergia” (Peláez-Samaniego et al., 2008). Os altos índices de utilização da biomassa no Brasil estão relacionados a fatores, tais como a diversidade climática e a abundância de recursos agroflorestais.

O carvão vegetal para uso industrial representa um importante mercado no Brasil, sendo produzido pela pirólise da madeira a temperaturas finais da ordem de 400° a 500°C. A maioria do carvão produzido é utilizada na indústria siderúrgica e apresenta características como pureza e reatividade, que lhe conferem um alto preço como redutor metalúrgico (Lin, 2006).

A produção de carvão vegetal para a siderurgia envolve, basicamente, o setor de produção florestal (matéria-prima) e o setor de produção de carvão (processo). No que se refere à matéria-prima, estudos que envolvem as características físicas e químicas da madeira de *Eucalyptus* spp. destinada à conversão energética são essenciais para a otimização da produção de carvão e a redução da pressão sobre as matas nativas. A seleção de espécies para florestas energéticas de *Eucalyptus* spp. visa homogeneizar as propriedades da madeira e melhorar os rendimentos em carvão, teor de carbono, densidade do carvão e outras propriedades almejadas na sua utilização como termorreductor.

No que se refere ao processo, as metodologias empregadas na produção do carvão vegetal ainda se baseiam em métodos tradicionais, gerando impactos ambientais e sociais negativos. Os métodos tradicionais de produção alcançam rendimentos da ordem de 20% ou menos, enquanto as metodologias industriais modernas oferecem um rendimento variando entre 25% e 37% (Lin, 2006;

Peláez-Samaniego et al., 2008). Antal & Grønli (2003) acreditam que o desafio atual é o de projetar reatores de carbonização que maximizem a formação do carvão e minimizem os subprodutos da pirólise. O domínio das variáveis de pirólise (temperatura, pressão, taxa de aquecimento, vazão de gases) que aumentem o rendimento da carbonização poderá maximizar ganhos, aumentando a competitividade do termorreduzidor e contribuindo para a melhor utilização das florestas energéticas de *Eucalyptus*.

A indústria siderúrgica, por sua vez, deve otimizar o uso do carvão vegetal, com participação superior a 50% no custo da produção de gusa (Instituto Nacional de Eficiência Energética - INEE, 2006). A quantidade de carvão utilizada nos fornos para a redução do minério ainda é calculada de forma empírica. As operações de controle da qualidade do carvão vegetal entrante nos alto-fornos siderúrgicos são, geralmente, limitadas, comprometendo o acompanhamento adequado e os ajustes. Essa deficiência é, em grande parte, devido ao grande número de amostras, aos elevados custos de amostragem e avaliações, bem como à lentidão na obtenção dos resultados, tornando-se tecnicamente e economicamente impraticável.

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) surgiu como uma técnica de avaliação não invasiva para materiais orgânicos, sendo largamente utilizada para o controle da qualidade e o monitoramento de processos em diversas indústrias, inclusive de base florestal (Baillères et al., 2002; Yeh et al., 2004). A utilização desta técnica para acessar a qualidade do carvão vegetal de forma precisa, rápida e menos dispendiosa, é extremamente atrativa para permitir ajustes mais precisos na utilização do carvão vegetal no alto-forno siderúrgico.

O presente trabalho está inserido em um contexto de pesquisa internacional entre a UFLA e o Cirad/França. As amostras de madeira utilizadas eram provenientes de uma população de híbridos de *Eucalyptus* plantados no

Congo, África, pela equipe de melhoramento genético do Cirad, que possui um extenso histórico de trabalhos desenvolvidos, entre eles: construção de cartas genéticas dos progenitores *E. urophylla* e *E. grandis*; trabalhos de QTL (*quantitative trait loci*) para a localização dos genes relacionados ao teor de extrativos, ao teor de lignina e à razão siringil/guaiacil bem como a caracterização química e física da madeira por meio da espectroscopia no NIR. Os trabalhos estão listados no Anexo B.

A utilização desses híbridos para a produção e a caracterização do carvão vegetal obedeceu a motivos estratégicos. Primeiramente, foi devido à quantidade e à qualidade das informações já disponíveis sobre o material e também para acrescentar novas informações referentes às propriedades do carvão originado desse material, podendo ser futuramente integrado aos estudos de mapeamento genético por QTL.

Nesse cenário global, o presente trabalho foi realizado com os seguintes objetivos gerais:

- i) apresentar o atual nível de conhecimento e tecnologia na produção de carvão vegetal para siderurgia;
- ii) conhecer, por meio da termogravimetria pressurizada, a influência de variáveis de processo sobre o rendimento final de carvão da madeira de *Eucalyptus* e seus principais componentes químicos;
- iii) estudar a variação do rendimento e a composição química do carvão em função das características químicas de uma população de híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis*;
- iv) avaliar a técnica da espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) para a estimativa da composição química do carvão vegetal produzido da madeira de híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis*.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Produção do carvão vegetal no Brasil

O tema carvão vegetal se insere na questão mais ampla da madeira para energia, isto é, produtos florestais nativos, plantados e ou oriundos de resíduos agroindustriais, utilizados como fonte de energia para uso direto ou transformados em formas secundárias (INEE, 2006).

Segundo o Balanço Energético Nacional de 2007, a utilização de madeira para energia no Brasil ainda é significativa e cresceu em 2006. Este insumo é utilizado, principalmente, em carvoarias, na produção de carvão vegetal e na cocção de alimentos nas residências. O total de madeira empregada em carvoarias, no ano de 2006, foi da ordem de 38 milhões de toneladas (42% da produção), produzindo um total de 9,56 milhões de toneladas de carvão vegetal (Brasil, 2006).

O Brasil é o primeiro produtor e consumidor mundial de carvão vegetal em escala industrial, o qual é destinado ao atendimento da demanda de diversos segmentos industriais (siderurgia, metalurgia, cimento, etc.), bem como para utilização residencial, urbana e rural. No ano de 2006, o país consumiu 9,42 milhões de toneladas de carvão vegetal, sendo 90,5% dele destinado ao setor industrial, 8,2% ao setor residencial e 1% para o comercial (Brasil, 2006).

2.1.1 Aplicação do carvão vegetal e mineral na siderurgia

O carvão vegetal e o mineral (coque) têm a mesma função no processo siderúrgico, sendo utilizados como termorreductores do ferro presente no minério para gerar o gusa. Além disso, são a fonte energética principal do processo e responsáveis por estruturar a carga dentro do alto-forno. O carvão é, portanto, o principal insumo utilizado pelo setor de produção do ferro-gusa e corresponde ao maior custo da produção de gusa (INEE, 2006).

A indústria do aço brasileira data de mais de um século. Na década de 1970, o coque foi substituído, em grande escala, pelo carvão vegetal, devido aos incentivos do governo para reflorestamento e aos custos crescentes para a importação do coque. O uso do carvão vegetal na siderurgia atingiu o pico em 1989, com 40% da produção de ferro-gusa. Nos anos subseqüentes, com as facilidades de importação de coque e a política de restrição ao uso de florestas nativas para a produção de carvão, o gusa a carvão vegetal decresceu, ficando reduzido a 25%, em 1998 (Brasil, 2006).

O estado de Minas Gerais desponta como o maior produtor de ferro-gusa a carvão vegetal e maior consumidor do produto para esse fim, chegando a responder por 86,6% da produção nacional, em 1997. Em 2006, o estado contribuiu com 56,6% da produção do ferro-gusa no país: capacidade de 8 milhões de toneladas ao ano. A queda percentual se deu, principalmente, pelo crescimento expressivo do pólo siderúrgico de Carajás, aumentando sua participação em 28,2% na produção nacional de ferro-gusa, entre 1997 e 2006 (Associação Mineira de Silvicultura - AMS, 2007).

O interesse na siderurgia a carvão vegetal renovou-se com as perspectivas do uso do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) para premiar a produção de “aço verde”. Da produção total do ferro-gusa no período de 1991 a 2000, 28% foi a carvão vegetal, um total de 50 milhões das toneladas desse termorreductor (AMS, 2004).

O carvão vegetal representou 7,2% da Matriz Energética Brasileira de 2006. O consumo pela indústria é destinado, principalmente, ao setor siderúrgico na produção do ferro-gusa, silício metálico, aço e ferros-liga. No ano de 2006, 84,2% do consumo industrial de carvão vegetal foi utilizado na produção de ferro-gusa e aço, representando 27,3% do consumo energético nesse setor (Brasil, 2006). As exportações de ferro-gusa chegaram a 6 milhões de toneladas

em 2006, conforme dados estatísticos da AMS (2007), gerando o equivalente a US\$ 1,6 bilhão (FOB).

Algumas das vantagens econômicas e ambientais para a utilização do carvão vegetal como termorreductor são apresentadas por Raad (2004): a biomassa florestal é a mais limpa e eficiente para se estocar carbono e concentrar energia; plantações florestais podem apresentar espécies de rápido crescimento que são seqüestradoras de carbono altamente eficientes, liberando oxigênio para a atmosfera; a comercialização de créditos de carbono é uma realidade e possibilita investimentos significativos em larga escala florestal; os produtos florestais participam com, aproximadamente, 4% do PIB brasileiro, 8% das exportações nacionais, gerando em torno de um milhão de empregos diretos e três milhões de indiretos.

2.1.2 Fontes de madeira para a produção de carvão

A madeira utilizada para a produção de carvão pode apresentar duas origens: florestas nativas, nas quais todas as espécies florestais são abatidas e florestas plantadas de espécies ou híbridos do gênero *Eucalyptus*. No início da siderurgia a carvão vegetal, a madeira destinada às carvoarias era essencialmente de florestas nativas o que, juntamente com os baixos rendimentos do processo, causou desmatamento de grandes áreas da Mata Atlântica (Brito et al., 2006) e do Cerrado. Infelizmente, a exploração de matas nativas para a produção de carvão ainda é realizada por muitos produtores independentes, resultado de acordos entre os proprietários de terras e os produtores de carvão.

A produção de carvão de florestas nativas e de florestas plantadas no Brasil, entre os anos de 1993 e 2006, é mostrada no gráfico da Figura 1. Observa-se que a participação da madeira de florestas nativas para a produção de carvão apresentou consideráveis declínios na década de 1990, chegando a representar menos de 25% do total produzido em 1997. Dados do INEE (2006)

mostram que esse declínio coincide com o encolhimento da produção do gusa a carvão em Minas Gerais (MG) ao longo dos anos 90, devido à valorização do real, dentre outros fatores. Contudo, no final da década, a demanda cresceu fortemente e a expansão da produção se deu, em grande parte, pelo emprego da madeira nativa para produção de carvão.

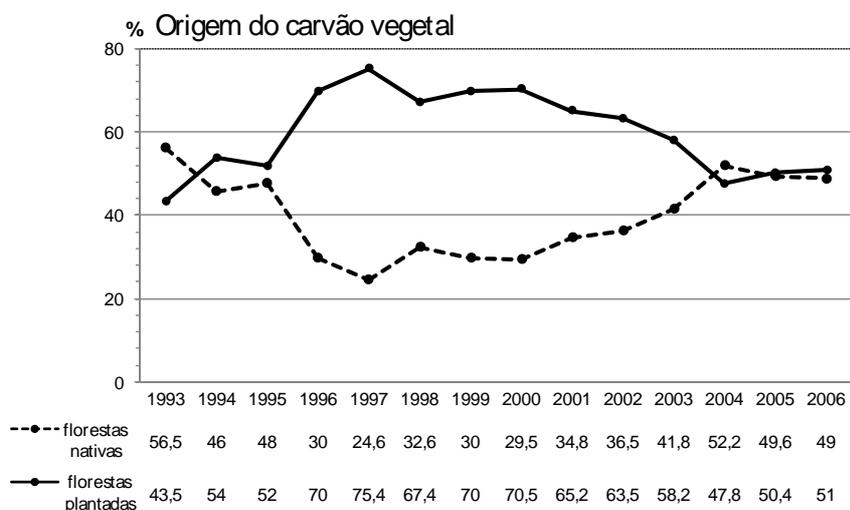


FIGURA 1 Participação de florestas nativas e plantadas na produção de carvão vegetal (AMS, 2004, 2007).

Para atender à nova demanda, Minas Gerais passou a importar carvão de outros estados, criando uma nova frente de pressão sobre o meio ambiente, afetando, principalmente, o bioma do cerrado. Cerca de 50% de todo o carvão usado na siderurgia mineira passou a ser suprido pelos estados da Bahia e Goiás.

Outro fator que contribuiu no aumento percentual de carvão provindo de florestas nativas foi a instalação da indústria de ferro-gusa ao longo da ferrovia de Carajás, a partir de 1988. Nos últimos dez anos, a produção desse pólo siderúrgico cresceu à taxa média de 17,5% ao ano, passando de uma participação de 8,3% (1997) para 36,5% (2006) da produção nacional de ferro-gusa. A

expansão acelerada acarretou enormes pressões sobre a demanda por carvão vegetal, levando a um desmatamento descontrolado (INEE, 2006; AMS, 2007).

Em 2006, a crise se instaurou com fortes ações do Ibama na região de Carajás, forçando a queima do coque, importado da Colômbia, nos alto-fornos siderúrgicos. Em Minas Gerais, a suspensão do transporte de carvão pelos estados da Bahia e Goiás (principais fornecedores) obrigou a formulação de um novo projeto de sustentabilidade para o setor de silvicultura do estado.

Observa-se, portanto, uma nova crise energética que afeta parte expressiva da indústria brasileira de gusa: o “apagão” de carvão vegetal. Existe um déficit no fornecimento de madeira proveniente de plantações florestais, sendo necessários novos programas de reflorestamento com espécies de crescimento rápido (Brito et al., 2006).

Além dos fatores ambientais envolvidos na exploração de matas nativas, a forma praticada é insustentável. Economicamente, à medida que avança o desflorestamento, aumenta o custo de transporte devido ao consumo de óleo diesel, tornando irracional o emprego do carvão vegetal. Tecnicamente, o carvão produzido a partir de espécies mistas apresenta grandes variações em suas propriedades físico-químicas e mecânicas, prejudicando a obtenção de produtos siderúrgicos padronizados.

A evolução da tecnologia siderúrgica preconiza a homogeneização das propriedades da madeira pelo plantio de espécies selecionadas. Essa evolução objetiva melhorar os rendimentos em carvão, o teor de carbono, a densidade do carvão e outras propriedades mecânicas almejadas na sua utilização dentro dos altos-fornos. A adoção de uma matéria-prima padronizada permite um comportamento mais regular dos alto-fornos. Além disso, a preocupação atual em conservar as florestas nativas e desenvolver fontes de energia renováveis acentua ainda mais essa tendência.

2.1.3 Florestas energéticas de *Eucalyptus*

O plantio do *Eucalyptus* em escala comercial no Brasil data da primeira década do século XX (1904), introduzido como monocultura para suprir a demanda de madeira para locomotivas e dormentes da Companhia Paulista de Estradas de Ferro. Do Estado de São Paulo, o plantio de *Eucalyptus* se estendeu para todo o centro e sul do país (Assembléia Legislativa do Estado de Minas Gerais - ALEMG, 2004).

Na década de 1960, o governo adotou uma intensa política de incentivo fiscal para o reflorestamento, voltada para as indústrias siderúrgicas e de papel e celulose. Com o fim dos incentivos fiscais na década de 1980, empresas florestais investiram na manutenção de suas próprias produções, se associando às universidades públicas para o desenvolvimento tecnológico.

Entre 1967 e 1986, a área plantada com eucaliptos e pinheiros no Brasil era maior que 6,5 milhões de hectares, com 35% plantada em Minas Gerais, que se tornou o pólo florestal do país (ALEMG, 2004). Minas Gerais alcançou essa posição por sediar as principais empresas consumidoras de carvão vegetal e a terceira maior empresa de produção de celulose do país.

Nesse contexto, nasceu o neologismo “florestas energéticas” para definir os povoamentos destinados à produção de fitomassa, em maior quantidade de madeira por hectare e em menor espaço de tempo (Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC, 1980). Hoje o Brasil e, em especial, Minas Gerais detêm tecnologia de ponta, chegando mesmo a exportar conhecimentos técnicos e científicos para a Austrália, terra de origem do *Eucalyptus*. Atualmente, as espécies de *Eucalyptus* são as mais utilizadas para a produção de carvão. Suas características de rápido crescimento e densidade considerável garantem um carvão facilmente renovável e de boa qualidade. As principais espécies de *Eucalyptus* utilizadas no Brasil para a plantação de

florestas energéticas são: *E. saligna*, *E. citriodora*, *E. camaldulensis* e *E. urophylla*, assim como seus híbridos.

Os programas de melhoramento das principais empresas do setor visam aumentar a produtividade dos clones plantados juntamente com a qualidade da madeira, a fim de obter uma produção adaptada às exigências tecnológicas da siderurgia. Os progressos, em melhoramento genético e em práticas silviculturais ao longo de várias décadas permitiram ganhos consideráveis nas plantações industriais do eucalipto no Brasil. Mesmo que a produtividade seja em torno de $20 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$ em sítios menos favoráveis, ela é da ordem de 40 a $50 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$ na maioria dos maciços industriais (Brito et al., 2006).

2.1.4 Fornos de carbonização e tecnologias empregadas no Brasil

Embora o Brasil seja o maior produtor e consumidor de carvão vegetal em escala industrial, as metodologias empregadas na produção ainda se baseiam em processos tradicionais e primitivos (de mais de um século), com baixa recuperação dos derivados da carbonização, gerando negativos impactos sócio-ambientais (Lin, 2006; Peláez-Samaniego et al., 2008). O controle operacional dos fornos de carbonização é precário, não se praticando o controle qualitativo e quantitativo da produção.

A transformação da madeira em carvão é feita em fornos de tipos variados. Algumas fornalhas empregadas pelas grandes empresas são mecanizadas, mas o modelo mais freqüente e simples é a construção com tijolos e barro, na forma de iglu. Existem duas categorias de fornos predominantes no Brasil, sendo ambas de aquecimento interno, ou seja, queima de parte da madeira para a geração de calor:

- fornos tipo “rabo quente” e seus variantes e
- fornos industriais do tipo Missouri.

2.1.4.1 Fornos tipo “rabo quente”

Representando pelo menos 95% dos fornos em atividade (Brito et al., 2006), os fornos tipo “rabo quente” apresentam baixo custo de instalação. Podem ser construídos com barro (em poucas horas), enterrados em encostas ou feitos de alvenaria (tijolos maciços), conforme ilustrado na Figura 2. Os fornos “rabo quente” são semi-esféricos com diâmetro médio de 3 m e 2,3 m de altura. O ar penetra o forno por oito janelas de ventilação na base. Os gases saem por orifícios distribuídos em toda a parede do forno, os quais são fechados progressivamente pelo carvoeiro, que controla o processo de acordo com a cor da fumaça (Pelález-Samaniego et al., 2008). A temperatura externa das paredes é sentida pelo tato e a presença de fogo detectada pela observação constante dos orifícios (CETEC, 1980).

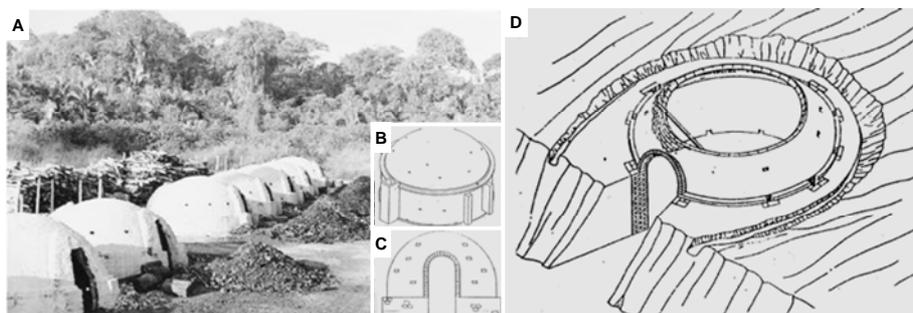


FIGURA 2 Fornos de carbonização “rabo quente”. (A) Bateria com seis fornos, foto Maurílio Monteiro (INEE, 2006); (B e C) plantas de fornos de alvenaria e (D) desenho de forno de encosta (CETEC, 1980).

Embora os carvoeiros processem mais de 10% da energia brasileira, ainda hoje as técnicas empregadas são primitivas e os fornos são operados de forma intuitiva, com técnicas transmitidas oralmente (INEE, 2006). O carvoeiro opera em “bateladas” ou baterias (unidade básica da carvoaria), geralmente compostas por seis fornos. Este número está relacionado com o ciclo da

carbonização, com duração média de seis dias, para se realizar o carregamento do forno, a carbonização, o resfriamento e a descarga.

Como o carvão de cada batelada tem apenas $\frac{1}{4}$ do peso original da madeira, a atividade de carvoejamento deve ser feita próximo da fonte de biomassa, em uma atividade de escala relativamente pequena. A escala de produção tem limites práticos, pois o tempo de permanência no forno aumenta com o volume da madeira, observando-se deseconomias de escala (INEE, 2006). Os rendimentos de carbonização com este tipo de forno são muito variáveis e, em geral, não excedem os 25%. Segundo Brito et al. (2006), a maior parte dos grandes produtores de carvão (produção média maior que 2.500 t/mês) continua a construir e utilizar fornos “rabo quente” com dimensões maiores.

2.1.4.2 Fornos industriais

Os fornos industriais são projetados para grandes produtores integrados, podendo apresentar especificações técnicas diferentes. As plantas são fruto de considerável esforço realizado nos anos de 1980 para melhorar a qualidade do carvão. Contudo, na grande maioria das empresas siderúrgicas, esses fornos são fundamentados no mesmo princípio empregado pelos fornos tradicionais. Geralmente, os fornos industriais são suficientemente volumosos (cerca de 200 m³) para permitir a mecanização. O motivo dessa estagnação tecnológica reside nos baixos custos iniciais de instalação, equipamentos e infra-estrutura.

A tecnologia industrial mais empregada são os fornos retangulares ou tipo Missouri, que atingem rendimentos superiores aos de “rabo quente”, devido ao melhor controle da carbonização (Brito et al., 2006). O forno, de formato retangular, é construído de concreto e ou tijolos, com portas dos dois lados para facilitar a mecanização (Figura 3). No centro do forno, madeiras parcialmente carbonizadas de fornadas anteriores são utilizadas para ignição do processo de carbonização. Parte da madeira é queimada durante o processo. O ciclo de

carbonização pode variar de 7 a 20 dias, dependendo do manejo e da temperatura ambiente (Gronli, 2005).

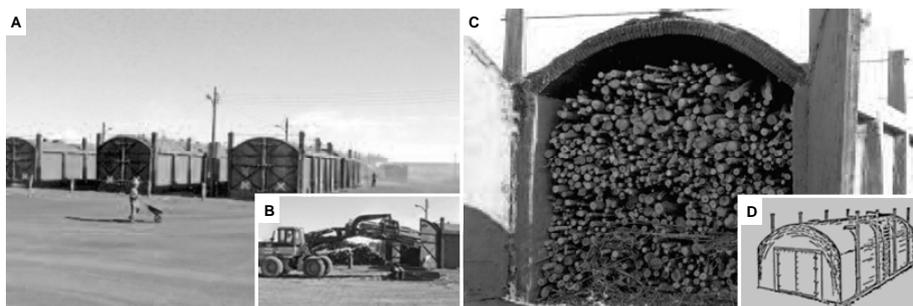


FIGURA 3 Fornos de carbonização tipo Missouri da V&M Florestal, Minas Gerais. (A) Pátio de carbonização; (B) carregamento mecanizado; (C) forno com madeira de *Eucalyptus*, fotos por J.-P. Laclau, (Brito et al., 2006) e (D) desenho de um forno Missouri típico (Gronli, 2005).

A qualidade do carvão produzido nos fornos mais modernos pouco difere daquela produzida no “rabo quente”. A mecanização das fases de carregamento e de descarga conduz a um fracionamento superior do carvão, mas que não compromete o seu uso siderúrgico.

2.1.5 Algumas vantagens do carvão vegetal em relação ao coque

A utilização do carvão vegetal como termorredutor na produção de ferro-gusa apresenta diversas vantagens em comparação ao coque:

- ✓ tecnologicamente, a qualidade química do carvão vegetal é superior, apresentando teor de cinzas 10 vezes inferior ao coque. O carvão vegetal não apresenta enxofre, que é um poluente e contaminante do ferro-gusa, permitindo a produção de um ferro de maior pureza, contendo dois terços a menos de escória (ALEMG, 2004; Raad, 2004; INEE, 2006);
- ✓ economicamente, devido à baixa qualidade do carvão mineral originado das reservas nacionais, a utilização do coque implica na necessidade contínua de

importação, estabelecendo uma dependência externa e representando saídas expressivas de divisas nacionais (Brito, 1990). O carvão, quando obtido de florestas plantadas que empregam técnicas de manejo adequadas, é uma fonte renovável e permite a auto-sustentabilidade do setor siderúrgico nacional;

✓ ambientalmente, a siderurgia a carvão vegetal não apresenta poluição por enxofre e possui um balanço negativo de CO₂, ou seja, as plantações absorvem mais carbono durante seu crescimento do que é liberado no carvoejamento e no processo de produção de gusa (ALEMG, 2004). O coque tem, como características permanentes, a emissão de CO₂, a contaminação ambiental por enxofre (emissão de SO₂) e o consumo do oxigênio atmosférico. Além de renovável, a biomassa tem a vantagem de ter seus resíduos e co-produtos reciclados dentro da cadeia de produção, sendo mais bem integrada e menos tóxica aos ecossistemas (Sampaio, 1999).

2.1.6 Emissão de gases de efeito estufa na siderurgia

A emissão de gases de efeito estufa é um assunto de grande interesse mundial, dada a seriedade das conseqüências envolvidas. Sampaio & Lopes (2001) receberam o Prêmio Intendente Câmara, conferido pela Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, ao estabelecerem um paralelo entre a produção integrada de ferro-gusa via carvão mineral com a via biomassa plantada (carvão vegetal). Segundo os autores, a produção mundial de ferro-gusa via coque, em 2000 (540 milhões de toneladas), foi responsável pela emissão de mais de um bilhão de toneladas de CO₂, mais de 5 milhões de toneladas de SO₂ e a retirada de um montante superior a 770 milhões de toneladas de oxigênio da atmosfera. Juntamente com os cloro-flúor-carbonos e outros gases, a retirada de O₂ contribui para a diminuição da camada de ozônio na estratosfera, diluindo o total de oxigênio presente em nossa atmosfera.

Um paralelo entre a emissão de CO₂ e SO₂ e o consumo de O₂ (em kg), na produção de uma tonelada de ferro-gusa, para os ciclos do coque e do carvão vegetal, é mostrado na Figura 4.

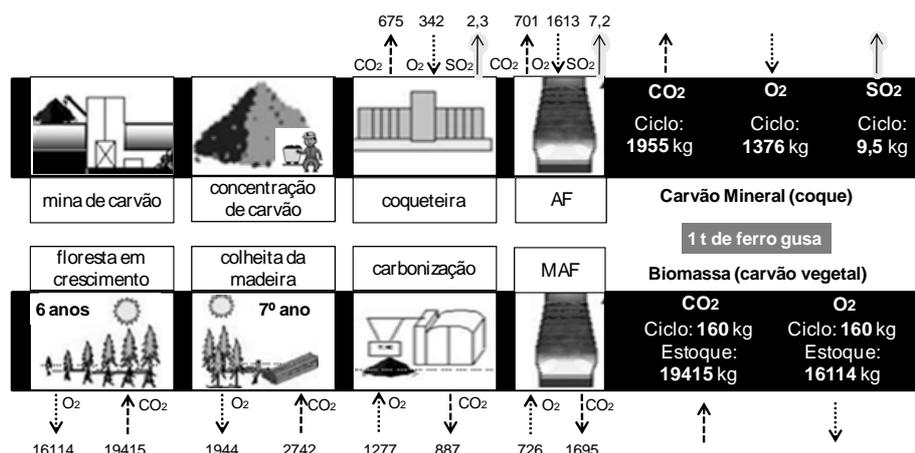


FIGURA 4 Emissões gasosas na produção de ferro-gusa: carvão x coque. Dados obtidos de Sampaio (1999).

No ciclo da biomassa, a floresta em crescimento gera um estoque permanente de 19,4 toneladas de CO₂ fixado e 16,1 toneladas de oxigênio. A madeira coletada no sétimo ano silvicultural é capaz de suprir as necessidades requeridas de carbono e oxigênio na produção de carvão e ferro-gusa. Assim, para cada tonelada de ferro-gusa produzido, são fixados 160 kg no ciclo de produção e praticamente não se retira O₂ da atmosfera (Sampaio & Lopes, 2001). A biomassa praticamente não tem enxofre e nada é emitido.

No ciclo da energia fóssil, a produção de uma tonelada de ferro-gusa provoca a 1,96 t de CO₂ e 9,5 kg de SO₂ são liberados. A retirada de oxigênio da atmosfera é em torno de 1,4 t. Os valores mostram a contribuição expressiva para o aquecimento global e chuva ácida. Neste cálculo não foram consideradas as emissões poluentes durante a mineração e preparação do coque, como CO₂, CH₄, entre outros (Sampaio, 1999).

Um dos maiores paradoxos com relação às vantagens ambientais do carvão vegetal está relacionado com a tecnologia empregada em sua produção. A carbonização gera um combustível de qualidade superior que a madeira de origem, mas, devido à ineficiência inerente ao processo, existe uma perda substancial de carbono e energia. Isso ocorre, principalmente, devido à madeira usada para ignição e ao processo químico, em que ocorre uma produção significativa de produtos da combustão incompleta.

No Brasil, a maior parte do carvão é produzida da mesma forma que há um século. Além dos aspectos tecnológicos já mencionados, as metodologias atualmente empregadas descartam, por meio da emissão de gases, milhares de toneladas de componentes químicos. Geralmente, a fração de biomassa que não é convertida em carvão (mais de 60%) é simplesmente lançada na atmosfera na forma de gases de combustão que, conforme Brito (1990), apresentam mais de cem compostos químicos orgânicos, como CO_2 , ácido acético, metanol e alcatrões.

Os produtos da combustão incompleta emitidos durante o processo de produção do carvão incluem monóxido de carbono (CO), metano (CH_4), compostos não metânicos totais (CNMT) e matéria particulada. Óxidos de nitrogênio (NO, NO_2 , e N_2O) também são emitidos. CO_2 , CH_4 e N_2O são importantes gases de efeito estufa, absorvendo diretamente alguma radiação que é refletida pela Terra na atmosfera. CO e CNMT afetam indiretamente o aquecimento global por meio de reações fotoquímicas da atmosfera, as quais afetam os níveis dos gases de efeito estufa. A emissão de compostos da combustão incompleta é de importância considerável, devido ao fato de o CH_4 , o CNMT e o CO apresentarem maior potencial de aquecimento global, ou habilidade de causar o aquecimento da atmosfera terrestre por mol ou kg de carbono que o CO_2 (Pennise et al., 2001).

A combustão de biomassa de plantações florestais ou de florestas nativas manejadas de forma sustentável não causa um aumento de CO₂ na atmosfera. Infelizmente, por meio do desmatamento e de outras práticas não renováveis, muito da biomassa queimada não é readmitida. Mesmo com a completa reciclagem do carbono, os ciclos de combustíveis orgânicos podem causar o aumento no aquecimento global devido aos produtos da combustão incompleta (Pennise et al., 2001). Dada essa grande emissão de quantidade considerável de produtos da combustão incompleta durante o processo de carbonização, deve-se esperar que o uso do carvão vegetal apresente um impacto significativo no aquecimento global.

O potencial de seqüestro de carbono e de regeneração do oxigênio, aliado à melhor qualidade do gusa de carvão vegetal como fonte de metal virgem para os fornos elétricos a arco, qualifica este combustível como fator de motivação para as negociações internacionais relacionadas ao clima global (Ferreira, 2000).

2.2 Transformação da madeira em carvão: processo de pirólise

O carvão vegetal é uma fonte secundária de energia produzida a partir da pirólise (ou carbonização) da madeira, em temperaturas acima de 270°C, na ausência ou na presença de quantidades controladas de oxigênio atmosférico (Antal & Grønli, 2003; Trugilho & Silva, 2004; Syred et al., 2006). Durante a pirólise, a biomassa submete-se à decomposição térmica, ocorrendo uma modificação exaustiva de seus componentes, com conseqüente liberação de gases, vapores d'água, líquidos orgânicos e formação dos resíduos líquido (alcatrão) e sólido (carvão) (CETEC, 1980).

Os voláteis (co-produtos) podem ser recuperados por condensação, dando origem a um líquido chamado de alcatrão da madeira. Esse alcatrão pode ser separado por decantação para originar uma fração líquida (ácido pirolenhoso)

e uma fração pesada (óleo insolúvel) que correspondem, respectivamente, a 35% e 7% da massa inicial da madeira (Antal & Grønli, 2003). No Brasil, a maioria das instalações existentes é projetada para aproveitar somente o carvão vegetal, perdendo-se os voláteis condensáveis e não condensáveis (CETEC, 1980).

O processo de carbonização é, geralmente, descrito em termos de “reações primárias e secundárias”. As reações primárias são conversões dos componentes principais da madeira em produtos incluindo gases, líquido (alcatrão) e carvão (sólido), enquanto que as reações secundárias reduzem os produtos de reações primárias (particularmente o alcatrão) em frações mais leves, resultando, principalmente, em gases (Syred et al., 2006).

A carbonização da madeira envolve, portanto, fenômenos demasiadamente complexos que originam um elevado número de compostos. O processo de pirólise pode ser refinado em etapas de acordo com a temperatura, a reação predominante e os produtos formados. Estas etapas podem ocorrer de modo simultâneo durante a carbonização. Algumas divisões, segundo os respectivos autores, são mostradas na Tabela 1.

TABELA 1 Etapas do processo de pirólise da madeira, em faixas de temperatura.

Referência	Etapas (faixa de temperatura e fenômenos de reação)				
Martins (1980)	100°-200°C <u>Endotérmica</u>	170°-270°C <u>Endotérmica</u>	270°-280°C <u>Exotérmica</u>	280°-400°C <u>Exotérmica</u>	
	Secagem H ₂ O	CO ₂ , CO, H ₂ O; CH ₃ OH, CH ₃ CHO, CH ₃ CO ₂ H, e alcatrão	CO ₂ , CO, H ₂ O; H ₂ , CH ₄ ; CH ₃ OH, CH ₃ CHO, CH ₃ CO ₂ H, e alcatrão	Hidrocarbonetos; H ₂ , CO, CO ₂	
Trugilho & Silva (2001)	<200°C	200°-280 °C	280°-500°C	>500°C	
	Secagem da madeira	<u>Endotérmica</u> ácido acético, metanol, H ₂ O, CO ₂ e outros	<u>Exotérmicas:</u> gases CO, CH ₄ , etc., e alcatrões	Liberação de pequenas quantidades de voláteis, em especial H ₂ .	
Raad (2004)	<100°C	105°-200°C	200°-270°C	>270°C	
	Secagem (liberação das ligações higroscópicas)	H ₂ O (vapor) Ocorre pirólise somente em períodos muito longos.	<u>Endotérmica</u> ácido acético, metanol, H ₂ O, e CO ₂ , CH ₄	<u>Exotérmica</u> CO, CH ₄ , alcatrão, pequenas quantidades de voláteis, em especial H ₂	
Syred et al. (2006)	20°-100°C	100°C	110°-270°C	270°-290°C	>270°C
	Liberação de vapor d'água absorção de energia	Temperatura se mantém até que toda umidade seja retirada	Início pirólise, liberando CO, CO ₂ , metanol e ácido acético	Início de reações endotérmicas	Reações espontâneas (exotérmicas)

2.3 Propriedades de qualidade do carvão vegetal

2.3.2 Composição química

Como primeira aproximação, o carvão vegetal pode ser considerado como sendo constituído de três partes: carbono fixo, materiais voláteis e cinzas. A determinação desses componentes é o objetivo da análise química imediata. Gomes & Oliveira (1980) fornecem as seguintes definições:

.teor de umidade: a umidade do carvão vai depender, basicamente, da temperatura em que foi obtido e da umidade do ambiente ao qual está exposto;

.materiais voláteis: consiste na matéria volátil residual do carvão, que é composta, principalmente, de hidrogênio, hidrocarbonetos, CO, CO₂;

.cinzas: resíduo de óxidos minerais obtido pela combustão completa do carvão;

.carbono fixo: carbono responsável pela formação da massa amorfa. Essa denominação tem o objetivo de distinguir a existência do carbono, como parte de compostos, sob as duas formas: gasosa e amorfa.

2.3.3 Densidade

No carvão vegetal, a densidade é uma propriedade importante, pois determina o volume ocupado pelo redutor no alto-forno siderúrgico. Não havendo prejuízo para as outras propriedades, a densidade do carvão deve ser a maior possível (Gomes & Oliveira, 1980). De acordo com a metodologia empregada para sua obtenção, a densidade pode ser: densidade do granel, densidade relativa aparente ou densidade relativa verdadeira.

2.3.4 Poder calorífico

O poder calorífico de um combustível é o número de calorías liberadas na combustão completa de uma unidade de massa do combustível, sendo expresso, geralmente, em kcal/kg, para combustíveis sólidos, como o carvão.

2.3.5 Reatividade

Segundo Gomes & Oliveira (1980), a reatividade pode ser definida como sendo a velocidade com a qual, a determinada temperatura, o carbono reage com um gás contendo oxigênio (ar, CO₂, vapor d'água, O₂ e a mistura destes). O carvão vegetal é caracterizado por possuir alta reatividade.

2.3.4 Friabilidade e resistência mecânica

Pode ser definida como a propriedade que o carvão possui de gerar finos, quando sujeito à abrasão e ou à queda (Gomes & Oliveira, 1980). É um fato bem conhecido que o carvão é altamente friável e isso deve ser seriamente considerado no processo de fabricação, transporte, estocagem e peneiramento, até a sua entrada nos fornos redutores de ferro. Carvão com insuficiente resistência mecânica gera finos em grande extensão (CETEC, 1980). Estima-se que seja de 25% a geração de finos desde a produção até o pátio industrial.

2.4 Influência da madeira no rendimento e qualidade do carvão

A madeira é um material altamente heterogêneo, ocorrendo variações entre espécies, dentro de uma mesma espécie, árvore, até o nível celular. Essas variações são atribuídas, principalmente, a fatores genéticos e ambientais. Diferenças significativas ocorrem, por exemplo, entre cerne e alburno, madeira de início e madeira de fim de estação de crescimento, e em escala microscópica, observa-se diferença até mesmo entre células individuais (Trugilho & Silva, 2001). Essas diferenças nas composições químicas, físicas e morfológicas podem levar a produtos finais com características completamente distintas.

2.4.1 Composição química da madeira

Os materiais de biomassa são compostos de holoceluloses, lignina, extrativos e cinzas. A holocelulose, ou fração carboidrato, consiste de celulose e hemiceluloses, sendo responsável por 65% a 75% da maioria da biomassa “lenhosa”. A celulose, macromolécula linear de unidades de anidroglicopiranoose com a seguinte fórmula elementar $(C_6H_{10}O_5)_n$, é o principal componente da parede celular. Devido à sua estrutura cristalina, a celulose não é prontamente hidrolisável, ao contrário das hemiceluloses, que podem ser facilmente hidrolisadas em açúcares simples. A lignina, compondo de 15% a

30% da biomassa lenhosa, possui uma complexa estrutura aromática. A lignina das plantas é quase insolúvel e sua isolamento química é acompanhada por mudanças em sua estrutura molecular (Antal, 1983).

Considera-se que a pirólise da madeira dê origem aos mesmos produtos que seriam obtidos pela soma de seus três principais componentes pirolisados separadamente. A pirólise não ocorre de forma simultânea, mas, em etapas, nas quais as hemiceluloses se degradam primeiro em temperaturas entre 200°-260°C, seguido da celulose a 240°-350°C e lignina a 280°-500°C. Portanto, é de se esperar que o rendimento em carvão vegetal produzido da madeira seja influenciado por sua composição química. Em geral, materiais orgânicos com maiores porções de compostos aromáticos conferem maiores rendimentos em carvão. Aditivos químicos também podem afetar as cinéticas das reações de pirólise (Byrne & Nagle, 1997).

Um estudo exaustivo de espécies de biomassa por MacKay & Roberts (1982), citados por Antal & Mok (1990) revelou um intervalo de 25,9% a 35,2% em rendimento de carvão, sendo possível relacionar a variação com os teores de lignina, holocelulose e extrativos da biomassa. Espécies com alto teor de lignina proporcionaram os maiores rendimentos. A composição do substrato de biomassa também afeta os teores de cinzas e enxofre do carvão, bem como os teores de ácido acético e ácido fórmico, acetato de sódio e outros produtos oleosos contidos nos vapores de pirólise.

Recentemente, Di Blasi et al. (1999) relataram maiores rendimentos em madeiras ricas em extrativos (p. ex. castanheira-da-índia), em comparação com espécies com pouco extrativo. Quanto maior a proporção de minerais na madeira, maior será a porcentagem de cinza no carvão, fato este pouco desejável, principalmente quando se sabe que alguns dos componentes minerais são prejudiciais a determinados fins siderúrgicos (Vital et al., 1994).

2.4.1.1 Pirólise da celulose

A celulose é o composto mais facilmente isolado, devido aos estudos exaustivos por diversos pesquisadores ao longo do tempo. A ruptura da ligação glicosídica na celulose ocorre em temperaturas acima de 300°C, com produção subsequente de levoglucosana, levoglucosenona e outras substâncias. Essas reações são precedidas e acompanhadas por desidratação, seguida de outras reações de eliminação com formação de inúmeros compostos voláteis. A levoglucosana é termossensível e decompõe-se em ácido acético, acetona, fenóis e água (Martins, 1980). Em atmosfera de nitrogênio, a celulose produz 34,2% de carvão, a 300°C.

2.4.1.2 Pirólise das hemiceluloses

As hemiceluloses são um conjunto de compostos menos estáveis termicamente que a celulose, devido à sua natureza amorfa e ramificada. A destilação desses compostos gera muitos produtos. Embora suas reações de pirólise sejam semelhantes, as hemiceluloses produzem maiores rendimentos de furfural e não formam dicetonas. O furfural é um composto reativo e deve formar reações secundárias em condições mais drásticas de pirólise (Martins, 1980).

2.4.1.3 Pirólise da lignina

A lignina é um complexo polímero polifenólico ramificado e tridimensional. É constituída de unidades de fenil-propano unidas por ligações C-O-C e C-C e com diferentes teores de grupos alcoólicos e metoxílicos, dependendo da madeira. As ligninas podem ser divididas em várias classes, conforme seus elementos estruturais predominantes. A chamada “lignina guaiacil”, que ocorre em todas as madeiras de fibras longas é um produto da polimerização do álcool coniferílico. A chamada “lignina siringil”, típica das

madeiras de fibras curtas, é um copolímero dos alcoóis coniferílico e sinapílico; a razão entre as duas unidades monoméricas varia de 4:1 a 1:2 (Sjostrom, 1981).

Em razão de sua complexidade estrutural, o mecanismo de degradação térmica da lignina é pouco conhecido. A lignina é o componente da madeira mais estável termicamente, quando comparada com a holocelulose e com a própria madeira. Esse fato está relacionado com a complexidade de sua estrutura química e com os tipos de ligações presentes na lignina. Enquanto as reações de pirólise ocorrem num grande intervalo de temperatura (250°-500°C), a decomposição é mais rápida entre 310°-420°C (Martins, 1980).

O produto mais abundante é o resíduo carbonífero obtido em rendimentos de até 55%, seguido da solução de ácido pirolenhoso (20%) (Martins, 1980). O rendimento em carvão de 55% foi obtido a uma temperatura de 550°C, compatível com a temperatura de carvão produzido nos fornos de alvenaria. Esses valores foram encontrados por Brito & Barrichelo (1977) e mostram a importância do teor de lignina na obtenção de carvão. Outra fração de produtos de pirólise da lignina é o alcatrão (até 15%), constituindo-se numa mistura de compostos fenólicos (Martins, 1980).

Os elevados rendimentos associados a maiores concentrações de lignina da biomassa mostram a preferência desse composto em formar a parte sólida (carvão) durante a pirólise. Alguns estudos têm mostrado correlações positivas entre o teor de lignina e o teor de carbono fixo do carvão e correlações negativas com teores de voláteis e teores de cinza (Wenzl, 1970; Brito & Barrichelo, 1977; Vital et al., 1994). Satanoka (1963), citado por Brito & Barrichelo (1977), afirma que madeiras com maior teor em lignina resultam em carvão com maior poder calorífico. O autor afirma, ainda, que o teor de celulose da madeira não tem relação definida com a quantidade de carbono fixo obtida.

2.4.2 Densidade básica da madeira

A densidade básica é considerada como excelente índice de qualidade, por afetar outras propriedades da madeira e, conseqüentemente, as de seus derivados (Panshin, 1964). A densidade, dentre as características físicas da madeira, apresenta a maior influência sobre a qualidade do carvão vegetal (Trugilho & Silva, 2001).

A densidade básica da madeira apresenta correlação positiva com a densidade do carvão. Conforme resultados obtidos no CETEC (1980), com *Eucalyptus grandis* entre 6 e 10 anos, uma variação de 0,60 a 0,71 t/m³ na densidade básica da madeira resultou numa alteração de 0,32 a 0,41 t/m³ na densidade relativa aparente do carvão produzido, respectivamente.

Historicamente, a siderurgia primava por carvões produzidos de madeiras densas, por apresentar maior resistência mecânica (Antal & Mok, 1990). Madeiras mais densas produzem um carvão mais denso e menos friável. Alguns autores demonstraram que o rendimento em carvão é independente da densidade básica da madeira que o originou. Por outro lado, eles mostram que a densidade do carvão é linearmente proporcional com a densidade básica da madeira com uma constante de proporcionalidade de 0,82 (Antal & Grønli, 2003).

2.5 Influência do processo de pirólise no rendimento e qualidade do carvão

2.5.1 Temperatura final de pirólise

São muitas as reações químicas que ocorrem durante o processo de pirólise e os fenômenos de reação estão estreitamente relacionados com a temperatura à qual a madeira é submetida (Gomes & Oliveira, 1980). Como demonstrado anteriormente, cada faixa de temperatura é responsável por um tipo de produto, com características próprias. Essas variações também estão

relacionadas com as faixas de temperatura de degradação de cada composto da madeira, como já discutido anteriormente.

O aumento na temperatura de pirólise causa diminuição de sólido produzido (carvão), aumento nos produtos gasosos e aumento da concentração de carbono fixo da fração sólida (Syred et al., 2006). CETEC (1980) relata que a temperatura tem um efeito peculiar na densidade do carvão, decrescendo gradualmente até temperaturas na faixa dos 600°C e crescendo até 900°C (temperatura máxima registrada). Os dados da Tabela 2 mostram o efeito da temperatura sobre a composição elementar do carvão, rendimento (madeira seca/carvão obtido) e os teores de carbono fixo e materiais voláteis.

A temperatura final de carbonização é, portanto, uma das variáveis responsáveis pela qualidade final do carvão vegetal. Ela desempenha um papel fundamental nas diversas reações durante o processo de carbonização, levando à geração de produtos com características físicas e químicas diferentes (Trugilho & Silva, 2001).

TABELA 2 Composição elementar, rendimento e composição do carvão, em função da temperatura de carbonização (fonte: CETEC, 1980).

Temperatura de carbonização (°C)	Composição elementar ¹			Rendimento (%) ¹	Análise química imediata ²	
	C (%)	H(%)	O(%)		C. Fixo	Mat. Vol.
200	52,3	6,3	41,4	91,8		
300	73,2	4,9	21,9	51,4	68	31
400	82,7	3,8	13,5	37,8		
500	89,2	3,1	6,7	31,0	86	13
600	92,2	2,6	5,2	29,1		
700	92,8	2,4	4,8	27,8	92	7
800	95,7	1,0	3,3	26,7		
900	96,6	0,7	3,2	26,6		
1000	96,4	0,5	2,9	26,5		

¹Bergstrom & Wesslen (1978) e ²CETEC (1978), citados por CETEC (1980).

2.5.2 Pressão e fluxo de gases

A pressão também é um parâmetro de processo que afeta o rendimento da carbonização. A influência favorável da pressão sobre o rendimento em carvão provém da maior concentração da fase gasosa, composta pelos voláteis, no interior do reator de carbonização, e não simplesmente pelo aumento de pressão do sistema. Além dos seus efeitos sobre o rendimento em carvão, altas pressões melhoram a transferência de calor dentro do reator, produzindo um carvão mais uniforme (de cima a baixo) e reduzindo o tempo requerido para o aquecimento (Antal et al., 1996).

Blackadder & Rensfelt (1985) utilizaram um equipamento de análise termogravimétrica pressurizado para estudar a influência da pressão sobre a pirólise da madeira, celulose e lignina. Os autores observaram um aumento no rendimento em carvão de 21% a 28% para a madeira e de 6% a 15%, para a celulose, a 750°C, no intervalo de pressão de 0,1 a 0,4 MPa. Diferentemente, a lignina apresentou um comportamento térmico independente da pressão, no intervalo avaliado.

Pesquisas fundamentais em pirólise da celulose têm mostrado que um aumento de 1 MPa na pressão aumenta substancialmente o rendimento de carvão em relação ao obtido sob pressão atmosférica. Também tem sido revelada a influência decisiva do tempo de retenção dos gases de pirólise no reator sobre o rendimento de carvão (Antal & Mok, 1990). Sob pressão, os vapores oleosos e altamente reativos apresentam menor volume específico; conseqüentemente, o tempo de retenção destes nas “cavidades” dos sólidos é prolongado aumentando-se a duração da decomposição destes compostos, enquanto são liberados da partícula em decomposição.

Em uma pesquisa realizada no CIRAD-Forêt/França, Numazawa (2000) estudou os efeitos da pressão (2-10 bar) em microestruturas dos carvões produzidos da madeira de *Bagasse guianensis*, por meio da microscopia

eletrônica por varredura. As imagens obtidas mostraram que a pressão favorece a condensação de voláteis na matriz sólida, em uma primeira etapa. Posteriormente, os compostos orgânicos condensados sofrem reações secundárias, aumentando o rendimento em carbono fixo. Pela Figura 5 é possível observar o aumento no conteúdo das células do raio com o aumento crescente da pressão de pirólise.

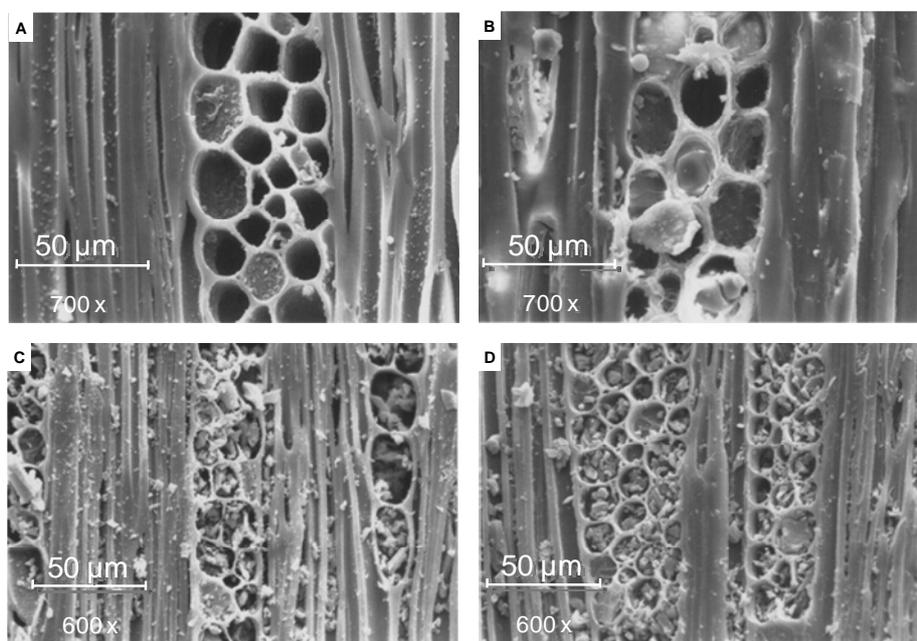


FIGURA 5 Fotos de microscopia eletrônica por varredura do plano tangencial de carvão de *Bagasse guianensis* produzido em diferentes pressões: (A) pressão atmosférica; (B) 2 bar; (C) 7,3 bar e (D) 10 bar (Numazawa, 2000).

Estes efeitos podem ser ampliados quando o fluxo (circulação) do gás através do leito do reator é lento. Mais adiante, a formação de carbono secundário desses vapores oleosos é catalisada pelo carvão, e o vapor d'água atua como agente autocatalítico para a formação de carbono em altas pressões. Todos esses fenômenos podem contribuir para o aumento de rendimento em

carbono fixo, que é obtido pela carbonização em pressões elevadas (Antal & Grønli, 2003).

2.5.3 Taxa de aquecimento

Sabe-se que nenhum carvão é formado quando a biomassa é aquecida violentamente a temperaturas acima de 500°C (*flash carbonization*). Assume-se, portanto, que o rendimento em carvão continuará aumentando enquanto diminuir a taxa de aquecimento no processo de degradação térmica. Essa declaração, entretanto, não é verdadeira. Segundo Antal & Grønli (2003), uma assíntota do rendimento em carvão é alcançada, abaixo da qual a redução da taxa de aquecimento não irá alterar o rendimento em carvão.

Antal et al. (2000) explicam que baixas velocidades de aquecimento aumentam o rendimento de sólido formado a partir de celulose pura, devido ao fato de temperaturas baixas favorecerem um dos caminhos de reação competitivos que preferencialmente produz a fração sólida. Porém, estudos realizados com pequenas amostras de biomassa por termogravimetria, no qual os vapores são rapidamente removidos do ambiente contendo a amostra, indicaram que baixas taxas de aquecimento têm pouco ou nenhum efeito no rendimento.

Os materiais voláteis não são estáveis a temperaturas elevadas quando em presença de carvão ou biomassa sólida em decomposição. Os voláteis se adsorvem à superfície do sólido e rapidamente são carbonizados, liberando água, dióxido de carbono, metano e outros co-produtos. Essas observações podem indicar que o aumento do rendimento em carvão resultante da redução da taxa de aquecimento, em experimentos com grandes amostras, resulta em um artefato dessas reações químicas secundárias da fase gasosa (Antal et al., 2000).

2.6 Análise de rendimento e qualidade do carvão

2.6.1 Obtenção gravimétrica para o rendimento em carvão e carbono fixo

O rendimento gravimétrico da carbonização é calculado pela expressão:

$$RGC = (Mcs / Mms) \times 100$$

em que RGC = rendimento gravimétrico da carbonização (%); Mcs = massa do carvão seco (g) e Mms = massa da madeira seca (g).

O rendimento em carbono fixo é determinado pela equação:

$$RCF = (RGC \times TCF) / 100$$

em que RCF = rendimento em carbono fixo (%) e TCF = teor de carbono fixo (%).

2.6.2 Determinação das propriedades químicas: análise química imediata

A análise química imediata é realizada em laboratório e a norma NBR 8112 da ABNT é a mais utilizada no Brasil. Antes de qualquer análise, as amostras devem ser moídas e peneiradas a uma granulometria de, aproximadamente, 0,2 mm. Os princípios para a determinação dos componentes químicos do carvão são descritos a seguir:

.teor de umidade (%): a perda de massa pelo carvão quando aquecido em estufa estabilizada a $105 \pm 3^\circ\text{C}$, durante duas horas (peso constante). Determinado na base seca;

.teor de materiais voláteis - TMV (%): determinado pelo aquecimento do carvão, a 950°C em forno a mufla, sem que ocorra a oxidação do carvão. Para isso, a amostra é colocada em cadinho tampado com permanência na mufla de apenas 6 minutos. O TMV é obtido por: $\text{TMV} (\%) = 100 * (Ms - M_{950^\circ\text{C}}) / Ms$; em que Ms = massa seca, $M_{950^\circ\text{C}}$ = massa após tratamento térmico a 950°C .

.teor de cinzas - TCZ (%): o carvão sofre combustão completa, sendo aquecido em forno a mufla (750°C), por um longo período (6 horas). A massa de cinzas em relação à massa de carvão seco (em porcentagem) é o TCZ;

.teor de carbono fixo – TCF (%): calculado pela subtração dos teores de materiais voláteis e cinzas de 100: $TCF = 100 - (TCZ + TMV)$.

2.6.3 Termogravimetria (TG): estudo da pirólise

“Análise térmica”, por si mesma, possui uma definição ampla e generalizada: uma amostra é submetida a um dado programa de temperatura, enquanto são medidas uma ou mais propriedades do comportamento da amostra, em função do tempo ou temperatura (Várhegyi, 2007).

A termogravimetria (TG) é baseada na medição constante da massa da amostra durante um processo de aquecimento. Geralmente, a massa da substância decresce, devido à perda de umidade, voláteis e reações de pirólise e combustão. Tal análise pode ser obtida em atmosfera oxidante (ar ou oxigênio), podendo ocorrer combustão e restando apenas cinzas no final do processo, ou sob uma atmosfera inerte, como N₂ e CO₂. Neste caso, a perda de umidade e de materiais voláteis e reações químicas podem ocorrer. Com o gráfico obtido, o processo pode ser observado em detalhe pela determinação do ponto de ignição, porcentagem de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas, e informações de estabilidade térmica (Raad, 2004).

A TG permite conhecer a influência da taxa de um parâmetro interno (conjunto de moléculas) ou um produto externo (poder catalítico); as influências dos parâmetros de processo sobre o rendimento e estudo cinético de reação, graças a regressões lineares, determinam-se a ordem da reação, a energia de ativação e o fator exponencial. As análises TG partem da hipótese de que a decomposição de partículas com dimensões abaixo de 2 mm (Maa & Bailie, 1973) seja controlada apenas por reações químicas. Portanto, condução térmica em partículas e diferenças atmosféricas em toda a massa da amostra são consideradas inexistentes.

Diversos trabalhos de termogravimetria com o eucalipto e componentes da madeira já foram realizados, como os de Kifani-Sahban et al. (1996), Raveendran et al. (1996), Gómez et al. (2000), Raad (2004) e Várhegyi (2007). A maioria consiste na decomposição das curvas termogravimétricas para estudos de cinética de reação. Pouco se encontrou sobre os efeitos dos parâmetros de processo sobre o comportamento termogravimétrico desses materiais.

Uma curva termogravimétrica realizada com serragem de *Pinus* em meio de nitrogênio está representada na Figura 6. A maior perda de massa, em torno de 63% ocorreu entre 270° a 400°C, atingindo, a 1000°C, perda total de 85% (CETEC, 1980).

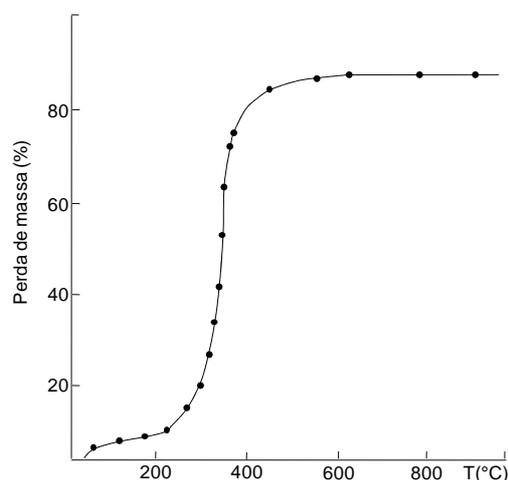


FIGURA 6 Curva termogravimétrica da serragem de *Pinus* (CETEC, 1980).

O rendimento típico da madeira varia entre 25% e 35%, obtido pelos fornos industriais tipo Missouri, no Brasil (Antal & Mok, 1990). Do ponto de vista estequiométrico, o rendimento da madeira deveria ser em torno de 40% ou mais, pelo controle eficiente dos parâmetros de pirólise (Antal & Várhegyi, 1995). Segundo achados da equipe de Antal & Mok (1990), na prática, o aumento do rendimento em carvão por meio de catalizadores (NaCl, íons K, Li e Ca, dentre outros) ou marchas cuidadosas da temperatura x tempo não trazem

resultados extraordinários. O autor defende que elevados rendimentos em carvão da madeira (>40%) só podem ser obtidos quando os vapores de pirólise são mantidos em contato com o resíduo sólido a altas temperaturas.

A fim de explorar do fluxo de gás na pirólise da celulose, Várhegyi et al. (1988) realizaram análises termogravimétricas com o recipiente tampado. Sem a tampa, o rendimento final da celulose foi de 5% e o pico de reação a 350°C. Com o recipiente coberto, o pico de reação ocorreu a 340°C, com rendimento final de 19%. Esses resultados concordam com as afirmações de Antal & Várhegyi (1995). A influência da pressão e do fluxo dos gases no reator foi demonstrada por Richard & Antal (1994). O estudo com celulose demonstrou que a redução na velocidade do fluxo de gás pela amostra aumentou seu rendimento de 6% para 21%, a 0,1 MPa (a 500°C). Um aumento na pressão de 0,1 a 1 MPa (com velocidade de fluxo constante), aumentou o rendimento em carvão para 41%, na mesma temperatura.

2.6.4 Espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS)

A espectroscopia no infravermelho próximo (*near infrared spectroscopy* ou NIRS) é um tipo de espectroscopia vibracional que utiliza a radiação eletromagnética na faixa energética de $2,65 \times 10^{-19}$ a $7,96 \times 10^{-20}$ J, correspondente ao intervalo de comprimento de onda entre 750 e 2.500 nm e número de ondas de 13.300 a 4.000 cm^{-1} (Pasquini, 2003). O aparelho ocular humano detecta certas regiões da radiação solar (região do visível); o restante é invisível, incluindo o infravermelho próximo (região do infravermelho mais próxima ao visível).

Existe uma gama de técnicas espectroscópicas para medir a composição química de materiais; entretanto, a espectroscopia NIR é uma técnica rápida, não-destrutiva e que exige o mínimo de preparo da amostra (So et al., 2004). O método tem aplicação quase universal, uma vez que interage com qualquer

material em que os grupos químicos funcionais, como, por exemplo, C-H, O-H, S-H e N-H influenciam as propriedades que serão medidas. Esses grupos químicos interagem com a radiação NIR pelas vibrações moleculares, compondo as bandas de absorção correspondentes a sobreposições e combinações vibracionais.

Juntos, esses atributos conferem à espectroscopia NIR ampla utilização para aplicações de controle da qualidade e monitoramento de processos, em avaliações quantitativas e qualitativas de produtos industriais. O NIRS tem ganhado popularidade como uma técnica de avaliação não invasiva para diversos materiais, sendo largamente utilizada em indústrias alimentícias, agrícolas, farmacêuticas, petrolíferas, de poliméricos, de papel e celulose e produtos florestais (Baillères et al., 2002; Yeh et al., 2004).

O potencial das tecnologias que utilizam o NIR não passou despercebido pela comunidade científica da madeira e seus derivados. O número de laboratórios internacionais e também nacionais trabalhando nessa linha de pesquisa é significativo. Isso pode ser constatado pela disponibilidade de diversos trabalhos publicados na área de ciência e tecnologia da madeira; alguns estão listados na Tabela 3.

Trabalhos iniciais têm demonstrado a possibilidade de utilização desta técnica para a caracterização do carvão vegetal. Barcellos (2007) avaliou a espectroscopia NIR para a determinação das propriedades do carvão vegetal produzido de espécies nativas e do gênero *Eucalyptus*. O autor selecionou faixas espectrais que apresentaram correlação com os teores de carbono fixo, materiais voláteis e poder calorífico. Dentre elas, a faixa compreendida entre 1.900 e 2.000 foi a mais satisfatória, com coeficientes de correlação de 0,83; 0,84; e 0,71, para os teores de carbono fixo, materiais voláteis e poder calorífico, respectivamente. Entre espécies, os maiores coeficientes foram obtidos para *Eucalyptus urophylla*, com 0,97; 0,96 e 0,91, respectivamente.

TABELA 3 Relação de autores e propriedades da madeira investigadas com NIR.

Referência	Propriedade(s) estudada(s) para madeira
Thygesen (1994)	Densidade básica, teor de matéria seca
Feldhoff et al. (1998)	Detecção de preservativos químicos
Meder et al. (1999)	Lignina, carboidratos totais, extrativos, densidade básica
Thygesen & Lundqvist (2000)	Teor de umidade
Gindl et al. (2001)	Densidade básica, resistência à flexão e à compressão
Schimleck et al. (2001)	Densidade básica, ângulo microfibrilar, MOE e MOR
So et al. (2001)	Densidade básica, MOE e MOR
Baillères et al. (2002)	Lignina, extrativos, retratibilidade
Kelley et al. (2002)	Durabilidade natural
Raymond & Schimleck (2002)	Celulose
Schimleck et al. (2002)	Resistência mecânica
Gierlinger et al. (2003)	Durabilidade natural
Kludt (2003)	Módulo de elasticidade (MOE) e de ruptura (MOR)
Mitsui & Tsuchikawa (2003)	Cor da madeira
Schimleck et al. (2003)	Densidade, ângulo microfibrilar, resistência mecânica
Schimleck & Yazaki (2003a)	Extrativos, índice de Stiasny, teor de poliflavanóides, taninos e não-taninos
Schimleck & Yazaki (2003b)	Extrativos em água quente, extrativos em NaOH, índice de Stiasny
Tsuchikawa et al. (2003)	Discriminação qualitativa da madeira
Cogdill et al. (2004)	Densidade, comprimento e largura da fibra, espessura da parede, diâmetro do lúmen, ângulo microfibrilar, resistência mecânica
Gierlinger et al. (2004)	Discriminação qualitativa da madeira
Kelley et al. (2004a)	Módulo de elasticidade e de ruptura
Kelley et al. (2004b)	Lignina, glucose, xilose, manose, galactose, extrativos, ângulo microfibrilar, MOE e MOR
Schimleck et al. (2004a)	Celulose
Schimleck et al. (2004b)	Densidade, ângulo microfibrilar, resistência mecânica
So et al. (2004)	Detecção de preservativos químicos
Jones et al. (2005)	Densidade, ângulo microfibrilar, resistência mecânica
Magalhães et al. (2005)	Lignina, extrativos, comprimento e largura da fibra, espessura da parede, poder calorífico
Nisgoski (2005)	Densidade básica, comprimento e largura da fibra, espessura da parede
Sykes et al. (2005)	Lignina, celulose, comprimento da fibra

As relações entre o espectro obtido da madeira na região do infravermelho e alguns dos principais componentes químicos da madeira: celulose, lignina e extrativos, estão ilustrados no gráfico da Figura 7.

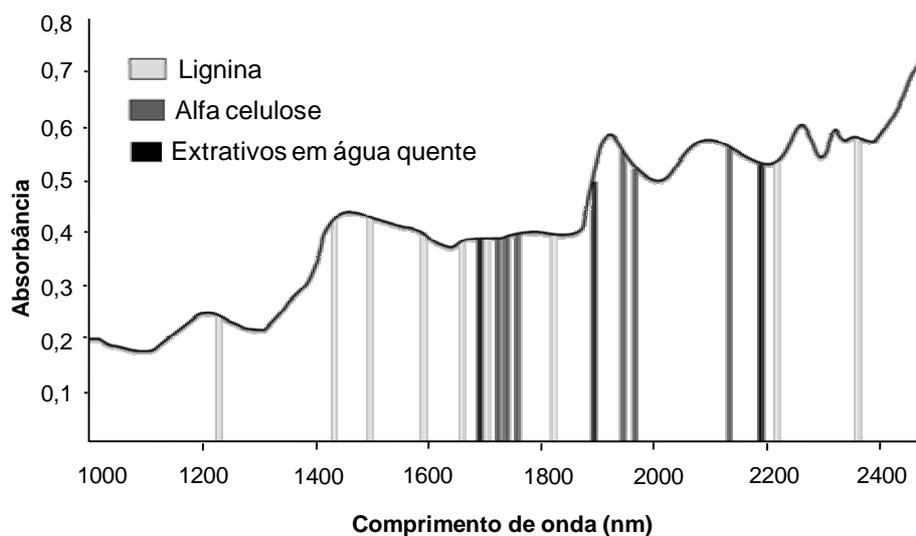


FIGURA 7 Espectro típico de *Pinus lobulus* na faixa de 1.000 a 2.500 nm. Os comprimentos de onda associados com componentes químicos da madeira são destacados (So et al., 2004).

Sem as ferramentas de análises multivariadas, a informação química obtida do NIRS seria significativamente limitada. As análises estatísticas multivariadas buscam correlacionar um lote de medidas de simples obtenção e baixo custo (como o espectro NIR) e outro lote de medições onerosas e ou laboriosas e demoradas de serem obtidas (ex: dados de química úmida e propriedades mecânicas). Quando as correlações são altas, a técnica NIR de baixo custo pode rapidamente prever parâmetros onerosos.

O aumento da velocidade e a capacidade da informática, juntamente com o avanço da manipulação estatística dos dados, são dois fatores envolvidos no sucesso da pesquisa com NIRS, nos últimos 15 anos (Kludt, 2003). Os métodos

estatísticos de análise multivariada são intensivamente computadorizados, como análise de componentes principais (PCA) e regressão de quadrados mínimos parciais (PLS), e podem ser usados para identificar tendências em dados espectrais e prever os parâmetros de interesse.

A PCA consiste em um procedimento matemático que transforma um conjunto de variáveis correlacionadas em um número menor de variáveis não correlacionadas, chamadas de componentes principais (ou variáveis latentes), ortogonais entre si. A primeira componente principal responde à maior variabilidade possível dos dados e as componentes seguintes respondem à maior variação restante possível (So et al., 2004). Análises de PCA são utilizadas na classificação de materiais, dividindo-os em grupos de afinidade espectral, como no exemplo apresentado na Figura 8 (A). A técnica de regressão PLS correlaciona diferenças sutis do espectro com propriedades medidas por metodologias confiáveis e precisas, que recebem a denominação valores/dados de referência ou lote de calibração. Os resultados são geralmente apresentados conforme a Figura 8 (B).

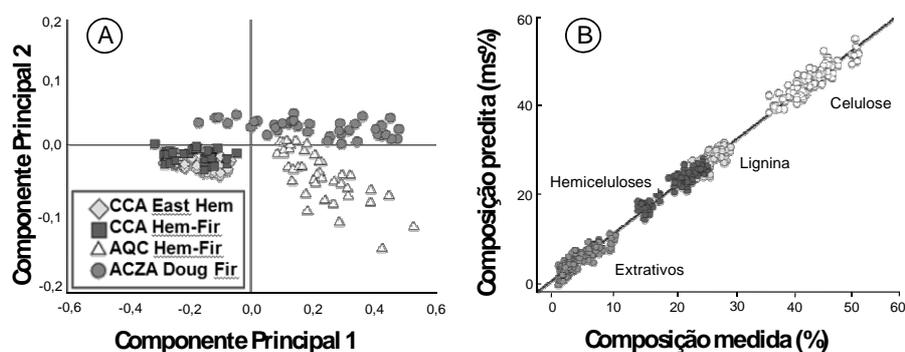


FIGURA 8 (A) Análise de PCA separando classes de madeiras submetidas a diferentes tratamentos químicos; (B) resultados de predição (regressão PLS) x valores de referência para a composição química de *Pinus* (So et al., 2004).

Técnicas de pré-processamento da informação espectral são geralmente empregadas para remover ruídos espectrais, auxiliando na obtenção de modelos mais robustos. Os métodos tradicionais incluem primeira e segunda derivada, correção de espalhamento (*multiplicative scatter correction* ou MSC) e transformação padrão normal (*standard normal variate* ou SNV). A escolha do pré-tratamento adequado varia de caso para caso, sendo, geralmente, realizada na base da tentativa e erro. Cuidados devem ser tomados para não se extrair informações relevantes durante essa etapa.

4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTAL, M. J. Effects of reactor severity on the gas-phase pyrolysis of cellulose and kraft lignin derived volatile matter. **Indian Engineering Chemistry Research**, New Delhi, v. 22, p. 366-375, 1983.

ANTAL, M. J.; ALLEN, S. G.; DAÍ, X.; SHIMIZU, B.; TAM, M. S.; GRØNLI, M. Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. **Indian Engineering Chemistry Research**, New Delhi, v. 39, p. 4024-4031, 2000.

ANTAL, M. J.; CROISET, E.; DAÍ, X.; ALMEIDA, C. de; MOK, W. S. L.; NORBERG, N. High-yield biomass charcoal. **Energy & Fuels**, v. 10, p. 652-658, 1996.

ANTAL, M. J.; GRØNLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. **Indian Engineering Chemistry Research**, New Delhi, v. 42, p. 1619-1640, 2003.

ANTAL, M. J.; MOK, W. S. L. Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass. **Energy & Fuels**, v. 4, n. 3, p. 221-225, 1990.

ANTAL, M. J.; VÁRHEGYI, G. Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge. **Indian Engineering Chemistry Research**, New Delhi, v. 34, p. 703-717, 1995.

ASSEMBLÉIA LEGISLATIVA DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **O eucalipto**: ciclo de debates, 24 e 25 de maio de 2004. Belo Horizonte, MG, 2004. Disponível em:

<<http://www.almg.gov.br/Publicacoes/eucalipto/sumario.asp>>. Acesso em: 30 nov. 2006.

ASSOCIAÇÃO MINEIRA DE SILVICULTURA. **O complexo florestal industrial (CFI) em Minas Gerais**: caracterização, dimensionamento e importância. Belo Horizonte, MG, 2004. 41 p.

ASSOCIAÇÃO MINEIRA DE SILVICULTURA. **Anuário estatístico 2007**. Belo Horizonte, MG, 2007. 19 p.

BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVANT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program. **Annals of Forest Science**, v. 59, p. 479-490, 2002.

BARCELLOS, D. C. **Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo**. 2007. 129 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

BLACKADDER, W.; RENSFELT, E. A pressurized thermo balance for pyrolysis and gasification studies of biomass, wood and peat. In: OVEREND, R. P.; MILNE, T. A.; MUDGE, L. K. (Ed.). **Fundamentals of thermochemical biomass conversion**. London: Elsevier Applied Science, 1985. p. 747-759.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; Ministério da Ciência e Tecnologia; Ministério de Minas e Energia; Ministério do desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Diretrizes de política de agroenergia 2006-2011**. Brasília, DF, 2006. 33 p.

BRITO, J. O. Carvão vegetal no Brasil: gestões econômicas e ambientais. **São Paulo Energia**, São Paulo, n. 64, maio/jun. 1990.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal I: densidade e teor lignina da madeira de eucalipto. **Circular Técnica IPEF**, Piracicaba, v. 14, p. 9-20, 1977.

BRITO, J. O.; LACLAU, J. P.; RIOM, M.; QUIRINO, W. F. Le charbon de bois au Brésil. **Bois et Forêts des Tropiques**, Paris, v. 2, n. 288, p. 58-59, 2006.

BYRNE, C. E.; NAGLE, D. C. Carbonization of wood for advanced materials applications. **Carbon**, v. 35, p. 259-266, 1997.

COGDILL, R. P.; SCHIMLECK, L. R.; JONES, P. D.; PETER, G. F.; DANIELS, R. F.; CLARK, A. Estimation of physical wood properties of *Pinus taeda* L. radial strips using least squares support vector machines. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 12, p. 263-269, 2004.

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

FELDHOFF, R.; HUTH-FEHRE, T.; CAMMANN, K. Detection of inorganic wood preservatives on timber by near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 6, p. A171-173, 1998.

FERREIRA, O. C. O futuro do carvão vegetal na siderurgia: emissão de gases de efeito estufa na produção e consumo do carvão vegetal. **Economia & Energia**, São Paulo, v. 21, jul./ago. 2000.

FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS/CETEC. **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte, MG, 1980. v. 1, 158 p.

GIERLINGER, N.; JACQUES, D.; SCHWANNINGER, M.; WIMMER, R.; HINTERSTOISSER, B.; PÂQUES, L. E. Rapid prediction of natural durability of larch heartwood using Fourier transform near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 33, p. 1727-1736, 2003.

GIERLINGER, N.; SCHWANNINGER, M.; WIMMER, R. Characteristics and classification of Fourier-transform near infrared spectra of the heartwood of different larch species (*Larix* sp.). **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 12, p. 113-119, 2004.

GINDL, W.; TEISCHINGER, A.; SCHWANNINGER, M.; HINTERSTOISSER, B. The relationship between near infrared spectra of radial wood surfaces and wood mechanical properties. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 9, p. 255-261, 2001.

GOMES, P. A.; OLIVEIRA, J. B. Teoria da carbonização da madeira. In: PENEDO, W. R. (Ed.). **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte, MG: CETEC, 1980. v. 1, p. 27-42.

GÓMEZ, E. O.; SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: AGRENER - ENCONTRO DE

ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas, SP. **Anais...** Campinas, SP: BICCA Produções, 2000. CD-ROM.

GRØNLI, M. **Industrial production of charcoal**. Norway: SINTEF Energy Research, 2005. 5 p.

INSTITUTO NACIONAL DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA. **Política para a madeira energética**: por uma política para a madeira energética e o carvão vegetal. [S.l.], 2006. 15 p.

JONES, P. D.; SCHIMLECK, L. R.; PETER, G. F.; DANIELS, R. F.; CLARKIII, A. Nondestructive estimation of *Pinus taeda* L. wood properties for samples from a wide range of sites in Georgia. **Canadian Journal of Forest Research**, Ottawa, v. 35, p. 85-92, 2005.

KELLEY, S. S.; JELLISON, J.; GOODELL, B. Use of NIR and pyrolysis-MBMS coupled with multivariate analysis for detecting the chemical changes associated with brown-rot biodegradation of spruce wood. **FEMS Microbiology Letters**, v. 209, p. 107-111, 2002.

KELLEY, S. S.; RIALS, T. G.; GROOM, L. R.; SO, C. L. Use of near infrared spectroscopy to predict the mechanical properties of six softwoods. **Holzforschung**, v. 58, p. 252-260, 2004.

KELLEY, S. S.; RIALS, T. G.; SNELL, R.; GROOM, L. R.; SLUITER, A. Use of near infrared spectroscopy to measure the chemical and mechanical properties of solid wood. **Wood Science and Technology**, v. 38, p. 257-276, 2004.

KIFANI-SAHBAN, F.; BELKBIR, L.; ZOULALIAN, A. Étude de la pyrolyse lente de l'Eucalyptus marocain par analyse thermique. **Thermochemica Acta**, v. 284, p. 341-349, 1996.

KLUDT, K. D. **Use of near infrared spectroscopy technology for predicting bending properties of clear wood specimens**. 2003. 86 p. Dissertation (Master of Science in Civil Engineering) - Washington State University, Washington, DC.

LIN, J. C. M. Development of a high yield and low cycle time biomass char production system. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 487-495, 2006.

MAA, P. S.; BAILIE, R. C. Influence of particle sizes and environmental conditions on high temperature pyrolysis of cellulosic material: I theoretical. **Combustion Science and Technology**, v. 7, n. 6, p. 257-269, 1973.

MAGALHÃES, W. L. E.; PEREIRA, J. C. D.; MUÑIZ, G. I. B.; KLOCK, U.; SILVA, J. R. M. Determinação de propriedades químicas e anatômicas de madeira com o uso da reflexão difusa de infravermelho próximo. **Boletim de Pesquisa Florestal**, v. 50, p. 25-36, jan./jun. 2005.

MARTINS, H. Madeira como fonte de energia. In: PENEDO, W. R. (Ed.). **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte, MG: CETEC, 1980. v. 1, p. 9-26.

MEDER, R.; GALLAGHER, S.; MACKIE, K. L.; BÖHLER, H.; MEGLEN, R. R. Rapid determination of the chemical composition and density of *Pinus radiata* by PLS modelling of transmission and diffuse reflectance FTIR Spectra. **Holzforschung**, v. 53, p. 261-266, 1999.

MITSUI, K.; TSUCHIKAWA, S. Application of Near Infrared Spectroscopy (NIR) to light-irradiated wood. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v. 61, p. 159-160, 2003.

NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** 2005. 160 p. Dissertação (Doutorado em Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

NUMAZAWA, S. **Contribution a l'étude de la pyrolyse lente sous pression du bois**: détermination des paramètres optimums du procédé et des caractéristiques des produits obtenus. 2000. 204 p. Tese (Docteur de Génie de Procédés Industriels) - Université de Technologie de Compiègne, Compiègne.

PANSHIN, A. J. **Textbook of wood technology**. New York: MacGraw-Hill Book, 1964. v. 1, 643 p.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 198-219, 2003.

PELÁEZ-SAMANIEGO, M. R.; GARCIA-PEREZ, M.; CORTEZ, L. B.; ROSILLO-CALLE, F.; MESA, J. Improvements of Brazilian carbonization

industry as part of the creation of a global biomass economy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 4, p. 1063-1086, 2008.

PENNISE, D. M.; SMITH, K. R.; KITHINJI, J. P.; REZENDE, M. E.; RAAD, T. J.; ZHANG, J.; FAN, C. Emissions of greenhouse gases and other airborne pollutants from charcoal making in Kenya and Brasil. **Journal of Geophysical Research**, v. 106, n. D20, p. 24143-24155, 2001.

RAAD, T. J. **Drying process simulation and *Eucalyptus* ssp carbonization**. 2004. 114 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, n. 8, p. 987-998, 1996.

RAYMOND, C. A.; SCHIMLECK, L. R. Development of near infrared reflectance analysis calibrations for cellulose content in *Eucalyptus globulus*. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 32, p. 170-176, 2002.

RICHARD, J. R.; ANTAL, M. J. Thermogravimetric studies of charcoal formation from cellulose at elevated pressures. In: BRIDGWATER, A. V. (Ed.). **Advances in thermochemical biomass conversion**. London: Blackie Academic and Professional, 1994. v. 2.

SAMPAIO, R. S. Integrating cultivated biomass with charcoal and steel making for CO₂ fixation and O₂ regeneration. In: BIOMASS CONFERENCE OF THE AMERICAS, 4., 1999, Oakland. **Proceedings...** Oakland, 1999. CD-ROM.

SAMPAIO, R. S.; LOPES, L. E. F. O ferro primário mais limpo do planeta: a produção de ferro com uso de biomassa plantada. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE USO DA BIOMASSA PLANTADA PARA A PRODUÇÃO DE METAIS E GERAÇÃO DE ELETRICIDADE, 1., 2001, Belo Horizonte, MG. **Anais...** Belo Horizonte, MG, 2001. CD-ROM.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R.; ILIC, J. Estimation of *Eucalyptus delegatensis* wood properties by near infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, Ottawa, v. 31, p. 1671-1675, 2001.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R.; ILIC, J.; MATHESON, A. C. Estimation of wood stiffness of increment cores by near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, Ottawa, v. 32, p. 129-135, 2002.

SCHIMLECK, L. R.; KUBE, P. D.; RAYMOND, C. A. Genetic improvement of kraft pulp yield in *Eucalyptus nitens* using cellulose content determined by near infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, Ottawa, v. 34, p. 2363-2370, 2004a.

SCHIMLECK, L. R.; MORA, C.; DANIELS, R. F. Estimation of the physical wood properties of green *Pinus taeda* radial samples by near infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, Ottawa, v. 33, p. 2297-2305, 2003.

SCHIMLECK, L. R.; STÜRZENBECHER, R.; JONES, P. D.; EVANS, R. Development of wood property calibrations using near infrared spectra having different spectral resolutions. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 12, p. 55-61, 2004b.

SCHIMLECK, L. R.; YAZAKI, Y. Analysis of black wattle (*Acacia mearnsii* De Wild) bark by near infrared spectroscopy. **Holzforschung**, v. 57, p. 527-532, 2003a.

SCHIMLECK, L. R.; YAZAKI, Y. Analysis of *Pinus radiata* D. Don bark by near infrared spectroscopy. **Holzforschung**, v. 57, p. 520-526, 2003b.

SJOSTROM, E. **Wood chemistry fundamentals and application**. New York: Academic, 1981. 223 p.

SO, C. L.; GROOM, L. H.; RIALS, T. G.; SNELL, R.; KELLEY, S. S.; MEGLEN, R. Rapid assessment of the fundamental property variation of wood. In: BIENNIAL SOUTHERN SILVICULTURAL RESEARCH CONFERENCE, 11., 2001, Asheville, NC. **Proceedings...** Asheville, NC: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Southern Research Station, 2001. p. 176-180.

SO, C. L.; VIA, B. K.; GROOM, L. H.; SCHIMLECK, L. R.; SHUPE, T. F.; KELLEY, S. S.; RIALS, T. G. Near infrared spectroscopy in the forest products industry. **Forest Products Journal**, Amsterdam, v. 54, n. 3, p. 6-16, 2004.

SYKES, R.; LI, B.; HODGE, G.; GOLDFARBG, B.; KADLA, J.; CHANG, H. M. Prediction of loblolly pine wood properties using transmittance near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, Ottawa, v. 35, p. 2423-2431, 2005.

SYRED, C.; GRIFFITHS, A. J.; SYRED, N.; BEEDIE, D.; JAMES, D. A clean, efficient system for producing charcoal, heat and power (CHaP). **Fuel**, v. 85, p. 1566-1578, 2006.

THYGESEN, L. G. Determination of dry matter content and basic density of Norway spruce by near infrared reflectance and transmittance spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 2, p. 127-135, 1994.

THYGESEN, L. G.; LUNDQVIST, S. O. NIR measurement of moisture content in wood under unstable temperature conditions: part 1, thermal effects in near infrared spectra of wood. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 8, p. 183-189, 2000.

TRUGILHO, P.; SILVA, D. da. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, Piracicaba, v. 2, n. 27, 2004.

TSUCHIKAWA, S.; INOUE, K.; NOMA, J.; HAYASHI, K. Application of near-infrared spectroscopy to wood discrimination. **Journal of Wood Science**, v. 49, p. 29-35, 2003.

VÁRHEGYI, G. Aims and methods in non-isothermal reaction kinetics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 79, p. 278-288, 2007.

VÁRHEGYI, G.; ANTAL, M. J.; SZEKELY, T.; TILL, F.; JAKAB, E. Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric studies of the thermal decomposition of biopolymers 1: avicel cellulose in the presence and absence of catalysts. **Energy Fuels**, v. 2, p. 267-272, 1988.

VITAL, B. R.; ALMEIDA, J. de; VALENTE, O. F.; PIRES, I. E. Características de crescimento das árvores e de qualidade da madeira de *Eucalyptus camaldulensis* para a produção de carvão. **Circular Técnica IPEF**, Piracicaba, v. 47, p. 22-28, 1994.

WENZL, H. F. J. **The chemical technology of wood**. New York: Academic, 1970. 692 p.

YEH, T. F.; CHANG, H. M.; KADLA, J. F. Rapid prediction of solid wood lignin content using transmittance near-infrared spectroscopy. **Journal of Agricultural and food chemistry**, v. 52, p. 1435-1439, 2004.

CAPÍTULO 2

PIRÓLISE DA MADEIRA E SEUS PRINCIPAIS COMPONENTES: EFEITO DA PRESSÃO E TAXA DE AQUECIMENTO

RESUMO

CAMPOS, Ana Carolina Maioli. Pirólise da madeira e seus principais componentes: efeito da pressão e taxa de aquecimento. In: _____ **Carvão de *Eucalyptus***: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR. 2008. cap. 2, p. 47-69. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de estudar a influência dos parâmetros de pirólise sobre o comportamento térmico da madeira e seus principais componentes químicos, a fim de compreender os fatores que favorecem maiores rendimentos em carvão para fins siderúrgicos. Foram analisados quatro materiais pela termogravimetria dinâmica: madeira de *Eucalyptus*, celulose, xilana e lignina, submetidos a diferentes taxas de aquecimento (5°, 10° e 20°C.min⁻¹) e pressão (0,1, 0,5 e 1 MPa) em atmosfera inerte (N₂), à temperaturas de 50° a 650°C. Ensaios de referência foram conduzidos com o recipiente vazio e com óxido de alumínio para avaliar e corrigir os efeitos de Arquimedes no reator TG. Os resultados demonstram como o comportamento da decomposição da biomassa é afetado pela sua constituição química, temperatura, pressão e taxa de aquecimento. A contribuição na formação do carvão, em ordem decrescente, foi: lignina, xilana e celulose. A pirólise da celulose foi dependente da pressão, possivelmente devido às reações competitivas envolvidas na sua degradação térmica. Esse comportamento, embora menos expressivo, também foi constatado para a madeira. A lignina apresentou uma tendência à relação negativa com o aumento da pressão no intervalo estudado. A taxa de aquecimento apresentou efeito bastante semelhante para a madeira de *Eucalyptus* e a xilana, com rendimentos superiores para as maiores taxas de aquecimento às pressões de 0,1 e 0,5 MPa. Deve-se prosseguir em estudos dessa ordem visando melhor controle e otimização do processo de produção do carvão vegetal para fins siderúrgicos.

Palavras-chave: pirólise, análise termogravimétrica, biomassa, pressão

¹ Comitê Orientador: Fábio Akira Mori – UFLA (Orientador); Co-orientadores: Alfredo Napoli – CIRAD/França; Paulo Fernando Trugilho – UFLA.

ABSTRACT

CAMPOS, Ana Carolina Maioli. Pyrolysis of wood and its chemical components: effects of pressure and heating rate. In: _____ *Eucalyptus charcoal*: pyrolysis parameters effects upon wood and its chemical compounds and quality prediction with NIR spectroscopy. 2008. chap. 2, p. 47-69. Dissertation (Master in Wood Science and Technology) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

This chapter aimed at studying the influence of the pyrolysis parameters on the thermal behavior of wood and its main chemical components, in order to understand the factors which may promote higher yields of coal for steel usage. Four materials were examined by dynamic thermogravimetric analysis: *Eucalyptus* wood, cellulose, xylan and lignin; subjected to different heating rates (5, 10 and 20°C.min⁻¹) and pressure (0.1, 0.5 and 1 MPa) in inert gas (N₂) at temperatures from 20 to 650°C. Test runs were conducted with to the empty crucible and with aluminum oxide, in order to measure and correct the effects of Archimedes' pushing force inside the TG reactor. The results demonstrated that the behavior of the wood decomposition was affected by its chemical constitution, temperature, pressure and rate of warming. The contribution for coal formation, in descending order was: lignin, xylan and cellulose. The pyrolysis of cellulose was pressure dependent, possibly due to competitive reactions involved in its thermal degradation. This behavior, although less expressive, was also observed for wood. The lignin showed a negative trend regarding to the pressure increasing in the range studied. The heating rate had a similar effect to the *Eucalyptus* wood and xylan, with higher income for the higher heating rates with pressures of 0.1 and 0.5 MPa. Researches regarding pressurized thermogravimetry should be continued aiming at increasing the control and optimization of the process production of charcoal for steel usage.

Keywords: pyrolysis, analysis termogravimétrica, biomass, pressure

¹ Advising Committee: Fábio Akira Mori – UFLA (Adviser); Co-advisers: Alfredo Napoli – CIRAD/France; Paulo Fernando Trugilho – UFLA.

1 INTRODUÇÃO

O carvão vegetal para o uso industrial representa um importante mercado para o Brasil, sendo produzido pela pirólise da madeira a temperaturas próximas de 400° a 500°C. Durante o processo ocorrem reações exaustivas das estruturas moleculares originais dos compostos de celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos que compõem a madeira, com conseqüente liberação de voláteis e formação do resíduo sólido (carvão).

As propriedades do carvão vegetal são conhecidas por variarem devido à matéria-prima de origem e ao processo de carbonização. Grandes esforços têm sido feitos na tecnologia de produção florestal, entretanto, Antal & Grønli (2003) acreditam que o desafio atual é projetar reatores de carbonização que maximizem a formação do carvão e minimizem os subprodutos da pirólise.

O domínio dos fatores que aumentem o rendimento da carbonização poderá maximizar ganhos, aumentando a competitividade do termorreduzidor, contribuindo para a redução da pressão sobre as florestas nativas e a melhor utilização dos recursos das florestas energéticas. A evolução dos processos de conversão tradicionais para sistemas altamente eficientes trará benefícios importantes no perfil de utilização e nos volumes de biomassa utilizados para a produção de energia nos próximos anos (Gómez et al., 2000; Lin, 2006).

As técnicas termogravimétricas (TG) permitem o registro da perda de massa de uma amostra submetida a um programa de temperatura. Embora a análise TG forneça apenas uma informação global sobre o conjunto de reações que ocorrem durante a pirólise, ela permite a comparação do comportamento térmico da biomassa, evidenciando a influência de alguns parâmetros (composição química, temperatura, taxa de aquecimento, pressão, entre outros) sobre a cinética da reação.

As análises termogravimétricas partem do princípio de que a pirólise de “micropartículas” seja regida apenas por reações químicas (controle cinético), considerando, portanto, os efeitos de difusão térmica e transferência de massa desprezíveis (Díaz, 2006). O tamanho crítico estimado para partículas em sistemas de controle cinético é controverso e, geralmente, varia entre 0,01 a 0,2 mm (Maa & Bailie, 1973; Miller & Bellan, 1997; Bassilakis et al., 2001).

A presente pesquisa foi realizada com o objetivo de estudar a influência dos parâmetros de processo da pirólise sobre o comportamento térmico da madeira e seus principais componentes químicos, por meio da termogravimetria, a fim de compreender a influência de alguns dos principais fatores que favorecem a obtenção de maiores rendimentos em carvão durante a pirólise.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Descrição do equipamento

O presente estudo foi conduzido no Cirad-Persyst/França, onde um equipamento termogravimétrico específico foi desenvolvido para trabalhar a temperatura e pressão elevadas. Isso é possível pela utilização de uma balança eletromagnética de suspensão (modelo *Rubotherm GMBH*). Os principais componentes do equipamento: microbalança e o reator/forno vertical, fixados nos aparatos de suporte; o computador, usado para editar comandos do ensaio e os “blocos de visualização”, para controle dos parâmetros medidos continuamente, podem ser vistos na Figura 1. Descrições mais detalhadas dos equipamentos são apresentadas no Anexo A.

A balança de suspensão magnética transmite força sem contato de uma célula de medição fechada para uma microbalança localizada em condições atmosféricas normais. A amostra investigada é ligada à balança pela “suspensão magnética” em uma célula de medição termogravimétrica altamente resistente, que permite a condução de análises em atmosferas agressivas, com altas

pressões (até 10 MPa), elevadas temperaturas (até 1000°C), em ambientes constantes ou com fluxo dos gases (inerte: N₂, He; oxidante: ar, CO, CO₂ ou redutor: H₂), com determinada vazão (0 – 400 mL.min⁻¹).

O computador de apoio é provido de um programa pelo qual são ajustados os valores experimentais para cada análise (pressão, temperatura final, velocidade, fluxo de gás) e as informações adquiridas registradas. Os dados são obtidos em forma de planilha com os respectivos valores de tempo, temperatura do forno, massa, fluxo de gás e pressão.

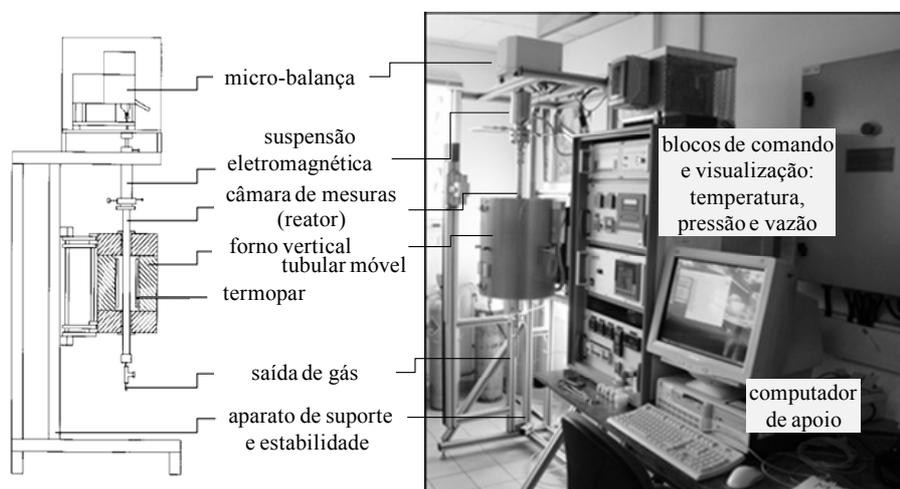


FIGURA 1 Desenho esquemático e foto do equipamento termogravimétrico e seus principais componentes (detalhes em Anexo A).

2.2 Amostras e parâmetros de pirólise

Os materiais analisados termicamente são listados a seguir:

- madeira moída de *Eucalyptus* (<0,2 mm, equivalente a 60 mesh) retirada de disco na metade da altura comercial de um híbrido de *E. urophylla* x *E. grandis* (nº 128), aos 59 meses de idade. A amostra foi selecionada por apresentar valores médios de uma população de 168 híbridos (Anexo C). Os

teores de extrativos, lignina Klason e razão Siringil/Guaiacil estão apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 Teores de extrativos, lignina Klason e razão S/G do híbrido analisado.

	Híbrido nº 128	Média ²	CV (%) ²
Teor de extrativos (%) ¹	3,76	3,70	17,40
Teor de lignina Klason (%) ¹	24,45	24,64	3,37
Razão Siringil/Guaiacil (%) ¹	3,82	4,04	13,41

¹Fonte: Baillères et al. (2002); ²população com 168 híbridos (Anexo C).

Os componentes puros selecionados para representar a composição da madeira foram:

- celulose em pó tipo 50 Sigmacell[®];
- xilana em pó SIGMA[®] de madeira de vidoeiro ($\geq 95\%$ de resíduos de xilose: poli (β -D-xilopiranosose [1 \rightarrow 4])), componente típico das hemiceluloses;
- lignina em pó, alkali ALDRICH[®] (97%).

Para o controle dos dados foram realizados ensaios com:

- óxido de alumínio (Al₂O₃) SIGMA[®], utilizado para avaliar a eficiência do pré-tratamento dos dados, já que não apresenta degradação térmica nas faixas de temperatura e condições ambientais estudadas e
- recipiente vazio (“ensaios brancos”).

Os efeitos térmicos foram minimizados pela utilização de partículas inferiores a 2 mm e massa amostral de, aproximadamente, 30 mg. Cada material foi submetido a diferentes taxas de aquecimento (5°, 10° e 20°C.min⁻¹) e pressão (0,1, 0,5 e 1 MPa). Optou-se por realizar o processo a baixas taxas de aquecimento para minimizar a defasagem entre a temperatura da amostra e a temperatura no ambiente da termobalança. Segundo Díaz (2006), taxas de até 40°C.min⁻¹ são preferidas para estudos cinéticos. Os ensaios TG-dinâmicos

foram conduzidos em atmosfera inerte (nitrogênio) com fluxo de gás de 30 mL/min e faixa de temperatura de 50° a 650°C.

2.3 Tratamento dos dados

Devido aos ruídos de ordem física, ou seja, forças de Arquimedes em função da temperatura e pressão, foram realizados ensaios “brancos” com o recipiente vazio para todas as condições de pirólise estudadas. A evolução do peso nos ensaios brancos corresponde à evolução da força de Arquimedes (empuxo) devido às alterações da densidade do gás inerte na termobalança. Geralmente, essa força é desprezível à pressão atmosférica, mas pode ser significativa quando se trabalha em condições de alta pressão.

As curvas de perda de massa foram corrigidas utilizando-se o programa estatístico MatLab. As funções obtidas foram então interpoladas e derivadas, gerando as curvas termogravimétricas (TG) e derivadas (DTG) para análise.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Tratamento dos dados

As curvas dos ensaios brancos (com recipiente vazio), as curvas brutas com óxido de alumínio e as curvas de perda de massa obtida para o óxido de alumínio após a correção dos dados, para todas as condições de ensaio, são mostradas na Figura 2. O óxido de alumínio é inerte dentro das condições do presente estudo e, portanto, qualquer alteração de sua massa se relaciona a fenômenos físicos e não químicos. Com a correção das curvas, foi possível reduzir esses efeitos físicos de quase 0,5% para aproximadamente 0,2% da perda de massa a 1 MPa e 20°C.min⁻¹, condição que apresentou maior valor de alteração de massa devido a fenômenos físicos.

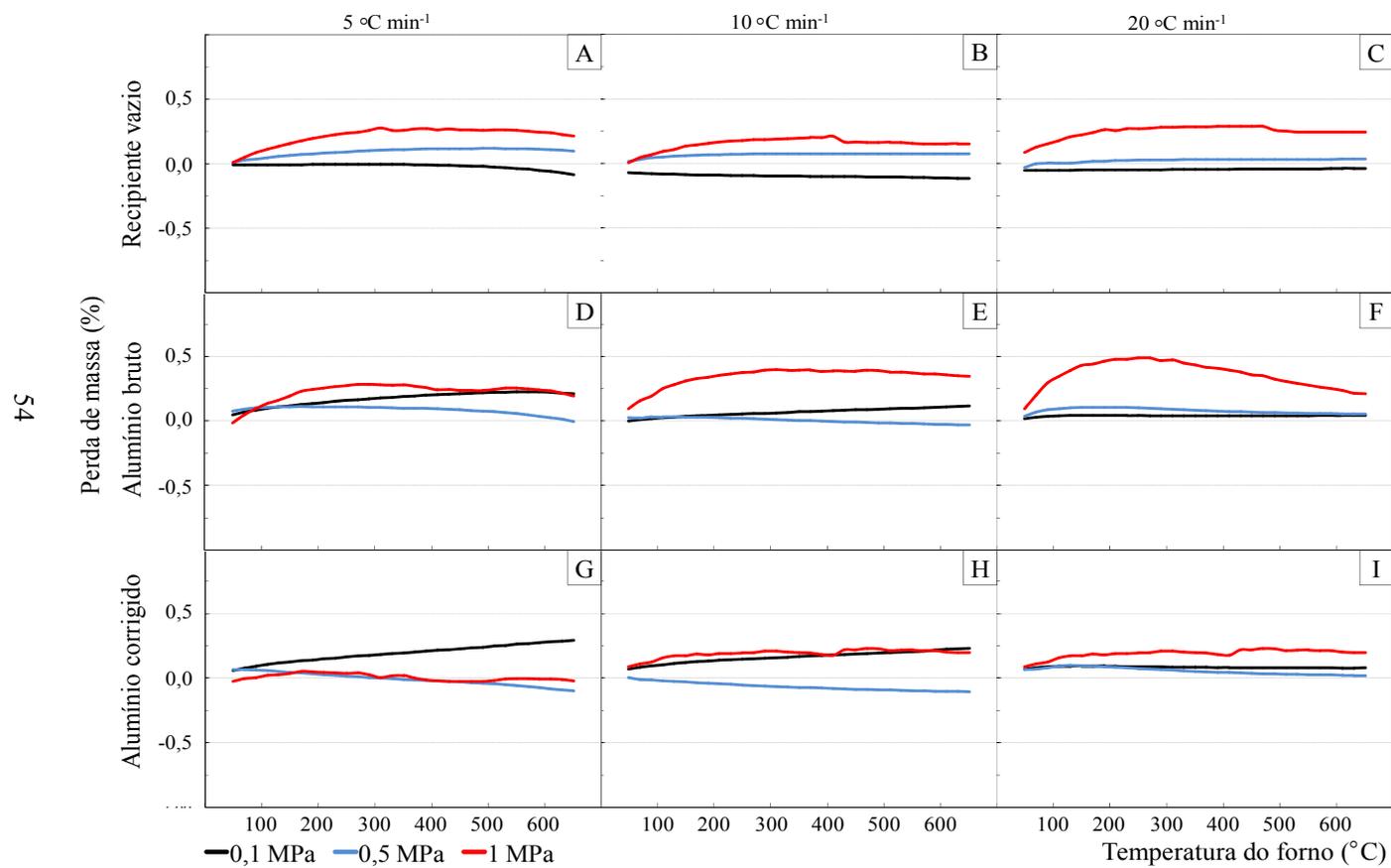


FIGURA 2 Curvas com recipiente vazio (A,B,C), com alumínio sem tratamento (D,E,F) e alumínio corrigido (G,H,I).

3.2 Análises comparativas das curvas termogravimétricas (TG)

Na Figura 3 são apresentadas as curvas de perda de massa dos materiais estudados (*Eucalyptus*, celulose, xilana e lignina) sob as diferentes condições de taxa de aquecimento (5°, 10° e 20°C.min⁻¹) e pressão (0,1, 0,5 e 1 MPa). De maneira geral, o rendimento em carvão da lignina, para todas as condições de pirólise, foi significativamente maior que os demais materiais, variando entre 43% e 61%. Isso demonstra a preferência desse composto na formação do carvão. Os maiores rendimentos (61%, a 650°C) foram obtidos às taxas de 5° e 10°C.min⁻¹ a 0,1 MPa (Figura 3 A e B).

Enquanto as reações de pirólise da lignina ocorrem em um grande intervalo de temperatura (~200°-500°C), para toda a faixa de pressão estudada, a decomposição é mais rápida entre 310° e 420°C, o que está de acordo com o relatado por Martins (1980) à pressão atmosférica. Os maiores efeitos da taxa de aquecimento e pressão, sobre a pirólise da lignina, ocorreram no intervalo de 100° a 250°C. Observou-se que os tratamentos com menores rendimentos em carvão apresentaram maior velocidade de perda de massa em temperaturas mais baixas, resultando em um rebaixamento da curva (Figura 3 C, D, E, G, H e I).

A lignina é o componente da madeira mais estável termicamente, quando comparada com a holocelulose e com a própria madeira; fato relacionado com a complexidade de sua estrutura química e aos tipos de ligações. Brito & Barrichelo (1977), estudando pirólise da lignina, obtiveram rendimento em carvão de 55% a 550°C, mostrando a preferência desse composto em formar a parte sólida durante a pirólise e a importância do teor de lignina da biomassa na obtenção de carvão.

As hemiceluloses são um conjunto de compostos menos estáveis, devido à sua natureza amorfa e ramificada. A xilana utilizada no presente estudo, como composto típico das hemiceluloses, apresentou rendimentos superiores àqueles observados para celulose e madeira de *Eucalyptus*. Os valores variaram entre

27% e 39%, a 650°C (Figura 3 A a G), indicando uma contribuição importante deste composto na formação do carvão vegetal. As maiores perdas de massa ocorreram entre as temperaturas de 220° a 300°C; esse intervalo quase não se alterou com a variação da taxa de aquecimento e pressão. Contudo, a 5°C.min⁻¹, em que se têm os rendimentos mínimo e máximo, observou-se uma redução na amplitude da perda de massa com o aumento da pressão, passando de um rendimento em carvão de 27% (0,1 MPa) para 39% (1 MPa), a 650°C. Esse efeito foi menos expressivo nas taxas de aquecimento de 10° e 20°C.min⁻¹.

O rendimento em carvão, a partir da celulose, variou de 19% a 30% a 650°C (Figura 3 D e G). A faixa de temperatura de maior degradação da celulose foi entre 280° e 360°C. Segundo Martins (1980), a ruptura da ligação glicosídica na celulose ocorre em temperaturas acima de 300°C. De maneira geral, a celulose apresentou um aumento no rendimento em carvão com o aumento da pressão de pirólise. Para as taxas de 10° e 20°C.min⁻¹, houve um aumento, respectivo, de 7% e 5% (a 650°C) entre os ensaios a pressão atmosférica e a 1 MPa de pressão. Um comportamento diferente foi observado para a pirólise da celulose a 5°C.min⁻¹ e 1 MPa (Figura 3 G), que apresentou o menor rendimento em carvão.

A pirólise da madeira de *Eucalyptus* apresentou uma faixa de maior degradação térmica, entre 250° e 400°C e rendimento em carvão variando de 17% a 26%. Sua faixa de degradação mais extensa corresponde à sobreposição das faixas de maior reação de seus componentes hemicelulósicos e celulósicos. A degradação térmica da madeira seguiu, em todos os tratamentos considerados, a observada na celulose, o que se deve à maior proporção desse componente da madeira.

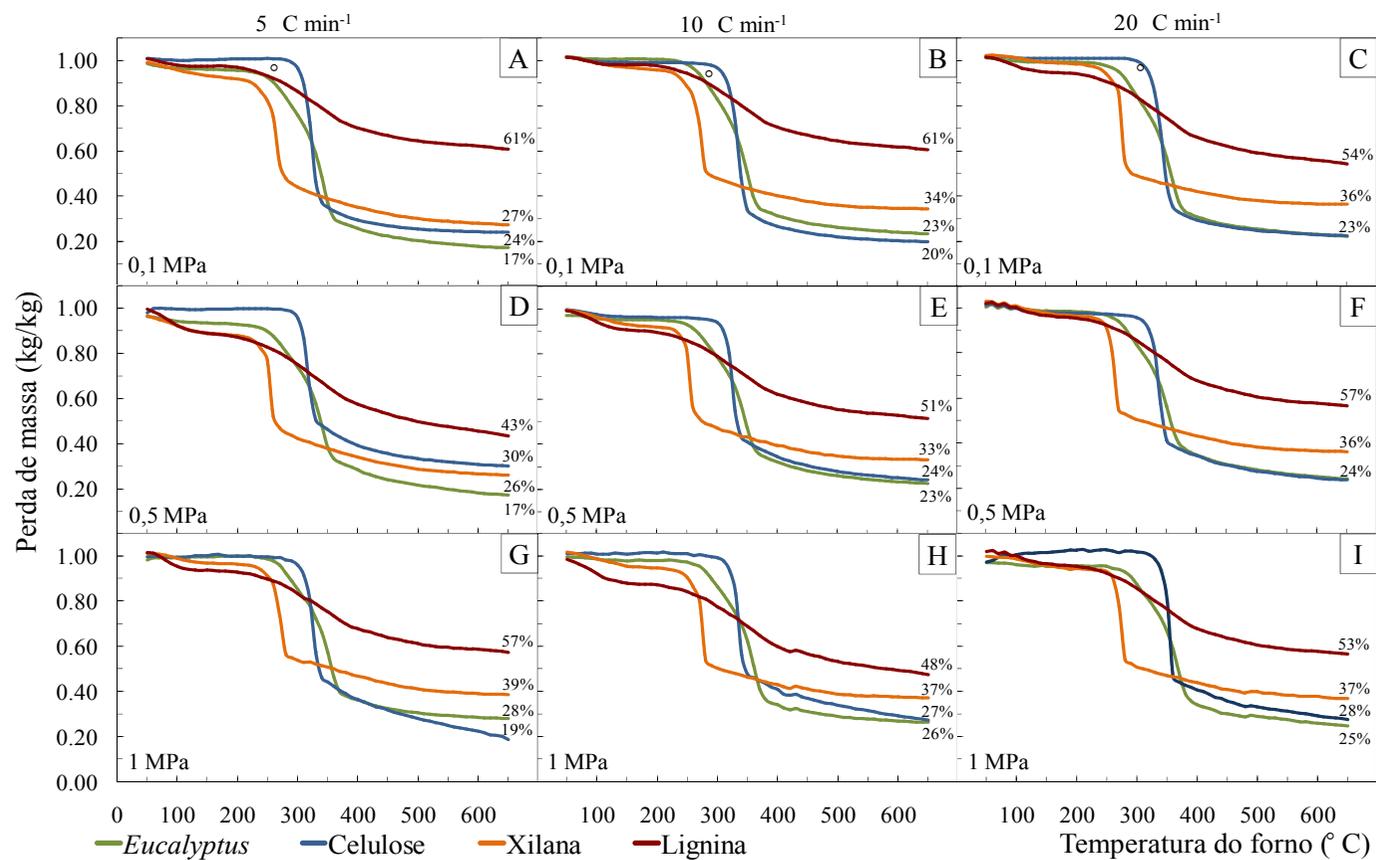


FIGURA 3 Curvas de TG-dinâmico para *Eucalyptus*, celulose, xilana e lignina, nas condições de pirólise estudadas.

3.3 Análise comparativa das curvas termogravimétricas derivadas (DTG)

Na Figura 4, obtida por diferenciação da curva de perda de massa, observam-se as velocidades de reação dos materiais estudados (*Eucalyptus*, celulose, xilana e lignina) sob as diferentes condições de taxa de aquecimento (5°, 10° e 20°C.min⁻¹) e pressão (0,1, 0,5 e 1 MPa).

Observa-se que a xilana e a celulose apresentaram apenas um pico de reação, em temperaturas que variaram de 260° a 280°C e 320° a 360°C, respectivamente, para a xilana e a celulose, dependendo das condições de pirólise. A lignina, ao contrário dos polímeros citados, não apresentou um pico de reação definido. Isso ocorre devido à velocidade de degradação térmica quase constante apresentada pela lignina em uma extensa faixa de temperatura. A velocidade de perda de massa da lignina foi, em média, 13 vezes inferior àquelas da celulose e xilana, o que demonstra a grande estabilidade térmica deste composto na faixa de temperatura estudada (até 650°C).

A madeira de *Eucalyptus* apresentou dois picos de reação bem definidos. Kifani-Sahban et al. (1996), ao estudarem curvas de DTG de *Eucalyptus* a 5°C.min⁻¹ e pressão atmosférica, encontraram picos de reação nas temperaturas de 265°C e 370°C. No presente estudo, para as mesmas condições (Figura 4 A), foram encontrados picos próximos a 280°C e 340°C. Partindo do fato de que a velocidade de perda de massa da lignina é consideravelmente inferior às de xilana e celulose, é possível atribuir os dois picos de reação de pirólise de *Eucalyptus* às decomposições térmicas das hemiceluloses e celulose, constituintes básicos da madeira. A lignina, por apresentar uma taxa de degradação térmica consideravelmente pequena, contribui para reduzir a velocidade de reação da madeira.

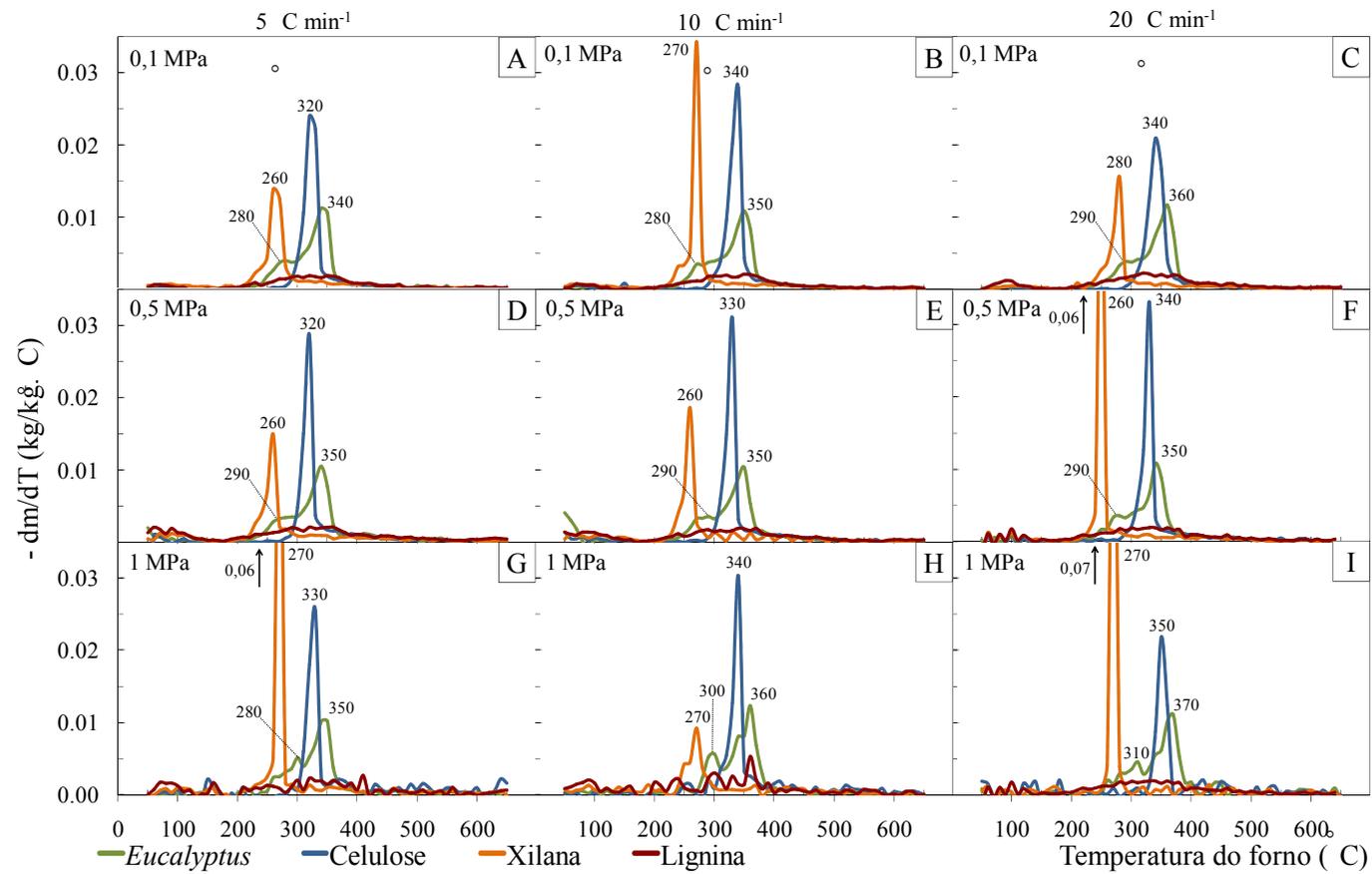


FIGURA 4 Taxa de reação (dm/dT) para *Eucalyptus*, celulose, xilana e lignina, nas condições de pirólise avaliadas.

3.4 Efeito da temperatura e pressão sobre o rendimento em carvão

Na Figura 5 observam-se, com mais clareza, os efeitos da temperatura e pressão da carbonização sobre o rendimento em carvão para cada condição de pirólise. As temperaturas apresentadas variam de 400° a 550°C e podem simular as temperaturas máximas alcançadas na maior parte dos fornos convencionais de carbonização da madeira.

São muitas as reações químicas que ocorrem durante o processo de pirólise e os fenômenos de reação estão estreitamente relacionados com a temperatura à qual a biomassa é submetida (Gomes & Oliveira, 1980). Conforme se observa na Figura 5, a temperatura apresentou relação inversa com o rendimento em carvão, ou seja, o aumento na temperatura de pirólise causa diminuição de sólido produzido e aumento nos produtos gasosos.

A temperatura final de carbonização é, portanto, uma das variáveis responsáveis pela qualidade final do carvão vegetal. Ela desempenha um papel fundamental nas diversas reações durante o processo de carbonização, levando à geração de produtos com características físicas e químicas diferentes (Trugilho et al., 2001). O estudo com TG ainda não pode avaliar a qualidade do carvão, contudo, as curvas termogravimétricas têm mostrado que quando se visa à produção de carvão vegetal o processo de pirólise não deve ser conduzido acima de 450°C (Gómez et al., 2000).

Quanto maior o controle da temperatura final no interior do forno, maior será a homogeneidade do carvão produzido. A capacidade de elevado controle sobre a temperatura no interior dos fornos de carbonização poderá trazer ganhos significativos na previsão e controle do carvão desejado, sendo, possivelmente, o parâmetro de pirólise de maior importância.

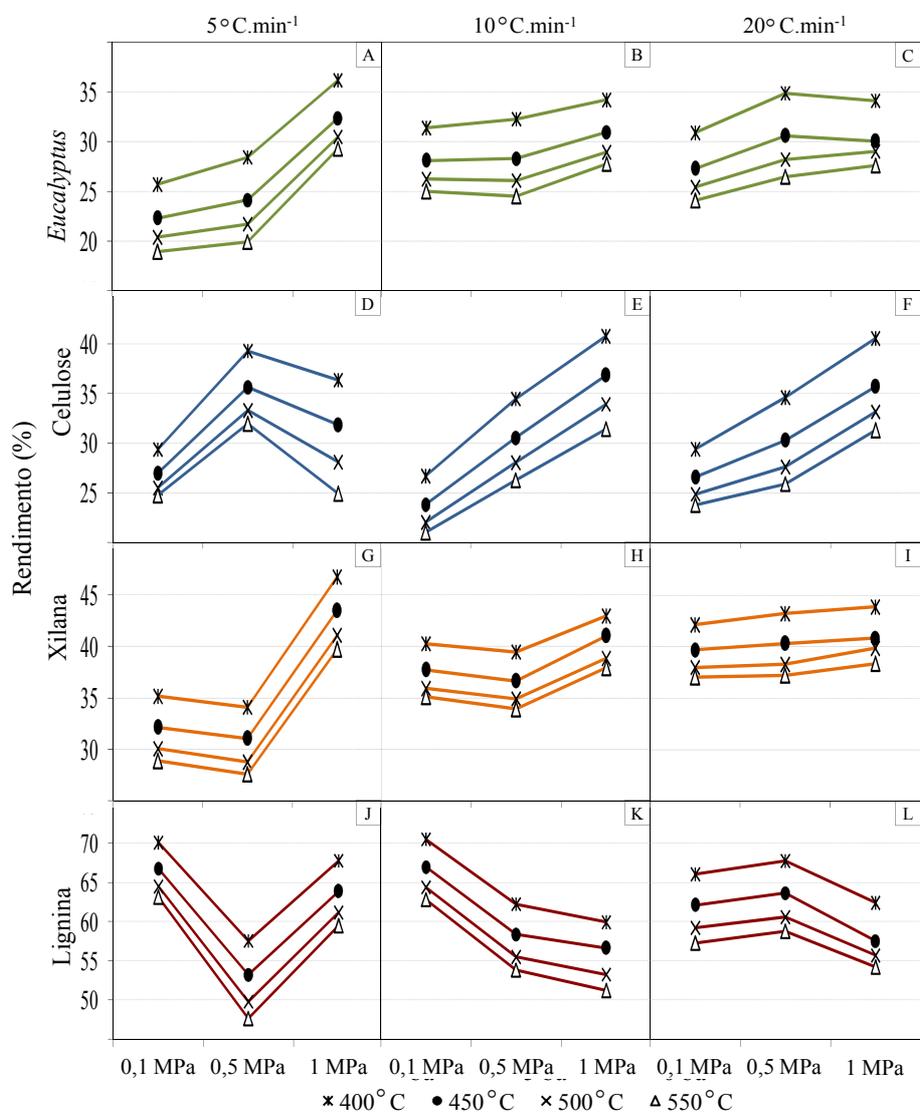


FIGURA 5 Efeito da temperatura e pressão sobre o rendimento em carvão, para cada material avaliado, nas diferentes pressões.

A madeira de *Eucalyptus* apresentou um aumento no rendimento em carvão de, aproximadamente, 10%, entre 0,1 e 1 MPa, sob pirólise a $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 5 A). Para as taxas de aquecimento de 10° e $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, o aumento no rendimento entre 0,1 e 1 MPa foi menos expressivo, da ordem de 3% (Figura 5 B e C), enquanto a celulose, componente principal da madeira, apresentou rendimentos em carvão mais elevados para essas taxas de aquecimento a 1 MPa (Figura 5 E e F). Blackadder & Rensfelt (1985), usando instrumentos de ATG pressurizados, observaram que o rendimento em fração sólida da pirólise da madeira de videiro aumentou de 26%, a 500°C e pressão atmosférica, para 34% a 4 MPa.

Blackadder & Rensfelt (1985) estudaram a influência da pressão (entre 0,1 e 4 MPa) para madeira, celulose e lignina, a uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Os autores descreveram a pirólise da celulose como sendo a de maior dependência da pressão e observaram que o rendimento em fração sólida da pirólise de celulose aumentou de 6% a 0,1 MPa para 15% a 4 MPa (750°C). De forma semelhante ao observado por Blackadder & Rensfelt (1985), na Figura 5 (D, E e F) observa-se alta dependência das reações de pirólise da celulose em função da pressão. Contudo, o aumento da temperatura final tende a reduzir esse efeito: a 400°C ($20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), o aumento no rendimento em carvão da celulose, entre 0,1 e 1 MPa, foi de, aproximadamente, 12%; a 550°C , esse aumento foi de apenas 7% (Figura 4 F).

O aumento do rendimento em carvão da celulose coincidiu com a redução na amplitude da rampa de decomposição térmica, observada anteriormente na Figura 3. Isso pode indicar que, acima de certa temperatura, o rendimento em gases, condensáveis e não condensáveis, é resultado de processos competitivos sensíveis à pressão. Hajaligol et al. (1993), estudando pirólise da celulose, encontraram uma redução na produção de alcatrão com o aumento da pressão. Antal & Mok (1990), estudando pirólise da celulose sob pressões de 0,1

a 0,5 MPa, verificaram que a pressão favorece a formação do resíduo sólido e de CO₂ e reduz a emissão de CO e demais hidrocarbonetos da pirólise.

Antal & Mok (1990) relatam que pesquisas fundamentais em pirólise de celulose têm mostrado que um aumento de 1 MPa na pressão de pirólise aumenta substancialmente o rendimento de carvão em relação ao obtido sob pressão atmosférica. Numazawa (2000) estudou os efeitos da pressão de 0,2 a 1 MPa, em microestruturas dos carvões produzidos da madeira. As imagens obtidas por meio da microscopia eletrônica por varredura mostraram que a pressão favorece a condensação de voláteis na matriz sólida, em uma primeira etapa. Posteriormente, os compostos orgânicos condensados sofrem reações secundárias, aumentando o rendimento em carbono fixo.

A xilana apresentou comportamento bastante similar ao da madeira de *Eucalyptus*, tendo o maior aumento no rendimento em carvão sido observado a 5 °C.min⁻¹, entre 0,1 e 1 MPa (Figura 5 G). Nas demais taxas de aquecimento, o aumento no rendimento em carvão pelo aumento da pressão de pirólise não foi muito expressivo. Para a lignina, observou-se um comportamento quase oposto àquele apresentado pela celulose. Blackadder & Rensfelt (1985) relataram que a pirólise da lignina pareceu ter um comportamento independente da pressão. Os resultados do presente estudo indicaram que a pressão exerceu influência sobre o rendimento em pirólise da lignina. A maior parte dos tratamentos sob pressão indicou uma tendência à redução do rendimento em carvão com o aumento da pressão, especialmente para as maiores taxas de aquecimento usadas.

3.5 Efeito da taxa de aquecimento de pirólise sobre o rendimento em carvão

A perda de massa dos materiais sob diferentes pressões de pirólise, a fim de possibilitar uma análise comparativa das taxas de aquecimento sobre o comportamento térmico dos materiais estudados, é apresentada na Figura 6.

A madeira de *Eucalyptus* e a xilana apresentaram comportamento bastante semelhante, tendo os maiores rendimentos em carvão sido observados a 1 MPa, independente da taxa de aquecimento. O efeito da pressão de 1MPa sobre o rendimento em carvão da madeira e xilana reduziu os efeitos das taxas de aquecimento. Nas pressões de 0,1 e 0,5 MPa, o menor rendimento foi obtido para a taxa de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, ao contrário do esperado. Esperava-se que com menores taxas de aquecimento fossem obtidos maiores rendimentos em carvão.

O maior rendimento em carvão da celulose foi obtido a 0,5 MPa e $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, enquanto rendimentos inferiores foram obtidos a 10° e $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. O contrário foi observado à pressão de 1 MPa, que apresentou o menor rendimento em carvão da celulose a $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A lignina apresentou um comportamento quase oposto ao observado para celulose, em que os maiores rendimentos em carvão foram obtidos a 0,1 MPa e 5 e $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, e o menor rendimento foi observado para a condição de 0,5 MPa e $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A baixa influência da taxa de aquecimento nas faixas estudadas sobre o comportamento térmico e o rendimento dos materiais analisados é interessante do ponto de vista econômico, pois o tempo de carbonização pode ser reduzido em processos industriais, tipicamente de 8 dias. Contudo, estudos devem ser feitos para contemplar as características físicas e mecânicas do carvão produzido em taxas de aquecimento mais elevadas.

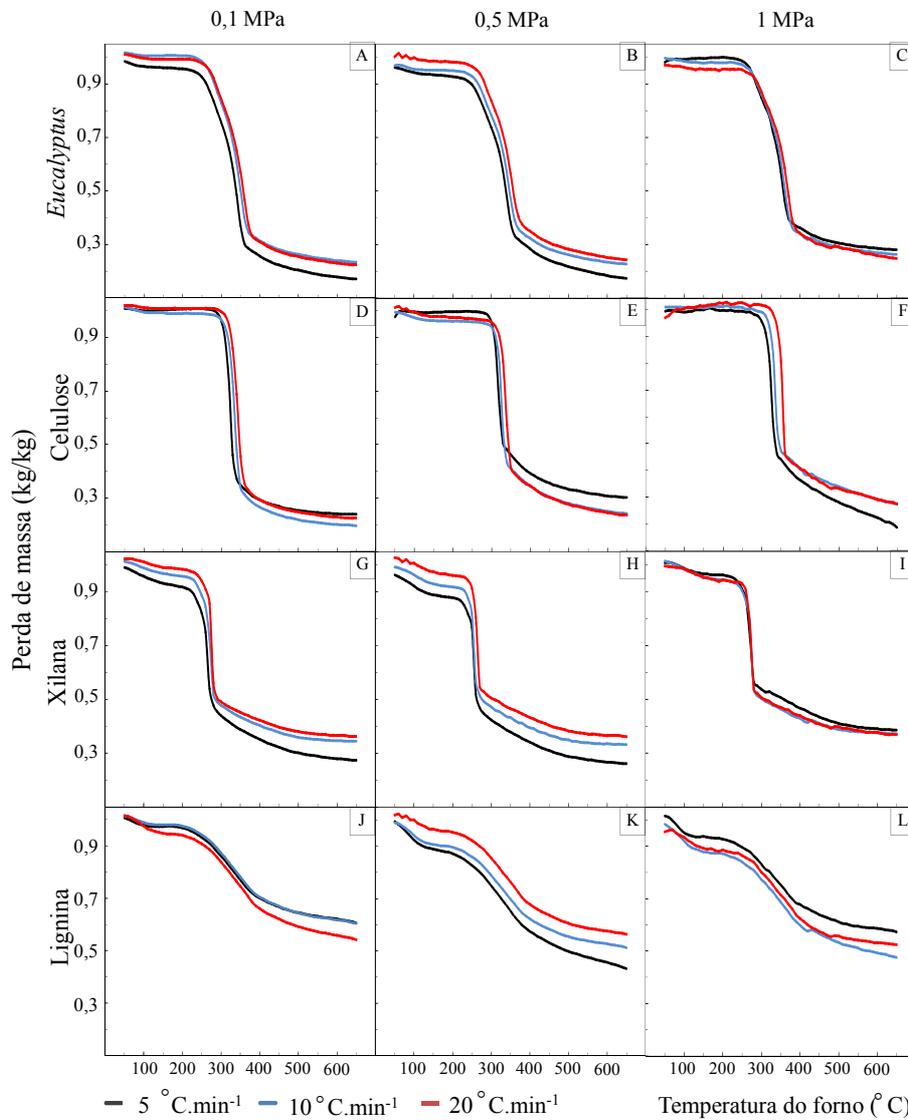


FIGURA 6 Efeito da taxa de aquecimento sobre o rendimento em carvão, para cada material avaliado, nas diferentes pressões.

Em um trabalho anterior de Milosavljevic et al. (1996), estimou-se uma “linha” divisória entre taxas de aquecimento baixas e elevadas como sendo $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. No presente estudo, taxas abaixo e acima deste valor foram contempladas. Milosavljevic et al. (1996) conduziram experimentos termogravimétricos com taxas de aquecimento variando de $0,1^{\circ}$ a $60^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e concluíram que não existem evidências térmicas de grandes alterações nos mecanismos de pirólise a altas ou baixas taxas de aquecimento. Os autores realizaram experimentos com recipientes abertos e tampados e constataram que baixas taxas de aquecimento, combinadas a limitações no escape dos voláteis, garantem aumentos significativos no rendimento em carvão. Infelizmente, esse tipo de experimento não permite controlar a pressão de pirólise (recipiente tampado) em equipamento termogravimétrico.

A relação da taxa de aquecimento e rendimento em carvão é um pouco controversa. Segundo Antal & Grønli (2003), estudos realizados com pequenas amostras de biomassa por termogravimetria, em que os vapores são rapidamente removidos do ambiente contendo a amostra, indicaram que baixas taxas de aquecimento têm pouco ou nenhum efeito no rendimento. Este fato pode ser observado na Figura 6. Antal et al. (2000) acreditam que experimentos que indicam o aumento do rendimento em carvão com a redução da taxa de aquecimento devem-se ao tempo de retenção dos gases e à ocorrência de reações secundárias.

4 CONCLUSÕES

As análises comparativas das curvas TG e DTG demonstram como o comportamento da decomposição térmica da biomassa é afetado pela sua constituição química, temperatura de pirólise, pressão e taxa de aquecimento, levando às seguintes conclusões:

- a contribuição para a formação de carvão, na faixa dos parâmetros estudados, foi crescente no sentido celulose, xilana e lignina;
- biomassas com alto teor de lignina fornecem um maior rendimento de carvão vegetal à pressão atmosférica;
- a temperatura final de pirólise demonstrou ser um parâmetro chave sobre o rendimento do carvão produzido;
- a pirólise da celulose foi dependente da pressão, possivelmente devido a reações competitivas envolvidas na sua degradação térmica. Nas taxas de aquecimento de 10° e 20°C.min⁻¹, a influência da pressão sobre o rendimento em carvão foi positiva;
- a pirólise da madeira de *Eucalyptus* foi dependente da pressão de maneira menos expressiva que a celulose, e de maneira similar à xilana;
- a lignina apresentou uma tendência à relação negativa com o aumento da pressão no intervalo estudado;
- a taxa de aquecimento apresentou efeito bastante semelhante para a madeira de *Eucalyptus* e a xilana, com rendimentos superiores para as maiores taxas de aquecimento às pressões de 0,1 e 0,5 MPa; e o efeito da taxa de aquecimento reduzido à pressão de 1 MPa.

5 RECOMENDAÇÕES

Uma das dificuldades com relação às inferências realizadas no presente trabalho é o fato de os componentes químicos utilizados não serem iguais aos encontrados na madeira. Deve-se prosseguir nos estudos termogravimétricos pressurizados com componentes extraídos da própria madeira sob análise, seguidos de ensaios individuais dos componentes e ensaios com a combinação dos mesmos (possibilidade de interação entre os componentes químicos durante

a pirólise). O próximo passo, com os dados do presente estudo, será a obtenção dos parâmetros cinéticos das reações pressurizadas.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTAL, M. J.; ALLEN, S. G.; DAÍ, X.; SHIMIZU, B.; TAM, M. S.; GRØNLI, M. Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. **Indian Engineering Chemistry Research**, New Delhi, v. 39, p. 4024-4031, 2000.

ANTAL, M. J.; GRØNLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. **Indian Engineering Chemistry Research**, New Delhi, v. 42, p. 1619-1640, 2003.

ANTAL, M. J.; MOK, W. S. L. Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass. **Energy & Fuels**, v. 4, n. 3, p. 221-225, 1990.

BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVANT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program. **Annals of Forest Science**, v. 59, p. 479-490, 2002.

BASSILAKIS, R.; CARANGELO, R. M.; WÓJTOWICZ, M. A. TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis. **Fuel**, v. 80, p. 1765-1786, 2001.

BLACKADDER, W.; RENSFELT, E. A pressurized thermo balance for pyrolysis and gasification studies of biomass, wood and peat. In: OVEREND, R. P.; MILNE, T. A.; MUDGE, L. K. (Ed.). **Fundamentals of thermochemical biomass conversion**. London: Elsevier Applied Science, 1985. p. 747-759.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal I: densidade e teor lignina da madeira de eucalipto. **Circular Técnica IPEF**, Piracicaba, v. 14, p. 9-20, 1977.

DÍAZ, C. J. G. **Understanding biomass pyrolysis kinetics: improved modeling based on comprehensive thermokinetic analysis**. 2006. 199 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona.

GOMES, P. A.; OLIVEIRA, J. B. Teoria da carbonização da madeira. In: PENEDO, W. R. (Ed.). **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte, MG: CETEC, 1980. v. 1, p. 27-42.

GÓMEZ, E. O.; SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: AGRENER - ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas, SP. **Anais...** Campinas, SP: BICCA Produções, 2000. CD-ROM.

HAJALIGOL, M. R.; HOWARD, J. B.; PETERS, W. A. An experimental and modeling study of pressure effects on tar release by rapid pyrolysis of cellulose sheets in a screen heater. **Combustion and Flame**, v. 95, p. 47-60, 1993.

KIFANI-SAHBAN, F.; BELKBIR, L.; ZOULALIAN, A. Étude de la pyrolyse lente de l'*Eucalyptus* marocain par analyse thermique. **Thermochemica Acta**, v. 284, p. 341-349, 1996.

LIN, J. C. M. Development of a high yield and low cycle time biomass char production system. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 487-495, 2006.

MAA, P. S.; BAILIE, R. C. Influence of partical sizes and environmental conditions on high temperature pyrolysis of cellulosic material: I theoretical. **Combustion Science and Technology**, v. 7, n. 6, p. 257-269, 1973.

MARTINS, H. Madeira como fonte de energia. In: PENEDO, W. R. (Ed.). **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte, MG: CETEC, 1980. v. 1, p. 9-26.

MILLER, R. S.; BELLAN, J. Analysis of reaction products and conversion time in the pyrolysis of cellulose and wood particles. **Combustion Science and Technology**, v. 126, p. 97-137, 1996.

MILOSAVLJEVIC, I.; OJA, V.; SUUBERG, E. M. Thermal effects in cellulose pyrolysis: relationship to char formation processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 635-662, 1996.

NUMAZAWA, S. **Contribution a l'étude de la pyrolyse lente sous pression du bois**: détermination des paramètres optimums du procédé et des caractéristiques des produits obtenus. 2000. 204 p. Tese (Docteur de Génie de Procédés Industriels) - Université de Technologie de Compiègne, Compiègne.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; AKIRA, F. A.; LINO, A. L. Avaliação de clones de *Eucalyptus* para produção de carvão vegetal. **Cerne**, Lavras, v. 7, n. 2, p. 104-114, 2001.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO DO CARVÃO PRODUZIDO DA MADEIRA DE HÍBRIDOS DE *Eucalyptus*

RESUMO

CAMPOS, Ana Carolina Maioli. Avaliação do carvão produzido da madeira de híbridos de *Eucalyptus*. In: _____ **Carvão de *Eucalyptus***: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR. 2008. cap. 3, p. 71-87. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

O atual foco das pesquisas na área de seleção e melhoramento genético de madeira para carvão vegetal tem sido a sua qualidade específica para o uso final. O objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades do carvão produzido a partir da madeira de híbridos de *Eucalyptus* e analisar a relação entre as características químicas da madeira e as propriedades do carvão vegetal. Utilizou-se a madeira (moída) de 168 irmãos completos, com 59 meses de idade, de *E. grandis* x *E. urophylla* de um programa de melhoramento, cujas seguintes características químicas eram conhecidas: teores de extrativos, lignina Klason e razão siringil/guaiacil. As amostras foram carbonizadas em escala piloto no centro de pesquisas do Cirad-Persyst/França, determinando-se o rendimento gravimétrico da carbonização, os teores de materiais voláteis, cinzas, carbono fixo e o rendimento em carbono fixo. Os resultados foram analisados estatisticamente por meio da regressão simples. As propriedades do carvão produzido foram coerentes com os valores encontrados em literatura, contudo, não foi possível verificar boas associações entre as características químicas da madeira com as do carvão vegetal produzido nas condições experimentais. Fatores como possibilidade de desuniformidade de temperatura no interior do forno de carbonização, uso de madeira moída e pequena faixa de variação das características químicas podem ter contribuído para este fato.

Palavras-chave: *Eucalyptus*, química da madeira, siringil/guaiacil, carvão vegetal

¹ Comitê Orientador: Fábio Akira Mori – UFLA (Orientador); Co-orientadores: Alfredo Napoli – CIRAD/França; Paulo Fernando Trugilho – UFLA.

ABSTRACT

CAMPOS, Ana Carolina Maioli. Evaluation of the charcoal produced from hybrids *Eucalyptus* wood. 2008. In: ***Eucalyptus charcoal***: pyrolysis parameters effects upon wood and its chemical compounds and quality prediction with NIR spectroscopy. chap. 3, p. 71-87. Dissertation (Master in Wood Science and Technology) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

The current interest of research in the domain of selection and breeding programs of wood for charcoal production has been wood's specific quality for end use. The purpose of this study was to evaluate the properties of the charcoal produced from the hybrid *Eucalyptus* wood, and analyze the relationship between the wood chemical characteristics and the charcoal properties. Ground wood-meal samples were used from 168 full-sib of *E. urophylla* x *E. grandis*, with 59 months of age, whose following chemical characteristics were known: levels of extractives, Klason lignin, siringil, guaiacil and siringil/guaiacil ratio. The wood samples were carbonized in a pilot scale in the department of the Cirad-Persyst/France, and the carbonization yield, volatile matter, ash and fixed carbon content, and fixed carbon yield were determined. The results were statistically analyzed through simple regression. The properties of the produced charcoal were consistent with the values found in literature, however, high correlations between the chemical characteristics of wood and those of charcoal could not be verified in the experimental conditions. Factors, such as the possibility of heterogeneity inside the carbonization reactor, the use of ground wood-meal samples, and the small range of variation of chemical characteristics, may have contributed to this fact.

Keywords: *Eucalyptus*, wood chemistry, siringil/guaiacil ratio, charcoal

¹ Advising Committee: Fábio Akira Mori – UFLA (Adviser); Co-advisers: Alfredo Napoli – CIRAD/France; Paulo Fernando Trugilho – UFLA.

1 INTRODUÇÃO

O carvão vegetal é uma fonte secundária de energia produzida a partir da pirólise da madeira, em temperaturas acima de 270°C, na ausência ou na presença de quantidades controladas de oxigênio (Trugilho & Silva, 2004). As propriedades do carvão dependem, portanto, dos fatores do processo de produção e da qualidade da matéria-prima, relacionada às características físicas, químicas e anatômicas da madeira utilizada na sua produção.

No que se refere à matéria-prima, a madeira para a produção de carvão no Brasil tem duas origens: florestas nativas, em que o carvão produzido é bastante heterogêneo, prejudicando a obtenção de produtos siderúrgicos padronizados e sendo contribuinte para o desflorestamento e florestas plantadas sustentáveis (“florestas energéticas”) de espécies ou híbridos de *Eucalyptus* de rápido crescimento, que garantem um carvão facilmente renovável e de boa qualidade (Brito et al., 2006).

Durante muitos anos, a seleção de árvores-matrizes dos programas de melhoramento foi baseada em valores fenotípicos de crescimento, principalmente a produção volumétrica da floresta (Trugilho et al., 1997). Atualmente, o enfoque tem sido na qualidade específica da madeira, com base nas suas características físicas e químicas, visando à obtenção de genótipos superiores para determinada finalidade.

A seleção de espécies para “florestas energéticas” visa homogeneizar as propriedades da madeira e melhorar os rendimentos em carvão, teor de carbono, densidade do carvão e outras propriedades almejadas na sua utilização como termorreductor. Estudos que envolvem as características físicas, químicas e anatômicas da madeira destinada à conversão energética são essenciais para a otimização da produção de carvão e a redução da pressão sobre as matas nativas.

A composição química da madeira, juntamente com os parâmetros da carbonização, influencia as características do carvão produzido. Em geral, materiais orgânicos com maiores porções de compostos aromáticos conferem maiores rendimentos em carvão (Brito & Barrichello 1977; Martins, 1980). Di Blasi et al. (1999) relataram maiores rendimentos em madeiras ricas em extrativos (p. ex. castanheira-da-índia) em comparação com espécies com pouco extrativo.

A lignina é um polímero polifenólico ramificado e tridimensional, podendo ser dividida em várias classes, conforme seus elementos estruturais. A chamada “lignina guaiacil” ocorre em madeiras de fibra longa, enquanto a “lignina siringil” é típica das madeiras de fibra curta. A razão entre as unidades monoméricas siringil/guaiacil pode variar de 0,5 a 4,0 (Sjostrom, 1981). A lignina é o componente da madeira mais estável termicamente, quando comparada com a holocelulose e com a própria madeira. Esse fato está relacionado com a complexidade de sua estrutura química e com os tipos de ligações presentes na lignina.

Um estudo exaustivo de espécies de biomassa por MacKay & Roberts (1982) revelou um intervalo de 25,9% a 35,2% em rendimento de carvão, tendo as espécies com alto teor de lignina proporcionado os maiores rendimentos. Os elevados rendimentos associados a maiores concentrações de lignina da biomassa mostram a tendência desse composto em formar carvão durante a pirólise. Alguns estudos têm mostrado correlações positivas entre o teor de lignina e o teor de carbono fixo do carvão e correlações negativas com teores de voláteis e teores de cinza (Brito & Barrichello, 1977; Oliveira, 1988).

O presente estudo foi realizado com o objetivo de avaliar as propriedades do carvão produzido a partir da madeira de híbridos de *Eucalyptus* de um programa de melhoramento e analisar a relação entre as características químicas da madeira e as propriedades do carvão vegetal.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Origem e propriedades químicas das amostras de madeira

As amostras utilizadas foram provenientes de um plano de cruzamento de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis* do programa de melhoramento genético do *Unité de Recherche pour la Productivité des Plantations Industrielles* (URPPI) do Cirad, situado no Congo, África. As árvores foram plantadas em Pointe-Noir (República do Congo), em 1992 e abatidas em 1998, com 59 meses. A coleção foi composta por irmãos completos, ou seja, indivíduos que têm os mesmos progenitores. De cada árvore foram retirados discos a 1,30 m, metade e $\frac{3}{4}$ da altura comercial. Os discos foram conduzidos a Montpellier, no centro de pesquisa do Cirad-Forêts/França, onde o presente trabalho foi realizado.

Os discos da metade da altura comercial do tronco foram usados para a análise química. O material foi moído em moinho de facas, tipo Willey, peneirado a 40 mesh e estocado em sala climatizada, a 25°C de temperatura e 30% de umidade relativa. A metodologia das análises químicas estão descritas em Baillères et al. (2002). Os valores médios do teor de extrativos, teor de lignina Klason, teor de guaiacil, teor de siringil e razão siringil/guaiacil da lignina são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 Características químicas da madeira (discos à $\frac{1}{2}$ da altura comercial).

	N	Intervalo		Média	CV (%)	EPL*
TE (%)	168	2,40	5,18	3,74	17,40	0,34
TLK (%)	168	22,33	26,40	24,57	3,37	0,42
TG (%)	168	4,30	8,50	6,43	12,58	-
TS (%)	168	19,20	40,20	27,71	15,34	-
S/G	168	2,89	5,32	3,92	13	0,08

TE: teor de extrativos; TLK: teor de lignina Klason; TG: teor de guaiacil; TS: teor de siringil; S/G: razão siringil/guaiacil; N: número total de amostras analisadas estatisticamente; CV: coeficiente de variação; EPL: erro padrão para os dados de laboratório (8 repetições para a mesma amostra controle). *Fonte: Baillères et al. (2002).

Para a carbonização, utilizaram-se as amostras de madeira moída dos discos da metade da altura comercial do tronco, por terem suas propriedades químicas conhecidas.

2.2 Carbonização das amostras

2.2.1 Descrição do forno

As carbonizações, em escala de laboratório, foram realizadas em um forno batch cilíndrico com capacidade de, aproximadamente, $0,2 \text{ m}^3$ (49 cm de diâmetro interno e 120 cm de altura), aquecido por resistência elétrica posicionada em torno do forno. O reator (Figura 2) foi desenvolvido no Cirad-Persyst e permite simular diferentes condições experimentais pelos parâmetros de pressão (0,1-1MPa), temperatura (até 700°C), taxa de aquecimento (até $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), tempo de retenção e controle da atmosfera interna com gás inerte. Estes parâmetros são controlados eletronicamente e todos os dados registrados e arquivados durante experimentação. Os termopares tipo K, em diversas posições no interior do forno (Figura 2), permitem o monitoramento da temperatura.

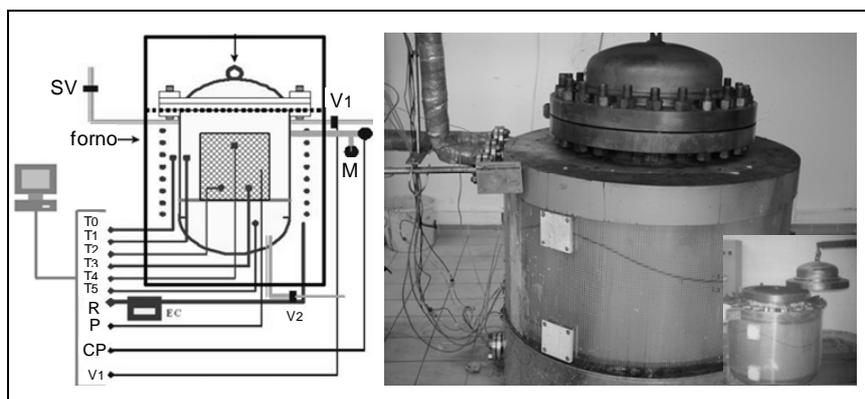


FIGURA 2 Desenho esquemático do forno com sensores de temperatura (T_0 - T_5), resistência elétrica (R); sensor de pressão (P); manômetro (M); válvula de controle de pressão (V_1); válvula de injeção de nitrogênio (V_2) e válvula de segurança (SV). À direita, fotos do forno em laboratório.

Em ensaios pilotos com o forno vazio, foi constatada a existência de uma grande variação da temperatura interna do forno, devido, principalmente, aos fenômenos de convecção natural de gás e transferência térmica causados pelo sistema de aquecimento e isolamento térmico. A variação de temperatura registrada pelos termopares, em diferentes posições no interior do forno, é demonstrada nas Figuras 3 e 4. A curva superior (linha tracejada), em ambas as figuras, é a temperatura fornecida pelo termopar localizado na parte externa do forno ao lado da resistência elétrica. A diferença de temperatura fornecida pela resistência (R) e a parte mais aquecida do reator (1) ocorre devido à inércia térmica causada pela grande massa do forno.

Devido ao sistema de aquecimento, que envolve toda a lateral cilíndrica do forno, observa-se a formação de três zonas de temperatura (Figura 3): as “zonas frias”, nas partes superior e inferior do forno e a “zona quente”, na região do cesto de carbonização das amostras. Considerando-se apenas a zona quente, a variação foi da ordem de 100°C entre os termopares 1 e 2, localizados no cesto de carbonização das amostras.

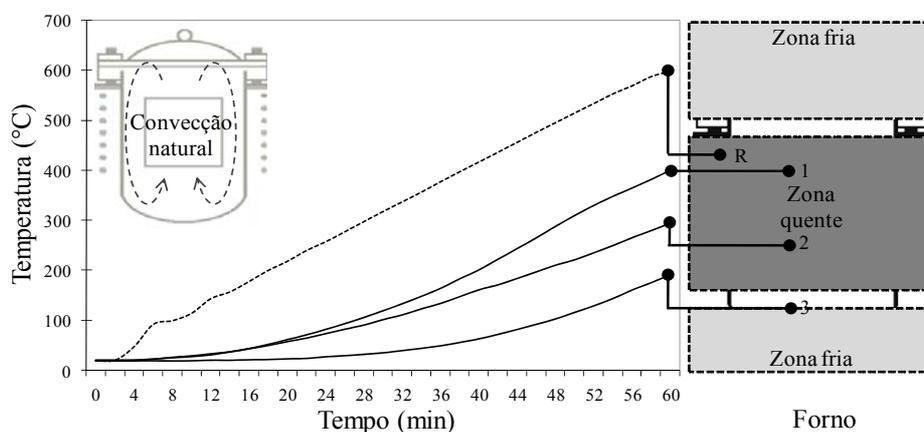


FIGURA 3 Temperatura x tempo, conforme posição longitudinal dos termopares.

Um segundo ensaio piloto realizado posicionando-se os termopares da extremidade para o centro, na mesma altura, está demonstrado na Figura 4. A ocorrência de variação transversal da temperatura corresponde à transferência térmica radial do exterior do forno (resistência) para o centro. Entre os termopares 4 e 6, a diferença de temperatura constatada foi de, aproximadamente, 50°C.

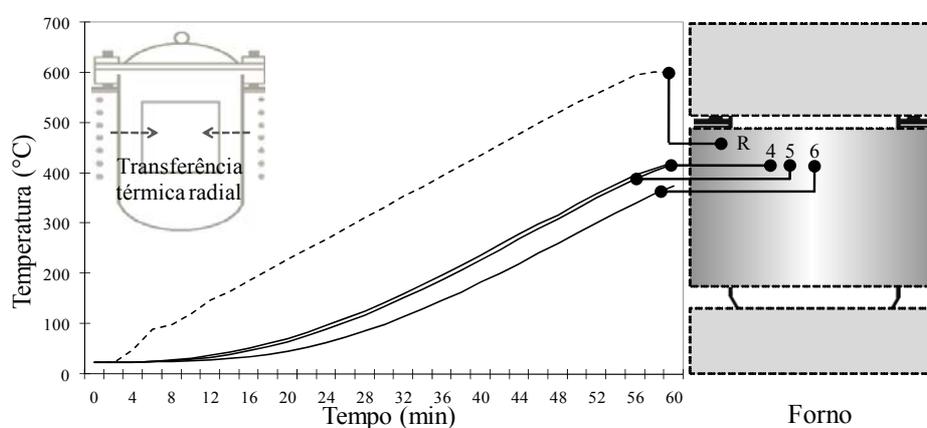


FIGURA 4 Temperatura x tempo, conforme a posição radial dos termopares.

Constatadas as variações longitudinal e transversal da temperatura no interior do forno, optou-se por posicionar as amostras em altura e raio definidos, a fim de minimizar o efeito da temperatura sobre o processo de carbonização. A opção de realizar testes individualmente em forno menor não foi possível, do ponto de vista prático. As amostras foram dispostas em prateleira metálica, fixada no cesto de carbonização, conforme demonstrado na Figura 5.

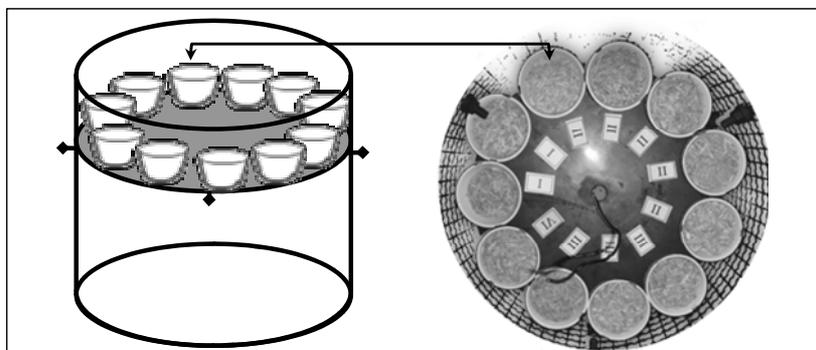


FIGURA 5 Ilustração da disposição dos cadinhos na prateleira metálica, fixada no cesto de carbonização.

2.2.2 Procedimento de carbonização

A madeira moída de 168 indivíduos foi submetida à carbonização. Para cada amostra, aproximadamente 20g de madeira foram colocados em um cadinho, de massa inicial conhecida. Os cadinhos foram levados à estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$, até peso constante, para a determinação da massa seca de madeira. A prateleira metálica (Figura 5) comportava 11 cadinhos em cada marcha de carbonização, totalizando 16 fornadas. As amostras foram carbonizadas no forno em atmosfera inerte (N_2) a 0,1 MPa e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 600°C (temperatura da resistência), sem vazão de gás inerte. A temperatura de carbonização das amostras foi de 400°C .

Uma marcha completa de carbonização, com duração de 60 minutos, seguida do resfriamento natural do forno (aproximadamente 12 horas) está ilustrada na Figura 6. Depois de retiradas do forno, as amostras foram levadas à estufa até peso constante, para a determinação da massa seca de carvão.

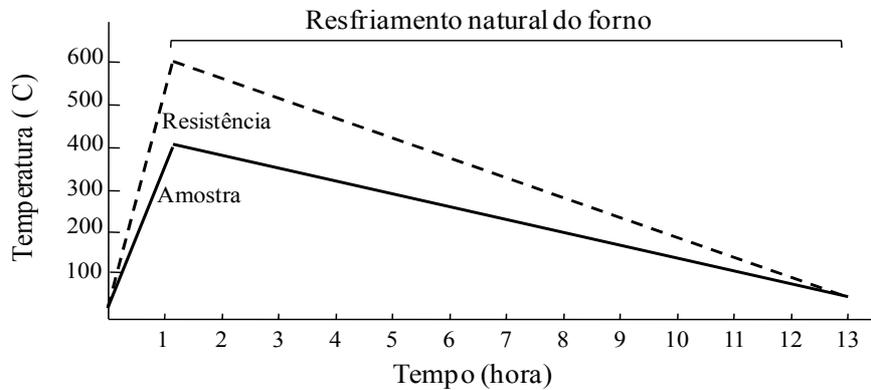


FIGURA 6 Esquemática das marchas de carbonização para as 16 fornadas.

2.3 Propriedades avaliadas no carvão produzido

O rendimento gravimétrico em carvão (RGC) para cada amostra foi obtido pela relação: $RGC (\%) = (Mcs/Mms) \times 100$, em que Mcs é a massa seca de carvão e Mms, a massa seca de madeira. A análise química imediata do carvão vegetal (Figura 7) foi feita conforme a Norma NBR 8112 (Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, 1983), visando obter os teores de umidade (TU), os materiais voláteis (TMV), as cinzas (TCZ) e o carbono fixo (TCF). O rendimento em carbono fixo (RCF) foi calculado pela expressão: $RCF (\%) = (RGC \times TCF) / 100$

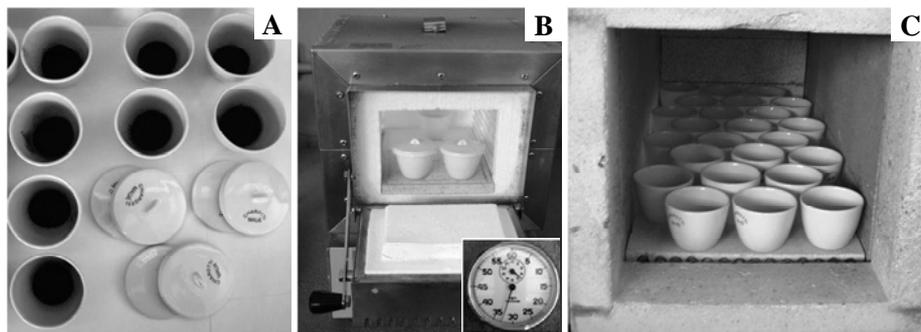


FIGURA 7 Análise química imediata do carvão em laboratório: amostras de carvão com umidade determinada (A); determinação do teor de materiais voláteis (B) e determinação do teor de cinzas (C) em forno à mufla.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estatística descritiva para as propriedades avaliadas no carvão produzido é apresentada na Tabela 2.

TABELA 2 Estatística descritiva das propriedades do carvão. N: número de indivíduos avaliados e CV: coeficiente de variação.

	N	Intervalo (%)	Média (%)	CV (%)
<i>TU</i>	168	1,97 - 5,03	3,54	18,16
<i>TMV</i>	168	24,47 - 36,21	31,22	7,37
<i>TCZ</i>	168	0,27 - 1,10	0,68	20,62
<i>TCF</i>	168	63,12 - 74,47	68,08	3,32
<i>RGC</i>	168	30,41 - 35,14	33,38	2,84
<i>RCF</i>	168	20,13 - 24,02	22,73	2,47

TU - teor de umidade; TMV - teor de materiais voláteis; TCZ - teor de cinzas; TCF - teor de carbono fixo; RGC - rendimento gravimétrico em carvão e RCF - rendimento em carbono fixo.

Os teores médios de carbono fixo (TCF) e materiais voláteis (TMV) encontrados foram de 68,10% e 31,20%, respectivamente. O TCF variou entre 63,12% e 74,47%. Ribeiro & Machado (2005), trabalhando com resíduos de *Eucalyptus* spp., com 45 anos de idade, encontraram TCF médios de 70,5% para lascas e 71% para maravalhas com a mesma temperatura de carbonização (400°C). Andrade et al. (2004) carbonizaram lenho de *Eucalyptus urophylla*, com sete anos de idade, obtendo um TCF de 76% a 350°C e 81% a 450°C.

A elevada influência da temperatura de carbonização sobre o teor de carbono fixo já foi constatada por diversos autores, dentre eles, Martins (1980), Gómez et al. (2000), Trugilho et al. (2001) e Syred et al. (2006). O presente estudo procurou minimizar a influência da temperatura final de carbonização, a fim de que as possíveis diferenças nas propriedades do carvão fossem devido à variação da composição química da madeira. Contudo, a elevada variação apresentada pelo teor de carbono fixo pode indicar uma heterogeneidade da

condição de carbonização, uma vez que os fenômenos de convecção natural do gás no interior do forno são impossíveis de serem controlados, comprometendo a reprodutibilidades da carbonização em todas as fornadas.

A avaliação dos rendimentos obtidos é de importância quando o material se destina à produção de carvão vegetal. O RGC variou entre 30,41% e 35,14%, valores coerentes com os da literatura. Andrade et al. (2004) encontraram rendimentos gravimétricos em carvão de *E. urophylla* de 33,21% e 31,59% nas temperaturas de carbonização de 350°C e 450°C, respectivamente; Vital et al. (1989), estudando carvão produzido da madeira de *E. grandis*, com teores de lignina variando entre 23,20% e 25,70%, encontraram RGC médio de 33,50% a 450°C e Botrel et al. (2007) relatam RGC médio de 35,03% para híbridos de *Eucalyptus* spp. carbonizados a 450°C.

Segundo Andrade et al. (2004), o rendimento em carbono fixo é o principal parâmetro a ser considerado na análise termogravimétrica de material lignocelulósico. O rendimento em carbono fixo envolve, simultaneamente, características de produtividade e de qualidade relacionadas ao carvão vegetal (Andrade, 1993). O RCF médio foi de 22,72%, semelhante aos valores encontrados por Ribeiro & Machado (2005) para resíduos de *Eucalyptus* spp. carbonizados a 400°C. Botrel et al. (2007) encontraram RCF médio superior (25,97%) para nove clones de híbridos de *Eucalyptus* sp. com 78 meses de idade e temperatura máxima de carbonização de 450°C. Andrade et al. (2004) relataram um RCF de 25,24% e 25,59% da madeira de *E. urophylla*, obtidos nas temperaturas de carbonização de 350°C e 450°C, respectivamente.

Os resultados das correlações simples obtidas para características químicas da madeira e as propriedades avaliadas para o carvão vegetal estão apresentados na Tabela 3.

TABELA 3 Correlações simples das propriedades químicas da madeira e do carvão vegetal produzido.

	TE (%)	TLK (%)	TG (%)	TS (%)	S / G	RGC (%)	TMV (%)	TCF (%)	TCZ (%)	RCF (%)
TE (%)	1									
TLK (%)	0,18	1								
TG (%)	-0,05	0,11	1							
TS (%)	0,15	-0,14	0,56	1						
S / G	0,23	-0,24	-0,33	0,59	1					
RGC (%)	0,29	0,29	0,09	-0,01	-0,10	1				
TMV (%)	0,12	0,13	0,03	-0,09	-0,14	0,68	1			
TCF (%)	-0,11	-0,13	-0,03	0,09	0,14	-0,67	-1,00	1		
TCZ (%)	-0,21	-0,02	-0,09	-0,08	0,01	-0,23	-0,30	0,24	1	
RCF (%)	0,19	0,16	0,06	0,11	0,07	0,25	-0,54	0,55	0,06	1

Propriedades da madeira: TE - teor de extrativos; TLK - teor de lignina Klason; TG - teor de guaiacil; TS - teor de siringil; S/G - razão siringil/guaiacil. *Propriedades do carvão vegetal*: TU - teor de umidade; TMV - teor de materiais voláteis; TCZ - teor de cinzas; TCF - teor de carbono fixo; RGC - rendimento gravimétrico em carvão e RCF - rendimento em carbono fixo.

De maneira geral, as correlações entre as características químicas da madeira (TE, TLK, TS, TG, S/G) e as propriedades avaliadas do carvão vegetal (RGC, TMV, TCF, TCZ, RGC) apresentaram baixa magnitude. As correlações simples entre o teor de lignina Klason (TLK) da madeira com o rendimento gravimétrico em carvão (0,29) e com o teor de carbono fixo (-0,13) não estão de acordo com os resultados encontrados por Brito & Barrichello (1977), Martins (1980) e Oliveira (1988).

Brito & Barrichello (1977) carbonizaram 10 espécies de *Eucalyptus*, de várias idades, em forno mufla com temperatura final de 500°C. Os teores de lignina da madeira variaram entre 21,1% e 31,2%; o rendimento de carbonização e o teor de carbono fixo do carvão produzido variaram de 25,9% a 31,3% e 73,5% a 78,2%, respectivamente. Os autores encontraram um coeficiente de correlação de 0,87 entre rendimento em carvão e teor de lignina e de 0,78 entre o teor de carbono fixo e o teor de lignina. Martins (1980) e Oliveira (1988)

também relatam correlação positiva e significativa entre o teor de lignina e o rendimento gravimétrico em carvão e o teor de carbono fixo.

Vital et al. (1994) carbonizaram cavacos de *Eucalyptus camaldulensis*, com 33 meses de idade, em mufla com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura máxima de 450°C . Os teores de lignina e extrativos das amostras variaram de 27,9% a 31,4% e 1,9% e 6,4%, respectivamente; o rendimento de carbonização e o teor de carbono fixo do carvão produzido variaram de 30,1% a 33,2% e 74,9% a 77,4%, respectivamente. Os autores não encontraram correlação entre o teor de extrativos e as propriedades do carvão produzido. Foram encontrados coeficientes de correlação de 0,35 entre rendimento em carvão e o teores de lignina e 0,08 entre o teor de carbono fixo e o teor de lignina. Os resultados de Vital et al. (1994) foram similares aos encontrados no presente estudo, possivelmente pela estreita faixa de variação do teor de lignina das madeiras avaliadas.

Trugilho et al. (2001) carbonizaram madeiras de *Eucalyptus grandis* e *E. saligna*, com sete anos de idade, à temperatura máxima de 450°C . Os teores extrativos e lignina das madeiras carbonizadas variaram de 4,9%-7,8% e 29,2%-34,2%, respectivamente. As correlações simples entre o teor de lignina com o teor de carbono fixo e com o rendimento gravimétrico de carvão foram de -0,12 e 0,29, respectivamente. Esses valores foram semelhantes ao encontrado no presente estudo. Contudo, Trugilho et al. (2001), levando em consideração a produção de matéria seca, encontraram elevada correlação (0,97) entre a massa de lignina estimada e a produção de carvão vegetal. Segundo os autores, apenas o teor de lignina não é suficiente como índice de qualidade da madeira para a produção de carvão vegetal, mas devem-se incorporar características de crescimento para estudos dessa ordem.

O RGC apresentou correlação positiva com o TMV (0,68) e negativa com o TCF (-0,67). Esse resultado está de acordo com os de Trugilho et al.

(2001) que encontraram uma correlação entre o rendimento gravimétrico em carvão e os teores de materiais voláteis e carbono fixo foram de 0,74 e -0,75, respectivamente.

4 CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos no presente estudo não foi possível verificar elevada magnitude das correlações entre os teores de extrativos, lignina Klason, siringil, guaiacil e razão S/G com as propriedades do carvão produzido nas condições experimentais. Fatores como possibilidade de desuniformidade da temperatura no interior do forno de carbonização, o uso de madeira moída e a pequena faixa de variação das características químicas podem ter contribuído para este fato.

5 RECOMENDAÇÕES

Para investigações mais profundas, visando conhecer a influência da composição química da madeira no rendimento e na qualidade do carvão vegetal, recomendam-se: cuidados com o processo de carbonização, para que seja o mais homogêneo e controlado possível; utilizar amostras com ampla variação de suas propriedades químicas; incluir variáveis de crescimento (produção de matéria seca); estudar o efeito espécie e estudar o efeito granulometria da madeira carbonizada.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, A. M. **Efeitos da fertilização mineral e da calagem na produção e na qualidade da madeira e do carvão de eucalipto**. 1993. 105 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Normas técnicas NBR 8633**. Brasília, DF, 1983.

BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVANT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a *Eucalyptus* breeding program. **Annals of Forest Science**, v. 59, p. 479-490, 2002.

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

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal I: densidade e teor lignina da madeira de eucalipto. **Circular Técnica IPEF**, v. 14, p. 9-20, 1977.

BRITO, J. O.; LACLAU, J. P.; RIOM, M.; QUIRINO, W. F. Le charbon de bois au Brésil. **Bois et Forêts des Tropiques**, v. 2, n. 288, p. 58-59, 2006.

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

GÓMEZ, E. O.; SEYE, O.; CORTEZ, L. A. B. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: AGRENER - ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 3., 2000, Campinas, SP. **Anais...** Campinas, SP: BICCA Produções, 2000. CD-ROM.

MACKAY, D. M.; ROBERTS, P. V. The influence of pyrolysis conditions on the yield and microporosity of lignocellulosic chars. **Carbon**, v. 20, p. 95-104, 1982.

MARTINS, H. Madeira como fonte de energia. In: PENEDO, W. R. (Ed.). **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte, MG: CETEC, 1980. v. 1, p. 9-26.

OLIVEIRA, E. de. **Correlações entre parâmetros de qualidade da madeira e do carvão de *Eucalyptus grandis* (W. Hill ex Maiden)**. 1988. 47 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

RIBEIRO, A. S.; MACHADO, A. A. Carbonização de resíduos do processamento mecânico da madeira de eucalipto. **Ciência Florestal**, v. 15, n. 1, p. 1-7, 2005.

SJOSTROM, E. **Wood chemistry fundamentals and application**. New York: Academic, 1981. 223 p.

SYRED, C.; GRIFFITHS, A. J.; SYRED, N.; BEEDIE, D.; JAMES, D. A clean, efficient system for producing charcoal, heat and power (CHaP). **Fuel**, v. 85, p. 1566-1578, 2006.

TRUGILHO, P.; SILVA, D. da. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, Piracicaba, v. 2, n. 27, 2004.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; AKIRA, F. A.; LINO, A. L. Avaliação de clones de *Eucalyptus* para produção de carvão vegetal. **Cerne**, Lavras, v. 7, n. 2, p. 104-114, 2001.

TRUGILHO, P. F.; VITAL, B. R.; REGAZZI, A. J.; GOMIDE, J. L. Aplicação da análise de correlação canônica na identificação de índices de qualidade da madeira de eucalipto para a produção de carvão vegetal. **Revista Árvore**, Viçosa, MG v. 21, n. 2, p. 259-267, 1997.

VITAL, B. R.; ANDRADE, A. M.; VALENTE, O. F.; CAMPOS, J. C. C. Influência da casca no rendimento e na qualidade do carvão vegetal de *Eucalyptus grandis*. **IPEF**, Piracicaba, v. 41/42, p. 44-49, jan./dez. 1989.

VITAL, B. R.; ALMEIDA, J. de; VALENTE, O. F.; PIRES, I. E. Características de crescimento das árvores e de qualidade da madeira de *Eucalyptus camaldulensis* para a produção de carvão. **Circular Técnica IPEF**, Piracicaba, v. 47, p. 22-28, 1994.

CAPÍTULO 4

PREDIÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CARVÃO VEGETAL PELA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

RESUMO

CAMPOS, Ana Carolina Maioli. Predição da composição química do carvão vegetal pela espectroscopia no infravermelho próximo. In: _____ **Carvão de *Eucalyptus***: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR.2008. cap. 4, p. 89-108. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

A habilidade de acessar a qualidade do carvão obtido pela carbonização da madeira é um desafio frente à indústria siderúrgica. O presente trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o desempenho da espectroscopia de NIR na estimativa dos teores de materiais voláteis (TMV) e de carbono fixo (TCF) do carvão vegetal. As amostras de carvão foram provenientes da carbonização da madeira (moída) de híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis*. Os espectros foram medidos diretamente sobre as amostras de carvão moído, no modo de reflexão difusa, utilizando-se um espectrômetro *Bruker* na faixa de 12.500 a 3.500 cm^{-1} . A técnica de NIRS se mostrou adequada para a predição dos teores de materiais voláteis e carbono fixo do carvão vegetal de *Eucalyptus*. A seleção de faixas espectrais foi uma etapa fundamental na otimização de modelos de regressão PLS, tendo a faixa de 7.140 a 3.500 cm^{-1} apresentado os maiores coeficientes de predição e menores valores de SEP para TMV e TCF. Os valores de relação de desempenho do desvio (RPD) dos modelos selecionados para TMV (3,16) e TCF (3,51) foram considerados satisfatórios para predição. Os modelos selecionados apresentaram coeficientes de determinação da predição de 0,95 para TMV, e 0,96 para TCF. A espectroscopia no infravermelho próximo, em conjunto com as ferramentas multivariadas, mostrou ter grande potencial para estimar as propriedades químicas do carvão entrante na siderurgia de forma rápida, precisa, e menos dispendiosa.

Palavras-chave: infravermelho próximo, carbono fixo, materiais voláteis, PLS

¹ Comitê Orientador: Fábio Akira Mori – UFLA (Orientador); Co-orientadores: Alfredo Napoli – CIRAD/França; Paulo Fernando Trugilho – UFLA.

ABSTRACT

CAMPOS, Ana Carolina Maioli. Prediction of the chemical composition of charcoal by the near infrared spectroscopy. 2008. In: _____ *Eucalyptus charcoal*: pyrolysis parameters effects upon wood and its chemical compounds and quality prediction with NIR spectroscopy. chap. 4, p. 89-108. Dissertation (Master in Wood Science and Technology) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.¹

The ability of accessing the quality of charcoal produced by the carbonization of wood is a challenge facing the steel industry. This chapter aimed to evaluate the performance of the NIR spectroscopy to estimate the volatile matter (TMV) and fixed carbon content (TCF) of charcoal. Samples of charcoal were obtained from the carbonization of ground wood-meal samples of hybrid *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis*. The spectra were measured by diffuse reflectance directly on the ground charcoal samples, using a Bruker spectrometer in the range of 3,500 to 12,500 cm⁻¹. The NIRS technique showed appropriate for predicting the volatile matter and fixed carbon content of *Eucalyptus* charcoal. The selection of spectral bands was a fundamental step in optimizing PLS models, and the band from 1,400 to 2,860 nm showed higher rates of prediction and lowest values of SEP for TMV and TCF. The values respecting the deviation of performance relation (DPR) of the models selected for TMV (3.16) and TCF (3.51) were considered satisfactory for prediction. The models selected presented prediction coefficients of 0.95 to TMV, and 0.96 for TCF. The near infrared spectroscopy, together with the multivariate tools, proved to be a great potential technique to access the chemical properties of charcoal for steel industries, in a timely, accurate, and less expensive way.

Keywords: near infrared, fixed carbon, volatile materials, PLS regression

¹ Advising Committee: Fábio Akira Mori – UFLA (Adviser); Co-advisers: Alfredo Napoli – CIRAD/France; Paulo Fernando Trugilho – UFLA.

1 INTRODUÇÃO

O carvão é o principal insumo do setor de produção do ferro-gusa e corresponde ao maior custo da produção (INEE, 2006). Além de ser utilizado como redutor do ferro presente no minério, é a principal fonte energética do processo e responsável por estruturar a carga dentro do alto-forno. Em 2006, 84,2% do consumo de carvão vegetal foi utilizado na produção de ferro-gusa e aço, representando 27,3% do consumo energético nesse setor (Brasil, 2006).

A qualidade do carvão vegetal exerce influência significativa na produtividade final do alto-forno e está relacionada com suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Dentre as características químicas destacam-se: umidade, composição química e reatividade. A composição química é determinada pela análise química imediata e dá indicações dos teores de umidade, materiais voláteis, carbono fixo e cinzas do carvão (Brito, 1994).

As operações de controle da qualidade do carvão vegetal entrante nos alto-fornos siderúrgicos são, geralmente, limitadas, comprometendo o acompanhamento adequado e ajustes. Essa deficiência é, em grande parte, devido ao grande número de amostras, aos elevados custos de amostragem e avaliações, bem como à lentidão na obtenção dos resultados, tornando-se técnica e economicamente impraticável.

Existe uma gama de técnicas espectroscópicas para estimar a composição química de materiais, entretanto, a espectroscopia no infravermelho próximo (*near infrared spectroscopy* ou NIRS) é uma técnica rápida, não destrutiva e que exige o mínimo de preparo da amostra (So et al., 2002; Pasquini, 2003). O método tem aplicação quase universal, uma vez que interage com qualquer material cujos grupos químicos funcionais, como, por exemplo, C-H, O-H, S-H e N-H, influenciam as propriedades que serão medidas. A radiação NIR (comprimentos de onda de 750 nm à 2500 nm) provoca vibrações

moleculares nesses grupos químicos. Métodos estatísticos intensivamente computadorizados, como análise de componentes principais (PCA) e regressão de quadrados mínimos parciais (PLS), podem ser usados para identificar tendências em dados espectrais e prever os parâmetros de interesse.

O NIRS surgiu como uma técnica de avaliação não invasiva para materiais orgânicos, sendo largamente utilizado para aplicações de controle da qualidade e o monitoramento de processos em indústrias alimentícias, agrícolas, farmacêuticas, petrolíferas, de poliméricos e produtos florestais (Baillères et al., 2002; Yeh et al., 2004). As técnicas de NIRS têm se mostrado promissoras para a avaliação de propriedades de materiais à base de madeira.

A habilidade de acessar a qualidade do carvão obtido pela carbonização da madeira é um desafio frente à indústria siderúrgica. O presente capítulo objetivou avaliar o desempenho da espectroscopia de NIR na estimativa da composição química do carvão vegetal produzido de *Eucalyptus*.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Origem e propriedades químicas das amostras de carvão vegetal

As amostras de carvão utilizadas no presente estudo eram provenientes da carbonização da madeira (moída) de 168 híbridos de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*, com 59 meses de idade, conforme descrito no Capítulo 3. Os valores médios da análise química imediata realizada para todas as amostras, de acordo com a Norma NBR 8112 (ABNT, 1983), não apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 Estatística descritiva para os resultados da análise química imediata.

	N	Intervalo	Média	CV (%)
<i>TU</i>	168	1,97 - 5,03	3,54	18,16
<i>TMV</i>	168	24,47 - 36,21	31,22	7,37
<i>TCZ</i>	168	0,27 - 1,10	0,68	20,65
<i>TCF</i>	168	63,12 - 74,47	68,08	3,32

TU - teor de umidade; TMV - teor de materiais voláteis; TCZ - teor de cinzas; TCF - teor de carbono fixo; CV - coeficiente de variação e N - número de amostras.

2.2 Aquisição dos espectros no infravermelho próximo

As amostras de carvão foram estabilizadas em sala climatizada, com 20°C de temperatura e 60% de umidade relativa, onde também foram submetidas à varredura espectral. Os espectros foram medidos diretamente sobre as amostras de carvão moído, no modo de reflexão difusa, utilizando-se um espectrômetro Bruker (modelo Vector 22/N) e o pacote OPUS (v.4.2). O equipamento é apresentado na Figura 1. A aquisição espectral foi realizada na faixa de 12.500 a 3.500 cm^{-1} (800-2.860 nm), com uma resolução espectral de 8 cm^{-1} (~2 nm). Os espectros foram adquiridos de 168 amostras de carvão vegetal e cada espectro representa a leitura média de 32 varreduras.

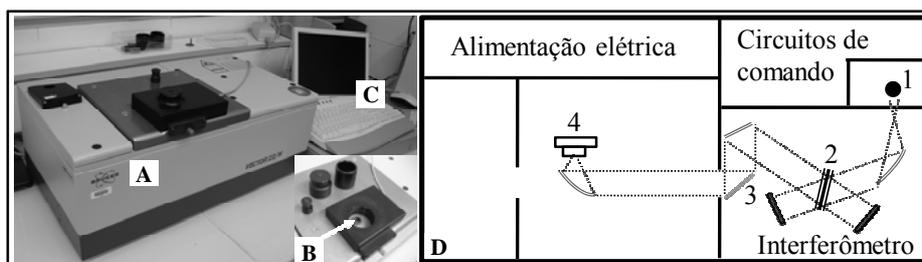


FIGURA 1 Foto do espectrômetro Bruker (A), com o detalhe da célula para medição de amostra moída (B) e o computador com pacote *OPUS* (C). O corte transversal (D) mostra os principais componentes do espectrofotômetro: fonte de radiação luminosa do tipo halogênio (1); interferômetro (2); sistemas de lentes para transferir o feixe de luz (3); e o sistema de detecção (captadores) do feixe após interação com o material (4).

2.3 Análises quimiométricas

Para a calibração dos modelos de predição, foram utilizados os valores de referência obtidos em laboratório para os teores de materiais voláteis (TMV) e carbono fixo (TCF) como variáveis dependentes (matriz Y). As variáveis independentes (matriz X) correspondem à absorvância na faixa espectral utilizada. O teor de cinzas (TCZ) não foi usado para calibração de modelos, uma vez que compreende compostos inorgânicos que, geralmente, não são ativos na região do infravermelho próximo. Barcellos (2007), estudando a utilização da técnica de NIRS para estimativa de propriedades do carvão vegetal, verificou insucesso para a estimativa do teor de cinzas nas faixas espectrais avaliadas.

Para a análise dos dados, utilizou-se o software para análises multivariadas The Unscrambler® v. 9.1. Para a fase de exploração dos dados espectrais, o método de análise empregado foi o dos componentes principais (*principal component analysis* ou PCA), que é uma técnica estatística que pode ser usada para a redução do número de variáveis. A PCA dá indicação do número de componentes principais que explicam a maior parte da variabilidade, distribuição espacial das amostras (*scores*), variáveis (comprimentos de onda) que portam mais informações (*loadings*) e existência de amostras anômalas.

A fase de calibração foi realizada pelo método de regressão dos mínimos quadrados parciais (*partial least square regression* ou PLS) que, como a PCA, reduz o número de variáveis em variáveis latentes. Todos os modelos foram inicialmente ajustados com um máximo de 10 variáveis latentes; após a calibração, adotou-se o número de variáveis sugerido pelo programa estatístico, baseado nos valores mínimos do resíduo de predição. As amostras anômalas (*outliers*), quando detectadas, foram excluídas dos ajustes dos modelos.

A etapa validação tem o objetivo de verificar o desempenho de um dado modelo para predizer novas amostras desconhecidas. As respostas obtidas pela predição são comparadas com os valores reais e, quando os resíduos de predição

são baixos, o modelo é validado. Para a validação dos modelos de calibração PLS adotaram-se os seguintes métodos:

- validação cruzada por segmentos ao acaso: as amostras são divididas em segmentos que são excluídos da calibração e usados para predição. No presente estudo, a amostragem foi dividida em quatro segmentos de calibração, tendo, em cada segmento, sido selecionadas 42 amostras ao acaso para validação;

- validação externa: baseada em dois conjuntos de dados, um para calibração e outro para validação do modelo. O conjunto de dados para validação deve conter entre 20%-40% do total de amostras; a seleção dessas amostras pode ser manual ou randômica. Para a validação externa, utilizaram-se 118 amostras para o lote calibração e 50 (30%) para o lote de validação. A seleção das amostras de cada lote foi feita manualmente, com base nos resultados da análise química imediata, permitindo maior controle sobre a variabilidade dentro de cada lote (Tabela 2).

TABELA 2 Conjunto de amostras selecionadas para os lotes da validação externa.

Lotes	Propriedade	N	Intervalo (%)	Média (%)	DP (%)
Calibração	<i>TMV</i>	118	24,47 - 36,21	31,23	2,28
	<i>TCF</i>	118	63,12 - 74,47	68,12	2,27
Validação	<i>TMV</i>	50	24,65 - 34,64	31,20	2,37
	<i>TCF</i>	50	64,60 - 74,06	68,00	2,25

TMV - teor de materiais voláteis; TCF - teor de carbono fixo; DP – desvio padrão; e, N - número de amostras.

2.3 Parâmetros estatísticos para avaliação dos modelos de predição

Os critérios adotados para selecionar o modelo de predição foram: (1) precisão do modelo, indicada pelo coeficiente de determinação da validação cruzada (R^2_{cv}) ou predição (R^2_p) e o erro padrão da validação (SECV) ou predição (SEP); (2) robustez do modelo, indicado pelo número de variáveis

latentes (VL) utilizadas na calibração e (3) relação de desempenho do desvio (RPD), que representa a variabilidade do erro devido ao modelo em função da variabilidade de amostragem.

O coeficiente de determinação indica o grau de associação entre os valores de referência e os valores preditos nos modelos gerados, devendo ser o mais próximo de 1. O erro padrão da validação mede a eficiência do modelo de calibração na validação cruzada (SECV) ou predição (SEP), devendo ser o mais próximo de 0. O valor de RPD representa a relação entre o desvio padrão (DP) dos valores de referência, medidos pelo método convencional, e o erro padrão da validação cruzada (SECV) ou predição (SEP). Assim, quanto maior o valor RPD, melhor é o modelo ajustado. Esta estatística foi utilizada pela primeira vez por Williams & Sobering (1993) e fornece uma base de padronização do erro de validação, possibilitando a comparação entre diferentes modelos.

2.4 Otimização dos modelos de predição

Para a otimização dos modelos, além da detecção e da exclusão de *outliers*, foram feitos a seleção de faixas espectrais e o pré-tratamento espectral. A seleção de faixas espectrais é uma das primeiras abordagens para a otimização dos modelos de predição, consistindo na busca de intervalos de comprimento de onda que explicam as variáveis de interesse. Barcellos (2007) encontrou os maiores coeficientes de correlação para os teores de carbono fixo e materiais voláteis na faixa de 1.900-2.000 nm. No presente estudo, além da faixa sugerida por Barcellos, foram selecionadas faixas espectrais com base nos resultados dos *loadings* da PCA e pela seleção realizada pelo teste de incerteza dos Martens, baseado no princípio de Jack-Knife (Martens & Martens, 1999).

Os seguintes pré-tratamentos foram empregados nas informações espectrais: *smoothing*, 1ª derivada, 2ª derivada e normalização. A aplicação de

pré-tratamentos (pré-processamento ou transformação dos dados) visa melhorar a qualidade do sinal, suprimir parte do ruído e evidenciar picos de absorbância.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Informação espectral (variáveis independentes)

As assinaturas espectrais das 168 amostras de carvão moído, obtidas por reflexão difusa (R), são mostradas na Figura 2. O espectro é obtido pela intensidade da luz absorvida (A), em que $A = \text{Log}(I/R)$, em função do comprimento de onda (ou número de ondas) da radiação incidente. A relação entre comprimento de onda (λ) e número de ondas (ν) é dada por $\lambda_{[\text{nm}]} = 10^7/\nu_{[\text{cm}^{-1}]}$.

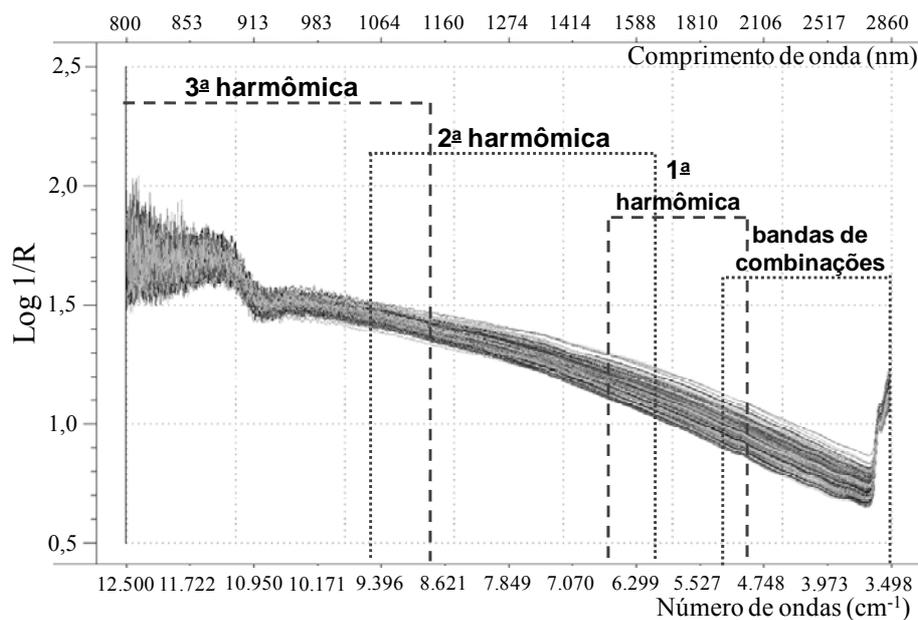


FIGURA 2 Espectros das 168 amostras de carvão e regiões espectrais do NIR.

A energia de radiação na faixa do NIR, quando absorvida, é transformada em energia mecânica (vibracional) associada ao movimento dos

átomos unidos por ligações químicas moleculares. As ocorrências espectrais na região do infravermelho próximo são denominadas bandas de combinação e “sobretons” (*overtones*), que são harmônicas de frequências absorvidas na região do infravermelho médio (MIR); as quatro regiões do NIR (Figura 2) contêm “ecos” da absorção fundamental (Pasquini, 2003) e portam informações complexas de serem extraídas sem o auxílio das ferramentas estatísticas multivariadas.

A faixa espectral de 800 a 1.900 nm corresponde à região das harmônicas. A região da terceira harmônica é caracterizada por apresentar bastante ruído. A má qualidade das informações deve-se, principalmente, à baixa intensidade de absorção nesta região. As regiões da primeira e da segunda harmônica já apresentam pouco ruído e são bastante informativas. A partir de 1.900 nm, a absorção ocorre nas denominadas bandas de combinação, compostas por sobreposição de picos harmônicos. A complexidade espectral nessa região é, em parte, devido à possibilidade de ressonância entre as bandas de combinação e harmônicas de grande ordem para as ligações C-H (Pasquini, 2003).

3.2 Análise exploratória PCA

Na Figura 3 observa-se o gráfico de *scores* da PCA para os espectros obtidos das 168 amostras de carvão vegetal. A nuvem de dados apresentou uma distribuição homogênea, sem segregação de amostras, o que é desejável para um conjunto de dados para calibração. As componentes principais *PC1* e *PC2* explicaram 81% da variância dos dados de mais de 2000 variáveis originais.

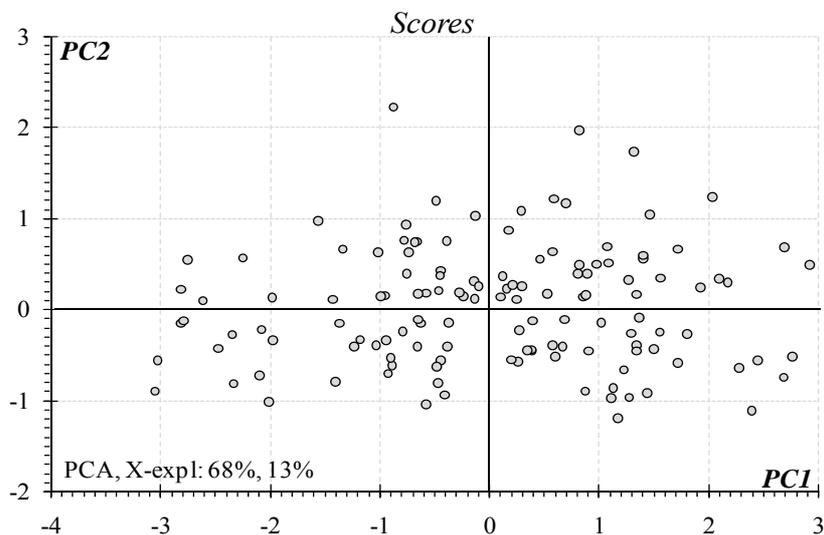


FIGURA 3 Gráfico de *scores* da PCA para toda a gama espectral obtida.

Na Figura 4 observam-se os gráficos dos *loadings* da PCA para o mesmo par de componentes principais. Os maiores comprimentos de onda apresentaram a maior influência (*load*) sobre a variância da *PC1*. Os comprimentos de onda de 800 a 900 nm apresentaram bastante ruído, o que é característico da região da terceira harmônica. Com base nesses dois gráficos, optou-se por eliminar as variáveis nos comprimentos de ondas inferiores a 1.400 nm.

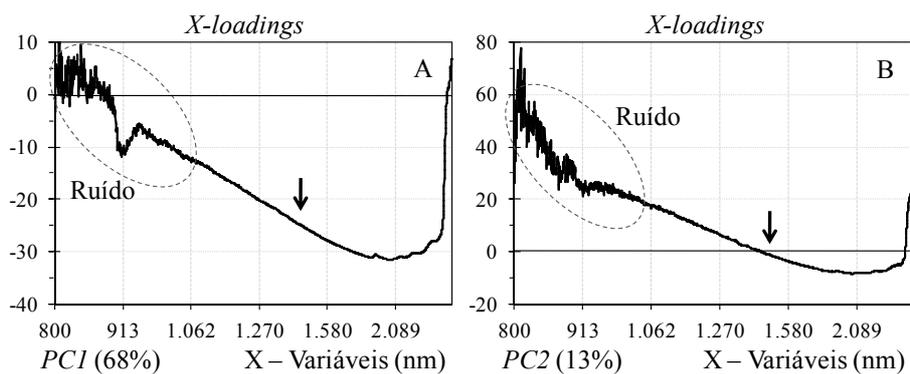


FIGURA 4 Gráficos de *loadings* para *PC1* (A), explicando 68% da variância dos dados e *PC2* (B), explicando 13% da variância.

3.4 Predição dos TMV e TCF do carvão usando as calibrações PLS

Os parâmetros dos modelos PLS obtidos para os teores de materiais voláteis e carbono fixo, em diferentes faixas espectrais, são apresentados nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. Os resultados foram divididos em dois grupos de acordo com o método de validação empregado: validação cruzada e externa. Dentro de cada grupo são apresentados os parâmetros estatísticos obtidos para os modelos calibrados nas seguintes faixas espectrais: (i) espectro original (800-2.860 nm); (ii) faixa indicada por Barcellos (2007), (1.900-2.000 nm); (iii) faixa selecionada com base na PCA (1400-2860 nm) e (iv) faixas selecionadas pelo teste de incerteza de Martens & Martens (1999).

Os resultados da validação cruzada e externa foram bem coerentes, indicando boa representatividade dos dados selecionados para os lotes de calibração e validação, bem como boa qualidade dos dados em geral. Giordanengo (2005) sugere que a validação cruzada seja utilizada apenas em casos nos quais o número de amostras é limitado. Pasquini (2003) recomenda o uso da validação externa porque o método produz resultados mais reais e rigorosos.

Para os modelos calibrados para o TMV (Tabela 3), foram encontrados R^2_{cv} variando de 0,83 a 0,96 e R^2_p variando de 0,85 a 0,95. O valor de RPD variou de 1,77 a 3,42. As variáveis latentes foram selecionadas para os menores valores de SECV ou SEP. Para os modelos calibrados para o TCF (Tabela 4), foram encontrados R^2_{cv} variando de 0,81 a 0,96 e R^2_p variando de 0,80 a 0,96. Os valores de RPD variaram entre 1,71 e 3,45.

Os resultados obtidos para os modelos calibrados para o TMV e TCF (tabelas 3 e 4) apresentaram resultados muito semelhantes. Isso era esperado devido à elevada correlação entre essas duas características do carvão vegetal. A seleção de faixas espectrais teve impacto relevante nos parâmetros estatísticos. O desempenho dos modelos foi crescente, no sentido ii, i, iv, iii.

TABELA 3 Parâmetros estatísticos dos modelos obtidos para teor de materiais voláteis (TMV) por faixa espectral selecionada.

		Faixa espectral ^{nm [cm⁻¹]}	VL	Outliers	R ² c	R ² cv	SEC	SECV	RPD
Validação cruzada	(i)	800-2860	4	-	0,93	0,89	0,83	1,07	2,16
		[12500-3500]		2	0,94	0,90	0,77	0,99	2,31
	(ii)	1900-2000	3	-	0,85	0,83	1,21	1,30	1,77
		[5260-5000]		2	0,87	0,84	1,14	1,24	1,86
	(iii)	1400-2860	5	-	0,95	0,93	0,72	0,82	2,79
		[7140-3500]		2	0,97	0,96	0,59	0,67	3,42
	(iv)	Seleção pelo teste de incerteza*	3	-	0,92	0,91	0,92	0,96	2,39
				2	0,95	0,93	0,74	0,85	2,71
		Faixa espectral ^{nm [cm⁻¹]}	VL	outliers	R ² c	R ² p	SEC	SEP	RPD
Validação Externa	(i)	800-2860	3	-	0,91	0,90	0,96	1,04	2,22
		[12500 - 3500]		1	0,92	0,90	0,90	1,03	2,23
	(ii)	1900-2000	3	-	0,85	0,86	1,22	1,25	1,84
		[5260-5000]		1	0,86	0,85	1,15	1,27	1,81
	(iii)	1400-2860	6	-	0,95	0,95	0,72	0,72	3,21
		[7140-3500]		2	0,98	0,95	0,50	0,73	3,16
	(iv)	Seleção pelo teste de incerteza*	4	-	0,93	0,95	0,84	0,73	3,14
				2	0,95	0,95	0,71	0,73	3,17

VL - número de variáveis latentes; R² - coeficiente de determinação da calibração (c), validação cruzada (cv), predição (p); SEC - erro padrão da calibração; SECV - erro padrão da calibração cruzada; SEP - erro padrão da predição; RPD - relação de desempenho do desvio; *teste de incerteza de Martens & Martens (1999).

A faixa de 1.400 a 2.860 nm apresentou os melhores desempenhos para os dois métodos de validação e também maior quantidade de variáveis latentes. Barcelos (2007) encontrou altos coeficientes de correlação para o TMV (0,96), TCF (0,97), para carvão de *Eucalyptus urophylla* no intervalo de 1.900 a 2.000 nm. Essa faixa, para os dados do presente estudo, não apresentou o melhor desempenho na predição dos modelos PLS (R²p de 0,85 para TM, e 0,80 para TCF), indicando a perda de informações espectrais relevantes.

TABELA 4 Parâmetros estatísticos dos modelos obtidos para teor de carbono fixo (TCF), por faixa espectral selecionada.

		Faixa espectral ^{nm [cm⁻¹]}	VL	<i>Outliers</i>	R ² c	R ² cv	SEC	SECV	RPD
Validação Cruzada	(i)	800-2860	4	-	0,93	0,89	0,82	1,05	2,16
		[12500-3500]		2	0,94	0,90	0,76	0,98	2,32
	(ii)	1900-2000	3	-	0,86	0,81	1,17	1,32	1,71
		[5260-5000]		2	0,87	0,85	1,10	1,17	1,93
	(iii)	1400-2860	5	-	0,95	0,93	0,71	0,84	2,69
		[7140-3500]		2	0,97	0,96	0,58	0,66	3,45
	(iv)	Seleção pelo teste de incerteza*	4	-	0,93	0,91	0,82	0,93	2,43
				2	0,95	0,94	0,67	0,79	2,87
		Faixa espectral ^{nm [cm⁻¹]}	VL	<i>outliers</i>	R ² c	R ² p	SEC	SEP	RPD
Validação Externa	(i)	800-2860	4	-	0,93	0,92	0,81	0,92	2,45
		[12500-3500]		2	0,94	0,92	0,74	0,92	2,44
	(ii)	1900-2000	3	-	0,87	0,81	1,11	1,34	1,69
		[5260-5000]		2	0,89	0,80	1,00	1,35	1,67
	(iii)	1400-2860	5	-	0,94	0,96	0,78	0,66	3,45
		[7140-3500]		2	0,96	0,95	0,62	0,69	3,30
	(iv)	Seleção pelo teste de incerteza*	4	-	0,93	0,94	0,88	0,68	3,31
				2	0,95	0,94	0,75	0,68	3,33

VL - número de variáveis latentes; R² - coeficiente de determinação da calibração (c), validação cruzada (cv), predição (p); SEC - erro padrão da calibração; SECV - erro padrão da calibração cruzada; SEP - erro padrão da predição; RPD - relação de desempenho do desvio; * teste de incerza de Martens & Martens (1999).

Foram detectados, basicamente. 2 *outliers*, o que representa 1,2% do total de amostras. A remoção dos *outliers* (amostras 43 e 157) melhorou o desempenho dos modelos pela remoção do elevado resíduo portado.

Na Tabela 5 são apresentados os parâmetros de calibração e validação externa (predição) dos modelos obtidos para a faixa de 1.400-2.860 nm. sob diferentes pré-tratamentos espectrais. Para efeitos de comparação, fixou-se o número de variáveis latentes e de *outliers*.

TABELA 5 Parâmetros estatísticos dos modelos obtidos para o TMV e TCF com diferentes pré-tratamentos aplicados à faixa de 1400-2860 nm.

	pré-tratamento	VL	<i>Outliers</i>	R ² c	R ² p	SEC	SEP	RPD
TMV	-	6	2	0,98	0,95	0,50	0,73	3,16
	<i>Smoothing</i>	6	2	0,97	0,95	0,54	0,74	3,11
	1 ^a derivada	6	2	0,98	0,95	0,47	0,77	2,98
	2 ^a derivada	6	2	0,98	0,93	0,46	0,88	2,62
	Normalização	6	2	0,96	0,95	0,67	0,79	2,90
	pré-tratamento	VL	<i>outliers</i>	R ² c	R ² p	SEC	SEP	RPD
TCF	-	6	2	0,97	0,96	0,56	0,64	3,51
	<i>Smoothing</i>	6	2	0,97	0,96	0,57	0,67	3,39
	1 ^a derivada	6	2	0,97	0,96	0,52	0,65	3,49
	2 ^a derivada	6	2	0,97	0,95	0,53	0,71	3,19
	Normalização	6	2	0,97	0,95	0,53	0,71	3,20

VL - número de variáveis latentes; R² - coeficiente de determinação da calibração (c) e predição (p); SEC - erro padrão da calibração; SEP - erro padrão da predição; RPD - relação de desempenho do desvio.

Os resultados da Tabela 5 mostram que os pré-tratamentos utilizados não alteraram significativamente o desempenho dos modelos na faixa selecionada. As variáveis espectrais sem pré-tratamento ainda apresentaram os menores valores para SEP (TMV - 0,73 e TCF - 0,64) e maiores valores para o RPD (TMV - 3,16 e TCF - 3,51). Segundo Williams & Soberings (1993), calibrações com valores de RPD entre 2 e 3 são classificadas como “suficientes para predições aproximadas” e relações entre 3 e 5 são consideradas como “satisfatórias para predição”.

Na Figura 5 são apresentados os gráficos de correlação dos valores reais e os valores preditos obtidos com os modelos selecionados para o TMV e TCF.

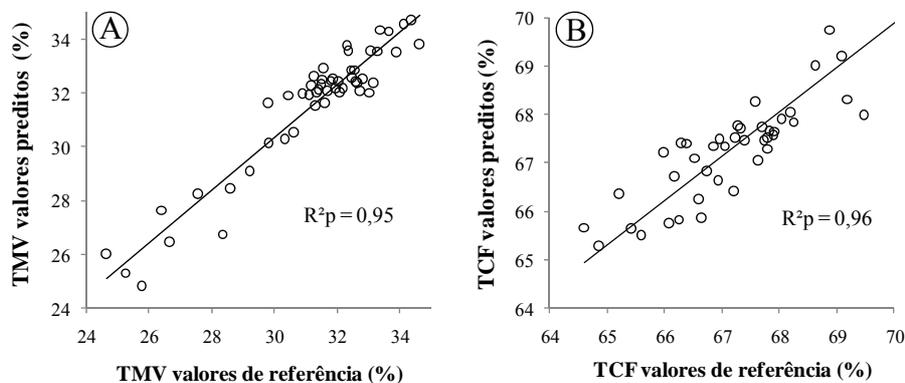


FIGURA 5 Correlação entre os valores de referência e os valores preditos pelos espectros brutos no NIR (1400 - 2860 nm) para TMV (A) e TCF (B).

4 CONCLUSÕES

As análises de PCA e PLS levaram às seguintes conclusões:

- a técnica NIRS se mostrou adequada para a predição dos teores de materiais voláteis e carbono fixo do carvão vegetal de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*;
- a seleção de faixas espectrais demonstrou ser uma etapa fundamental na otimização de modelos PLS, tendo a faixa de 1.400 a 2.860 nm apresentado os maiores coeficientes de predição e menores valores de SEP para TMV e TCF;
- os pré-tratamentos utilizados não melhoraram o desempenho dos modelos PLS na faixa selecionada (1400 - 2860 nm);
- os valores de RPD dos modelos selecionados para TMV (3,16) e TCF (3,51) foram considerados satisfatórios para a predição.
- a espectroscopia no infravermelho próximo, em conjunto com as ferramentas multivariadas, mostrou ser um grande potencial para estimar as

propriedades químicas do carvão entrante na siderurgia de forma rápida, precisa e menos dispendiosa;

- a técnica NIRS para a avaliação da qualidade de carvão poderá ser uma ferramenta importante nos programas de melhoramento de *Eucalyptus* para fins siderúrgicos, associando-se à qualidade da madeira necessária para produzir o carvão desejado pela indústria.

5 RECOMENDAÇÕES

Para novos estudos na aplicação da espectroscopia NIR em carvão vegetal, recomendam-se: estudos que considerem a granulometria do carvão; buscar reduzir a faixa espectral em alguns comprimentos de onda, o que aumenta a velocidade de obtenção de espectros e simplifica os modelos de predição (possibilidade de uso *online*); correlacionar os espectros com outras propriedades do carvão (poder calorífico, propriedades físicas e mecânicas) e aumentar a base de dados da calibração com carvão de *Eucalyptus* de outras espécies.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Normas técnicas NBR 8633**. Brasília, DF, 1983. Não paginado.

BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVANT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program. **Annals of Forest Science**, v. 59, p. 479-490, 2002.

BARCELLOS, D. C. **Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo**. 2007. 129 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; Ministério da Ciência e Tecnologia; Ministério de Minas e Energia; Ministério do desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Diretrizes de política de agroenergia 2006-2011**. Brasília, DF, 2006. 33 p.

BRITO, J. O. Reflexões sobre qualidade do carvão vegetal para uso siderúrgico. **Madeira Cia**, v. 8, p. 24-25, 1994.

GIORDANENGO, T. **Commentaire Bibliographique sur les Procédures d'évaluation de la composition chimique du bois par spectrométrie proche infrarouge**. Montpellier: ENGREF, 2005. 106 p. Rapport de DEA Sciences du Bois.

INSTITUTO NACIONAL DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA. **Política para a madeira energética**: por uma política para a madeira energética e o carvão vegetal. [S.l.], 2006. 15 p.

MARTENS, H.; MARTENS, M. Validation of PLS Regression models in sensory science by extended cross-validation. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PLS METHODS, 1999, Paris. **Proceedings...** Paris, 1999. Não paginado.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198-219, 2003.

SO, C. L.; GROOM, L. H.; RIALS, T. G.; SNELL, R.; KELLEY, S. S.; MEGLEN, R. Rapid assessment of the fundamental property variation of wood. In: BIENNIAL SOUTHERN SILVICULTURAL RESEARCH CONFERENCE, 11., 2002, Asheville, NC. **Proceedings...** Asheville: USDA, 2002. p. 176-180.

WILLIAMS, P. C.; SOBERING, D. C. Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 1, n. 1, p. 25-33, 1993.

YEH, T. F.; CHANG, H. M.; KADLA, J. F. Rapid prediction of solid wood lignin content using transmittance near-infrared spectroscopy. **Journal of Agricultural and food chemistry**, v. 52, p. 1435-1439, 2004.

CONSIDERAÇÕES E RECOMENDAÇÕES

A pirólise da biomassa envolve reações complexas que podem ser alteradas de acordo com a natureza química do substrato e os parâmetros de processo. Estudos mais aprofundados devem ser feitos, visando conhecer, em maior detalhe, a influência da composição química da madeira no rendimento e na qualidade do carvão, em conjunto com variáveis de processo. A otimização do uso da madeira para produção de carvão vegetal poderá ser obtida com a padronização da madeira de elevada qualidade específica, pela implantação de maciços florestais de clones selecionados e pela melhoria do processo de carbonização. A crescente demanda pela utilização de energia renovável preconiza pesquisas nesse sentido, visando uma compreensão mais detalhada da transformação da biomassa em energéticos e termorreductores, como o carvão vegetal.

Os estudos termogravimétricos apresentaram apenas uma visão geral, sendo necessários trabalhos mais completos, que quantifiquem os rendimentos e a natureza química de todos os produtos de pirólise (sólido, líquido e gasoso). A termogravimetria pressurizada conjugada com espectrômetro de massa pode trazer respostas aos caminhos de reação da madeira e seus componentes químicos, sob diferentes parâmetros de pirólise. Deve-se buscar caracterizar o carvão produzido nos ensaios termogravimétricos (teores de carbono fixo, materiais voláteis e cinzas). O uso de técnicas estatísticas multivariadas poderá indicar pontos ótimos, tanto no que se refere à distribuição dos componentes químicos da madeira, quanto ao processo de pirólise (temperatura final, taxa de aquecimento, pressão, retenção de gases de pirólise, entre outros).

A técnica da espectroscopia no infravermelho próximo, aliada às ferramentas da estatística multivariada, se mostrou promissora para a aplicação em controle da qualidade do carvão vegetal para as propriedades de teor de

carbono fixo e teor de materiais voláteis. Deve-se prosseguir nos estudos com espectroscopia NIR para a caracterização do carvão vegetal, visando à simplificação dos modelos de predição para possível aplicação *online*. Estudos futuros podem buscar correlacionar os espectros NIR com outras propriedades do carvão (poder calorífico, propriedades físicas e mecânicas), bem como realizar análises discriminativas do carvão proveniente de diferentes espécies, carvão de *Eucalyptus* x carvão de nativas, por exemplo.

ANEXO A: Detalhamento do equipamento termogravimétrico

As análises descritas no Capítulo 2 foram realizadas em um equipamento termogravimétrico desenvolvido no Cirad-Persyst. A Figura A1 mostra a foto do equipamento em laboratório. O reator vertical e a microbalança são fixados em um suporte. Em paralelo, os blocos de comando e visualização permitem monitorar os parâmetros de pirólise medidos continuamente. Um computador de apoio, conectado ao sistema, é provido de um programa desenvolvido pela equipe do Cirad, pelo qual são ajustados os valores experimentais para análise (massa inicial da amostra, pressão, temperatura final, taxa de aquecimento, vazão). As informações são obtidas em formato de texto.

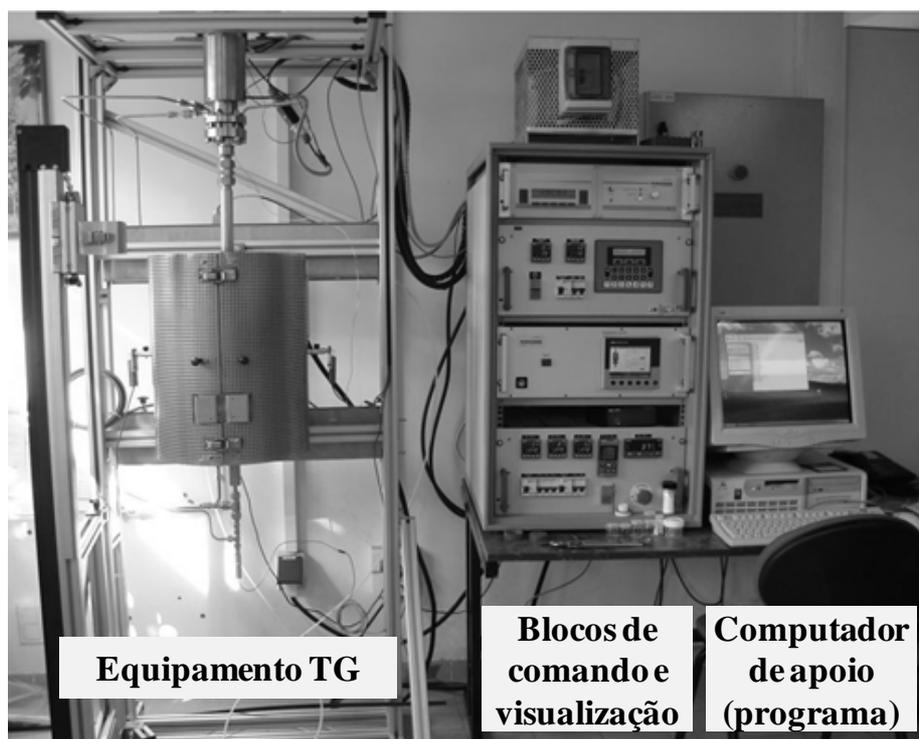


FIGURA A1 Foto do equipamento TG no laboratório do Cirad-Persyst.

O forno (Figura A2) apresenta formato tubular e é composto por duas “conchas”, que se abrem para a manipulação do reator e da amostra. O forno é provido de uma resistência elétrica com potência de 2,8 kW, circundando o reator tubular de inox de 1,2 m de comprimento e 30 mm de diâmetro. O cadinho de alumínio para pesagem da amostra é mantido no interior do reator, ligado a um fio central de platina.

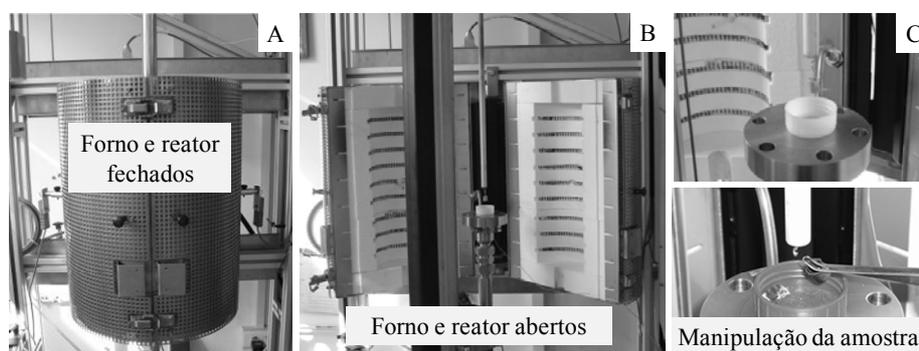


FIGURA A2 Fotos do equipamento TG mostrando o forno e reator fechados (A), abertos (B) e a manipulação da amostra no cadinho de alumínio (C).

A Figura A3 apresenta de forma detalhada o reator vertical, permitindo uma melhor compreensão dos mecanismos controladores da temperatura, fluxo do gás e pressão na câmara do reator. O gás chega por cima (Figura A3-7) e a vazão é controlada por um fluxômetro de massa Brooks 58505. O fluxômetro é dividido em uma passagem vertical e outra horizontal. A passagem vertical evita pontos frios na parte superior da coluna, limitando a condensação de alcatrão. Também impede a subida da fumaça, que é eliminada pela parte inferior do conjunto TG, juntamente com o gás inerte (Figura A3-14), facilitando limpezas mais espaçadas da máquina. A regulagem da pressão é realizada por uma válvula Brooks 5866/1 na saída do gás na parte inferior da coluna.

Os termopares tipo K são localizados ao lado da resistência elétrica (Figura A3-12) e no interior do reator, logo abaixo da amostra (Figura A3-13). A

temperatura é regulada por um termômetro de resistência elétrica e um PID tipo WEST 8840.

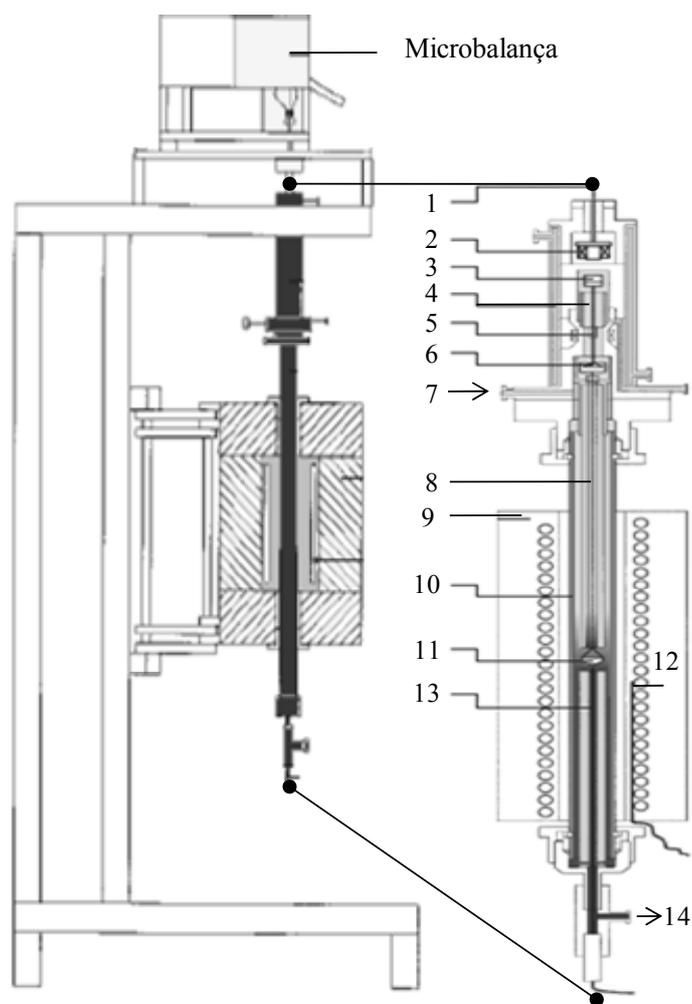


FIGURA A3 Detalhamento do reator para análise termogravimétrica: (1) conexão com a balança eletrônica; (2) eletroímã; (3) ímã permanente; (4) filete central; (5) captadores de posição; (6) término cônico no final do filete central; (7) entrada do gás (podendo ser inerte: N_2 , He; oxidante: ar, CO, CO_2 ou redutor: H_2); (8) filete de platina suportando a amostra; (9) forno tubular com resistência elétrica envolvendo o reator tubular de inox (10) com diâmetro de 30 mm e altura de 1,2 m; (11) cadinho de alumínio para amostra; termopares tipo K próximo à resistência elétrica do forno (12) e abaixo da amostra (13); (14) saída do gás.

A balança eletromagnética de suspensão, modelo RUBOTHERM GMBH (Figura A4), transmite força sem contato de uma célula de medição fechada para uma microbalança localizada em condições atmosféricas normais. Ao contrário dos equipamentos convencionais gravimétricos, a amostra investigada é ligada à balança pela “suspensão magnética”. Um eletroímã, localizado na parede interior do gancho de pesagem da balança, mantém o estado de suspensão por meio de uma unidade de controle eletrônica. O estado de suspensão controlado é obtido por meio de um controlador PID e um transformador de posição, que modula a voltagem no eletroímã de tal maneira que o ímã de suspensão é mantido constantemente na posição vertical.

Na ocorrência de ganho ou perda de massa pela amostra, o captor de posição detecta a diferença de posicionamento por meio do suporte de referência. Em seguida, ocorre uma modificação na intensidade da corrente enviada ao eletroímã pelo circuito eletrônico. Dessa forma, o conjunto eletromagnético atrai ou repele o ímã para a retomada da posição inicial (de referência). Essa variação na intensidade fornecida pelo circuito é traduzida em perda ou ganho de massa, por meio de uma correlação, permitindo o conhecimento da evolução da massa dentro do reator.

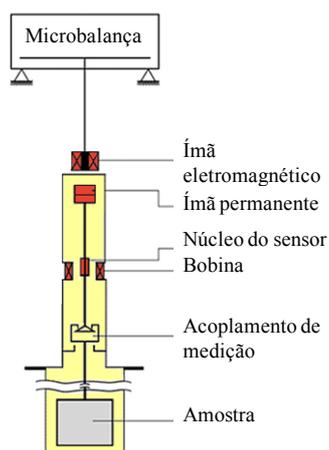


FIGURA A4 Componentes da balança eletromagnética.

ANEXO B: Relação de trabalhos com os híbridos de *Eucalyptus grandis* e *E. urophylla* utilizados no presente estudo

BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; ALLESFREDRE, S.; HAM-PICHAVANT, F. Near infrared analysis as a rapid screening tool for some major wood characteristics in *Eucalyptus*. In: INTERNATIONAL CONFERENCE "WOOD, BREEDING, BIOTECHNOLOGY AND INDUSTRIAL EXPECTATION", 2001, La cité mondiale, Bordeaux France. **Proceedings...** Bordeaux, 2001.

BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVANT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program. **Annals of Forest Science**, v. 59, p. 479-490, 2002.

BAILLÈRES, H.; VERHAEGEN, D.; GION, J. M.; GRIMA-PETTENATI, J.; PLOMION, C.; ROZENBERG, P.; CHANTRE, G.; HAM-PICHAVANT, F.; PARDON, P.; DOIGNIÉ, J. C. Introducing biotechnology to improve the selection efficiency of wood quality traits in *Eucalyptus*: description of a French research project. In: IUFRO WORKSHOP: THE FUTURE OF EUCALYPTS FOR WOOD PRODUCTS, 1., 2000, Launceston, Tasmania. **Proceedings...** Launceston, Tasmania, 2000. p. 271-282.

GION, J. M.; BOUDET, C.; GRIMA-PETTENATI, J.; HAM PICHAVANT, F.; PLOMION, C.; BAILLÈRES, H.; VERHAEGEN, D. A candidate genes approach identifies CCR, PAL and C4H as loci for Syringyl/Guaiacyl ratio in a interspecific hybrid between *E. urophylla* and *E. grandis*. In: IUFRO DESARROLANDO EL EUCALIPTO DEL FUTURO, 2001, Chili. **Proceedings...** Chili, 2001.

GION, J. M.; BOUDET, C.; GRIMA-PETTENATI, J.; HAM PICHAVANT, F.; PLOMION, C.; BAILLÈRES, H.; VERHAEGEN, D. A candidate genes approach identifies CCR, PAL and C4H as loci for Syringyl/Guaiacyl ratio in a interspecific hybrid between *E. urophylla* and *E. grandis*. In: WOOD BREEDING AND BIOTECHNOLOGY CONFERENCE, 2001, Bordeaux. **Proceedings...** Bordeaux, 2001.

GRIMA-PETTENATI, J.; RECH, P.; LACOMBE, E.; LAUVERGEAT, V.; SIVADON, P.; GUEZ, C.; VERHAEGEN, D.; GION, J. M.; PLOMION, C. Wood formation in *Eucalyptus* with emphasis on lignin biosynthesis. In: TREE BIOTECHNOLOGY IN THE NEW MILLENIUM IUFRO/MOLECULAR BIOLOGY TREES, 2001, Columbia River George, USA. **Proceedings...** Columbia River George, 2001.

ANEXO C: Dados obtidos na madeira e carvão dos híbridos de *Eucalyptus*

TABELA C Características químicas da madeira e do carvão vegetal dos 168 híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis*; (TE) teor de extrativos; (TLK) teor de lignina Klason; (TH) teor de p-hidroxifenil; (TG) teor de guaiacil; (TS) teor de siringil; (S/G) razão siringil/guaiacil; (H/G) razão p-hidroxifenil/guaiacil; (Msm) massa seca de madeira para carbonização; (Um) umidade da madeira; (Msc) massa seca de carvão vegetal; (RGC) rendimento gravimétrico da carbonização; (TU) teor de umidade do carvão; (TCF) teor de carbono fixo; (TMV) teor de materiais voláteis; (TCZ) teor de cinzas e (RCF) rendimento em carbono fixo.

Amostra	Características da madeira							Características do carvão produzido						
	TE (%)	TLK (%)	TG (%)	TS (%)	S _G (%)	Msm (g)	Um (%)	Msc (g)	RGC (%)	TU (%)	TCF (%)	TMV (%)	TCz (%)	RCF (%)
2	4,9	25,4	6,6	24,7	3,5	26,9	8,2	9,4	35,0	3,4	65,9	33,5	0,6	23,1
3	3,7	25,6	6,7	26,2	3,6	21,8	8,1	7,3	33,5	3,4	66,7	32,5	0,8	22,3
7	4,1	26,2	7,7	27,6	3,3	12,2	8,7	4,0	33,0	3,3	67,7	31,6	0,7	22,3
8	4,5	25,6	6,9	25,8	3,5	25,2	9,4	8,4	33,5	3,0	69,1	30,1	0,8	23,1
9	3,5	26,3	7,6	24,0	2,9	23,9	8,0	8,3	34,5	3,3	66,4	32,8	0,8	23,0
13	4,7	26,3	7,1	27,0	3,5	25,2	8,1	8,6	34,1	3,1	66,9	32,4	0,7	22,8
15	5,2	25,3	6,6	25,2	3,6	20,7	26,0	7,1	34,6	3,5	66,1	33,2	0,7	22,9
19	3,7	23,4	6,3	26,6	3,9	19,4	9,0	6,2	32,1	3,1	68,5	30,7	0,7	22,0
20	2,4	23,8	7,4	25,6	3,2	20,0	8,4	6,3	31,3	3,5	69,3	29,8	0,9	21,7
21	3,4	25,3	5,8	22,3	3,6	20,7	8,5	6,7	32,3	3,8	67,3	32,0	0,7	21,8
22	2,7	24,6	6,8	24,0	3,3	20,2	18,6	6,4	31,8	3,9	69,5	29,8	0,7	22,1
23	3,4	25,4	7,1	22,6	3,0	22,1	8,5	7,1	32,2	3,5	67,7	31,6	0,7	21,8
24	2,6	24,9	6,2	19,2	2,9	22,0	5,9	7,0	31,6	3,1	68,6	30,6	0,8	21,7
25	2,6	24,3	5,7	24,4	4,0	21,9	9,1	7,0	31,9	3,1	71,5	27,9	0,6	22,8
29	4,3	25,4	5,1	24,9	4,6	21,1	8,4	6,9	32,6	3,7	68,2	31,2	0,6	22,2
30	3,6	25,9	4,9	22,6	4,3	23,4	8,9	7,7	32,8	3,1	70,4	28,8	0,8	23,1
31	4,2	25,5	4,9	24,5	4,7	24,3	9,0	8,1	33,4	3,2	69,6	29,8	0,6	23,3
32	3,5	24,4	5,9	22,8	3,6	23,1	8,5	7,4	32,0	4,2	67,9	31,1	0,9	21,7
33	2,8	25,8	6,0	21,7	3,4	22,5	9,0	7,5	33,5	3,3	69,8	29,6	0,7	23,3
37	4,4	25,5	5,1	24,7	4,5	22,0	9,2	7,7	35,1	3,0	64,6	34,6	0,8	22,7
40	3,7	26,2	6,5	25,6	3,7	27,8	8,3	9,8	35,1	3,2	66,5	32,8	0,7	23,4
41	3,7	24,2	5,7	24,5	4,0	20,0	8,9	6,3	31,7	2,9	67,8	31,4	0,7	21,5
42	3,0	25,5	5,4	20,5	3,5	24,8	9,0	8,2	33,0	3,2	66,7	32,6	0,7	22,0
43	2,8	25,4	6,2	23,7	3,6	18,1	8,4	5,8	32,3	3,3	70,6	28,5	0,9	22,8
44	3,9	24,1	6,5	26,9	3,9	12,8	9,2	4,1	31,9	2,9	72,7	26,4	0,8	23,2
45	3,7	24,9	6,8	22,9	3,1	19,5	9,3	6,3	32,3	3,0	73,8	25,4	0,8	23,8
46	3,1	25,3	4,7	24,2	4,8	22,6	9,1	7,2	32,0	3,0	74,5	24,7	0,9	23,8
47	4,0	25,8	6,2	26,7	4,0	23,2	9,2	8,0	34,3	4,1	66,3	33,1	0,6	22,8
48	2,9	24,5	4,8	21,6	4,2	22,4	9,0	7,0	31,4	3,0	73,3	26,0	0,7	23,0
49	3,5	25,4	6,3	26,8	4,0	14,6	8,7	5,0	34,6	3,9	66,8	32,8	0,4	23,1

Continua...

50	3,1	25,5	6,2	23,5	3,5	25,2	8,6	8,8	34,7	3,5	66,9	32,6	0,5	23,2
51	3,3	25,5	6,2	22,6	3,4	26,1	8,2	9,0	34,5	3,7	66,9	32,5	0,5	23,1
52	4,8	24,7	6,5	25,3	3,6	25,0	9,0	8,4	33,5	3,5	67,0	32,5	0,5	22,4
54	2,9	23,9	6,6	23,7	3,4	18,7	9,1	6,0	32,1	2,8	71,6	27,5	0,9	23,0
55	3,9	24,1	5,6	25,1	4,2	19,4	9,2	6,3	32,6	2,9	72,6	26,7	0,8	23,7
56	3,5	25,0	5,4	24,0	4,1	23,5	9,3	8,0	33,9	4,3	66,7	32,6	0,8	22,6
58	3,2	25,2	5,5	22,8	3,9	23,1	9,3	7,7	33,3	4,3	67,3	32,0	0,7	22,4
59	3,3	24,6	6,0	23,7	3,7	24,7	9,0	8,2	33,2	4,7	67,8	31,6	0,6	22,5
60	3,6	25,0	5,9	25,3	4,0	25,2	8,0	8,7	34,6	3,1	65,2	34,0	0,7	22,5
61	3,0	25,9	6,7	24,7	3,4	23,5	8,3	8,0	34,1	3,3	66,3	33,0	0,7	22,6
62	4,0	26,4	6,3	24,2	3,6	25,4	7,9	8,7	34,0	3,6	66,2	33,2	0,6	22,5
63	3,3	24,4	5,1	25,0	4,6	24,4	9,1	8,0	32,9	3,7	66,9	32,5	0,6	22,0
64	4,1	24,2	5,8	24,1	3,9	23,7	9,5	7,2	30,4	4,1	66,2	33,2	0,6	20,1
65	2,9	24,4	5,8	23,5	3,8	25,9	8,4	8,8	34,1	4,6	67,5	31,9	0,6	23,0
66	3,0	24,3	5,6	22,7	3,8	26,3	8,3	8,9	33,9	3,8	68,0	31,5	0,5	23,0
67	3,1	24,5	6,2	22,1	3,3	23,7	8,4	8,2	34,4	4,4	67,9	31,5	0,6	23,4
68	3,3	24,5	6,1	19,9	3,0	26,3	8,3	8,9	33,9	4,5	69,2	30,3	0,5	23,4
69	3,8	24,9	6,5	20,9	3,0	25,5	8,4	9,0	35,1	5,0	65,5	34,1	0,4	23,0
70	3,2	24,1	5,9	23,8	3,8	25,4	8,5	8,6	33,7	3,9	68,2	31,1	0,7	23,0
71	3,7	25,1	6,6	23,4	3,3	23,0	8,5	7,9	34,2	4,2	66,2	33,1	0,7	22,6
72	3,4	23,7	6,0	25,0	3,9	20,0	9,1	6,7	33,7	3,9	67,5	31,8	0,8	22,8
73	3,5	24,1	6,3	24,8	3,7	25,1	8,0	8,3	33,0	3,7	67,3	32,2	0,5	22,2
74	4,3	25,1	6,0	24,6	3,8	25,9	8,4	9,0	34,6	4,1	65,4	33,9	0,6	22,7
75	3,7	23,9	6,9	23,6	3,2	24,9	7,8	8,4	33,6	3,7	67,4	32,1	0,6	22,7
78	3,1	23,5	5,7	26,7	4,4	22,3	9,1	7,4	33,0	4,5	68,1	31,1	0,9	22,5
79	2,8	23,2	6,0	24,7	3,8	20,8	8,2	7,2	34,3	4,5	66,9	32,3	0,8	23,0
80	4,2	23,1	6,8	31,5	4,3	22,4	8,6	7,8	34,9	4,7	66,4	33,0	0,7	23,2
81	4,0	24,2	5,9	31,5	5,0	24,6	7,8	8,2	33,2	4,2	67,6	31,9	0,5	22,5
85	3,2	23,2	6,0	27,1	4,2	20,0	7,9	6,7	33,6	3,9	68,1	31,0	1,0	22,9
86	3,6	25,4	7,4	25,5	3,2	23,5	8,3	8,0	33,9	4,1	68,2	31,1	0,7	23,1
87	4,4	25,3	7,0	25,3	3,4	22,1	8,2	7,6	34,3	3,8	67,9	31,7	0,4	23,3
88	3,2	24,4	6,7	25,4	3,5	24,5	8,0	8,1	33,1	3,8	67,7	31,8	0,6	22,4
89	3,4	23,9	6,6	26,1	3,7	22,1	7,8	7,4	33,7	3,85	67,2	32,3	0,5	22,6
90	2,8	23,8	6,2	25,2	3,8	23,0	7,9	7,7	33,4	3,7	67,4	31,9	0,7	22,5
91	3,8	24,0	6,7	25,2	3,5	26,4	8,4	9,1	34,3	4,8	65,6	33,6	0,8	22,5
93	3,8	24,4	6,3	26,5	3,9	24,7	8,3	8,4	34,0	4,5	66,9	32,3	0,8	22,8
94	3,5	23,1	6,4	24,2	3,5	19,1	8,2	6,6	34,6	4,6	65,6	33,4	1,0	22,7
95	4,5	25,5	7,1	24,7	3,2	24,9	12,2	8,8	35,1	3,7	66,8	32,3	0,9	23,5
96	2,8	23,7	6,9	25,3	3,4	21,5	8,1	7,3	34,0	4,3	66,2	33,1	0,7	22,5
97	4,7	24,7	6,6	27,2	3,8	22,5	8,3	7,4	32,9	3,6	71,0	28,6	0,4	23,4
98	4,3	24,6	6,6	27,2	3,8	20,9	8,8	6,8	32,7	3,2	70,3	29,2	0,5	23,0
99	3,0	23,8	6,4	24,3	3,5	19,0	8,4	6,4	33,7	2,9	66,8	32,5	0,7	22,5
100	3,9	23,6	6,2	26,8	4,0	28,8	8,4	9,6	33,5	3,6	67,3	32,1	0,6	22,5

Continua...

101	3,2	25,2	5,6	26,1	4,3	24,6	8,3	8,3	33,8	4,7	66,8	32,5	0,7	22,6
102	3,9	24,1	4,7	23,1	4,6	22,6	8,5	7,7	34,1	4,7	66,4	32,8	0,8	22,6
103	3,1	24,8	6,9	30,1	4,1	20,1	8,3	6,8	33,8	3,8	67,1	32,1	0,7	22,7
104	3,0	25,1	6,4	27,8	4,1	20,9	8,2	7,1	34,1	3,6	66,6	32,5	0,9	22,7
105	4,3	24,9	7,4	30,8	3,9	24,1	8,7	7,8	32,6	3,6	70,0	29,4	0,6	22,8
106	3,9	23,7	5,8	25,7	4,1	23,6	8,5	8,1	34,2	3,5	67,0	32,2	0,8	22,9
107	4,9	24,7	6,1	29,3	4,5	24,9	8,4	8,5	34,3	3,8	66,1	33,4	0,5	22,7
110	4,2	24,7	6,3	25,3	3,7	23,4	8,1	7,9	33,7	3,5	67,2	32,3	0,6	22,6
111	3,3	25,5	7,1	33,7	4,4	23,3	8,4	7,8	33,5	3,4	66,9	32,4	0,7	22,4
113	4,3	24,5	6,4	28,1	4,1	26,4	8,2	8,9	33,7	3,0	67,0	32,1	0,9	22,6
114	3,7	25,4	8,0	32,8	3,8	22,5	8,1	7,6	34,0	2,8	68,6	30,6	0,7	23,3
115	3,8	25,5	6,5	24,5	3,5	21,7	8,6	7,3	33,8	2,8	67,7	31,6	0,7	22,9
117	4,6	24,1	6,2	30,6	4,6	23,1	8,1	8,0	34,5	2,7	67,3	32,2	0,5	23,2
120	3,6	23,7	6,1	29,0	4,4	22,0	8,1	7,5	34,2	2,8	66,2	33,3	0,4	22,7
121	3,8	24,2	6,1	29,6	4,5	23,4	8,7	7,5	32,3	2,4	71,0	28,3	0,7	22,9
122	3,9	24,3	7,2	32,7	4,2	19,9	8,5	6,5	32,7	2,2	69,2	28,8	0,6	22,6
123	3,5	23,4	7,7	34,7	4,2	19,8	8,7	6,4	32,1	4,4	71,9	27,6	0,5	23,1
124	4,0	24,5	6,0	31,6	4,9	23,9	8,6	7,7	32,2	4,1	72,9	26,4	0,7	23,5
127	3,3	23,3	7,6	35,8	4,4	19,0	8,5	6,0	31,6	3,9	71,9	27,3	0,8	22,7
128	3,8	25,4	6,5	26,6	3,8	23,4	8,3	8,0	34,1	4,0	68,2	31,3	0,5	23,2
129	3,5	24,5	7,2	29,2	3,8	22,8	8,4	7,4	32,6	3,2	71,6	27,6	0,8	23,4
131	3,4	23,0	7,4	36,4	4,6	17,9	8,2	6,0	33,3	3,2	67,3	32,1	0,6	22,4
132	4,0	23,6	6,8	28,0	3,8	21,9	6,6	7,0	31,8	2,6	74,4	24,8	0,8	23,7
134	3,3	23,3	6,2	25,1	3,8	21,6	8,1	7,1	32,9	3,6	67,8	31,6	0,6	22,3
135	4,0	23,6	5,5	25,2	4,3	21,9	8,3	7,3	33,4	3,0	67,8	31,6	0,6	22,7
136	4,2	24,2	5,4	26,6	4,6	23,5	8,3	8,0	34,1	3,5	67,6	31,5	0,9	23,0
137	4,0	24,8	6,6	25,2	3,6	22,7	9,4	7,7	34,0	3,5	67,7	31,6	0,7	23,0
139	5,0	24,1	5,3	26,2	4,6	24,0	8,6	8,1	33,9	3,3	67,3	32,2	0,6	22,8
140	5,0	24,6	6,3	27,3	4,0	26,2	8,6	8,7	33,3	3,2	67,9	31,4	0,7	22,6
141	4,1	23,8	5,5	25,3	4,3	24,8	8,4	8,1	32,7	3,2	67,9	31,3	0,7	22,2
143	4,5	24,1	7,0	32,6	4,3	14,9	8,4	5,1	34,5	3,3	66,1	33,2	0,8	22,8
144	3,8	24,9	6,6	28,1	4,0	24,9	8,4	8,3	33,3	3,4	66,7	32,6	0,7	22,2
145	4,8	23,4	6,0	27,1	4,2	24,2	8,4	8,0	33,2	3,0	67,6	31,8	0,6	22,4
147	4,3	23,7	7,5	38,7	4,8	24,0	8,4	7,9	33,0	2,8	69,7	29,7	0,7	23,0
149	4,6	23,1	5,5	27,7	4,7	26,3	8,3	8,7	33,3	2,8	69,1	30,1	0,8	23,0
150	4,0	24,1	7,5	32,7	4,1	26,8	4,6	8,8	33,0	2,8	68,9	30,5	0,6	22,7
151	4,8	25,0	4,3	21,6	4,7	27,3	8,1	9,3	34,0	4,4	67,0	32,2	0,8	22,8
154	4,0	24,2	7,4	29,4	3,7	26,3	8,2	8,5	32,5	3,8	69,1	30,3	0,6	22,4
155	4,6	24,1	7,8	36,7	4,4	24,8	8,3	8,4	33,9	4,0	68,2	31,2	0,6	23,1
156	3,9	22,3	6,4	36,5	5,3	23,0	8,4	7,5	32,6	3,7	69,5	29,8	0,7	22,6
157	4,7	25,7	6,3	32,0	4,7	27,5	8,2	9,3	34,0	4,5	63,1	36,2	0,7	21,5
159	5,1	24,4	6,2	29,9	4,5	23,4	8,1	7,8	33,3	2,9	67,1	32,3	0,5	22,4
161	4,7	25,2	5,4	30,4	5,3	23,6	8,3	7,6	32,2	2,3	73,4	25,7	0,8	23,7

Continua...														
162	3,8	25,2	7,3	29,4	3,8	22,2	8,2	7,2	32,3	2,1	73,9	25,2	1,0	23,9
163	2,9	23,6	6,0	30,0	4,7	24,7	8,4	8,0	32,3	2,7	66,6	32,6	0,7	21,5
164	3,5	24,2	5,7	27,8	4,6	20,3	9,8	6,9	34,0	2,7	64,8	34,4	0,9	22,0
166	3,3	24,2	6,3	26,4	3,9	22,6	8,7	7,7	34,3	2,6	64,9	34,4	0,7	22,3
167	3,7	24,5	6,1	28,9	4,4	23,9	8,6	8,0	33,3	2,5	66,6	32,6	0,8	22,2
168	3,5	24,6	7,6	31,1	3,8	23,0	8,7	7,7	33,4	3,8	66,9	32,3	0,8	22,3
169	3,6	26,3	7,6	31,5	3,9	25,5	8,8	8,7	34,0	3,5	67,7	31,4	0,9	23,0
170	5,1	26,2	7,0	30,7	4,1	9,6	8,7	3,3	34,6	3,7	68,6	30,7	0,7	23,8
171	3,7	23,9	5,6	25,4	4,2	21,7	8,5	7,3	33,8	3,4	66,5	32,7	0,7	22,5
172	4,4	25,4	5,6	25,1	4,2	21,2	8,5	6,8	32,2	3,5	74,4	24,5	1,1	24,0
173	4,2	25,3	8,2	37,5	4,3	22,4	6,9	7,7	34,5	4,4	65,3	34,0	0,7	22,5
175	3,8	23,8	6,0	25,9	4,0	22,6	8,3	7,6	33,5	3,7	67,8	31,6	0,7	22,7
179	3,2	24,4	5,3	29,8	5,2	23,5	8,1	7,7	32,7	3,4	68,7	30,5	0,9	22,5
180	3,2	24,9	7,3	31,5	4,0	21,3	8,3	7,1	33,2	3,4	67,6	31,5	0,9	22,5
182	3,5	25,2	6,2	23,5	3,5	26,0	6,3	8,1	31,1	3,9	66,0	33,3	0,7	20,5
183	3,6	24,4	5,8	27,4	4,4	23,4	8,5	7,7	33,0	3,4	68,0	31,3	0,7	22,5
184	4,0	24,7	5,9	35,2	5,6	20,6	6,8	7,0	34,2	3,5	67,3	31,8	0,9	23,0
185	3,1	25,3	6,9	30,4	4,1	21,7	8,4	6,9	31,7	3,6	74,1	25,2	0,7	23,5
186	3,7	25,2	5,9	31,2	4,9	22,3	7,0	7,5	33,8	4,9	67,0	32,4	0,5	22,7
188	4,7	25,5	7,3	38,0	4,9	23,8	8,7	8,2	34,3	4,6	66,3	33,3	0,4	22,7
189	4,0	25,9	7,2	33,7	4,4	22,2	8,8	7,5	33,8	4,1	68,8	30,6	0,6	23,3
190	4,3	25,2	6,3	32,6	4,8	25,2	6,8	8,6	33,9	4,6	66,7	32,6	0,7	22,6
191	3,9	24,3	6,0	37,4	5,8	22,9	8,1	7,4	32,2	3,3	72,0	27,4	0,6	23,2
192	3,1	24,9	6,2	34,1	5,1	21,4	8,4	7,1	33,1	3,2	72,6	26,7	0,8	24,0
193	3,6	24,5	7,1	28,2	3,7	24,2	8,1	7,7	31,6	3,4	73,6	25,6	0,8	23,3
194	6,5	26,4	6,6	30,8	4,4	24,7	7,7	8,6	35,1	4,2	66,9	32,8	0,3	23,5
195	3,2	25,4	7,3	30,2	3,9	23,4	6,9	7,8	33,3	4,2	67,4	32,0	0,6	22,4
196	3,5	24,0	6,4	30,7	4,5	19,7	8,0	6,3	32,0	3,1	72,7	26,6	0,7	23,3
197	3,5	24,2	5,8	29,3	4,7	22,2	7,0	7,3	33,1	4,0	66,9	32,4	0,7	22,1
198	3,9	25,2	6,2	26,3	4,0	23,1	6,9	7,8	33,9	4,0	65,1	34,5	0,4	22,1
199	4,2	25,0	5,4	25,7	4,4	22,4	7,0	7,5	33,6	3,4	66,3	33,1	0,6	22,3
200	3,3	26,8	7,8	30,2	3,6	20,8	8,4	7,2	34,6	3,0	65,4	33,7	0,8	22,6
201	3,7	24,4	8,5	35,0	3,8	23,2	7,1	7,9	33,9	2,9	66,6	32,7	0,4	22,6
202	2,3	23,8	8,4	32,3	3,6	24,4	8,6	8,0	32,7	2,8	67,2	32,2	0,6	22,0
203	3,0	25,2	7,4	33,5	4,2	20,4	7,1	6,9	34,1	5,0	67,2	32,4	0,4	22,9
205	3,5	24,3	8,3	33,0	3,7	19,0	7,2	6,5	34,0	2,7	67,0	32,5	0,5	22,8
207	3,8	24,0	5,3	23,0	4,0	22,5	7,0	7,6	34,0	2,7	66,0	33,7	0,3	22,4
208	2,9	23,3	7,3	40,2	5,1	22,8	8,3	7,5	32,9	2,4	67,2	32,1	0,7	22,1
209	3,1	24,5	7,2	30,2	3,9	20,9	7,1	7,1	33,9	2,5	66,0	33,3	0,7	22,4
210	2,7	23,9	6,8	28,9	4,0	20,9	8,3	7,0	33,4	2,5	67,6	31,9	0,5	22,6
211	2,6	24,2	6,8	32,8	4,5	21,1	8,4	6,8	32,3	2,0	71,3	28,1	0,6	23,0
212	3,4	23,0	5,4	28,4	4,9	22,5	8,1	7,1	31,7	2,0	73,3	26,0	0,7	23,2
213	3,6	24,8	8,1	33,7	3,9	21,9	7,2	7,5	34,1	3,7	69,2	29,9	0,9	23,6

Continua...														
215	4,0	24,9	6,8	25,4	3,5	13,1	7,4	4,5	34,5	3,8	66,4	33,0	0,6	22,9
216	3,6	24,9	7,0	30,5	4,1	21,1	7,9	7,2	34,1	4,1	68,5	30,9	0,6	23,4
217	3,4	24,9	8,0	31,8	3,7	22,0	7,0	7,4	33,7	4,3	67,7	31,4	0,9	22,8
218	3,5	24,5	6,9	34,5	4,7	21,7	7,1	7,3	33,5	4,2	66,7	32,6	0,6	22,4
219	3,2	24,7	7,5	38,1	4,7	22,0	7,2	7,3	33,2	3,8	67,8	31,5	0,7	22,5
221	2,5	25,6	6,3	26,5	3,9	20,3	7,3	6,8	33,3	3,8	67,8	31,3	0,9	22,6
222	3,3	25,1	5,4	26,7	4,6	17,7	7,2	6,0	34,0	3,4	67,6	31,6	0,8	23,0
223	3,8	24,6	6,0	28,3	4,4	21,3	7,4	7,3	34,0	3,7	66,6	32,8	0,6	22,6
224	3,8	25,7	7,6	33,1	4,1	21,1	8,0	7,1	33,9	3,6	67,7	31,7	0,6	23,0