III CBCTEM
Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira
Florianópolis - 2017

USO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO NA HOMOGENEIDADE DE CARVÃO VEGETAL

Fernanda Maria Guedes Ramalho[1]
Luana Teixeira Mancini[1]
Lívia Ribeiro Costa[1]
Taiane Oliveira Guedes[2]
Paulo Hein[1]

[1] Universidade Federal de Lavras
[2] Departamento de Ciências Florestais / Universidade Federal de Lavras

USO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CARBONIZAÇÃO NA HOMOGENEIDADE DE CARVÃO VEGETAL

Resumo: Carvão vegetal é uma importante fonte de energia e há a necessidade de se preocupar com os fatores que influenciam a sua qualidade. Para que o carvão seja comercializado ou utilizado de forma segura é desejável que todo o lote produzido tenha qualidade homogênea. O objetivo deste trabalho foi utilizar a espectroscopia no infravermelho próximo para avaliar a influência da temperatura final de carbonização na homogeneidade do carvão vegetal. Madeiras de espécies florestais provenientes do bioma Cerrado (*Cedrela* sp., *Aspidosperma* sp., *Jacaranda* sp. e *Apuleia* sp.) e clones comerciais do híbrido *Eucalyptus grandis* × *Eucalyptus urophylla* provenientes de duas empresas florestais (Vallourec Florestal Ltda e Cenibra Nipo Brasileira S.A) foram carbonizadas nas temperaturas finais de 300, 500 e 700°C. Quinze (15) corpos de prova de cada material foram carbonizados em cada tratamento térmico totalizando 270 amostras produzidas em 18 carbonizações. A aquisição espectral no infravermelho próximo foi realizada na superfície do carvão maciço. Realizou-se a análise hierárquica de agrupamentos com base nas assinaturas espectrais. Com a utilização da técnica NIRS associada a análise multivariada para estudo dos carvões vegetais foi possível concluir que o processo de carbonização influencia na homogeneidade da qualidade do carvão vegetal de forma mais pronunciada que a variação genética dos materiais, uma vez que ocorreu um agrupamento dos carvões em função da temperatura de carbonização utilizada. Em conclusão, quanto maior a temperatura final mais homogêneo é o agrupamento dos carvões vegetais.

Palavras-chave: NIRS; análise multivariada; Pirólise.

USE OF NEAR INFRARED ESPECTROSCOPY TO EVALUATE THE INFLUENCE OF CARBONIZATION TEMPERATURE ON THE VEGETABLE CHARCOAL HOMOGENEITY

Abstract: Charcoal is an important source of energy and there is a need to worry about the factors that influence its quality. For charcoal to be commercially marketed or used safely, it is desirable that the whole batch produced has homogeneous quality. The objective of this work was to use the near infrared spectroscopy to evaluate the influence of the final carbonization temperature on the charcoal homogeneity. Wood forest species from the Cerrado biome (*Cedrela* sp., *Aspidosperma* sp., *Jacaranda* sp. And *Apuleia* sp.) and commercial clones of the hybrid *Eucalyptus grandis* × *Eucalyptus urophylla* from two forest enterprises (Vallourec Florestal Ltda and Cenibra Nipo Brasileira SA) were carbonized at the final temperatures of 300, 500 and 700°C. Fifteen (15) test specimens of each material were carbonized in each heat treatment, totaling 270 samples produced in 18 carbonizations. The spectral acquisition in the near infrared was carried out on the surface of the solid charcoal. The Hierarchical cluster analysis (HCA) of the spectral signatures was performed. With the use of the NIRS technique associated with the multivariate analysis in the study of the vegetal charcoal, it was possible to conclude that the carbonization process influences the homogeneity of charcoal quality in a more pronounced way than the genetic variation of the materials, once the coals were grouped according to the carbonization temperature used. In conclusion, the larger the final carbonization temperature more homogeneous is the grouping of the charcoal.

Keywords: NIRS, multivariate analysis, pyrolysis.

1. INTRODUÇÃO

Carvão vegetal é uma importante fonte de energia provindo da carbonização ou pirólise lenta de madeiras, com a ausência ou presença controlada de oxigênio (WENZL, 1970). Dentre os principais produtores mundiais de carvão vegetal, o Brasil ocupa a primeira posição com 7,24 milhões de toneladas produzidas em 2014 (FAO, 2015). O consumo do carvão produzido está concentrado no mercado interno, principalmente, na utilização em siderurgias para a redução do minério de ferro. O uso da madeira, como matéria prima precursora, apresenta destaque nesse setor, em que, de toda a área de árvores plantadas no país, 14% é destinado para a produção de carvão vegetal (IBÁ, 2016). Havendo assim a necessidade de se preocupar com os fatores importantes para a obtenção do carvão. Um dos grandes focos de atenção é o material genético utilizado, busca-se sempre materiais ideais para a sua produção.

As empresas investem em melhoramento genético baseado no uso da hibridação ou da polinização controlada, dentre outros. Isso com o objetivo de obter materiais que apresentem melhor qualidade para a produção do carvão vegetal e que essa seja principalmente homogênea em todo o lote. A homogeneidade é desejável para que todo o carvão produzido possa ser utilizado na redução do minério de ferro de forma segura, garantindo a qualidade do aço e do ferro gusa (ASSIS et al., 2012). Porém a uniformidade pode ser influenciada por fatores como o processo de produção do carvão, por exemplo com a temperatura final a qual pode se apresentar de forma heterogênea dentro de um forno industrial, necessitando de avaliações por meio de estudos.

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) é uma técnica precisa, rápida e de caráter não destrutivo. É adequada para a caracterização de materiais diversos, incluindo a madeira e seus produtos (PASQUINI, 2003). É baseada na espectroscopia vibracional, em que há a interação da luz com as ligações químicas dos constituintes do material (NAES et al., 2002). As assinaturas espectrais são comparadas por meio de análise multivariada e os materiais que possuem semelhança na constituição e arranjo químico são agrupados. Uma vez que essa técnica pode ser aplicada em qualquer material biológico, acredita-se que essa seja eficiente na avaliação de parâmetros de carbonização. Davrieux et al. (2010) utilizou a técnica NIRS na tentativa de discriminar carvões de florestas nativas e de florestas plantadas.

Diante do exposto, esse trabalho objetivou utilizar a espectroscopia no infravermelho próximo para avaliar a influência da temperatura final de carbonização na homogeneidade do carvão vegetal.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Aquisição e processamento do material

Madeiras de clones comerciais do híbrido *Eucalyptus grandis* × *E. urophylla* provenientes de duas empresas florestais, a Vallourec Florestal Ltda, (florestas localizadas em Curvelo – MG) com foco na produção de carvão vegetal e a Cenibra S.A (Belo Oriente – MG) com foco na produção de celulose e papel foram investigadas. Também foram utilizadas madeiras provenientes de quatro espécies

florestais do bioma Cerrado: *Cedrela* sp. (Cedro), a *Aspidosperma* sp. (Peroba), o *Jacaranda* sp. (Jacarandá) e *Apuleia* sp. (Garapa).

Pranchões centrais foram retirados das árvores e esses foram levados ao laboratório de usinagem para confecção dos corpos de prova. 45 corpos de prova de cada material vegetal foram confeccionados. As dimensões dos provenientes de madeiras do bioma Cerrado foram 3,5 cm x 3,5 cm x 10 cm e de clones de reflorestamentos foram 2,5 cm x 2,5 cm x 10 cm. Todos os corpos de prova foram devidamente identificados, levados para secagem até massa constante e então carbonizados.

2.2 Carbonização dos corpos de prova

As amostras de madeira foram carbonizadas em forno Macro ATG desenvolvido pelo Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agronômica para o Desenvolvimento (CIRAD - França) em parceria com a Universidade Federal de Lavras (UFLA – Brasil). Foram carbonizados 15 corpos de prova de cada material vegetal (seis), em três diferentes temperaturas (300°C, 500°C e 700°C), totalizando 270 corpos de prova produzidos em 18 carbonizações (3 tratamentos térmicos x 6 materiais vegetais). As condições de pirólise foram: 15 corpos de prova por material vegetal e por carbonização; Temperatura inicial: 40˚C; Taxa de aquecimento de 5°C.min^{-1}; Temperaturas finais de 300˚C, 500ºC e 700ºC; Patamar de residência na temperatura final de 1 hora e um período de resfriamento de 15 horas.

As três temperaturas foram utilizadas para representatividade da variação térmica em um forno industrial. Para cada carbonização, os corpos de prova foram colocados em cadinho localizado dentro do reator de pirólise e quatro termopares foram alocados em torno dos corpos de prova para verificação da temperatura desejada dentro do sistema.

2.3 Aquisição espectral no NIR

A aquisição dos espectros no infravermelho próximo foi realizada por meio de um equipamento Bruker (Optik GmbH, Ettlingen, Germany), modelo MPA, em conjunto ao programa OPUS, versão 7.5. Esse equipamento é um espectrômetro baseado em transformada de Fourrier equipado com uma esfera de integração e uma fibra ótica. A aquisição espectral foi efetuada diretamente na face radial de cada corpo de prova, na madeira antes da carbonização e no carvão após o processo de pirólise por meio da esfera na gama de 12.500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} com uma resolução espectral de 8 cm^{-1} em modo de reflexão difusa. A aquisição espectral foi realizada em sala climatizada. Cada espectro representou a média de 32 varreduras.

2.4 Análise estatística multivariada

Os espectros coletados foram levados para análise estatística multivariada. O software estatístico *Chemoface* versão 1.61 foi utilizado para a análise hierárquica de agrupamentos dos dados (Hierarchical cluster analysis - HCA).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Espectros no NIR de todas as amostras

A Figura 1 apresenta os espectros dos carvões produzidos em diferentes temperaturas (300, 500 e 700°C) e com seis distintos materiais por meio da espectroscopia no NIR. É possível observar bandas de absorção em determinados comprimentos de ondas, segundo BRERETON (2003) tais bandas correspondem a grupos funcionais específicos presentes no material biológico estudado. As informações espectrais presentes nos primeiros comprimentos de ondas são chamadas de ruídos e não possuem informações úteis.

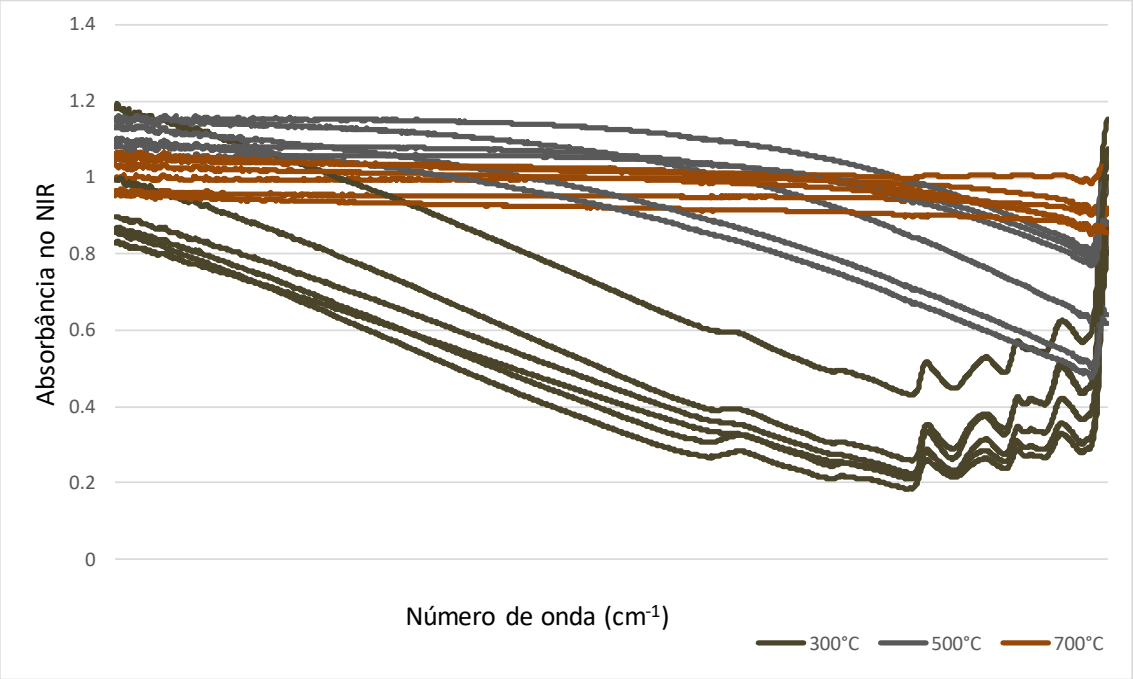

Figura 1. Espectros no NIR em carvão vegetal produzido em diferentes temperaturas de carbonização.

Os espectros tiveram uma leve tendência de se agruparem em função da temperatura que o carvão foi produzido, isso também foi observado por Andrade et al. (2012), em que ocorreu a separação dos espectros dos carvões produzidos em diferentes temperaturas (350°C, 450°C, 550°C e 900°C). Os espectros obtidos na temperatura 300ºC (agrupados na parte inferior do gráfico apresentado na Figura 1) apresentam maior número de regiões de absorção no infravermelho próximo com a presença de bandas que permitem atribuição aos polímeros que constitui o material em relação aos espectros obtidos nas temperaturas 500ºC e 700ºC (espectros agrupados na parte intermediária e superior, respectivamente). Esse fato reflete a degradação dos constituintes da madeira durante o processo de pirólise (NISGOSKI et al., 2015), na temperatura 300ºC há polímeros que ainda não sofreram degradação total ou parcial em relação as temperaturas 500ºC e 700ºC. Devido a esse fato, há a maior interação entre a radiação e os constituintes químicos dos corpos de prova de carvão vegetal produzidos em menor temperatura de carbonização. Somente com os espectros não é possível analisar a homogeneidade dos carvões vegetais produzidos

dos diferentes materiais vegetais, necessitando recorrer a análise estatística multivariada.

3.2 Análise hierárquica de agrupamentos para todas as amostras

O método análise hierárquica de agrupamentos é uma técnica exploratória que busca comprovar diferenças ou similaridades entre amostras em um conjunto de dados (BEEBE et al., 1998). É utilizada em trabalhos nesse sentido, como Silva et al. (2002) que utilizaram a técnica para correlacionar e agrupar amostras de água mineral e Freddi et al. (2008) que avaliaram o efeito de diferentes intensidades de compactação na qualidade física do solo para o cultivo do milho. As amostras são agrupadas de acordo com a similaridade entre elas e distâncias métricas são calculadas entre as mesmas. Maiores distâncias euclidianas indicam baixo grau de similaridade entre as amostras e quando ocorrem em menores distâncias o grau de semelhança é considerado alto.

A análise hierárquica de agrupamentos dos espectros de carvão (Figura 2) evidenciou o agrupamento dos dados espectrais em função da temperatura final utilizada na produção do carvão vegetal, assim como ocorreu com a plotagem dos espectros na Figura 1. O grupo colorido em vermelho corresponde aos espectros dos carvões produzidos à 300°C, o em azul aos carvões produzidos à 500°C com algumas interferências dos produzidos à 700°C e o em verde somente aos carvões produzidos na maior temperatura (700°C). As amostras produzidas nas maiores temperaturas apresentaram maior similaridade em relação à baixa, isso pode ser explicado pela degradação dos polímeros: na maior temperatura a degradação é mais avançada em relação às menores e, com isso, o material se torna mais homogêneo quimicamente, apresentando maior concentração de carbono. Diante disso, em temperaturas maiores o carvão será mais homogêneo e pouco será a influência do material vegetal utilizado, seja ele provindo de seleção genética ou não.

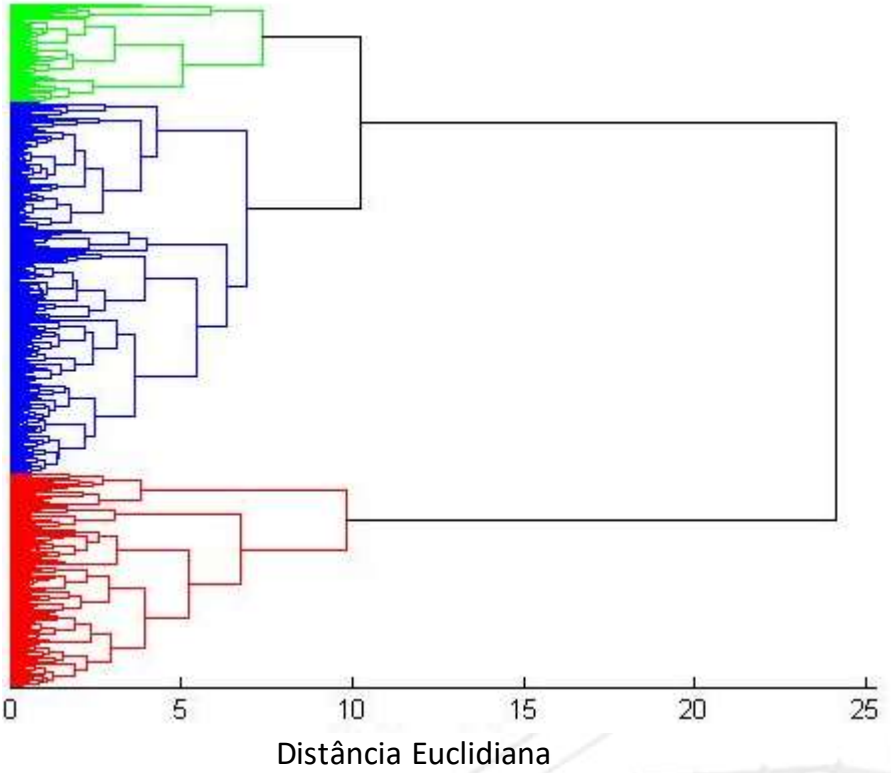

Figura 2. Análise hierárquica de agrupamentos dos espectros no NIR medidos em amostras de carvão produzidos com diferentes espécies de madeira em 300°C, 500°C e 700°C.

As empresas florestais buscam o melhoramento genético de seus clones para que esses tenham maior homogeneidade quanto às suas propriedades, assim como maior qualidade para produção de carvão vegetal, principalmente, para uso siderúrgico. Como foi possível observar na Figura 2, a homogeneidade dos materiais genéticos foi mais pronunciada em função da temperatura final e não somente em virtude da variação genética dos materiais precursores. Este resultado sugere que as empresas devam dar mais atenção aos parâmetros do processo de carbonização, como a temperatura final, tempo de residência nessa temperatura, taxa de aquecimento, do que somente à qualidade de sua matéria prima, quando almejam obter um carvão de qualidade mais homogênea.

4. CONCLUSÕES

Com a utilização da técnica NIRS associada a análise hierárquica de agrupamentos, na análise dos carvões vegetais, foi possível concluir que o processo de carbonização influencia na homogeneidade da qualidade do carvão vegetal de forma mais pronunciada que a variação genética dos materiais, uma vez que ocorreu um agrupamento dos carvões em função da temperatura de carbonização utilizada. Há a necessidade de novos estudos para investigar qual a influência do processo de

carbonização (temperatura) nas propriedades energéticas do carvão vegetal em função desses materiais utilizados.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à Fapemig e à Capes pelo apoio prestado ao desenvolvimento deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, C. R. et al. Near infrared spectroscopy for estimating Eucalyptus charcoal properties. West Sussex. JOURNAL OF NEAR INFRARED SPECTROSCOPY, v. 20, n. 6, p. 657-666, 2012.

ASSIS, M. R.; PROTÁSIO, T. P.; ASSIS, C. O.; TRUGILHO, P. F.; SANTANA, W. M. S. Qualidade e rendimento do carvão vegetal de um clone híbrido de Eucalyptus grandis x Eucalyptus urophylla. Pesquisa Florestal Brasileira, v. 32, p. 291-302, 2012.

BEEBE, K.R.; PELL, R.J.; SEASHOLT, M.B. Chemometrics: A practical guide. New York: John Wiley & Sons, 1998. 348p.

BRERETON, R. G. Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant. Chichester: J. Wiley, 2003. 489 p.

DAVRIEUX, F. et al. Discrimination of native wood charcoal by infrared spectroscopy. Química Nova, v. 33, p. 1093-1097, Abr. 2010.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Forestry: forestry production and trade. 2015.

FREDDI, O. S.; CENTURION, J. F. ; ARATANI, R. G. ; BEUTLER, A. N. . Compactação do solo e intervalo hídrico ótimo no crescimento da parte aérea e produtividade da cultura do milho. Botucatu. IRRIGA, v. 13, p. 272-287, 2008.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. Relatório IBÁ 2015. São Paulo, 2016.

NAES, T. et al. A user Friendly guide to Multivariate Calibration and Classification. NIR Publications, Chichester, 2002. 344p.

NISGOSKI, S. et al. NIR and anatomy of wood and charcoal from Moraceae and Euphorbiaceae species. Pelotas**.** CIÊNCIA DA MADEIRA, v. 6, n. 3, p. 183-190, 2015.

SILVA, F. V.; KAMOGAWA, M. Y. ; FERREIRA, M. M. C. ; NOBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A.. Discriminação geográfica de águas minerais do estado de São Paulo através da análise multivariada. Araraquara. ECLÉTICA QUÍMICA, v. 27, n.esp., p. 91-102, 2002.

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