

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Rone César
Morales E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 29/07/99

ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Caracterização Estrutural e Composicional do
Carvão Vegetal derivado de Madeira e Bagaço de
Cana-de-Açúcar

Autor : **Rone César Morales**
Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
ENGENHARIA MECÂNICA**

**Caracterização Estrutural e Composicional do
Carvão Vegetal derivado de Madeira e Bagaço de
Cana-de-Açúcar**

Autor : Rone César Morales

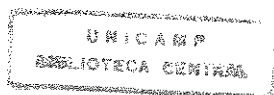
Orientador: Carlos Kenichi Suzuki

Curso: Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

**Campinas, 29 de Julho de 1999
S.P. - Brasil**



380361

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	UNICAMP
	M792c
V.	Ex.
TOMBO BC/	39521
PROC.	229199
C	☐
D	☒
PREÇO	R\$ 11,00
Data	24-11-99
N.º CPD	

CM-00137136-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

M792c Morales, Rone César
Caracterização estrutural e composicional do
carvão vegetal derivado de madeira e bagaço de
cana-de-açúcar / Rone César Morales.--Campinas, SP:
[s.n.], 1999.

Orientador: Carlos Kenichi Suzuki
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Fluorescência. 2. Raio X - Difração. 3. Bagaço
de cana. 4. Biomassa. 5. Pirólise. 6. Raio X -
Espalhamento a baixo ângulo. I. Suzuki, Carlos
Kenichi. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS E
PROCESSOS DE FABRICAÇÃO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

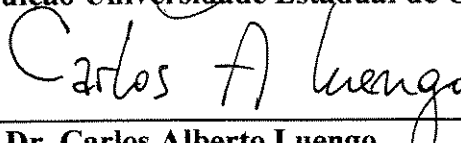
**Caracterização Estrutural e Composicional
do carvão Vegetal derivado de Madeira e
Bagaço de Cana-de-Açúcar**

Autor: **Rone César Morales**

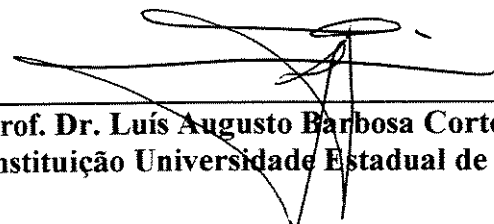
Orientador: **Carlos Kenichi Suzuki**



Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki, Presidente
Instituição Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo
Instituição Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP



Prof. Dr. Luís Augusto Barbosa Cortez
Instituição Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Campinas, 29 de Julho 1999

Dedicatória:

Dedico este trabalho a toda minha família, minha esposa Helena e filha Isabela, além de meus amigos e aquelas pessoas inestimáveis, que anonimamente ou não, contribuem com seu trabalho, para a prosperidade e o bem comum, por assim não considerarem utopia, o alcance de metas de convivência harmoniosa com o próximo e a natureza.

*"Não existe nenhum caminho lógico para a descoberta das leis e verdades
elementares do Universo;
o único caminho é o da intuição".*

Albert Einstein

Agradecimentos:

A Deus, por me iluminar com a graça de uma vida capaz.

Ao meu pai (que só não está presente fisicamente) e a minha mãe Maria.

A minha querida esposa Helena e filha Isabela.

Ao meu orientador Prof ° Dr. Carlos Kenichi Suzuki, por sua sábia orientação e vontade.

A todos os meu colegas do Laboratório de Quartzo e Diamante, em especial aqueles que me ajudaram desde o início das pesquisas: Paulo Godoy, Daniela Ogata, Edson Haruhico, Wanderley Mendes, Marcos Iano e Delson Torikai.

Aos professores e colegas da Faculdade de Engenharia Mecânica.

Ao CNPq pela concessão de minha bolsa de estudo.

A FAPESP, CAPES e FINEP-PADCT III, pelo apoio financeiro e logístico.

As empresa RIMA, LIASA, pelo fornecimento das amostras.

Ao Prof ° Janis Gravitis, The United Nations University/Institute of Advanced Studies, pelas discussões e sugestões.

Ao Dr. Janis Zandersons e Dr. Arnis Kokorevics do Latvian State Institute of Wood Chemistry, pela valiosa colaboração em relação a carbonização e envio de amostras.

Aos doutores Armando H. Shinohara, Luís A. B. Cortez e Caio Glauco Sánchez pelas relevantes sugestões.

RESUMO

MORALES, Rone César, *Caracterização Estrutural e Composicional do Carvão Vegetal derivado de Madeira e Bagaço de Cana-de-Açúcar*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999, 126 p., Dissertação (Mestrado).

A importância sempre crescente da biomassa e de seus subprodutos na área industrial, com destaque ao uso do carvão vegetal, para geração de energia ou termo-redução (agente desoxidante); requer pesquisas fundamentais visando amplo entendimento de suas características estruturais e composicionais. No Brasil, o bagaço de cana abre perspectivas bastante atraentes neste setor, visto que constitui-se numa matéria-prima usual, renovável, de grande produção, podendo contribuir no sentido de substituir parte da exploração madeireira para produção de carvão, haja vista que parte dessa exploração ainda é atribuída ao desmatamento de matas nativas.

Contribuindo para tal questão, conduziu-se neste trabalho a análise estrutural por Difração de Raios-X (XRD), Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo (SAXS) e a Ultra Baixo Ângulo (VSAXS), em carvões derivados de madeira e bagaço de cana-de-açúcar. Análise Química por Fluorescência de Raios-X (XRF) determinaram a composição química, acompanhada por Análise com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Parte das amostras de carvão vegetal foram pirolisadas e tratadas termicamente (HTT) a temperaturas entre 430 e 1300°C. A aplicação da teoria de Warren nas análises dos difratogramas, permitiu avaliar a reordenação estrutural alcançada para o carbono ao longo do tratamento térmico. Tais interpretações mostraram que, em relação às amostras de carvão de madeira, as amostras de carvão de bagaço são menos susceptíveis a uma ordenação na cadeia carbônica, que induz ao rearranjo para estrutura grafitica.

Análises por SAXS e VSAXS, mostraram também, em função de HTT, certa diminuição no tamanho de microporos (próximos a 80 Å) e agregados (próximos a 1200 Å), respectivamente. Análises por SAXS denotam ainda, aumento na concentração de centros de espalhamentos (heterogeneidades), em função de HTT, na faixa de SAXS ($\sim 0,2 < q < 0,4 \text{ nm}^{-1}$).

Análises por XRF indicam grande gama de elementos, destacando-se a sílica, que é encontrada em maiores quantidades no carvão de bagaço em relação ao de madeira. Elementos como K, Al, Mg, Fe, Na, Ca, Mn, são detectados para ambos tipos de carvão, porém em maiores concentrações para o carvão de bagaço de cana. Entretanto, a desmineralização conduzidas para amostras de carvão de bagaço de cana, demonstra viabilizar um decréscimo na participação dos elementos mais proeminentes (como Fe, Al, K, Ca, Na) para valores próximos àqueles encontrados para madeira, sabidamente de maior pureza. A utilização de carvão vegetal de bagaço de cana, analisado sob o ponto de vista composicional, tornaria-se deste modo, passível de utilização na redução carbotérmica do quartzo, haja vista que a impureza principal por sílica, não traria agravantes ao processo.

Palavras chaves: Bagaço de cana-de-açúcar, madeira, pirólise, carbonização, biomassa, XRD, SAXS, VSAXS, XRF, MEV, grafitação, porosidade.

ABSTRACT

MORALES, Rone Cesar, *Structural and compositional characterization of charcoal derived from wood and sugar cane bagasse*. Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999, 126 p., Dissertação (Mestrado).

During the last few years, the industrial interest for the utilization of biomass and its by-products has been increased very fast. In particular, the application of charcoal for thermo-reduction of minerals (e.g. carbothermic reduction of quartz into silicon) is very attractive as an environmentally friendly process in comparison with coal. In Brazil, the sugar-cane bagasse opens a new perspective for the substitution of wood for charcoal production, especially if we consider that a fraction of utilized wood comes from native forest.

The present research reports the study of properties characterization of structure and chemical composition of charcoal carbonized from wood and sugar-cane bagasse by using X-ray diffraction (XRD), small angle and very-small angle X-ray scattering (SAXS and VSAXS), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), and scanning electron microscopy (SEM).

A number of samples were heat-treated after pyrolysis in the interval of temperature of 430 and 1300 °C. The Warren model was applied to evaluate the structural rearrangement of disordered carbons. The result shows a slight progressive structural ordering with carbonization temperature and also with heat treatment temperature (HTT). It has also been observed that such interpretation, the samples of charcoal from sugar cane is less susceptible to carbon ordering than charcoal from wood, fact that can conduct to graphitization.

The analysis by SAXS and VSAXS reveals a slight decrease of inhomogeneities and micropores in the range of the radius of gyration of $\sim 80 \text{ \AA}$ and $1200 \text{ \AA}$, respectively, as a function of increasing of HTT. SAXS analysis still denotes an increase of concentration of scattering centres (inhomogeneities) as a function of HTT, in the interval of SAXS ($\sim 0,2 < q < 0,4 \text{ nm}^{-1}$).

The content of minerals, particular silica is much higher for the charcoal from bagasse in comparison with wood. Several other elements, such as K, Al, Mg, Fe, Na, Ca, are also present, but with higher concentration in bagasse charcoal. However, the result of desmineralization process in charcoal bagasse samples, exhibits a significant decrease for majority elements (Fe, Al, K, Ca, Na). The application in terms of chemical composition of bagasse charcoal for thermo-reduction of quartz could be feasible, considering that quartz has no implication in quality of reduction process.

Key-words: Sugar-cane bagasse, wood, pyrolysis, carbonization, biomass, XRD, SAXS, VSAXS, XRF, MEV, graphitization, porosity.

Sumário

Capítulo 1.....	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. IMPORTÂNCIA CRESCENTE DA BIOMASSA FRENTE AOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E ESTUDOS FUNDAMENTAIS PERTINENTES	1
1.2. ESTÍMULOS A EXPLORAÇÃO MADEIREIRA E IMPACTOS AMBIENTAIS DERIVADOS.....	3
1.3. DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E O PROJETOS QITS	5
1.4. EXPLORAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS DERIVADOS DA BIOMASSA.....	6
1.5. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CARBONOSOS SÓLIDOS	7
1.5.1. MODELOS ESTRUTURAIS PARA ESTUDO DE MATERIAIS CARBONOSOS SÓLIDOS.....	7
1.5.1.1 Modelo de Franklin.....	7
1.5.1.2. Modelo de Warren	8
Capítulo 2.....	9
2. OBJETIVOS.....	9
Capítulo 3.....	10
3. FUNDAMENTOS.....	10
3.1. APROVEITAMENTO E CONSTITUIÇÃO DOS MATERIAIS LIGNO-CELULÓSICOS:	10
3.1.1. BAGAÇO DE CANA-DE -AÇÚCAR:	11
3.2. PIRÓLISE	12
3.2.1. PIRÓLISE CONVENCIONAL (CARBONIZAÇÃO):	14
3.2.2. MECANISMO DA DECOMPOSIÇÃO DOS PRECURSORES DOS MATERIAIS LIGNO-CELULÓSICOS:	14
3.2.3. RENDIMENTO DOS PRECURSORES DOS MATERIAIS LIGNO-CELULÓSICOS VISANDO CARBONIZAÇÃO	15
3.3. CARACTERIZAÇÃO DA EVOLUÇÃO NO ARRANJO CARBÔNICO	16
3.3.1. O ESTUDO DO CARBONO.....	16
3.3.1.1. Carbono – Formas e Estruturas	16
3.3.1.2. Organização das estruturas carbonáceas	18
3.3.1.3. Grau de Ordenação	20
3.3.2. CLASSIFICAÇÃO QUANTO ÀS FORMAS DE OCORRÊNCIA DOS CARBONO SÓLIDOS	21
3.3.2.1. Carbono sólido.....	21
3.3.2.2. Carbonos Grafiticos: natural e sintético.....	22
3.3.2.1. Carbonos não-Grafiticos e não –grafitizáveis	22
3.3.3. EVOLUÇÃO DA ESTRUTURA AMORFA PARA TURBOSTÁTICA EM MATERIAIS CARBONOSOS.....	22

3.4. PRINCÍPIOS DAS ANÁLISES POR DIFRAÇÃO A RAIOS-X.....	24
3.5. PRINCÍPIOS DAS ANÁLISES POR ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO (SAXS).....	25
3.6. PRINCÍPIOS DAS ANÁLISES POR ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A ULTRA BAIXO ÂNGULO (VSAXS).....	27
3.7. PRINCÍPIOS DAS ANÁLISES POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X FLUORESCENTES	28
3.8. ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	31
Capítulo 4.....	33
4. METODOLOGIA DA PESQUISA.....	33
4.1 AMOSTRAGENS E A CONDUÇÃO DA PIRÓLISE DE MADEIRA E BAGAÇO DE CANA.....	33
4.1.1. Amostragem de Bagaço de Cana <i>in natura</i>	38
4.2. TRATAMENTOS TÉRMICO DAS AMOSTRAS.....	38
4.3. CONDUÇÃO DAS ANÁLISES PELO MÉTODO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS -X (XRD)	39
4.4. CONDUÇÃO DAS ANÁLISES POR ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO (SAXS) ..	40
4.5. CONDUÇÃO DAS ANÁLISES POR ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A ULTRA BAIXO ÂNGULO (SAXS).....	41
4.6 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA “FUNDAMENTAL PARAMETERS” PARA ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA A RAIOS -X (XRF).....	41
4.7. CONDUÇÃO DAS ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	43
Capítulo 5.....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1. RESULTADOS DAS ANÁLISES POR XRD.....	44
5.1.1 Análises das Amostra de Bagaço de Cana.....	44
5.1.1.1. Evolução com o tratamento Térmico.....	46
5.1.2. Análises das Amostra de Carvão de Madeira de Eucalipto e Comercial	50
5.1.2.1. Carvão de eucalipto para Redução–Carbotérmica	51
5.1.2.2. Carvão Comercial de uso doméstico.....	52
5.1.3. Análises das Amostras Desmineralizadas.....	53
5.1.4. Análises das Amostras de Bagaço de Cana e Madeira, contidas na tabela 4.1., conduzidas com outros tipos de tratamentos de pirólise	55
5.1.4.1. Efeito do tratamento térmico na amostra B4.....	58
5.1.4.2. Efeito do tratamento térmico nas amostras de madeira M4 e M5	59
5.2. RESULTADOS DAS EVOLUÇÕES DOS PARÂMETROS ESTRUTURAIS NOS MICROCRISTALITOS GRAFÍTICOS EM FUNÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS APRESENTADOS	61
5.2.1. Cálculo da evolução do diâmetro (La) e altura do (Lc) do microcristalito na evolução gráfica com tratamento térmico	62

5.2.2. Cálculo da diminuição da distância interplanar no microscritalito grafitico referente à posição (d_{002}) com tratamento térmico	65
5.3. RESULTADOS DAS ANÁLISE POR SAXS	68
5.3.1. Análises das Amostra de Bagaço de Cana	69
5.3.1.1. Evolução com o tratamento térmico nas amostras B1	69
5.3.1.2. Evolução com o tratamento térmico nas amostras B2	71
5.3.2. Análises das Amostras de Carvão de Madeira e Carvão Comercial	74
5.3.2.1. Carvão de eucalipto para Redução-Carbotérmica enviado pela Empresa RIMA	74
5.3.3. Análises das Amostra Desmineralizadas	76
5.3.4- Análises das Amostras da tabela 4.1.	78
5.3.4.1- Efeito do tratamento térmico nas amostras M4, M5 e B4	79
5.3.5. Síntese da evolução no tamanho de heterogeneidades encontradas nas diferentes regiões para amostras de carvão de bagaço e eucalipto	82
5.4. RESULTADOS DAS ANÁLISES POR VSAXS	85
5.5. RESULTADOS DAS ANÁLISES POR XRF	86
5.5.1. Análises por XRF das amostras Carvão vegetal de eucalipto de Bagaço de Cana	86
5.5.2- Análises das Amostra Desmineralizadas	87
5.5.4- Análises das Amostras Tabela 4.1.	89
5.5.4.1. Efeito do tratamento térmico nas amostras M4, M5 e B4	92
5.6. RESULTADOS DAS ANÁLISE POR MEV	95
5.6.1. Amostras de bagaço de cana <i>in natura</i>	95
5.6.1- Amostras de carvão de bagaço de Cana sem tratamento térmico posterior	96
5.6.2- Amostras de carvão de bagaço de Cana com tratamento térmico posterior	99
5.6.3- Amostras Carvão Vegetal de Madeira	100
5.6.4- Amostras desmineralizadas	101
Capítulo 6.....	104
6. CONCLUSÕES	104
Trabalhos Futuros.....	107
Referências	108

Índice de figuras

Figura 3.1. Diagrama exemplificando compostos gerados oriundos da pirólise convencional [60]	13
Figura 3.2. Síntese do mecanismo de decomposição dos precursores dos materiais ligno-celulósicos sob pirólise convencional	15
Figura 3.3. Rendimentos médios na carbonização dos componentes formadores dos materiais ligno-celulósicos	16
Figura 3.4. Estruturas cristalinas comuns ao grafite: Hexagonal Simples (a esquerda); Grafite de Bernal (ao centro); Romboédrica (a direita);	18
Figura 3.5. Diagrama aproximada do arranjo carbônico de uma estrutura grafitica tridimensional perfeita ..	19
Figura 3.6. Diagrama aproximada do arranjo carbônico de uma estrutura natureza turbostática	19
Figura 3.7. Estágios do processo de grafitação proposto por Oberlin [69] para o carbono	21
Figura 3.8. Diagrama da interação dos Raios-X na amostra, gerando difração sobre os planos cristalinos, no qual baseia-se a Lei de Bragg.	24
Figura 3.9. Lay-out simplificado do sistema para análise do carvão vegetal pela técnica VSAXS	27
Figura 3.11. Diagrama esquemático do espectrômetro RIX 3100 da Rigaku para análise por fluorescência a raios-X	30
Figura 3.12: Esquematização da interação do feixe de elétrons com a amostra sólida	32
Figura 4.1. Fluxograma para estudo da evolução estrutural do carvão vegetal	33
Figura 4.2. Termoreator usado para pirólise no LSIWC em Riga	34
Figura 4.3. Sistema automatizado DMAX 2200 da Rigaku International Corporation	39
Figura 4.4. Esquematização das regiões I e II analisadas por SAXS	40
Figura 4.5. Foto do equipamento RIX 3100 da Rigaku para análises por XRF	42
Figura 4.6. Esquematização da compactação efetuada nas amostra de carvão vegetal para análise por XRF.	42
Figura 5.1. Perfis de difração (CuK_α), para amostra de bagaço de cana in natura sem lavagem (BAGAÇO NAT); com lavagem usando ultra-som (BAG. NAT. LAV) e lavagem com ultra-som e moagem com Nitrogênio (Bag. Nitro1)	45
Figura 5.2. Perfil de difração (CuK_α) para amostras carbonizadas B1 e B2	46

Figura 5.3. Perfis de difração (CuK_α) mostrando evolução das amostras B1 com tratamento térmico.....	47
Figura 5.4. Perfis de difração (CuK_α) mostrando evolução das amostras B2 com tratamento térmico.....	48
Figura 5.5. Perfis de difração (CuK_α) mostrando evolução em conjunto, das amostras B1 e B2 com tratamento térmico	49
Tabela 5.2. Intensidades relativas dos dois principais planos do SiO_2 nas amostras B1 e B2	50
Figura 5.6. Demonstrativo das intensidades relativas encontradas para SiO_2 (101) nas amostras B1 e B2	50
Figura 5.7. Demonstrativo das intensidades relativas encontradas para SiO_2 (100) nas amostras B1 e B2	50
Figura 5.8- Perfis de difração (CuK_α) mostrando evolução das amostras de carvão de eucalipto.	52
Figura 5.9. Evolução das intensidades relativas encontradas para linhas gráficas (002) e $hk(10)$ nas amostra de carvão de eucalipto (CRIMA)	52
Figura 5.10. Perfis de difração (CuK_α) mostrando evolução das amostras de carvão comercial	53
Figura 5.11. Evolução das intensidades relativas encontradas para linhas gráficas (002) e $hk(10)$ nas amostra de carvão comercial (CC)	53
Figura 5.12. Perfis de difração (CuK_α) mostrando evolução das amostras de carvão de bagaço de cana desmineralizadas (com exceção da amostra “D1”)	54
Figura 5.13. Demonstrativo das intensidades relativas encontradas para os planos (100) e (101) do SiO_2 nas amostras desmineralizadas	55
Figura 5.14.A. Perfis de difração (CuK_α) das amostras de carvão vegetal contidas na tabela 4.1.	56
(exceto amostras B1 e B2)	56
Figura 5.14.B. Perfis de difração (CuK_α), deslocados no eixo vertical, referente as amostras de carvão vegetal contidas na tabela 4.1. (exceto amostras B1 e B2)	57
Figura 5.15. Detalhamento dos perfis de difração (CuK_α) na posição 2θ entre 26° e 27° , da amostra B4 com e sem tratamento térmico posterior a 750°C	58
Figura 5.16. Demonstrativo das intensidades relativas encontradas para os planos (100) e (101) do SiO_2 nas amostras B3 e B4.....	59
Figura 5.17. Perfis de difração (CuK_α) das amostras M4 e M5 com e sem tratamento térmico posterior a 750°C	60

Figura 5.18. Evolução das intensidades relativas encontradas para linhas gráficas (002) e $hk(10)$ nas amostra de carvão de madeira M4 e M5 com e sem tratamento térmico	60
Figura 5.19. Evolução no diâmetro (L_a) e altura do microcristalito (L_c) resultante do tratamento térmico imposto as amostras B1.	63
Figura 5.20. Evolução no diâmetro (L_a) e altura do microcristalito (L_c) resultante do tratamento térmico imposto as amostras B2.	63
Figura 5.21. Evolução no diâmetro (L_a) e altura do microcristalito (L_c) resultante do tratamento térmico imposto as amostras de carvão vegetal de eucalipto (RIMA).	63
Figura 5.22. Evolução no diâmetro (L_a) e altura do microcristalito (L_c) resultante do tratamento térmico imposto as amostras de carvão vegetal comercial.	64
Figura 5.23. Diâmetro (L_a) e altura do microcristalito (L_c) para amostras referentes a tabela 4.1..... (sem tratamento térmico posterior a carbonização).....	64
Figura 5.24. Evolução no diâmetro (L_a) e altura do microcristalito (L_c) das amostras M4, M5 e B4 com tratamento térmico (750°) posterior a carbonização	65
Figura 5.25. Evolução da distância interplanar do microscritalito grafítico (d_{002}) para amostras de carvão vegetal B1	65
Figura 5.26. Evolução da distância interplanar do microscritalito grafítico (d_{002}) para amostras de carvão vegetal B2	66
Figura 5.27. Evolução da distância interplanar do microscritalito grafítico (d_{002}) para amostras de carvão vegetal de eucalipto (RIMA)	66
Figura 5.28. Distância interplanar do microscritalito grafítico referente a posição (d_{002}) para amostras de carvão vegetal comercial	66
Figura 5.29. Distância interplanar do microscritalito grafítico referente a posição (d_{002}) para amostras M4, M5 e B4, com tratamento térmico(750°) posterior a carbonização	67
Figura 5.30. SAXS para amostra B1 e B2	69
Figura 5.31. SAXS para amostra B1 com diferentes temperaturas de tratamento térmico	70
Figura 5.32. Guinier Plot mostrando evolução da amostra B1 com diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	71
Figura 5.33. Guinier Plot mostrando evolução da amostra B2 com diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	72

Figura 5.34. Guinier Plot mostrando evolução da amostra de carvão de eucalipto enviadas pelas empresa RIMA submetida a tratamentos térmicos.....	74
Figura 5.35. Guinier Plot mostrando evolução da amostra de carvão comercial submetida a tratamentos térmicos	75
Figura 5.36. Guinier Plot mostrando evolução das amostras desmineralizadas	77
Figura 5.37. Guinier Plot mostrando evolução das amostras contidas na tabela 4.1. , analisadas na região I	78
Figura 5.38. Guinier Plot mostrando evolução das amostras contidas na tabela 4.1., analisadas na região II	79
Figura 5.39. Guinier Plot mostrando evolução com tratamento térmico a 750°C imposto às amostras M4, M5 e B4.	80
Fig. 5.40. Análises por SAXS mostrando tamanhos de heterogeneidades em função de Rg para amostras B1	82
Fig. 5.41. Análises por SAXS mostrando tamanhos de heterogeneidades em função de Rg para amostras B2	82
Fig. 5.42. Análises por SAXS mostrando tamanhos de heterogeneidades em função de Rg para amostras de carvão de eucalipto (RIMA)	83
Fig. 5.43. Análises por SAXS mostrando tamanhos de heterogeneidades em função de Rg para amostras de carvão comercial.....	83
Figura 5.44. Diferentes tipos de poros no material sólido. Designação: O (poros abertos); C (poros fechados); t(poros intercomunicáveis); b(poros cegos) [75].....	84
Figura 5.44. Análise por XRF mostrando impurezas encontradas nas amostras de carvão vegetal de madeira de eucalipto(CRIMA) e bagaço de cana (Amostras B1ST e B2ST).....	87
Figura 5.45. Análise por XRF do carbono fixo encontrado nas amostras de bagaço de cana desmineralizadas	88
Figura 5.46. Análise por XRF da participação de SiO ₂ nas cinzas da amostras de bagaço de cana desmineralizadas.....	88
Figura 5.47. Análise por XRF mostrando impurezas encontradas nas amostras de bagaço -de -cana desmineralizadas.....	89
Figura 5.48. Análise por XRF das amostras da tabela 4.1., mostrando a quantidade de Carbono fixo resultante	90
Figura 5.49. Análise por XRF da participação de SiO ₂ nas amostras de madeira da tabela 4.1.	90

Figura 5.50. Análise por XRF da participação de SiO ₂ nas amostras de bagaço (B3 e B4)	91
Figura 5.51. Análise por XRF das impurezas encontradas nas amostra contidas na tabela 4.1. (exceto SiO ₂) 91	
Figura 5.52. Análise por XRF do carbono fixo das amostras M4, M5 e B4, com e sem tratamento térmico posterior a 750°C.	92
Figura 5.53. Análise por XRF das amostras M4, M5 para verificação da ocorrência de SiO ₂	92
Figura 5.54. Análise por XRF da amostra B4 para verificação da ocorrência de SiO ₂	93
Figura 5.55. Análise por XRF da impurezas encontradas nas amostras M4, M5 e B4, procedidas com e sem tratamento térmico posterior a 750°C.	93
Figura 5.56. Amostra de bagaço de cana de açúcar in natura (amostra metalizada, sem lavagem após carbonização, com ampliação de 2.000X)	95
Figura 5.57. Amostra B1 analisada por MEV, obtida por pirólise de bagaço de cana a temperatura de 430°C (aumento de 150X)	96
Figura 5.58. Amostra B2 analisada por MEV, obtida por pirólise de bagaço de cana a temperatura de 520°C (aumento de 150X)	96
Figura 5.59. Amostra B1 analisada por MEV, obtida por pirólise de bagaço de cana a temperatura de 430°C (aumento de 400X)	97
Figura 5.60. Amostra B2 analisada por MEV, obtida por pirólise de bagaço de cana a temperatura de 520°C (aumento de 400X)	97
Figura 5.61. Amostra B1 analisada por MEV, obtida por pirólise de bagaço de cana a temperatura de 4300°C (aumento de 2.500X)	98
Figura 5.62. Amostra B2 analisada por MEV, obtida por pirólise de bagaço de cana a temperatura de 520°C (aumento de 2.500X)	98
Figura 5.63. Amostra B1 com tratamento térmico próxima a 1300°C , analisada por MEV, obtida por pirólise de bagaço de cana (aumento de 2.500X)	99
Figura 5.64. Amostra B2 com tratamento térmico posterior de 1300°C, analisada por MEV, obtida por pirólise de bagaço de cana (aumento de 2.500X).....	99
Figura 5.65. Amostra de carvão de eucalipto obtida por pirólise convencional sem tratamento térmico posterior, analisada por MEV, (aumento de 300X).....	100
Figura 5.66. Amostra de carvão de eucalipto obtida por pirólise convencional, com tratamento térmico posterior a 1300°C, analisada por MEV, (aumento de 700X)	101

Figura 5.67. Análise por MEV da amostra carvão de bagaço de cana desmineralizada com solução de HCl, denominada “D2”, obtida por pirólise convencional a 475°C (aumento de 300X)	102
Figura 5.68. Análise por MEV da amostra carvão de bagaço de cana desmineralizada com solução de HCl, denominada “D2”, obtida por pirólise convencional a 475°C (aumento de 2.000X).....	102
Figura 5.69. Análise por MEV da amostra carvão de bagaço de cana desmineralizada com solução de HCl, denominada “D3”, obtida por pirólise convencional a 475°C (aumento de 2.000X).....	103

Índice de tabelas

Tabela 1.1. Objetivos das técnicas de análise utilizadas na caracterização do carvão derivado de madeira e bagaço de cana.....	3
Tabela 3.1. Caracterização da morfologia dos precursores dos materiais ligno-celulósicos	11
Tabela 4.1. Parâmetros de pirólise conduzida para amostras de bagaço e algumas amostras de madeira.....	36
Tabela 4.2. Principais parâmetros das amostras carbonizadas a 475°C e desmineralizadas com HCL	37
Tabela 5.1. Valores das posições angulares (2θ e θ) e largura a meia altura (B) utilizadas nos cálculos de L_a , L_c e d_{hkl} , conforme equações 3.1 a 3.3	61
Tabela 5.2. Dados da regressões calculadas das amostras B1 e B2 para aplicação da metodologia de Guinier Plot, com respectivos tamanhos de heterogeneidades	73
Tabela 5.3. Dados das regressões calculadas das amostras de carvão de eucalipto (CRima) e carvão comercial (CC) para aplicação da metodologia de Guinier Plot, com respectivos tamanhos de heterogeneidades	76
Tabela 5.4. Regressões calculadas das amostras desmineralizadas através da metodologia de Guinier Plot e respectivos tamanhos de heterogeneidades.....	77
Tabela 5.5. Dados das regressões calculadas das amostras constantes na tabela 4.1. para aplicação da metodologia de Guinier plot, com respectivos tamanhos de heterogeneidades	81
Tabela 5.6. Heterogeneidades encontradas pela técnica de VSAXS em função de R_g	85
Tabela 5.7. Demonstrativo de carbono fixo e SiO_2 encontrados nas amostras carbonizadas por Xrf (% em peso em relação ao total).....	86

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. IMPORTÂNCIA CRESCENTE DA BIOMASSA FRENTE AOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E ESTUDOS FUNDAMENTAIS PERTINENTES

O emprego da biomassa como fonte energética, tem sido flagrante em todo o ciclo de existência do Homem, provavelmente desde a pré-história. Sabidamente porém, é após a revolução industrial no Século XIX, com advento das máquinas motrizes, que a necessidade por geração de energia a vapor incrementou-se, alavancada inclusive pelo desenvolvimento do parque metalúrgico. Entretanto, a enorme oferta global de combustível fóssil face às pequenas necessidades da época, aliada à despreocupação por agravantes ambientais oriundos de seu pequeno uso, vem a colocar em segundo plano o estudo sobre possíveis otimizações quanto ao uso da biomassa; quadro este que por sinal, continuou perdurando mesmo quando tais agravantes tornaram-se notórios [1, 2, 3]. Contudo, com a crise do petróleo no início da década de 70, enfatizou-se a procura por fontes alternativas de energia e demais produtos e compostos derivados de compostos carbonáceos, com maior ênfase à pesquisa em biomassa. Portanto, os motivos da busca pela sustentabilidade com estímulo ao uso de recursos naturais renováveis que substituam potencialmente e gradativamente o uso do petróleo, estão embasados e bem conhecidos ; dos quais cabe destaque:

1. *A inevitável futura queda na oferta de produtos derivados do petróleo; cujo ápice na produção e exploração de reservas mundiais, já pode ter sido atingido, porém com consumo mundial apresentando ainda um crescimento exponencial [4];*
2. *A limitada capacidade do planeta em fornecer recursos naturais face a uma exploração não otimizada e atrelada à mentalidade consumista ditada pelos países desenvolvidos, agravada ainda pela crescente densidade populacional [5];*
3. *A necessidade de mudança em metodologias de processo industrial que minimizem ou eliminem o uso de insumos e emissões atmosféricas danosas ao meio ambiente, como por exemplo, a substituição total ou parcial do coque de petróleo por carvão de origem vegetal (menos poluente quanto as emissões gasosas) [3, 6];*

4. *A urgência, principalmente por parte dos países em desenvolvimento, de gerar uma fonte própria, renovável e segura de energia; não vinculada diretamente a flutuação de preços inerentes aos derivados de petróleo [7];*
5. *A conscientização da necessidade do compartilhamento de lucros sociais e ecológicos advindos de um desenvolvimento sustentável, analisados sob aspectos globais [8], ou mesmo ao nível social local [9], idealizando-se e implementando-se política de distribuição automática dos benefícios econômicos conseguidos, chamado efeito “trickle-down”[10].*

Tratando-se especificamente sobre o emprego do carvão vegetal, é notório, que apesar da importância e abrangência, pouco tem sido feito para esclarecimento das propriedades estruturais e químicas resultantes da pirólise advindas por diferentes parâmetros de processo. Atualmente, a necessidade deste estudo fundamental se intensifica, haja vista o conhecimento de processos anexos a carbonização (tratamento térmico, compactação, “steam explosion”, etc.), que poderão ser empregados no alcance de características físicas e químicas desejadas ao carvão vegetal numa determinada aplicação (como exemplo, emprego em termo-redução, com níveis ótimos de dureza, reatividade, poder calorífico, etc.). Também a perspectiva na disseminação de futuras bio-refinarias, com conseqüente demanda por matéria-prima de características bem definidas, estimula tal necessidade.

Sinteticamente, para os estudos fundamentais conduzidos neste trabalho, carbonizaram-se amostras de madeira e bagaço de cana, aplicando em algumas delas tratamentos térmicos posterior, “steam explosion”, desmineralização, além obviamente, da própria pirólise dirigida sob vários parâmetros. As técnicas de análises empregadas a caracterização estrutural e composicional, bem como seus objetivos, estão descritas no quadro 1.1. abaixo.

Tabela 1.1. Objetivos das técnicas de análise utilizadas na caracterização do carvão derivado de madeira e bagaço de cana

<i>Técnica de Análise</i>	<i>Objetivos</i>
XRD	Avaliar as fases cristalinas contidas no material ou a evolução destas ao longo dos tratamentos impostos.
SAXS	Analisar flutuações na densidade eletrônica na faixa de dezenas de angstroms, que podem evidenciar rearranjo para fases cristalinas e heterogeneidades como porosidades (tamanho, distribuição e quantidade).
VAXS	Analisar evolução no tamanho de agregados e heterogeneidades na faixa de centenas de angstroms à vários microns.
XRF	Monitorar a evolução composicional da matriz e de outros elementos contidos no material (principalmente impurezas).
MEV	Verificar degradação estrutural da matriz e a morfologia, frente ao tratamento térmico, dos particulados eventualmente encontrados.

Almeja-se desta forma, contribuir com o entendimento das propriedades do carvão vegetal, identificando a influência global de sua matriz, em nível estrutural e composicional, para posteriores e mais nobres aplicações, a exemplo da redução carbotérmica do quartzo para obtenção de silício.

1.2. ESTÍMULOS A EXPLORAÇÃO MADEIREIRA E IMPACTOS AMBIENTAIS DERIVADOS

Comparativamente, a utilização da biomassa apresenta patamares de poluição pouco ofensivos quando comparada com outros tipos de recursos energéticos, tais como relatadas para o carvão mineral [3, 11], energia nuclear, combustível fóssil, etc.; principalmente quando

julgada sua conversão termoquímica, a qual melhora o balanço de CO₂ (por serem elas próprias assimiladoras deste gás), minimizando por outro lado emissões de NO_x e SO_x [7].

Com relação à demanda por um redutor carbonáceo para a indústria siderúrgica brasileira, houve uma desenfreada exploração madeireira para produção de carvão vegetal oriundo primeiramente de florestas nativas e posteriormente de florestas artificiais (destacando-se as de eucalipto e pinus) [1, 12]. Ao longo das últimas duas décadas principalmente, a exploração madeireira de matas nativas no país tem diminuído, experimentando-se um acréscimo na exploração de florestas plantadas, as quais hoje contribuem com quase 70% da produção. Contudo, em comparação com os resíduos agrícolas, particularmente bagaço de cana (e também palha), dados recentes de 1997 do Ministério das Minas e Energia do Brasil mostram que a produção brasileira de lenha apresenta decréscimo ao longo dos últimos anos (71,5 milhões de toneladas em 1997), enquanto que a produção do bagaço de cana esteve em torno de 82 milhões de toneladas [13]. À exploração madeireira, vista em nosso país, vinculam-se fatos como:

- i. a implantação e sobretudo a modernização do parque siderúrgico brasileiro que chegou a atingir ápices de produção em torno de 25 milhões de toneladas de aço em 1993 [2];
- ii. a grande cobertura de florestas nativas, outrora existentes, passíveis à exploração em larga escala (cujo desaparecimento provocou desequilíbrio ecológicos não raramente irreversíveis) [14];
- iii. incentivo dado pelos grandes latifundiários relativos as suas práticas de desmatamentos com o intuito de estender fronteiras agropecuárias;
- iv. posterior estímulo à plantação de grandes florestas homogêneas, que justificam-se até mesmo pela elevação nos custos de transporte da lenha nativa (consequência do distanciamento provocado pela própria exploração dos recursos madeireiros nativos), gerando consequências diversas de redução de biodiversidade, esgotamento do solo, etc. Tais agravantes são ainda intensificados, quando da falta ou omissão na aplicação de legislações de proteção ambiental e trabalhistas, contribuindo na degeneração de recursos naturais acoplados à super-exploração dos recursos humanos [1].

1.3. DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL E O PROJETOS QITS

O conceito para “desenvolvimento sustentável” dado pela CNMAD (Comissão Mundial para o Meio Ambiente e Desenvolvimento) [15]- chamado Relatório Brundtland, segue as diretrizes estabelecidas pelo conceito anterior lançado por Sachs [16], que rotulava-se “Ecodesenvolvimento”. Este antigo conceito de ecodesenvolvimento, questionava estilos ocidentais de desenvolvimento, alegando fatores negativos multiplicativos, principalmente quando transportados para o Terceiro Mundo. Sendo assim, o ecodesenvolvimento propunha soluções não universalizadas e sugeria soluções que induzissem a autoconfiança das populações locais, enfatizando o potencial de aproveitamento de energias renováveis, a exemplo da energia solar ou de produção de biomassa, tocando nas questões de desigualdade entre países pobres e ricos, como impecilho de liberação das “capacidades”, ou seja, transferência de tecnologia, por parte dos países desenvolvidos.

O relatório da CNMAD, globalizante e muito mais diplomático, define desenvolvimento como: “ *Ação que satisfaça as necessidades da presente geração, sem comprometer contudo, a potencialidade de futuras gerações em satisfazer suas próprias necessidades*”. Não questiona porém, no mérito da desigualdade quanto ao compartilhamento dos lucros. Torna-se consequência óbvia então, segundo Ribeiro [17], a inter-relação entre pobreza, degradação ambiental e subdesenvolvimento, haja vista que a luta pela sobrevivência de comunidades e o crescimento sem diretrizes da atividade econômicas, venham a prevalecer sobre planos de desenvolvimento a longo prazo de determinadas sociedades, conduzindo à enorme pressão na exploração de recursos naturais e ambientais.

Desta forma, as pesquisas para o projeto denominado QITS (Quartz Industrial Trade System), conduzidas pelo Laboratório Ciclo Integrado do Quartzito da UNICAMP (LIQC), em parceria com o UNU/IAS (The United Nations University/Institute of Advanced Studies) vem de encontro à procura por um novo modelo de desenvolvimento integrado [8, 18], enfatizando o desenvolvimento e/ou estudos de caso quanto a exploração de recursos naturais, implantação de tecnologias inovativas (a exemplo do desenvolvimento da tecnologia de plasma [19, 20], reciclagens, parâmetros de viabilidades econômicas, entre outros; de modo a estimular ciclos produtivos com sustentabilidade. O reconhecimento do potencial existente no Brasil para o desenvolvimento da promissora área de tecnologia de

informação, com pesquisas voltadas ao estudo das matérias-primas chaves (como obtenção do silício), embasada na grande disponibilidade dos insumos pertinentes a esta cadeia produtiva encontrados em nosso país (quartzo, biomassa, eletricidade) [21]; indubitavelmente poderá capacitar o país para geração de maiores riquezas sociais com minimização da degradação ambiental. Entretanto, por tratar-se obviamente de um projeto amplo e multidisciplinar, é preciso, a priori, atribuir prioridades estratégicas ao ciclo, tal como agora será feita para o estudo das propriedades fundamentais do carvão vegetal, priorizando aqueles de características renováveis e mais abundantes, passíveis de uso tanto na geração de energia, produção de líquidos combustíveis, e principalmente, em termo-redução Neste contexto, idealiza-se a valorização do carvão vegetal que poderia ser conseguido através da pirólise do bagaço de cana, cuja justificativa deriva do grande excedente de produção. Uma vez viabilizada esta meta, o emprego deste carvão vegetal alternativo na produção de silício [8, 19], visando resultados melhores ou mesmo equiparados àqueles apresentados atualmente [22], já configuraria-se numa enorme contribuição, considerando-se a atenuação na exploração dos insumos, principalmente madeireiro [12].

1.4. EXPLORAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS DERIVADOS DA BIOMASSA

Dentro do enfoque que trata da exploração otimizada da biomassa, destacar-se-á o uso do carvão derivado da madeira e dos resíduos da agricultura [23, 122](a exemplo do bagaço de cana), que serviriam como fonte de energia renovável [24, 25] e agentes redutores [26] (carvão vegetal como redutor carbonáceo). Tais aspectos positivos de exploração, somam-se ainda à pesquisas quanto ao desenvolvimento de processos de carbonização contínua, com retortas para reaproveitamento da própria energia dos gases gerados no processo [27]. Procedimentos de pré-secagem da madeira por painéis aquecidos por energia solar antes da ação de carbonização, ajudam englobar também, perspectivas futuras de otimização do processo. Exemplos da aplicação ambiental do carvão podem também ser citados em trabalhos sobre adsorção [28, 29] e outras promissoras aplicações na descontaminação de rios e mananciais. O aproveitamento dos finos de carvão na forma

compactada ou não, é outra possibilidade para otimização do processo e maior abrangência no uso da matéria prima [12].

Em relação à potencialidade no aproveitamento dos subprodutos líquidos [30, 31, 32] e gasosos conseguidos na pirólise [33, 34] podem ser citados exemplos dos múltiplos usos do alcatrão (na produção de bio-óleo, compostos de emprego alimentício e farmacêutico, pavimentação de estradas de terra, como aglutinante da própria madeira, etc.). Comparavelmente, o ácido pirolenhoso, constitui-se num subproduto atraente, tanto na adubação [35], quanto na sua aplicação como repelente natural de pragas. Tais subprodutos podem alcançar elevado valor comercial, ajudando a estimular a produção em larga escala [35, 36, 37].

1.5. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS CARBONOSOS SÓLIDOS

Visando definir parâmetros estruturais reprodutíveis e confiáveis, correlacionando-os principalmente matéria-prima e parâmetros de carbonização, as técnicas com uso de raios-X se destacam-se na caracterização dos materiais carbonosos; como também a técnica de espalhamento de Raios-X a baixo ângulo, desenvolvida por Guinier [38], para estudo de porosidade, a qual não apresenta desvantagens quanto inacessibilidade de poros, como se verifica por técnicas por adsorção de fluidos. Quanto à caracterização de partículas e sua evolução, dispõe-se de vários modelamento [39, 40, 41], abaixo citados, entre os quais cabe destaque a dois, mais aplicáveis a carbono de natureza não-grafitizável. Entretanto, heterogeneidades quanto a constituição química destes materiais, formada sobretudo pela coexistência de uma parte orgânica e outra mineral, ainda traz convergências e divergências quanto à completa aceitação destes modelos.

1.5.1. MODELOS ESTRUTURAIS PARA ESTUDO DE MATERIAIS CARBONOSOS SÓLIDOS

1.5.1.1 Modelo de Franklin

Franklin, na década de 50, confirmou através da aplicação de tratamentos térmicos de materiais carbonosos, a grande dependência da matriz do material inicial [42]. Seu estudo, dirigido sobretudo para altas temperaturas (entre 1500 a quase 3000°C, classificou dois

grandes grupos de materiais: grafitizáveis e não-grafitizáveis. No primeiro grupo, certa evolução tridimensional na estrutura grafítica é conseguida, e no segundo, mesmo com altas temperatura de tratamento térmico (próxima ao limite por ele estudado), tal estrutura ainda se mostra com arranjo bidimensional na estrutura grafítica (hk), com $l=0$. Este estudo complementa aqueles dirigidos anteriormente por Warren [41], na década de 40, pois trouxe a possibilidade de que certos materiais, a exemplo do antracito - tipo de carvão mineral de baixo “rank” - (ou baixo grau de carbonização natural), se comportarem como não-grafitizáveis em determinadas faixas de temperatura e altamente grafitizáveis em outras faixas superiores. Cita ainda que tais diferenças correspondem a formação, nos materiais não-grafitizáveis, de uma rígida base de ligações cruzadas, a qual impossibilita a coalescência (mobilidade) dos microcristalitos, cujo início se dá logo no início da carbonização.

1.5.1.2. Modelo de Warren

Warren [41] foi o pioneiro a verificar, através de análise por técnica de difração por raios-X, que matrizes carbonosas mostravam difratogramas com reflexões de aspecto alargado próximo as posições angulares do grafite. Ajudou deste modo, a desenvolver posteriormente [43], a teoria da chamada estrutura turbostática, na qual uma base de planos formados por átomos de carbono tem arranjo paralelo e equidistante entre seus níveis, sem contudo apresentar simetria de translação ou orientação em relação a normal destes planos. Apresenta assim, distribuição de reflexões cristalinas do tipo (00l) e do tipo bidimensional (hk0). O desenvolvimento de uma formulação em função da distribuição da intensidade baseada na largura da reflexão bidimensional (hk) e (00l) permitem, respectivamente, a determinação do diâmetro médio do cristalito (L_a), e da espessura na direção perpendicular a tais planos (L_c). Também a evolução da reflexão (00l), através da aplicação da lei de Bragg [44], com base na posição angular (2θ) correspondente ao encontro da máxima intensidade para a linha em questão, fornece o valor da distância interplanar do cristalito.

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

- (1) Correlacionar a evolução das características estruturais e de composição química do carvão vegetal da madeira e bagaço de cana, em relação aos parâmetros de pirólise e posterior tratamento térmico em algumas amostras, e noutros casos, analisar resultados da carbonização precedida por “steam explosion” e desmineralização do carvão, visando aplicações posteriores, a exemplo da redução carbotérmica do silício e outros materiais metalúrgicos.
- (2) Evidenciar a necessidade do conhecimento das características básicas do carvão, como patamares de reatividade, porosidade, resistência mecânica e resistividade quando aplicado à redução de quartzo em silício e outros materiais. Tais características, por sua vez, mostram-se dependentes dos parâmetros estruturais conseguidos para o carvão vegetal, como grau de cristalinidade, porosidade e nível de impurezas.
- (3) Visualizar modificações estruturais e composicionais obtidas com aplicação de processos como “steam explosion”, desmineralização e tratamentos térmicos, que faz surgir perspectivas de múltiplos usos para o carvão oriundo de resíduos agrícolas.

Capítulo 3

3. FUNDAMENTOS

3.1. APROVEITAMENTO E CONSTITUIÇÃO DOS MATERIAIS LIGNO-CELULÓSICOS:

A enorme disponibilidade das fontes de energia renováveis, a exemplo dos diversos tipos de biomassa em nosso país [23], atrelada à possibilidade de sua utilização como fonte energética ou termo-redutora, e acrescida ainda pela necessidade de redução das emissões gasosas perigosas advindas do uso de recursos fósseis cada vez mais escassos, gera necessidade de melhor aproveitamento da biomassa.

A biomassa formada por materiais ligno-celulósicos é fundamentalmente composta pela interação entre celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e minerais, cuja tabela 3.1 abaixo detalha a natureza de tais compostos [7, 45]. Cabe destaque, contudo, ao teor de lignina, determinante quanto ao alcance de melhores rendimentos gravimétricos (rendimento em massa do carvão) e teores de carbono fixo (percentagem de carbono resultante; não extraído por volatilização e livre da umidade e cinzas do carvão) [46], que, conseqüentemente, influenciam aspectos estruturais resultantes.

Tabela 3.1. Caracterização da morfologia dos precursores dos materiais ligno-celulósicos

Celulose	Hemicelulose	Lignina	Extrativos	Minerais
Principal componente nas plantas. Homopolissacarídeo natural resultante da polimerização da glicose; cadeia não linear; estrutura cristalina, peso molecular 100.000	Formada por açúcares como a celulose, porém por grande variedade deles, não cristalina, peso molecular 30.000. Chama-se hemicelulose quando a celulose ocorre, originalmente, ligada a hemicelulose ^[31] .	Estrutura aromática não condensada, peso molecular 11000, é refratária e insolúvel, além de não cristalina. Forma rede polimérica tridimensional com muitas ligações cruzadas.	Aromáticos, hidrocarbonetos, cetonas, álcoois, ésteres, óleos essenciais. Extraídos inclusive com uso de solventes orgânicos	Conhecidos como cinzas. Madeira: ocorrência muito baixa (0,3 a 1% em massa) Principais elementos constituintes das cinzas na biomassa são: Si, Ca, K, Fe, P, Al, Na e Mg, além de, Cr, Cu, Ni, Mn, Zn, N [#] , S [#] , -

quase inexistentes na biomassa, constituindo-se numa vantagem quando da análise dos gases tóxicos gerados e inserção de impurezas na matéria prima processada.

3.1.1. BAGAÇO DE CANA-DE -AÇÚCAR:

O bagaço de cana de açúcar é um dos tipos de ligno-celulósicos, classificado como resíduo agrícola [23], que, em relação à madeira, é mais rico em celulose, hemicelulose e minerais (tecnologicamente tratados como cinzas); contendo porém, menor quantidade de lignina. Entretanto sua composição pode variar de acordo com a variedade da cana, sua maturidade, o método de colheita e a eficiência na moagem. Por definição, a fibra do bagaço (que o constitui na média de 43 a 52%) é insolúvel em água , constituindo-se principalmente por celulose. Celulose é um polissacarídeo tendo formula geral ($C_6H_{10}O_5$) e é a principal constituinte dos tecidos vegetais. Raramente ocorre na natureza no estado puro, mas sim

intimamente ligada à lignina, pentoses, gomas, corantes, etc. A fração pura de celulose de todos os tecidos celulares é basicamente da mesma substância química, consistindo de longas ligações polimerizadas de glicose. Diferenças de propriedades da celulose são devidas a diferentes níveis de polimerização [31, 47].

Particularmente, tem-se uma relação aproximada de 270 toneladas de bagaço produzido para cada 1000 toneladas de cana “in natura” [48]. O poder calorífico do bagaço (2200 kcal/kg) com 50% de umidade é quase metade daquele conseguido com umidade próxima a 8% bagaço (4000 kcal/kg) [49], que aliada a outros motivos, torna-se vantajosa a pré-secagem [50, 51], principalmente visando cogeração de energia [52]. Por outro lado, certa quantidade de umidade é requerida para fins de carbonização deste material, por conta que as temperaturas de pirólise não devem ser tão altas, a fim de não inibir reações secundárias de polimerização [53]. A composição média do bagaço seco situa-se entre 40 a 50% de celulose; 20 a 30% de hemicelulose, 20 a 25% de lignina e 1,5 a 3,0% de impurezas que vem a constituir as cinzas [48]. O mecanismo de interação (reações de polimerização a diferentes temperaturas e tempos de residência) entre estes diversos componentes da biomassa durante a carbonização, há tempo está sendo estudado por diversos autores [54, 55]; enfatizando sobretudo os mecanismos de decomposição da celulose [53, 54, 56; 57; 58].

3.2. PIRÓLISE

O Processo de Pirólise consiste na degradação térmica de materiais orgânicos na ausência total ou parcial de oxigênio, na qual a vibração acaba por quebrar as ligações entre os átomos do material constituinte (principalmente carbono, oxigênio e hidrogênio para o caso da biomassa, gerando assim inúmeros outros compostos além do carbono puro, conforme ilustrada na figura 3.1 [31, 59]. Análises mostram que o rendimento da produção de carvão, decresce com aumento da temperatura final de carbonização; enquanto também incrementa-se a quantidade de carbono fixo. Exemplificando, encontra-se usualmente para o eucalipto, carbonizado convencionalmente, valores de rendimento em carvão (base seca) próximos a 34%. No bagaço, sujeito a maior influência da metodologia usada para análise e condições de pirólise, este valor sofre maior variação, entre 9 a 15%, aproximadamente [27, 49, 120]. Tais características tem importante função quanto à formação de fases cristalinas grafiticas e nível de porosidade no material.

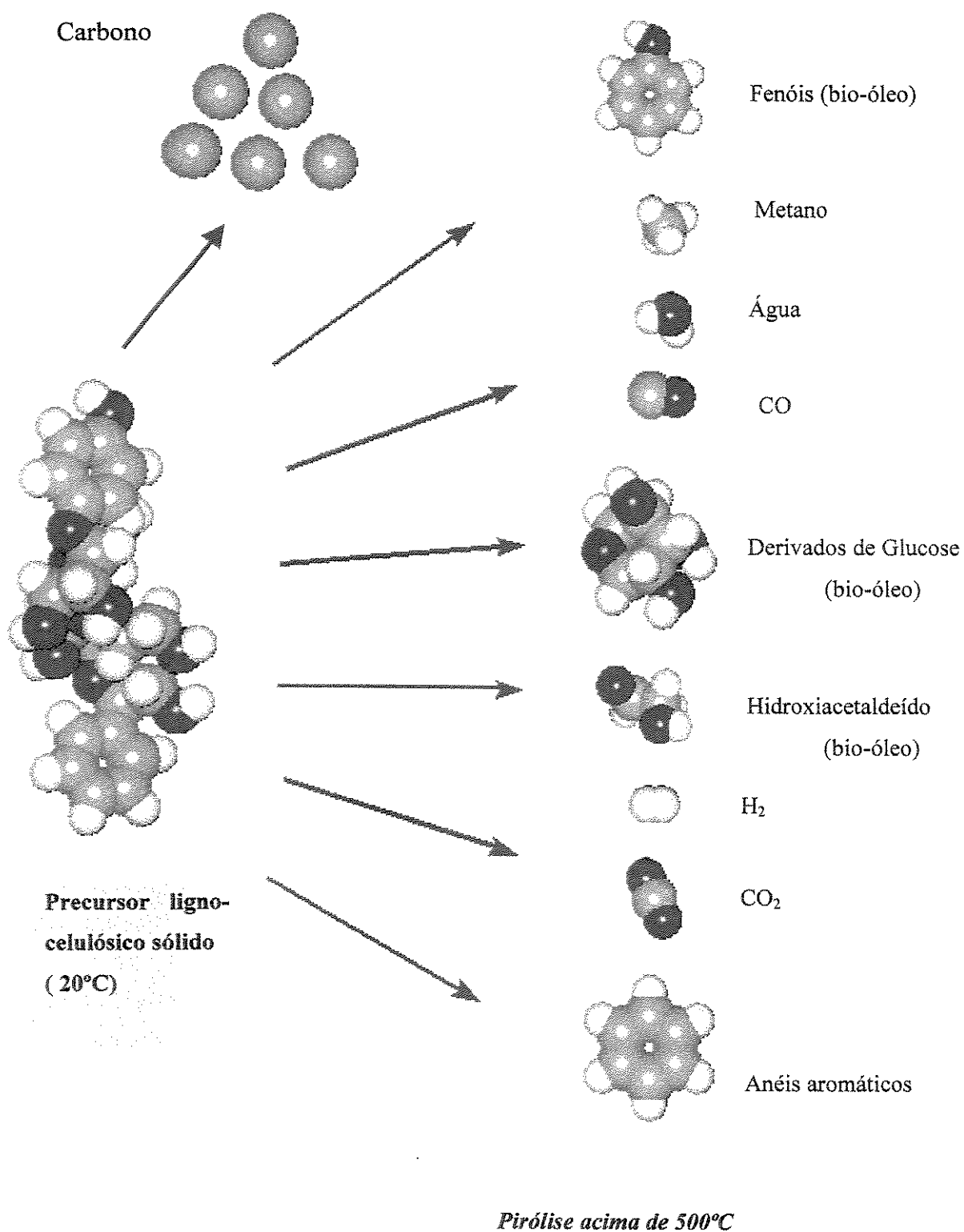


Figura 3.1. Diagrama exemplificando compostos gerados oriundos da pirólise convencional [60]

Em relação à pirólise de materiais ligno-celulósicos e de precursores em separado, muitas pesquisas tentam modelar as reações termodinâmicas de polimerização que acontece nos precursores em separado ou através de interações com partículas, fixando ou não patamares de tempo de reação e níveis de polimerização (61; 62). Tais tentativas de modelamento, mostram em geral, forte dependência da matéria prima e metodologia em questão [63, 64], além de destacar comportamentos catalíticos de elementos e materiais particulados presentes na matéria prima. Em relação ao bagaço, tais modelamentos, feitos também através de técnicas de termogravimetria com ar e nitrogênio, mostram taxas de reações igualmente altas para ambos tipos de atmosfera [49].

3.2.1. PIRÓLISE CONVENCIONAL (CARBONIZAÇÃO):

Quando a pirólise é dirigida ao aumento na quantidade de carbono fixo na matriz carbonosa (ou seja, produção de carvão), a composição do material é o fator mais relevante quanto as características do produto final. Após este fator, seguem-se em ordem decrescente de importância, a adoção de temperatura moderada (que deve estar numa faixa menor que aquela usada na gaseificação [45] (entre 300 a 700°C), a baixa velocidade de aquecimento [57] e baixo tempo de residência da partícula na zona de maior temperatura. Outras influências devem-se ao gás utilizado, pressão [65], umidade e quantidade de impurezas, (principalmente quando dirigida a matrizes de natureza carbonácea sob temperaturas mais elevadas [66].

3.2.2. MECANISMO DA DECOMPOSIÇÃO DOS PRECURSORES DOS MATERIAIS LIGNO-CELULÓSICOS:

Pesquisas mostram o mecanismo de decomposição visando carbonização [27, 55, 67], que consiste de três estágios principais, sendo o primeiro e o segundo endotérmico, envolvendo aquecimento sensível, perda de umidade e decomposições preliminares; e o terceiro e último de natureza exotérmica, como ilustrado na figura 3.2. O fim da carbonização é de difícil precisão. Procura-se atingir um estágio que corresponda ao “puro carbono”, contudo, tal estágio é arbitrário, pois o processo está atrelado a matéria prima

precursora, sendo a quantificação relacionada ao nível de carbonização atingido inviável, pois a quantidade de heteroátomos vem situar-se, progressivamente, abaixo da capacidade da análise química.[68, 69].

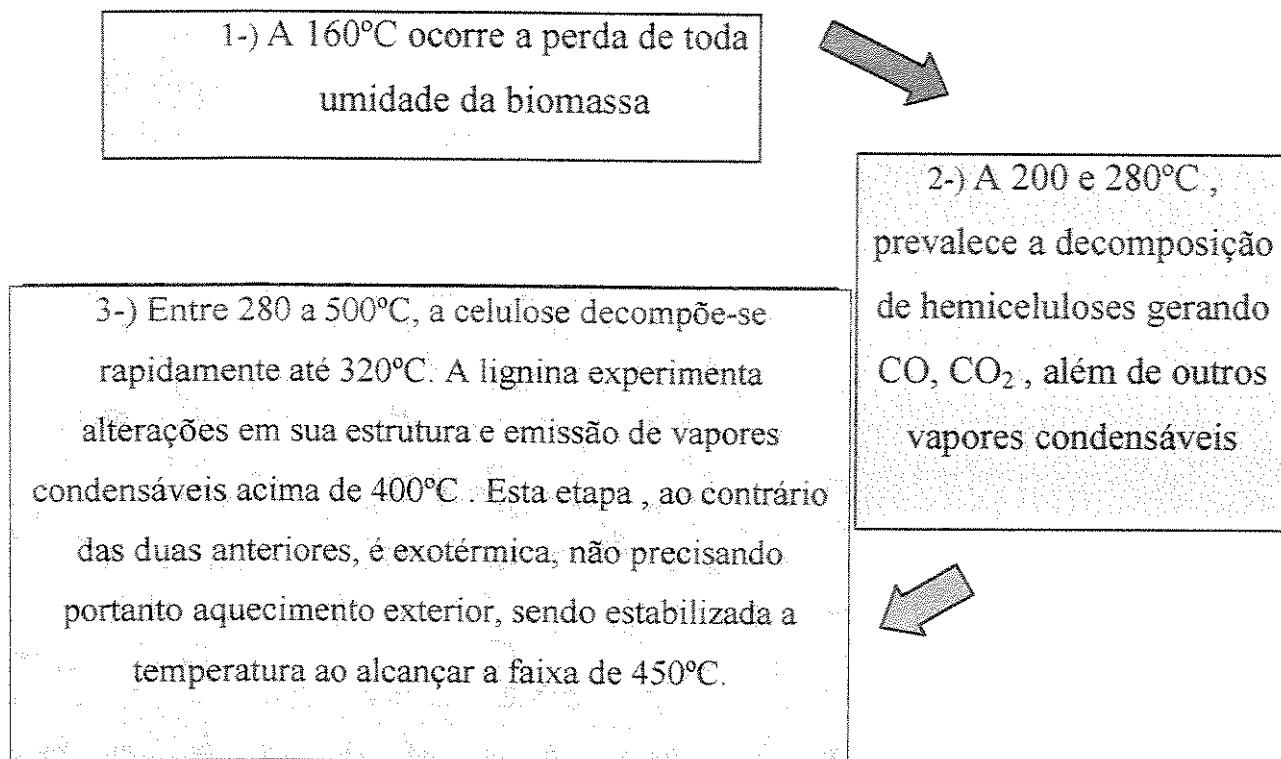


Figura 3.2. Síntese do mecanismo de decomposição dos precursores dos materiais ligno-celulósicos sob pirólise convencional

3.2.3. RENDIMENTO DOS PRECURSORES DOS MATERIAIS LIGNO-CELULÓSICOS VISANDO CARBONIZAÇÃO

Estudos de correlação entre o teor de carbono fixo e a área superficial interna do carvão mineral de baixo teor de minérios, mostram um incremento diretamente proporcional entre eles [70], com valores absolutos próximos para as amostras de origem vegetal [71]. Tal consideração é importante, haja vista a correlação entre área superficial interna e índices de reatividade do carvão vegetal.[27, 72, 73]. Torna-se então importante estimar o estudo do rendimento dos componentes isolados de materiais ligno-celulósicos [58, 74], ilustrado na

figura 3.3, que demonstra que o rendimento de carvão derivado da lignina - um polímero tridimensional de álcoois aromáticos – é em média, três vezes maior (53%) que o da celulose - que é um polímero linear da glicose- (18%). Isto deve-se principalmente ao alto conteúdo inicial do elemento carbono contido na lignina em relação àquele contido na celulose, próximo a 63% e 44%, respectivamente [58]. Sendo assim, o rendimento em carbono encontrado em matrizes carbonáceas de precursores ligno-celulósicos depende, principalmente, da abundância de seus componentes formadores ou seja, da quantidade de celulose, hemicelulose e lignina.

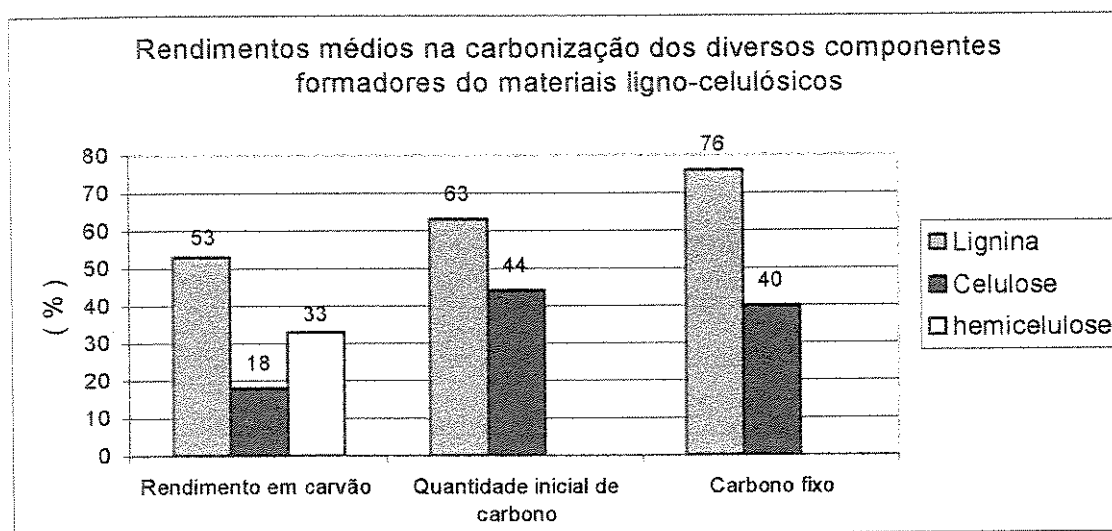


Figura 3.3. Rendimentos médios na carbonização dos componentes formadores dos materiais ligno-celulósicos

3.3. CARACTERIZAÇÃO DA EVOLUÇÃO NO ARRANJO CARBÔNICO

O estudo relativo a evolução no arranjo carbônico é uma das principais metas na pesquisa dos materiais ligno-celulósicos aqui estudados. Sendo assim, há de se enfatizar o estudo do carbono quanto a sua organização estrutural, formas e interações, focando a provável ocorrência da grafitização como consequência inerente à processos de pirólise.

3.3.1. O ESTUDO DO CARBONO

3.3.1.1. Carbono – Formas e Estruturas

O carbono é um elemento com características peculiares. Com peso atômico 12, ponto de fusão a 3550°C e de vaporização a 4200°C, viabiliza ligações até mesmo entre seus átomos, principalmente via sp^3 (diamond-like) e sp^2 (graphite-like) hibridação. Forma com

isso uma imensa possibilidade de extensas e complexas interações, inclusive com outros elementos. Constatase porém, que dois extremos de organização estrutural podem ser distinguidos, ou seja, carbono grafitizável e não-grafitizável [42, 75]. No primeiro caso, exemplificam-se os precursores carbonáceos a exemplo do carvão mineral, que atravessa uma fase líquida durante a pirólise, chamada de mesofase [69, 76, 77] e, que ainda hoje é objeto de metódicos estudos devido à complexidade e números de reações simultâneas que nela ocorrem, e no segundo caso, carbono de natureza não-grafitizáveis, que não se fundem, a exemplo do carvão vegetal de madeira. [78]. Entretanto, grafitizável ou não, tais arranjos carbonáceos, seguem duas tendências semelhantes quanto a carbonização, a saber [69] :

- i. perda, primeiramente, de grupos oxigenados com seus correspondentes ligantes a enxofre ou nitrogênio (formando, CO , CO_2 , H_2O , SH_2 , etc.)
- ii. remoção de grupos alifáticos CH , formando alcatrões,

Após tais transformações, atinge-se o estágio chamado de semi-coque, que viabilizará ou não, a grafitização através de tratamento térmico posterior.

Grafite é a forma alotrópica mais comum de ocorrência do carbono e termodinamicamente mais estável em condições ambientais normais. Nele, ambos os orbitais, σ e π coexistem no arranjo estrutural hexagonal, estando a união dos níveis mantidas por forças de Van der Waals [75]. O parâmetro para o grafite baseia-se numa estrutura perfeita de empilhamento [79], constituindo-se de planos de átomos de carbono formando redes hexagonais com distancia interatômica de $1,42 \text{ \AA}$ e espaçamento interplanar de $3,35 \text{ \AA}$ ao longo dos planos (002), com empilhamento dos níveis configurados em A.A.A para grafite hexagonal simples, de ocorrência natural improvável, mas cujas características físicas são bem conhecidas [64]. Contudo, grafite natural contém usualmente 5 a 15% de estrutura grafitica romboédrica, seqüência de empilhamento A.B.C., misturada à forma amorfa . Outra forma cristalina do grafite é reconhecida como estrutura de Bernal, de seqüência A.B.A.B., conforme ilustra a figura abaixo:

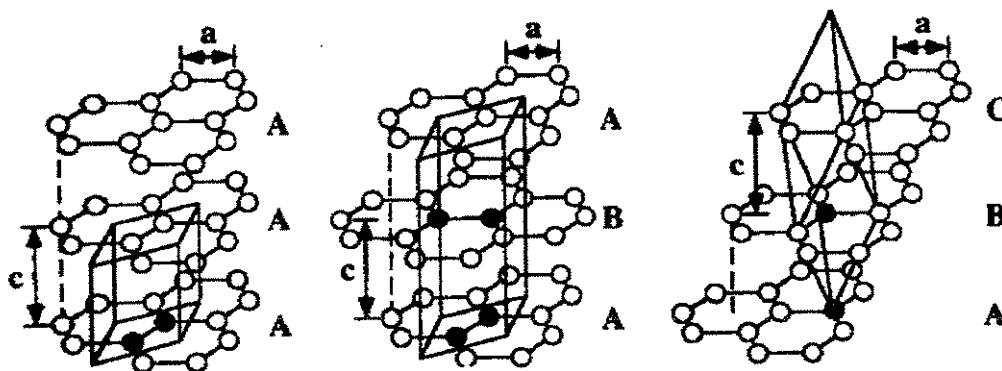


Figura 3.4. Estruturas cristalinas comuns ao grafite: Hexagonal Simple (a esquerda); Grafite de Bernal (ao centro); Romboédrica (a direita);

3.3.1.2. Organização das estruturas carbonáceas

As estruturas carbonáceas mais ordenadas são essencialmente gráficas. Volumes pequenos podem ter uma ordem quase perfeita no arranjo atômico, porém quando este é incrementado, a presença de defeitos, distorções e heteroátomos se intensifica, destruindo tal regularidade [80]. Sendo assim, todos os grafites contém defeitos dentro de suas estruturas, como por exemplo, falhas de empilhamento, deslocamentos, vacâncias e átomos intersticiais. Falhas de empilhamento, conduzindo para um anel de grafite de natureza romboédrica dentro de empilhamentos hexagonais, impossibilita rompimento da ligação C-C necessária ao rearranjo [81].

Contudo, deslocamento de ambas linhas e tipos de torção, necessita de rompimentos das lamelas. Estes então, somados à defeitos pontuais, vacâncias e impurezas, vem a culminar na não planaridade da maioria dos níveis (planos) do carbono constituintes dos materiais carbonáceos.

O estudo dos defeitos é importante para o entendimento do mecanismo reativos como o carbono, principalmente em processos de pirólise [82].

Similarmente ao escorregamento de planos interatômicos do grafite, a torção entre eles também é conseguida com pouco dispêndio de energia, de tal modo que estes níveis conduzem à estruturas com certo grau de paralelismo e relativa equidistância entre os níveis, porém com orientação randômica. São as chamadas, frequentemente, de estruturas “turbostratic” ou estruturas turbostáticas, desenvolvida por vários autores [41, 43, 83], baseando-se principalmente em técnicas de difração a Raios-X. Nestas portanto, temos o

espaçamento interplanar maior em relação aos níveis orientados (característicos de carbono de origem fóssil). A figura 3.5 e 3.6 ilustra a diferença no arranjo estrutural entre as duas estruturas em questão.

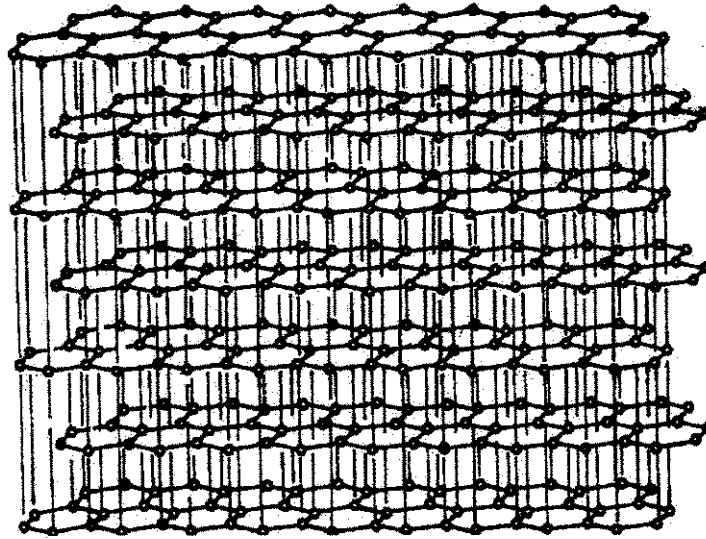


Figura 3.5. Diagrama aproximada do arranjo carbônico de uma estrutura gráfica tridimensional perfeita

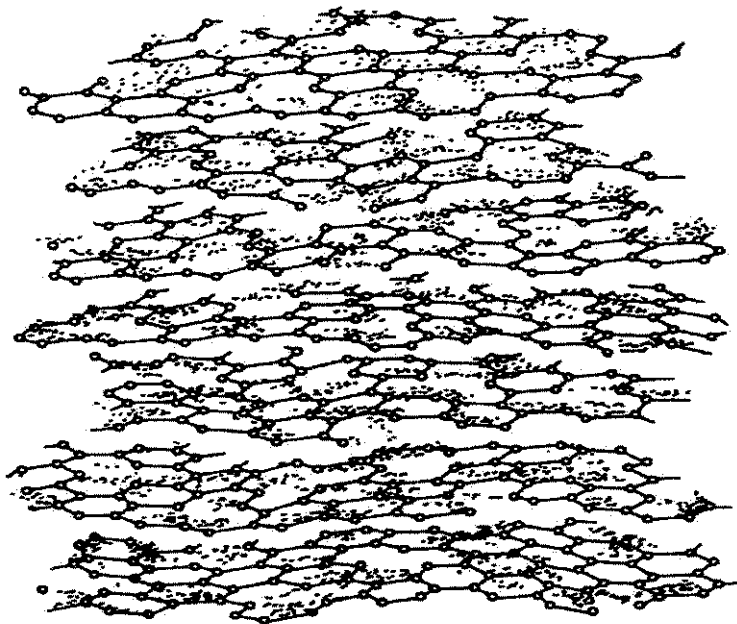


Figura 3.6. Diagrama aproximada do arranjo carbônico de uma estrutura natureza turbostática

3.3. 1.3. Grau de Ordenação

A maioria dos materiais carbônicos são compósitos os quais podem então ser separados e identificados dentro da estrutura. São reconhecidos geralmente como:

- a-) ordenados ou “graphite-like” onde há um alto grau de anisotropia;
- b-) pouco ordenados onde para a maioria dos testes a estrutura é isotrópica.

O processo de conversão de baixa ordenação dentro de materiais mais ordenados e vice-versa, quer seja por tratamento térmico, envelhecimento ou outra energia introduzida, caracterizam as principais preocupações quanto ao desenvolvimento de materiais carbonáceos e grafiticos. Gradientes da evolução grafitícia em função da temperatura de processo de grafitação foram analisados para carvão mineral, a exemplos dos estudos realizados por Marsh e Griffiths [84], e posteriormente por Oberlin [69]. Trata-se de um sucessivo melhoramento na textura, evoluindo passo a passo com o incremento na temperatura (figura 3.7). Inicialmente tem-se uma única BSU (unidade estrutural básica do carbono), apresentada num estágio 1. No estágio 2, estas unidades aproximam-se e associam-se uma as outras, face a face, em colunas torcidas, tendendo a empilhar-se umas as outras com certo paralelismo, porém independentes. Esta aproximação é causada pela soltura de heteroátomos (hidrogênio) ao alcançar temperaturas próximas a 800°C. Nos próximos estágios (estágio 3, para temperaturas superiores a 1500°C e estágio 4, acima de 2100°C), a BSU desaparece e as colunas adjacentes coalescem, em planos cada vez menos distorcidos e enrugados. Os estágios 1 e 2 descritos, são aqueles que melhor refletem o tratamento com matéria prima originada da biomassa, salvo também diferenças nos limites de temperaturas quando tratar-se de matéria prima oriunda de biomassa.

O nível de ordenação dentro do carbono pode ser encontrado através da análise da cristalinidade do grafite e, por medição do tamanho deste cristais [71, 73, 85, 86, 87]. O grau de isotropia e anisotropia presente no material carbônico tem importância quando quer conseguir-se propriedades e performances específicas quando da sua aplicação.

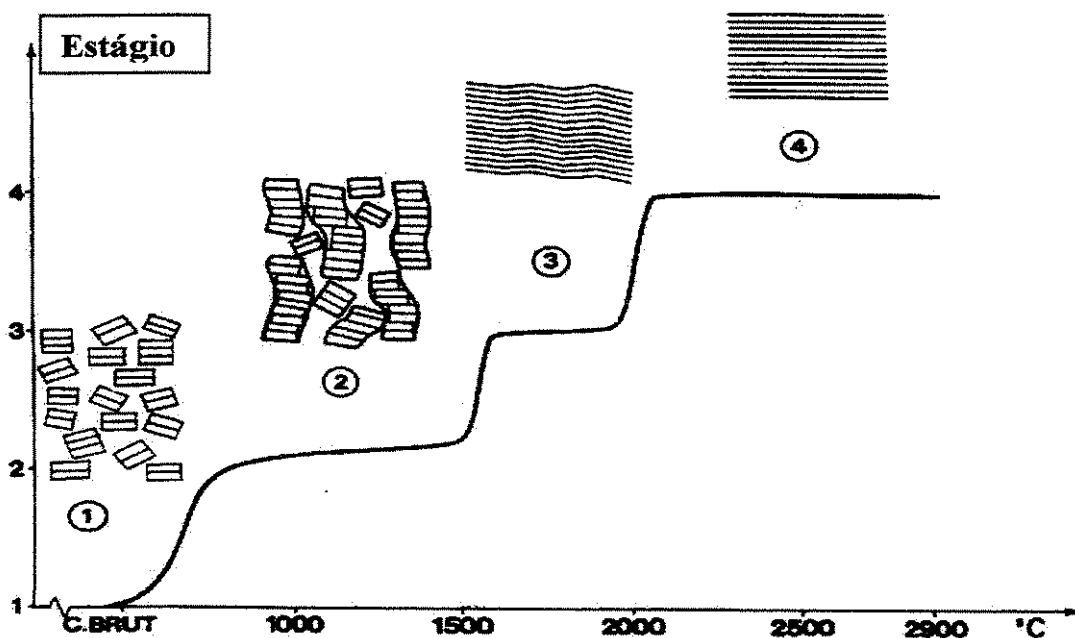


Figura 3.7. Estágios do processo de grafitação proposto por Oberlin [69] para o carbono

3.3.2. CLASSIFICAÇÃO QUANTO ÀS FORMAS DE OCORRÊNCIA DOS CARBONO SÓLIDOS

A Ciência do Carbono aponta como carbono sólido quase todos aqueles materiais carbonáceos (com exceção do diamante) que tem a unidade estrutura básica plana ou arranjos aproximadamente planares de átomos de carbono numa rede cristalina hexagonal. A terminologia para sua classificação, baseada no resumo editado pelo Comitê Internacional de Caracterização e Terminologia do Carbono [88], pode ser assim traduzida em relação ao termos aqui relevantes:

3.3.2.1. Carbono sólido

Principalmente derivados de precursores orgânicos por pirólise, ou seja, um processo por aquecimento que densifica o conteúdo de carbono do material orgânico original, terminando com um quase puro material carbônico.

3.3.2.2. Carbonos Grafiticos: natural e sintético

Classificam-se nestas duas categorias: o grafite natural e sintético. Enquanto que o grafite natural é um mineral que consiste de carbono grafiticos sem importar sua perfeição cristalina o **Grafite Sintético** é um material que tem sido obtido por meio de Grafitização .

3.3.2.1. Carbonos não-Grafiticos e não –grafitizáveis

Carbonos não-grafiticos são todas as variedades de substâncias que consistem principalmente de elemento carbono com duas longas faixas de ordenação bidimensional numa rede (arranjo) planar hexagonal, mas sem nenhuma ordem cristalina mensurável na terceira dimensão, aparte de maior ou menor empilhamento paralelo. Entre eles, há alguns que podem ser grafitizáveis através de tratamento térmico acima de 2250°C. Tal conversão é chamada grafitização e geram os grafites sintéticos. Outro caminho para obtenção de tais grafites sintéticos consiste na deposição química a vapor de hidrocarbonetos a temperaturas acima de 1800°C [75].

Carbonos não- grafitizáveis produzidos por madeira, cascas e sementes e carvão mineral não fusível. Essencialmente, a estrutura macromolecular (polimérica) destes materiais se mantém quase íntegra durante todo tratamento térmico, perdendo somente pequenas moléculas por degradação e por desenvolvimento de outras mais ligações moleculares que na fusão não aconteceria. A perda de tais pequenas moléculas e a retenção de complexas estruturas macromoleculares conduz à alta microporosidade, com áreas superficiais chegando a 1000m²/g. Diferem-se portanto dos **carbonos grafitizáveis** que atravessam um estágio fluido durante a carbonização, permitindo que grandes quantidades de moléculas aromáticas se alinhem umas às outras para formação da chamada mesofase, precursora da estrutura gráfica essencial no desenvolvimento do “coke”.

3.3.3. EVOLUÇÃO DA ESTRUTURA AMORFA PARA TURBOSTÁTICA EM MATERIAIS CARBONOSOS

A chamada estrutura turbostática consiste num arranjo de planos interplanares aproximadamente paralelos e equidistantes, sem orientação porém, quanto a sobreposição dos planos em relação a sua normal. Os trabalhos de Warren [41], Franklin [42] trouxeram as

primeiras contribuições quanto ao desenvolvimento desta teoria que embasava a interpretação dos difratogramas conseguidos por materiais com estrutura dessa natureza. A interpretação de tais difratogramas mostram dois tipos de padrão de difração da estrutura turbostática: a-) reflexão unidimensional dos planos paralelos (00l) e bidimensional do tipo (hk0), não existindo contudo, reflexões tridimensional do tipo (hkl). Baseando-se nestes trabalhos, mostra-se o desenvolvimento de uma teoria geral baseada em análise por Difração de Raios-X (XRD) - citada adiante; aplicável em tais materiais que permite, uma vez obtendo-se distribuição das intensidades, a determinação da dimensão dos planos (diâmetro cristalino La), por meio da equação:

$$La = \frac{1,84 \cdot \lambda}{B_{(hk0)} \cdot \cos \theta} \quad (3.1)$$

onde

K, (igual a 1,84), é a constante devida ao fator de forma do cristalito no plano em questão

θ , o ângulo de difração em graus,

λ , o comprimento de onda da radiação utilizada em Å,

B, a largura à meia altura (FWHM) do perfil de difração bidimensional (110) medida em radianos. Portanto, o diâmetro cristalino médio, neste caso será expresso em angstrom (Å).

De forma análoga, a determinação da espessura na direção perpendicular a tais planos grafiticos, medido perpendicularmente à direção de um grupo de planos paralelos (Lc), pode ser estimado pela equação de Scherrer (equação 3.2), permitindo o cálculo do tamanho da partícula, a partir da largura média (B) das linhas quando estas originam-se por reflexão cristalina ordinária, geralmente adotando-se a direção 002;

$$Lc = \frac{0,89 \cdot \lambda}{B_{(00l)} \cdot \cos \theta} \quad (3.2)$$

Cabe ressaltar, que as dimensões La e Lc podem variar, em consequência do estado natural e da temperatura usada, de dezenas a centenas de ângstroms. Entretanto, é mais frequente La estar no intervalo de uma a duas vezes o tamanho de Lc. Valores próximos e abaixo de 4Å também são comuns para distância interplanar (002) [89].

Outra metodologia baseada em estudos de polímeros com técnicas por XRD, também foram usadas para quantificação da cristalinidade de carbonáceos [86, 90].

3.4. PRINCÍPIOS DAS ANÁLISES POR DIFRAÇÃO A RAIOS-X

A análise por Difração a Raios-X (XRD) será uma das principais técnicas de caracterização utilizada neste trabalho, permitindo enfatizar o conhecimento estrutural do carvão vegetal. Através dela obtém-se informações a respeito da natureza e parâmetros do reticulado, assim como da perfeição dos cristais [69, 91, 92]. O princípio de análise por XRD pode ser assim descrito. O átomo isolado espalha o feixe incidente de Raios-X em todas as direções. Porém, quando os átomos estão regularmente espaçados em um reticulado cristalino e a radiação incidente tem comprimento de onda menor ou igual a este espaçamento, chamado espaçamento interplanar, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras, como ilustra a figura 3.8.

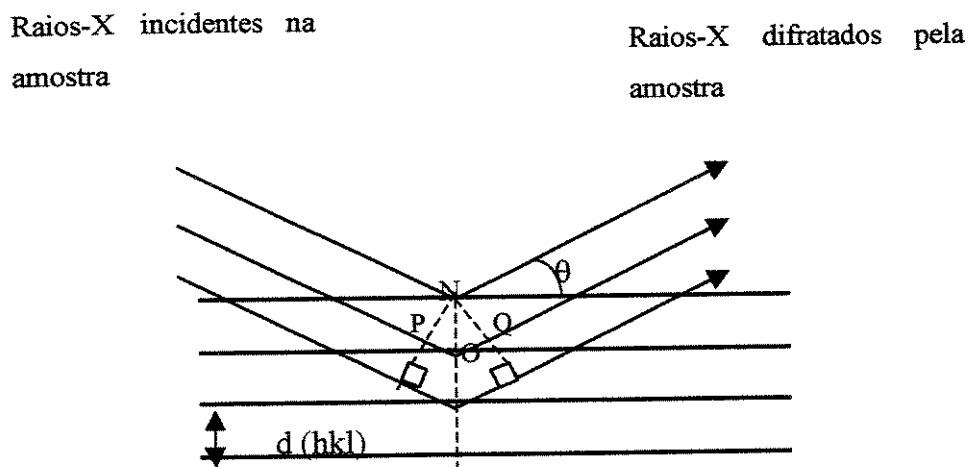


Figura 3.8. Diagrama da interação dos Raios-X na amostra, gerando difração sobre os planos cristalinos, no qual baseia-se a Lei de Bragg.

A reflexão somente ocorrerá (interferência construtiva), se a distância extra percorrida por cada feixe dentro da estrutura cristalina do material for um múltiplo inteiro de valor do comprimento de onda [44, 93, 94].

Exemplificando geometricamente tal relação, dizemos que se PO + OQ for a progressão aritmética da distância complementar do feixe difratado pelos planos subsequentes, haverá interferência construtiva e portanto atenderá a conhecida lei de Bragg,

$$n.\lambda = 2.d_{hkl}.\text{sen}\theta_{hkl} \quad (3.3)$$

onde

n é um número inteiro, referente ao fator de interferência construtiva quando da reflexão da onda de Raio-X ($n=1, 2, 3, \dots$)

λ , o comprimento de onda da radiação utilizada em Å,

d_{hkl} , é a distância interplanar entre os diversos planos formadores (referenciados pelos índices de Miller (hkl)) para os diferentes sistemas Bravais em função dos parâmetros e ângulos do reticulado,

θ , é o ângulo formado entre o plano (hkl) em questão e o feixe de radiação incidente.

No estudo da distância interplanar dos materiais carbonosos aqui estudados, correlaciona-se a posição angular à intensidade máxima (pico) apresentada para reflexão tridimensional (002)

3.5. PRINCÍPIOS DAS ANÁLISES POR ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO (SAXS)

O processo de espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS- “Small -Angle X-Ray Scattering) , como qualquer outro processo de espalhamento de luz é caracterizado por uma lei de reciprocidade, que fornece a relação inversa entre o tamanho da partícula e o ângulo de espalhamento. Contudo, seu emprego se dá na faixa angular (2θ) de alguns graus (geralmente $2\theta < 5^\circ$ até alguns minutos de arco). Somente é passível de observação se a amostra possuir heterogeneidades na densidade eletrônica na ordem de um nanômetro a submicron (10Å a algumas centenas de angstroms)[38, 95, 96]. Sinteticamente, o mecanismo por nós utilizado configura-se na contagem dos fótons (análise da intensidade) em função do posicionamento do detetor, colocado sobre um goniômetro de alta precisão. Uma câmara de

vácuo também é colocada entre o porta-amostra e o detetor, para minimizar a atenuação do feixe de raios-X pelo ar.

Portanto, a técnica de SAXS é largamente aplicada para estudo das heterogeneidades na distribuição eletrônica do material - as quais podem evidenciar microporosidades e flutuação de densidade eletrônica. Contudo, para melhorar a acurácia das medidas, torna-se necessário compensar o espalhamento parasítico através da correção do espalhamento do “branco” (sem amostra).

Desta maneira, com a inclusão deste procedimento e outros descritos no capítulo 4, referentes à correção do feixe e ao espalhamentos ocasionados pelo ar e a amostra, podemos determinar o valor de q (vetor de onda) em função do comprimento de onda da radiação usada (λ) e o ângulo de espalhamento (θ),

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (3.4)$$

Seguindo a metodologia de Guinier, que considera partículas de formato esféricos, formula-se uma aproximação da intensidade obtida por SAXS através da função exponencial definida em termos do raio de giro (R_g). Desta forma, a influência das formas das partículas (particularmente o tamanho), se manifesta na observação dos desvios das curvas de $\ln I(q)$, nas quais efetuam-se ajustes lineares, gerando a equação :

$$I(q) = N \cdot I_e \cdot n^2 \cdot \exp\left(\frac{-q^2 \cdot R_g^2}{3}\right) \quad (3.5)$$

onde:

I_e , intensidade espalhada por um elétron,

N , é o nº de partículas,

n , é o nº de elétrons na partícula.

q , é o vetor de onda

R_g , é o raio de giro.

Com a linearização da equação 3.5, igualando $N \cdot I_e \cdot n^2 = A$, permite-se chegar a expressão:

$$\ln I(q) = \ln A - \left[\frac{R_g^2}{3} \right] q^2, \quad (3.6).$$

Desta forma, obtém-se diretamente a partir da relação $\ln I(q)$ e q^2 (Guinier Plot), o R_g , o qual é proporcional ao tamanho médio da densidade de flutuação, e que no caso do carvão vegetal pode estar diretamente relacionado com a microporosidade do material.

3.6. PRINCÍPIOS DAS ANÁLISES POR ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A ULTRA BAIXO ÂNGULO (VSAXS)

A técnica de espalhamento de raios-X a ultra baixo ângulo (VSAXS- “Very-Small Angle X-Ray Scattering”), é utilizada para estudo de flutuações na densidade eletrônica detectáveis a partir de alguns segundos de arco [97]. A exemplo da técnica por SAXS, ela também fundamenta-se numa lei de reciprocidade, que fornece a relação inversa entre o tamanho da partícula e o ângulo de espalhamento. Portanto, a técnica por VSAXS torna possível o estudo de defeitos na estrutura dos materiais, originadas por flutuações na densidade eletrônica (calculadas através do raio de giro), da ordem de centenas de angstrom a vários microns.

No trabalho aqui apresentado, o objetivo foi analisar a evolução no tamanho dos aglomerados de carbono pertinentes à matriz entre centenas de angstroms à alguns microns. O sistema consiste, basicamente, de uma fonte de Raios-X com anti-cátodo de Cu, com um cristal monocromador (“fore crystal”) de Si (111), 2 fendas para colimação do feixe, dois goniômetros de alta resolução, cada qual acoplado a um monocromador do tipo “channel cut” de Si (111), um porta amostra e um detetor, dispostos conforme figura 3.9.

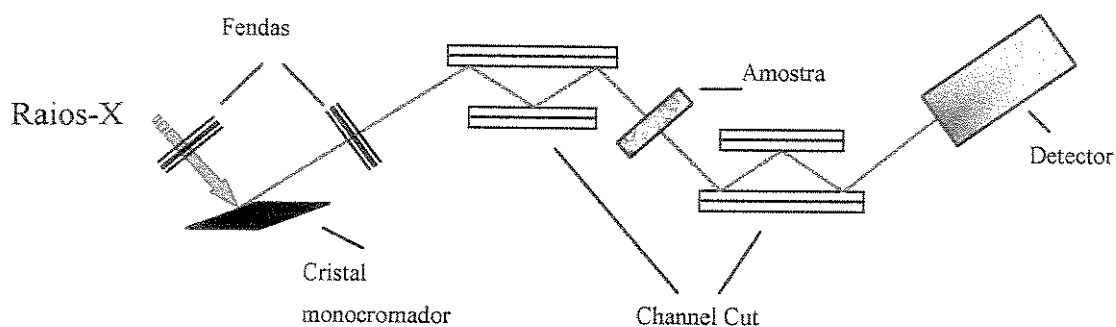


Figura 3.9. Lay-out simplificado do sistema para análise do carvão vegetal pela técnica VSAXS

O objetivo de efetuar múltiplas reflexões (no caso, 3 reflexões em cada “channel – cut”) é a obtenção de um feixe altamente paralelo e com um fator de sinal ruído de algumas ordens de magnitude superior a uma óptica de dupla reflexão.

3.7. PRINCÍPIOS DAS ANÁLISES POR ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X FLUORESCENTES

A técnica de análise por espectrometria de Raios-X fluorescentes (XRF), consiste na excitação da amostra utilizando-se a radiação gerada através de uma fonte de Raios-X. No equipamento utilizado neste trabalho, a fonte de raios-X foi um tubo selado de alta potência.

O espectro de raios-X gerado pelo tubo consiste de um espectro contínuo com característica peculiar para cada material constituinte do ânodo [98, 99]. Tal espectro contínuo (conhecido também com radiação branca ou Bremsstrahlung,) caracteriza-se por apresentar uma faixa específica de comprimento de onda; um limite brusco do lado de menor comprimento de onda e diminuição gradativa da intensidade para comprimentos de ondas maiores. Quando a amostra em questão é irradiada, esta é conduzida a um estado de excitação que gera radiações fluorescentes (esquematizadas mais adiante na figura 3.12), conhecidas por radiações secundárias. A colisão dos raios-X incidentes desloca elétrons de suas órbitas [100]. Assim, uma vez vazia tal posição, outro elétron move-se para este nível, vindo de uma camada eletrônica mais externa, originando os raios-X característicos, correspondente a diferença de energia entre a camada eletrônica mais externa e a camada mais interna da órbita do átomo em questão (geralmente a camada K). Esta radiação fluorescente provocada pelo deslocamento dos elétrons tem comprimentos de ondas conforme o elemento contido na amostra. Consequentemente, estes raios-X fluorescentes, nomeados para as linha da série K, L, M, etc., correspondem respectivamente às camadas eletrônicas de mesmo nome e ainda são classificados para a série de espectros α , β , etc., conforme ilustra a figura :

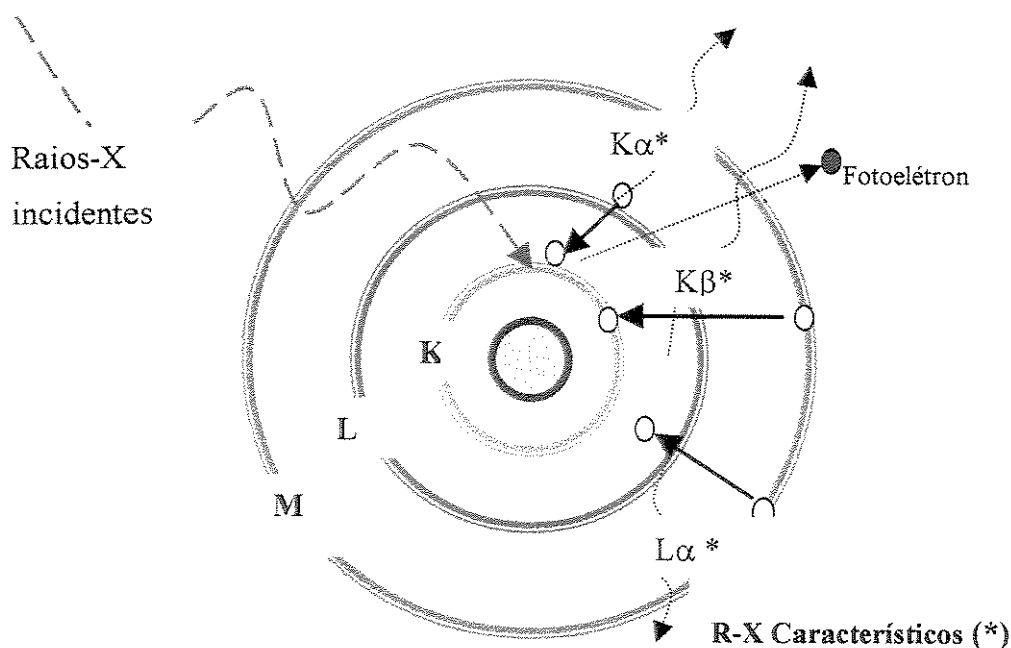


Figura 3.10. Migração eletrônica derivante dos raios-X característicos

A configuração do equipamento para análise química por XRF também faz uso de: colimadores, para conseguir-se paralelismo do feixe de raios-X; de cristais analisadores, que tem por função básica difratar os raios-X a serem analisados (baseado na lei de Bragg já citada); além dos detetores, que por sua vez convertem a energia dos fótons de raios-X absorvidos em pulsos elétricos. No caso do equipamento RIX 3100, os detetores usados são o contador de cintilação (SC) para análise de elementos (de peso atômico acima do elemento Carbono) e o contador proporcional de fluxo de gás (F-PC) para elementos leves, abaixo deste. O detetor contador de cintilação consiste de um dispositivo foto-luminescente e um tubo fotomultiplicador. Os raios-X captados são absorvidos pelo corpo foto-luminescente, que geram fótons de raios ultravioleta, que por sua vez chocam-se com a superfície sensível a radiação (cátodo) do fotomultiplicador causando emissão de fotoelétrons, os quais

multiplicados, podem ser convertidos sob a forma de pulsos elétricos. Já o contador proporcional usa o processo de ionização das moléculas de gás pelo fótons de raios -X e gerar tais pulsos. Neste caso, os fótons de raios-X captados atravessam uma janela de polipropileno (transparente aos raios-X com grandes comprimentos de onda, como no caso da fluorescência resultantes de elementos leves). A figura 3.11. mostra o diagrama do método de espectroscopia de raios-X fluorescentes do RIX 3100.

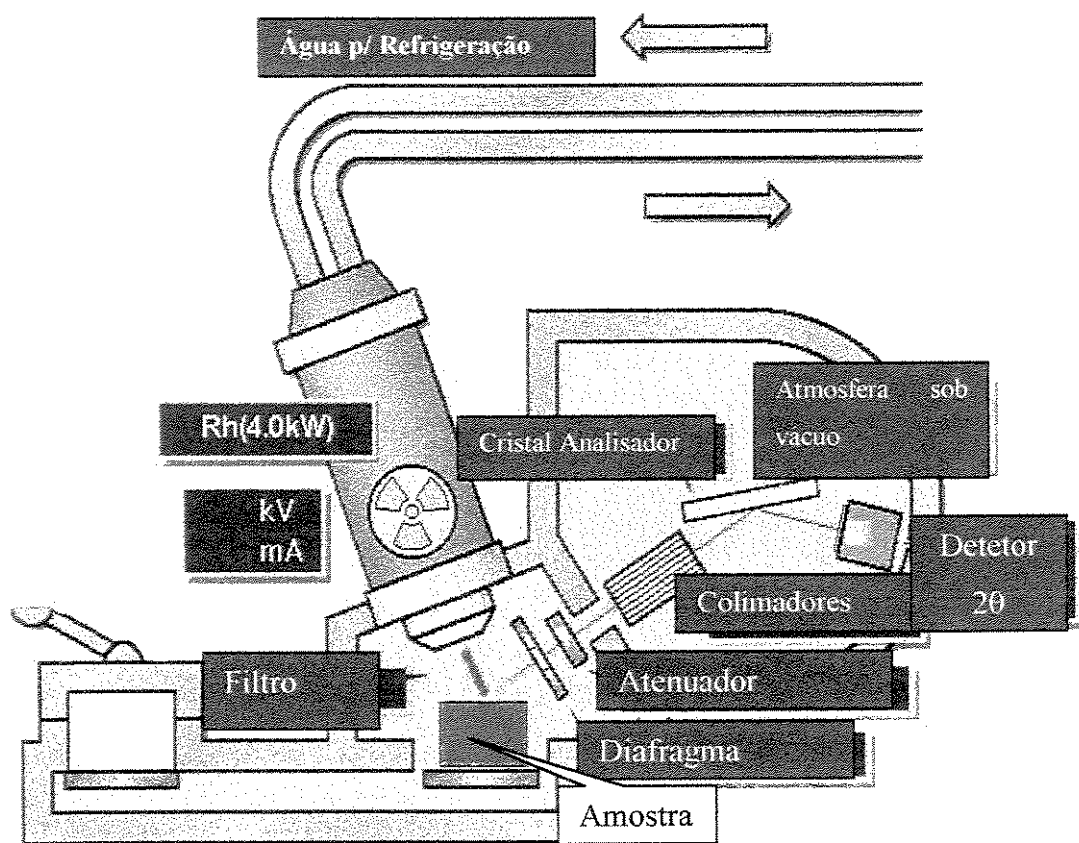


Figura 3.11. Diagrama esquemático do espectrômetro RIX 3100 da Rigaku para análise por fluorescência a raios-X

A análise por XRF no caso do equipamento utilizado oferece dois métodos de quantificação:

1-)*Método empírico*, que utiliza curvas de calibração para cada elemento a serem analisados num grupo de amostras semelhante (curvas estas conseguidas com a utilização de elementos padrões);

2-)*Método que emprega curvas de sensibilidade*, fornecidas pelo próprio software para cada elemento a ser analisado, chamada de “Fundamental Parameters”, empregada geralmente quando da impossibilidade de produzir-se padrões e , conseqüentemente, de utilizar-se o método empírico.

A seqüência usual para análise em amostras de concentração desconhecida, como é o caso do carvão vegetal aqui analisado, é determinar-se elementos presentes na amostra através da varredura total (análise qualitativa), refinando-se os resultados com feitiço da análise semi-quantitativa, na qual excluem-se grande gama de espectros não representativos, e finalmente a análise quantitativa, que através de comparações entre as intensidades teóricas e as conseguidas na leitura direta (levando em conta a sensibilidade já calibrada), obtêm-se a concentração do(s) elemento(s) constituintes da amostra.

3.8. ANÁLISE POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), fornece imagens ampliadas com grande nitidez, de amostras previamente preparadas que sejam condutoras elétricas. O objetivo das análises conduzidas por MEV neste trabalho, foi estudar a decomposição das macro e micro-estruturas ligno-celulósicas (tais como parede celular, fibras, evolução de poros, etc.), além da investigação visual dos particulados retidos na matriz carbonácea, observando por exemplo, se particulados tem atravessado estagio fluido no decorrer da carbonização, o que é passível de observação através do formato da partícula.

Deve-se ressaltar que as técnicas de microscopia óptica e eletrônica são complementares, tendo portanto seu campo de aplicação específico, podendo mostrar desde defeitos de materiais, ataques químicos, ocorrências do aquecimento , resfriamento, etc.; dependendo para isso, de fatores como: dimensão média que a análise requiera; sensibilidade do detetor utilizado; da metodologia de amostragem, entre outros fatores [93, 101].

O funcionamento do SEM baseia-se no bombardeamento de elétrons contra a amostra sólida, com energia na faixa de vários kev [102, 103]. O desprendimento de elétrons secundários da amostra e a medição da intensidade destes sinais dependerão da geometria no local de incidência, composição química, energia irradiada, etc. Geralmente, os elétrons secundários são captados para formar imagem, conforme ilustra a figura 3.12:

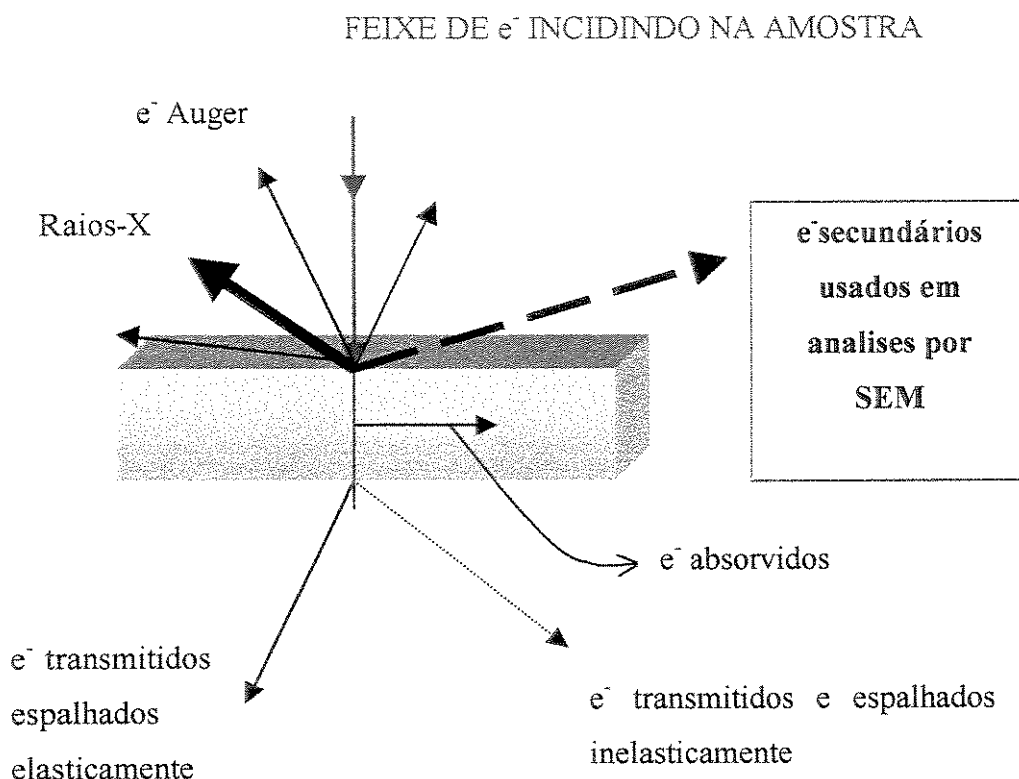


Figura 3.12: Esquematização da interação do feixe de elétrons com a amostra sólida

Esta formação é muito similar à imagem óptica comum, exceto pela falta de cor, mas em ambos os casos, a resolução depende da profundidade e dimensão (diâmetro) do feixe de elétrons [104]. Sendo a amostra boa condutora elétrica e estável sob vácuo, a análise por MEV apresenta boa profundidade de foco. No caso das amostras de ligno-celulósicos e carvão mineral, aquelas que tem sofrido maiores níveis de conversão na pirólise, é sabido que tem suas resistividades diminuídas [71, 105], ficando portanto mais susceptíveis à condução e conseqüente análise por MEV.

4. METODOLOGIA DA PESQUISA

Visando caracterizar estruturalmente as amostras, procederam-se análises pelos métodos já citados : XRD, SAXS, VSAXS, XRF e MEV. Realizaram-se também ensaios de tratamentos térmicos à várias temperatura para observar-se o comportamento quanto à evolução estrutural, principalmente em relação a provável evolução gráfica. A figura 4.1 ilustra simplificada o procedimento:

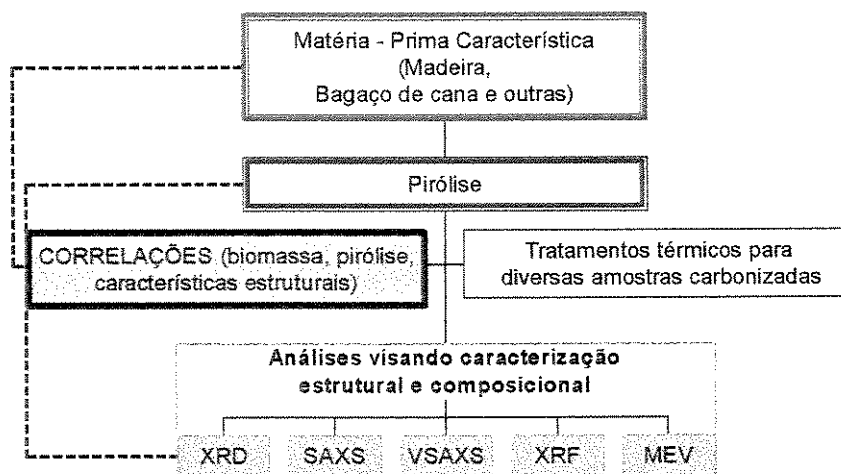


Figura 4.1. Fluxograma para estudo da evolução estrutural do carvão vegetal

4.1 AMOSTRAGENS E A CONDUÇÃO DA PIROLÍSE DE MADEIRA E BAGAÇO DE CANA

Para o feitiço da pirólise de amostras de bagaço de cana, dois lotes deste tipo de biomassa *in natura*, secadas ao sol e proveniente da região de Piracicaba, foram enviadas ao laboratório LSIWC (Latvian State Institute of Wood Chemistry) em Riga, Letônia; para serem submetidas ao processo de carvoejamento, utilizando termoreator de aço (figura 4.2.), com capacidade piloto de 46 dm³, equipado com misturador de duas pás e aquecimento indireto por resistências elétricas na parede externa, permitindo operação na faixa de 100 a 600°C. O sistema, além de ter demonstrado redução na emissão de gases poluentes,

evidenciou auto-suficiência energética, pois cálculos para reaproveitamento dos gases oriundos da pirólise, propiciou estimar excesso de 1,6 a 1,8 vezes o calor necessário à própria carbonização do bagaço de cana [36, 37].

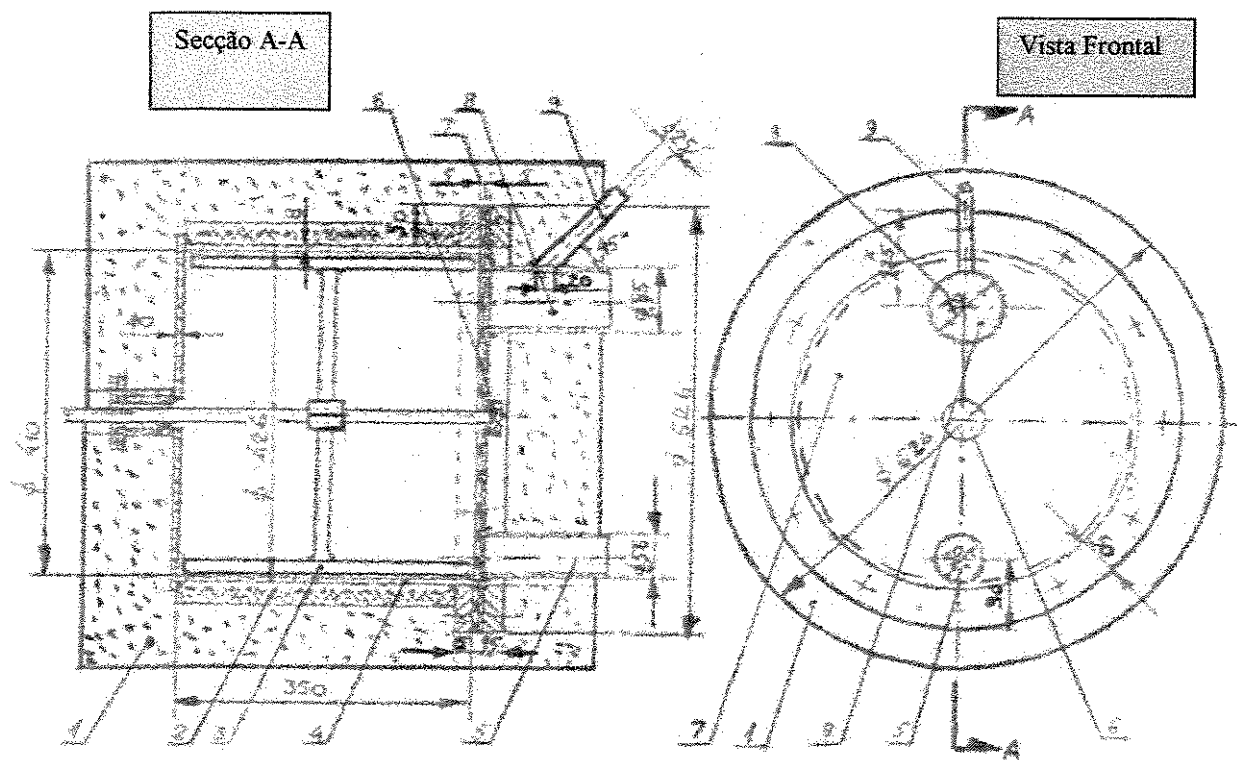


Figura 4.2. Termoreator usado para pirólise no LSIWC em Riga

Legenda para o termoreator (figura 4.2):

- 1- Refratário
- 2- Resistências Elétricas
- 3- Pá móvel
- 4- Revestimento para resistências elétricas
- 5- Saída do material carbonizado
- 6- Eixo Central motriz
- 7- Tampa do termoreator
- 8- Alimentação
- 9- Coleta de gases

Foram então, primeiramente, carbonizadas duas amostras de bagaço de cana de açúcar, as quais passaram por secagem e posterior rehidratação ao nível de 50% (b.u) - visando simular condições de utilização na própria usina - , à temperaturas de 430°C e 520°C (denominadas B1 e B2, respectivamente). Posteriormente, conduziu-se a pirólise visando carbonização para outro lote de amostra , que além de bagaço de cana, foram usadas outros tipos de madeira fornecidas pelo LSIWC. Algumas dessas amostras sofreram alterações estruturais em seus precursores através da aplicação de um processo conhecido por “Steam Explosion”[59] . As características das amostras B1 e B2, assim como das outras que se seguiram (denominadas B4 e B5 quando ainda se tratar de bagaço de cana e prefixo M, para aquelas referentes a amostras de carvão de madeira), podem ser vistas na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Parâmetros de pirólise conduzida para amostras de bagaço e algumas amostras de madeira

Amostra	Precursor	Temperatura max. atingida. (°C)	Taxa de Aquecimento (°C/min)
B1	Bagaço de cana	430	1,25
B2	Bagaço de cana	520	1,25
B3	Bagaço de cana, modificado por SE* lignina	900	1,25
B4	Bagaço de cana carbonizado em reator de leito fixo para posterior fabricação de briquetes	550	2,00
M1	Birch wood meal “posterior compactação”	900	1,25
M2	Birch wood; modificado por SE*	900	1,25
M3	Birch wood ; Modificado por álcoois fenol	900	1,25
M4	Birch -Betula pendula- Pedaços de madeira	415	2,20
M5	Birch Pedaços de madeira	480	2,90
M6	Grey alder wood; (manipulação catalítica com uso de óleo refinado derivado do alcatrão).	530	2,30
M7	Madeira Grey alder	530	2,60

*SE – precursores das amostras tratados pelo processo “Steam Explosion”, que para o caso em questão, consistiu na aplicação de vapor d’água com pressão em torno de 20 Kg/cm² em amostras hidratadas e pressurizadas no interior de um auto-clave, durante 3 minutos, a temperatura de 250 °C; seguindo-se ação de despressurização repentina [37].

Almejando comparação entre as amostras acima e as de uso comum para termo-redução no Brasil, foram enviadas pela Empresa Rima, amostras de carvão vegetal de madeira de eucalipto (utilizados na termo-redução de quartzo para silício grau metalúrgico) denominado de CRIMA, além da aquisição de amostras CComercial (carvão comercial - marca Braseiro). É sabido porém, que apesar de seu amplo emprego, o carvão comercial apresenta-se como uma mistura em relação a composição da matéria-prima utilizada na carbonização, mesclando-se entre lenha derivada de eucalipto e mata nativa, cujas parcelas não foram passíveis de distinção.

Amostras tratadas

Por último, foram fornecidas também pelo LSIWC amostras de carvão vegetal de bagaço de cana desmineralizadas por solução de ácido clorídrico (HCL), denominadas “D” (Veja tabela 4.2), as quais, com exceção da amostra denominada “D1”, sofreram desmineralização [37]. Todas as amostras contidas na tabela 4.2 sofreram posterior lavagem com água pura (após desmineralização ácida), numa proporção de 42 litros água para cada Kg de carvão.

Tabela 4.2. Principais parâmetros das amostras carbonizadas a 475°C e desmineralizadas com HCL

Nome das amostras	Temperatura mantida para o ácido durante lavagem (°C)	Duração (horas)	Moles de HCl/kg de carvão	% de Impurezas no carvão (*após desmineralizar)
D1	Não desmineralizada			11,0
D2	85	3,0	4,2	7,4*
D3	85	7,5	20,0	5,9*
D4	85	3,0	8,4	5,2*

4.1.1. Amostragem de Bagaço de Cana *in natura*

Visando o reconhecimento qualitativo da participação de SiO_2 absorvidos pela parede celular das fibras ou como consequência da manipulação (colheita, transporte, armazenagem), realizou-se lavagem das amostras com água, submetidas ainda ao ultra-som por uma hora e secamento posteriormente por duas horas, a 130°C , num pirex de porcelana aberto. Parte desta amostra lavada foi analisada por XRD, sendo o restante “cristalizada” com nitrogênio líquido, ficando susceptível a moagem num almofariz (ágata), para verificarse, através de nova e semelhante lavagem descrita, a ocorrência de desprendimento de micropartículas de SiO_2 do interior das fibras. Os difratogramas referidos serão mostrados no item 5.1.1.

4.2. TRATAMENTOS TÉRMICO DAS AMOSTRAS

O estudo da evolução estrutural das amostras necessitou a condução de tratamento térmico para as amostras B1, B2, CRIMA (carvão vegetal fornecido pela empresa RIMA) e CComercial (Carvão Comercial). As amostras M4 e M5, por terem sido pirolisadas no mesmo termoreator utilizado para as amostras B1 e B2, juntamente com a amostra B4 (feita a partir de bagaço de cana, porém em reator de leito fixo), também mereceram estudos quanto ao tratamento térmico, feito, para estas 3 últimas amostras, próximos a temperatura de 750°C . Tentou-se primeiramente tratamento térmico em forno elétrico com as amostras encapsuladas em tudo de pirex e quartzo, as quais não tiveram êxito, principalmente devido ao acúmulo de pressão dentro do tubo (resultantes sobretudo pela geração de gases não-condensáveis). Posteriormente, todos tratamentos térmicos que se seguiram foram praticados evacuando-se o tubo de quartzo constantemente, utilizando forno elétrico para todas as amostras, exceto aquelas tratadas termicamente a temperatura de 1300°C , nas quais usou-se chama direta alimentada por gás (tipo: GC2), evacuando-se e girando o tubo de quartzo contentor das amostra constantemente, evitando-se combustão ou a eventual reação com a parede de quartzo.

Nota: Legendas CT (ou CTT) e ST (ou STT), significam respectivamente com e sem tratamento térmicos após a carbonização.

4.3. CONDUÇÃO DAS ANÁLISES PELO MÉTODO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS -X (XRD)

As análises por XRD foram conduzidas para amostras de carvão vegetal na forma de pó, com granulometria superior a 200 mesh, utilizando tubo de Cobre ($\text{CuK}\alpha$) no sistema automatizado DMAX-2200 da Rigaku International Corporation (figura 4.3). As condições de operação deste sistema foram: potência de 0,8 kW (40 kV e 20 mA), conjunto de fendas para colimação do feixe tipo DS (Divergent Slit) e SS (Scattering Slit) de $\frac{1}{2}^\circ$ cada , detetor de cintilação, filtro de Ni, varredura angular (2θ) entre 10° e 70° , com passo de $0,1^\circ/10$ segundos. As leituras para confirmações, quando havia ocorrência de sobreposição de picos, foram conduzidas em passos de $0,004^\circ/5$ segundos. A identificação das fases presentes basearam-se no banco de dados do JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) [106].

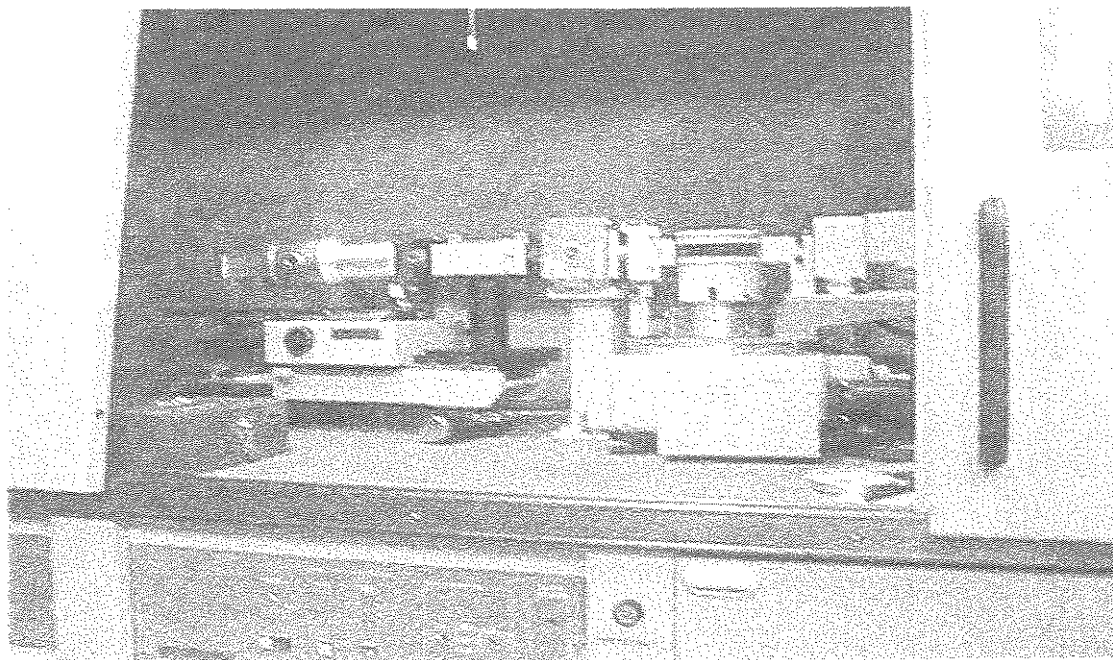


Figura 4.3. Sistema automatizado DMAX 2200 da Rigaku International Corporation.

Utilizando a mesma torre de tubo de raios-X, este equipamento possui dois diferentes aparatos para cada uma das janelas horizontais: A direita para análises por XRD e à esquerda para SAXS.

4.4. CONDUÇÃO DAS ANÁLISES POR ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO (SAXS)

As análises por SAXS foram conduzidas igualmente para amostras sob a forma de pó, utilizando o mesmo equipamento DMAX-2200 da Rigaku, configurado para mesma potência (0,8kW) e fonte de radiação ($\text{CuK}\alpha$) referentes a difração, variando obviamente, a varredura angular (2θ) para valores entre $0,3^\circ$ a 10° , com passo de $0,05^\circ/45$ segundos. Para a pesquisa em questão, as amostras de carvão vegetal analisadas foram comparadas quanto a duas faixas angulares distintas de espalhamento, o que permitiu comparação não somente do tamanho da partículas, mas da frequência - mostrada comparativamente - com que elas contribuíam no espalhamento.

Para fins de compensação da absorção provoca pela própria amostra, mediu-se o espalhamento com o goniômetro alinhado com o detetor (zero graus), com emprego de absorvedor de Al com espessura de 0,2 mm. Fez-se então a leitura de 5 valores de intensidade com e sem amostra, cuja média dos valores denominou-se de I e I_0 , respectivamente. Compensou-se também o espalhamento (absorção) ocasionado pelo ar através da leitura da intensidade do feixe de $0,3^\circ$ a 10° com o porta-amostra em vazio, radiação esta chamada de Branca (*Ibranco*), de maneira a efetuar-se correções que permitam calcular valores o quanto mais realísticos, do espalhamento ocasionado unicamente pela amostra (*I amostra*). As respectiva denominação *I esp.* visualizada na expressão 4.1. refere-se, ainda, a leitura das intensidades diretamente colhidas na varredura 2θ entre $0,3$ a 10° .

$$I_{\text{amostra}} : (I_{\text{esp.}} - I_{\text{branco}}). (I/I_0), \quad (4.1.)$$

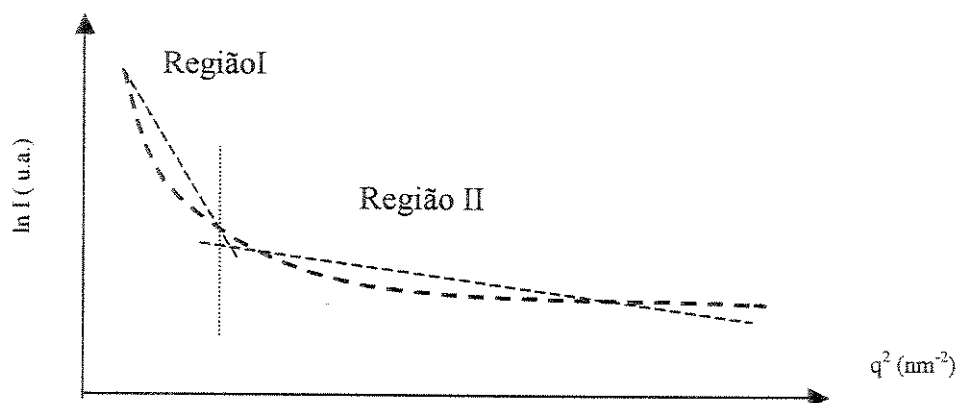


Figura 4.4. Esquematização das regiões I e II analisadas por SAXS

A sequência para aplicação da regressão no gráfico $\ln I(q)$ versus q^2 inicia-se na região II (aquela que representa menor tamanho de heterogeneidade), seguindo-se para a região I. Foi compensada desta forma, para o cálculo da região I, a contribuição quanto ao espalhamento que é pertence somente a região II.

A figura 4.4 ilustra as regiões I e II em questão.

4.5. CONDUÇÃO DAS ANÁLISES POR ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A ULTRA BAIXO ÂNGULO (SAXS)

Para análise por VSAXS, com amostras em forma de pó, utilizou-se radiação $\text{CuK}\alpha$, potência na fonte geradora de 1,2 kW (40 kV, 30 mA), passo de 500 cps (counts per second), num tempo de 40 segundos por passo. Os cristais (“channel cut”) foram produzidos com silício, usando plano de reflexão de Bragg (111), com emprego de detetor cintilador. O tamanho da partícula, como já citado, foi calculada através da técnica de Guinier Plot [38], compensando-se também o espalhamento referente ao ar. Todas as partes do sistema utilizado, mostrado na figura 3.9., foram dispostas de maneira mais compactada possível, para assim diminuir o percurso do feixe difratado e, conseqüentemente, o decréscimo da intensidade de radiação absorvida pelo ar.

4.6 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA “FUNDAMENTAL PARAMETERS” PARA ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA A RAIOS -X (XRF)

A análise química dos diferentes elementos contidos nas amostras carbonizadas de madeira e bagaço de cana de açúcar foram conduzidas por XRF, usando o equipamento RIX-3100 da Rigaku, ilustrado na figura 4.5.



Figura 4.5. Foto do equipamento RIX 3100 da Rigaku para análises por XRF

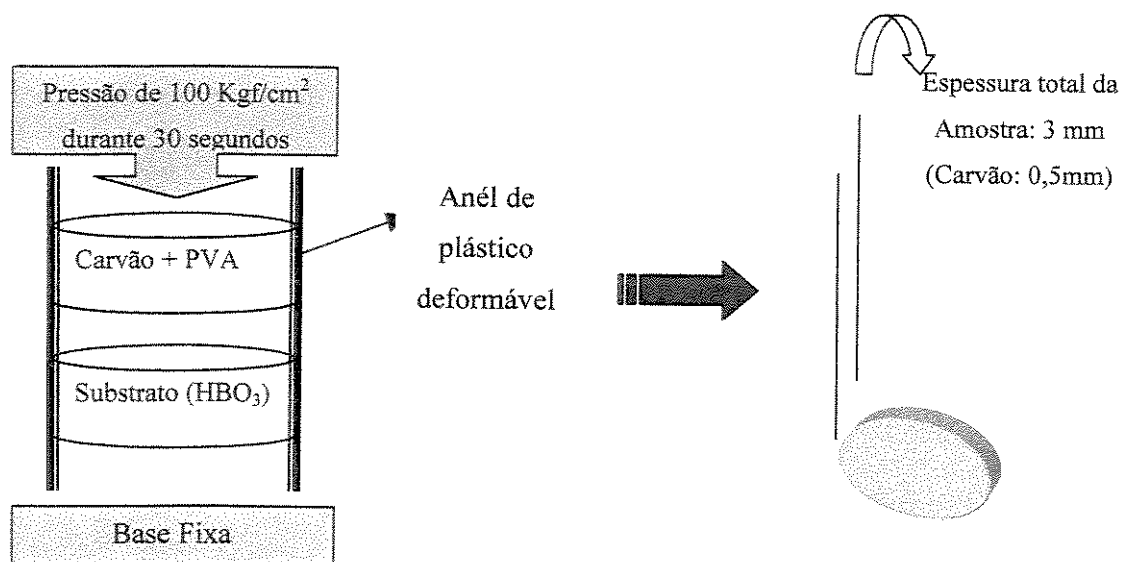


Figura 4.6. Esquematização da compactação efetuada nas amostra de carvão vegetal para análise por XRF

O substrato foi feito a partir de ácido bórico (HBO_3). Usou-se 2ml do aglutinante PVA (álcool polivinílico usada para síntese), na concentração 5% em água destilada, para cada 5g de amostra de carvão. Desta forma conseguiu-se a compactação, aderindo este dois níveis (substrato + amostra carvão vegetal com PVA), conforme mostra esquematização na figura 4.6., pois havia a necessidade de boa estabilidade estrutural da amostra quando estivesse presente no porta-amostra (mantido a vácuo) do equipamento RIX 3100. O sistema de

processamento de dados “Fundamental Parameter” foi utilizado para a análise semi-quantitativa dos componentes.

Obs.: A análise por XRF, apresenta resultados semi-quantitativos, pois por falta de padrões para cada amostra (grande dispersão composicional entre elas), usou-se o padrão interno do software para detecção dos elementos, o qual considera linhas espectrais para o elemento puro, diferindo certamente das linhas espectrais emitidas pela mistura de diferentes fases, além de que, elementos leves (abaixo do Carbono) e/ou à baixas concentrações são, muitas vezes, não-detetáveis, mascarando resultados relativos a composição global (caso típico de traços de impurezas).

4.7. CONDUÇÃO DAS ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O equipamento de análise microscópica JEOL JXA 840-A (Electron Probe Microanalyzer) da FEM-UNICAMP, operando a 20kV, que possui acoplado um espectrômetro de massa para identificação dos particulados, foi empregado para todas as análises feitas por MEV. Com exceção da amostra de bagaço de cana *in natura* (metalizado com paládio numa espessura de aproximadamente 40nm), todas as amostras de carvão vegetal não necessitaram prévia metalização superficial (“sputtering”) em suas superfícies; pois tornaram-se suficientemente condutoras elétricas com o decaimento da sua resistividade, provocada com o tratamento de carbonização e térmico. Usou-se geralmente ampliações na faixa de 400, 2500 e 4000 vezes, permitindo visualizar principalmente a decomposição das fibras e estruturas macroscópicas da madeira, enquanto que as ampliações acima de 1000 vezes, demonstram, além da decomposição das estruturas da madeira; a ocorrência de particulados, como cristais de SiO_2 e Al_2O_3 , cuja visualização do formato permite verificar a passagem ou não, por fases fluidas (fusão), durante a pirólise.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. RESULTADOS DAS ANÁLISES POR XRD

Todos os difratogramas apresentados neste capítulo representam as intensidades difratadas (I) versus o ângulo de difração (2θ) em graus. Para a identificação das fases foram utilizados os dados constados no JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) [106]. Análises feitas a priori, mostraram ser desnecessária a leitura para ângulos de difração $2\theta > 70^\circ$, uma vez que não detectou-se padrões de reflexões significativas nesta faixa angular, considerando que, se viessem a ocorrer, configurariam-se com intensidades tão fracas, que confundiriam-se com o alto “background”, o qual por sua vez é inerente ao estado aleatório do arranjo e divisão do carbono, que soma-se ainda à contribuição de elementos existentes sob formas não cristalinas, a exemplo da sílica amorfa encontrada em grande quantidade nos resíduos de biomassa [107], como o bagaço de cana.

5.1.1. Análises das Amostra de Bagaço de Cana

A título de comparação quanto à evolução estrutural no bagaço de cana com a carbonização, a figura 5.1 apresenta os difratogramas para amostras em pó de bagaço de cana *in natura*, conduzidas sem lavagem das fibras; com lavagem e moagem usando-se ultra-som e, noutra terceira amostra, feito de lavagem, moagem com nitrogênio e última lavagem. Na primeira amostragem, conduzida sem lavagem, é passível de suposição, a linha de reflexão de maior intensidade para o quartzo cristalino SiO_2 (110) – JCPDS 33-1161. Nesta, os halos encontrados a mais baixo ângulo, denotam estruturas típicas da madeira, com ordenações cristalinas a curta distância próprias (estruturas semi-amorfas). Por outro lado, as amostras lavadas com ultra-som e nitrogênio/ultra-som mostram, claramente, perda de intensidade na linha de reflexão do SiO_2 .

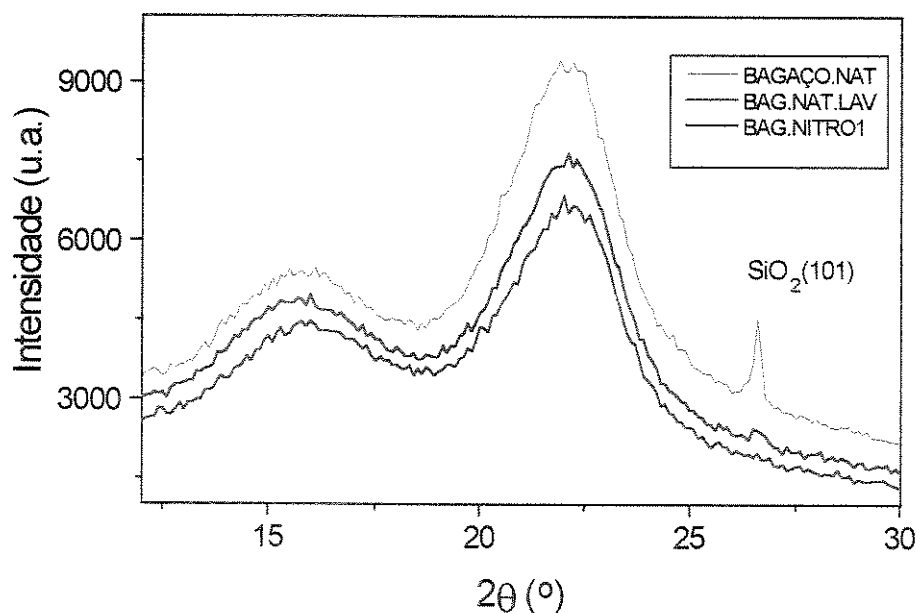


Figura 5.1. Perfis de difração ($\text{CuK}\alpha$), para amostra de bagaço de cana *in natura* sem lavagem (BAGAÇO NAT); com lavagem usando ultra-som (BAG. NAT. LAV) e lavagem com ultra-som e moagem com Nitrogênio (Bag. Nitro1)

Os difratogramas das amostras de bagaço carbonizado, analisados inicialmente, foram B1 e B2, que, como já citado anteriormente, foram amostras carbonizadas com o mesmo termoreator de pás móveis, diferenciando-se somente quanto às temperaturas finais de carbonização (430° e 520°C respectivamente). A figura 5.2 que os representa, denota participação quase exclusiva de SiO_2 , uma vez que é insuficiente a quantidade de outras impurezas para detecção por difração. Esta notória participação de SiO_2 (JCPDS 33-1161), tornou-se mais pronunciada a temperatura de tratamentos térmicos maiores, pois nestas, a matriz carbonácea torna-se menos densa e mais porosa (certamente devido à geração de gases que arrastam carbono: CO , CO_2 e outros) como já presenciado noutros estudos de volatilização para madeira e carvão mineral [24, 108]. A evolução estrutural gráfitica é pouco evidente, considerando que a posição angular em que ela poderia ser melhor visualizada por ser mais intensa - hkl (002) - está sobreposta a linha mais intensa de difração com a linha do SiO_2 (110). Não obstante, as temperaturas do processo de carbonização, estão provavelmente abaixo da temperatura para início de processos de grafitação [69, 73, 75, 87].

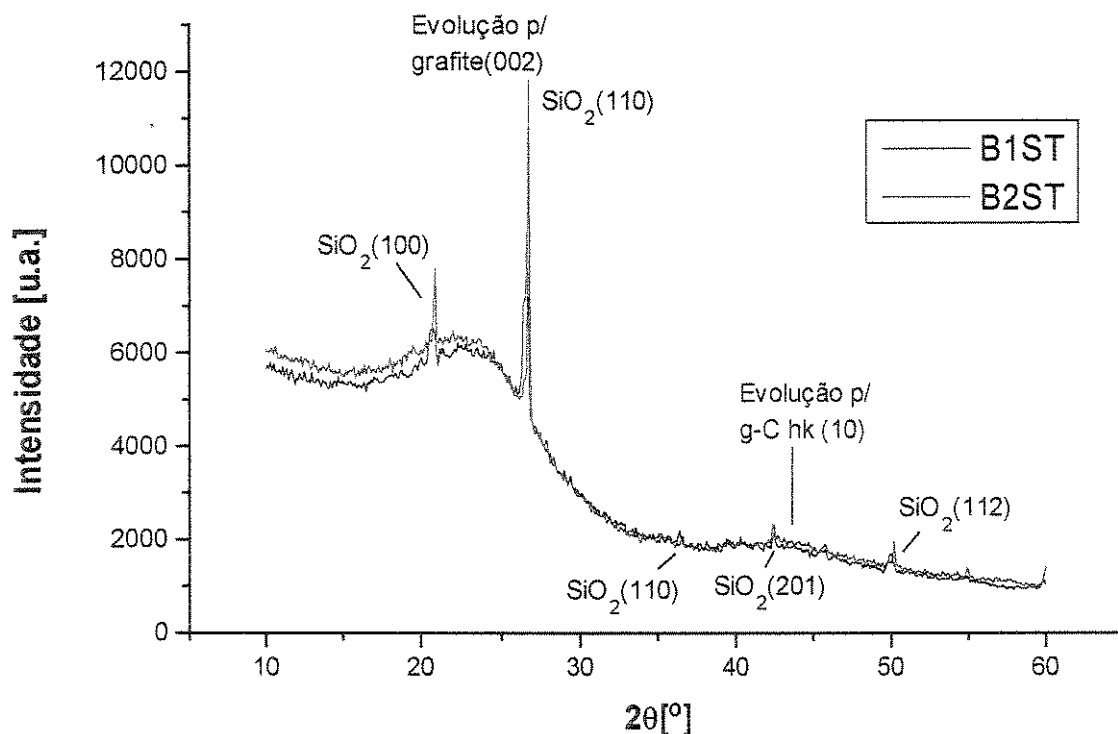


Figura 5.2. Perfil de difração ($\text{CuK}\alpha$) para amostras carbonizadas B1 e B2

5.1.1.1. Evolução com o tratamento Térmico

Tratamentos térmicos visando estudo da evolução grafítica foram conduzidos para as amostras B1 e B2. A figura 5.3 ilustra a evolução estrutural para amostra B1 tratada térmicamente a diferentes temperaturas. Nota-se que para ângulo de difração menores, houve diferenciação quanto ao espalhamento. Ao mesmo tempo verifica-se um gradual estreitamento das bandas grafíticas próxima as linhas espectrais que pertenceriam as linhas de reflexões de uma estrutura hexagonal tipo grafítica (posição hkl (002) e hk (10)), cujo valores estão citados mais adiante na tabela 5.1.. A participação das reflexões do SiO_2 também é sentida mais intensamente a maiores temperaturas, pelos motivos já citados de diminuição de densidade da matriz carbonácea. A análise metódica da linha de evolução grafítica, principalmente em hkl (002), permitira visualizar um pequeno deslocamento no valor da posição angular ($\Delta\theta$) do plano g-C (002), devido à diminuição da distância interplanar do carbono, conforme

incrementa-se a temperatura (detalhamento mais adiante no item 5.2.2.). A evolução na reflexão bidimensional $hk(10)$ se faz mais sentida somente quanto ao incremento na intensidade.

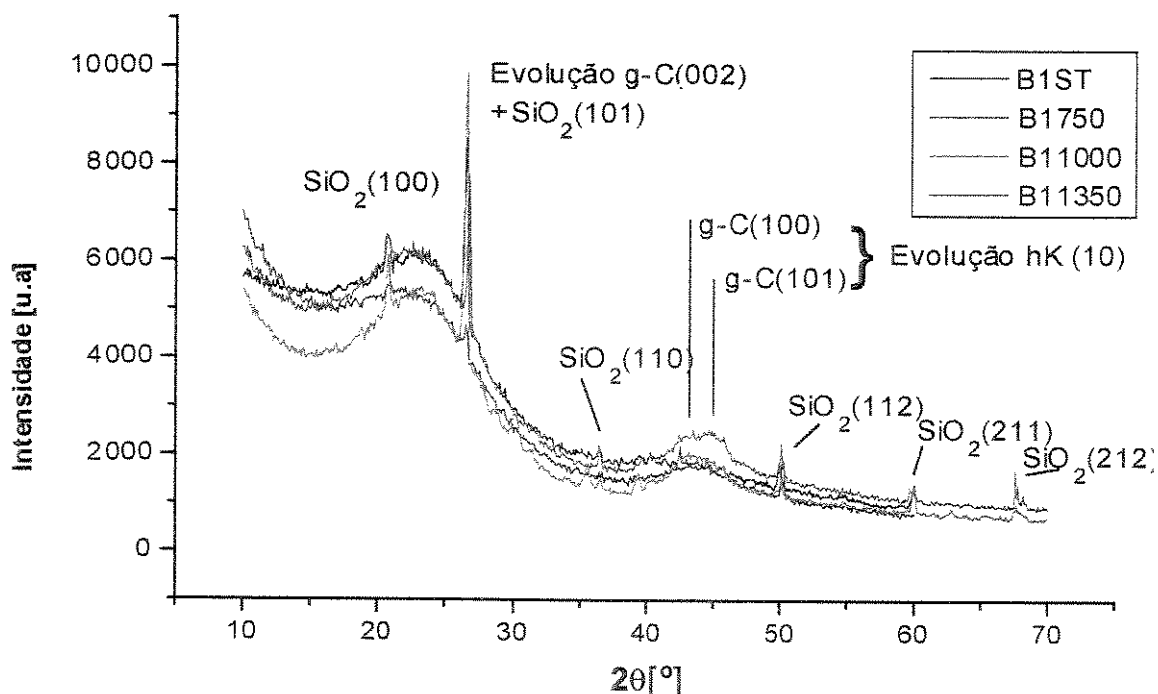


Figura 5.3. Perfis de difração ($\text{CuK}\alpha$) mostrando evolução das amostras B1 com tratamento térmico

Explicação semelhante quanto à evolução estrutural pode atribuir-se ao gráfico da Figura 5.4., que traz a amostra B2 tratada termicamente sob as mesmas condições. Interessante notar também que, no caso da amostra B2, a evolução em $hk(10)$ começa a partir das amostras tratadas a 750°C . Isto pode demonstrar, a priori, que atingiu-se nível de reorganização estrutural maior para reflexão bidimensional, através da implementação da pirólise a temperaturas maiores.

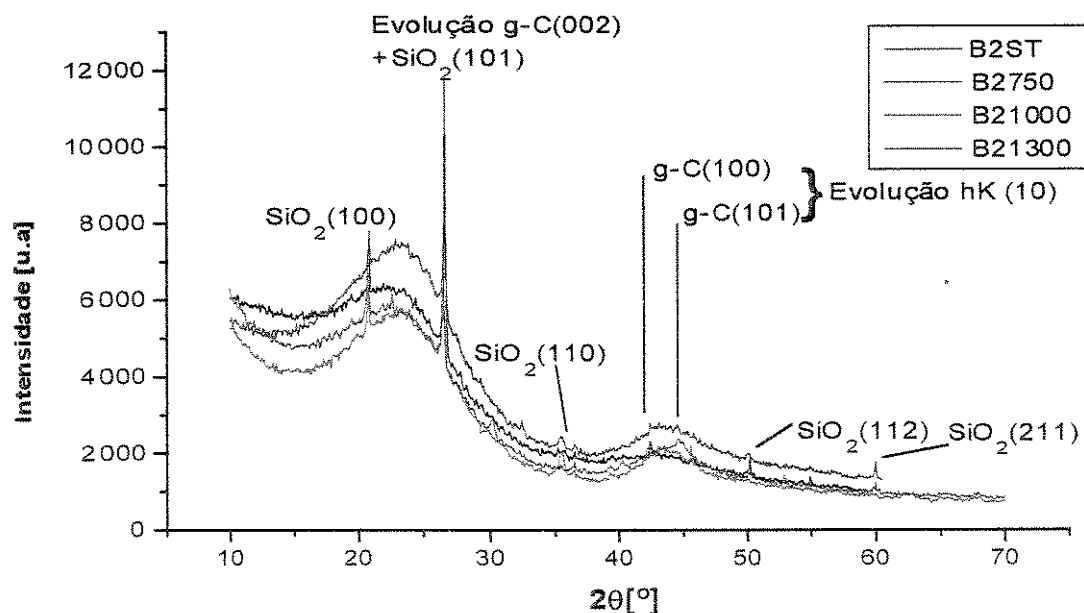


Figura 5.4. Perfis de difração ($\text{CuK}\alpha$) mostrando evolução das amostras B2 com tratamento térmico

A visualização global do comportamento mostrado para tais amostras, em função dos diferentes níveis de temperatura de carbonização, estão mostrados na figura 5.5. No gráfico em questão, mostra-se que o rearranjo estrutural carbônico é mais rápido para aquelas amostras já carbonizadas numa temperatura maior, seguindo-se certa estagnação neste rearranjo, com temperaturas iguais ou superiores a 1000°C.

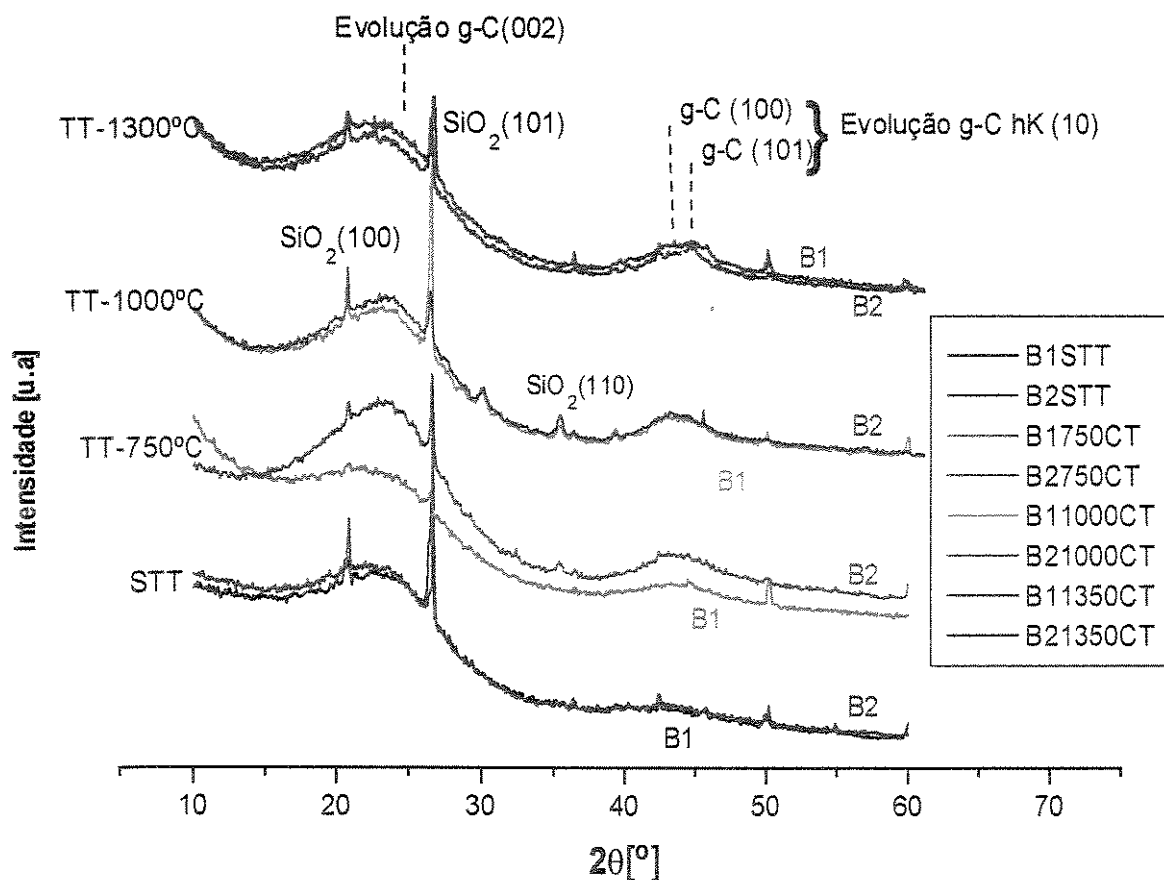


Figura 5.5. Perfis de difração (CuK_α) mostrando evolução em conjunto, das amostras B1 e B2 com tratamento térmico

A tabela 5.2 quantifica as intensidades relativas resultantes dos dois principais planos de reflexão para o SiO_2 , resultados estes usados nas figuras 5.6 e 5.7. Nota-se proporção na queda de intensidade para as duas primeiras linhas de reflexão do quartzo – SiO_2 (101), analisada para a amostra B1; enquanto que na amostra B2, os resultados oscilaram, sendo visualizadas com maior intensidade para o plano (100). Tal resultado pode evidenciar degradação do plano principal através do tratamento térmico ou efeito de textura.

Tabela 5.2. Intensidades relativas dos dois principais planos do SiO₂ nas amostras B1 e B2

Amostra	Intensidade SiO ₂ (101) (u.a.)				Intensidade SiO ₂ (100) (u.a.)			
	ST	750°C	1000°C	1300°C	ST	750°C	1000°C	1300°C
B1	4108	314	5498	2785	728	299	1119	669
B2	6741	2832	1665	2115	1549	626	1327	893

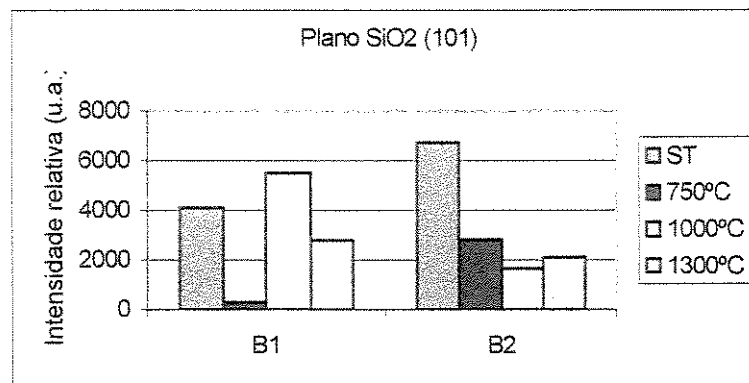


Figura 5.6. Demonstrativo das intensidades relativas encontradas para SiO₂ (101) nas amostras B1 e B2

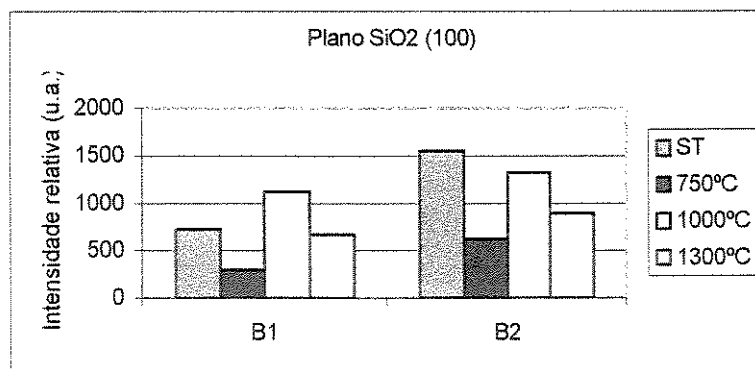


Figura 5.7. Demonstrativo das intensidades relativas encontradas para SiO₂ (100) nas amostras B1 e B2

5.1.2. Análises das Amostra de Carvão de Madeira de Eucalipto e Comercial

As amostras de carvão de madeira de eucalipto e carvão comercial analisadas por difração de raios-X, não demonstraram a participação de SiO₂ ou outros minerais ou fases cristalinas. Tal comportamento pode justificar-se em função da maior pureza da amostra (que situa-se aquém da sensibilidade da técnica, da ordem de 1%). Atribui-se destaque ao

maior arranjo estrutural para a fase grafitica (baseado no padrão de “estrutura turbostática”), oriundo de precursores ligno-celulósicos com maiores quantidades de lignina. De fato, tal evolução se dá inclusive à baixos ângulos, mostrando tendências diferentes para diferentes tratamentos térmicos. A evolução para estruturas mais ordenadas é deduzida novamente pelo incremento da intensidade difratada; estreitamento da linha espectral gC-002 e seu consequente deslocamento para direções angulares correspondentes as linhas de fases grafiticas, culminando em menores distâncias interplanares; ainda que os gradientes de tais transformações mostrem-se pequenos nas temperaturas consideradas.

5.1.2.1. Carvão de eucalipto para Redução-Carbotérmica

A figura 5.8 abaixo, referente às amostras de carvão de eucalipto usado para termo-redução, fornecida pela empresa RIMA e analisada considerando modelo turbostático proposto inicialmente por WARREN [41], denotam semelhante rearranjo estrutural para fase grafitica, notadas para posições hkl (002) e hk (10). Baseando-se em trabalhos anteriores já citados, a quantidade elevada de lignina neste tipo de matéria-prima (madeira de eucalipto), deve ter contribuído para a rápida evolução estrutural experimentada pela amostra, quando comparada as amostras de bagaço de cana carbonizada. Análises das impurezas, de participação individual igualmente abaixo de 3%, também dificultam a apreciação destas últimas por difratogramas.

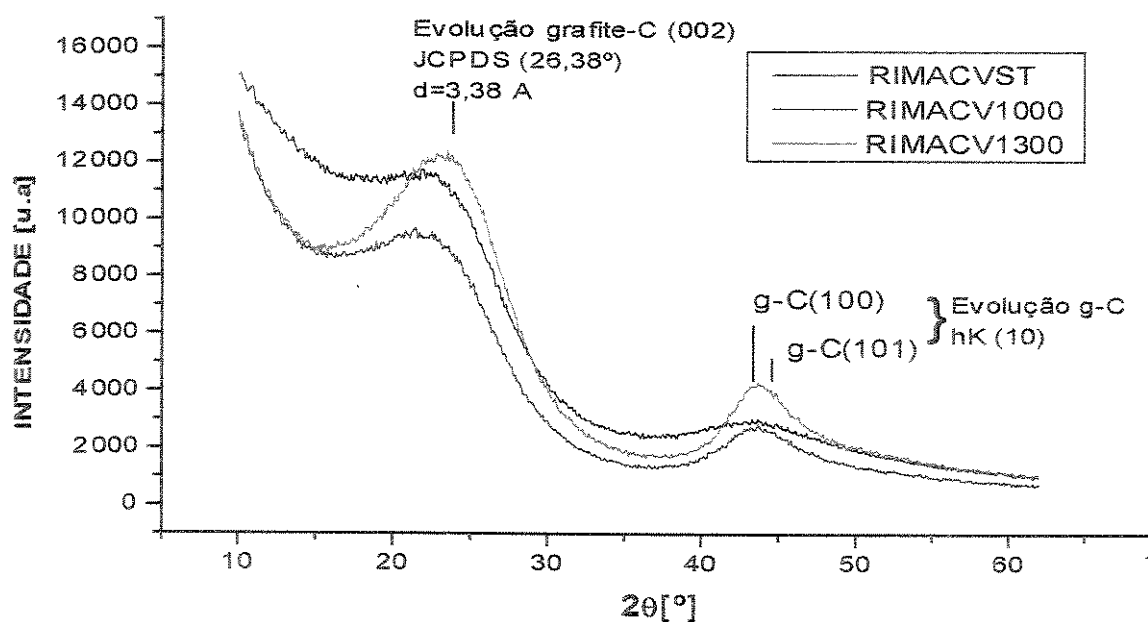


Figura 5.8- Perfis de difração ($\text{CuK}\alpha$) mostrando evolução das amostras de carvão de eucalipto.

Tem-se notadamente, o proporcional aumento de intensidade para as linhas de reflexão em questão, mostradas figura 5.9..

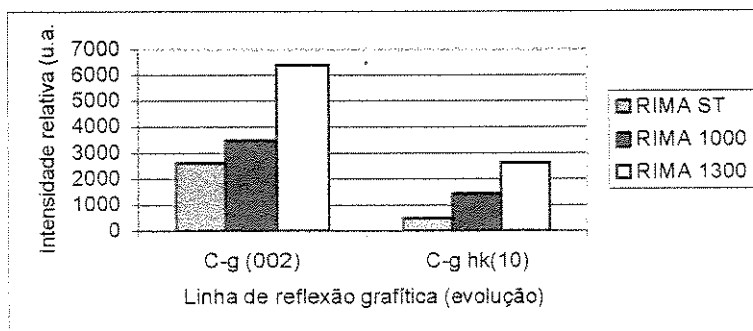


Figura 5.9. Evolução das intensidades relativas encontradas para linhas gráficas (002) e hk(10) nas amostra de carvão de eucalipto (CRIMA)

5.1.2.2. Carvão Comercial de uso doméstico

Na análise por XRD das amostras de CC (Carvão Comercial), apesar do fato de sua constituição mais heterogênea , nota-se comportamento semelhante àquele do carvão vegetal somente de eucalipto. Como este tipo de carvão vegetal representa maiores participações quanto a geração de energia, termo-redução e uso doméstico; interessou-nos detalhar um pouco mais seu estudo quanto ao comportamento estrutural , estudando-o a diferentes tempos de exposição à temperatura final de tratamento térmico. Analisando assim o difratograma resultante (Figura 5.10.), notamos que tratamentos impostos em torno de 750°C , com duração de 8 e 2 horas (CC.730.8 e CC.750.2 respectivamente), não trazem diferenças quanto a intensidades das reflexão na linha hkl (002), apresentando porém, certo gradiente de diferenciação quanto a evolução em hk (10). Conclui-se daqui, que o rearranjo carbônico para estruturas gráficas é, em termos de parâmetros para pirólise, mais dependente da temperatura que do tempo de exposição. Noutro aspecto, novamente notam-se um rápido aumento na inclinação para reflexões a ângulos menores, comprovando modificações na estrutura, melhor analisados nas análises por SAXS. Em relação a intensidade difratada, conforme exposto na figura 5.11., a amostra de CC.730.8 (tratada por 8 horas) demonstra, na

linha de reflexão (002), maior intensidade relativa, porém pouco significante em relação a amostra CC.750.2 (tratada por 2 horas)

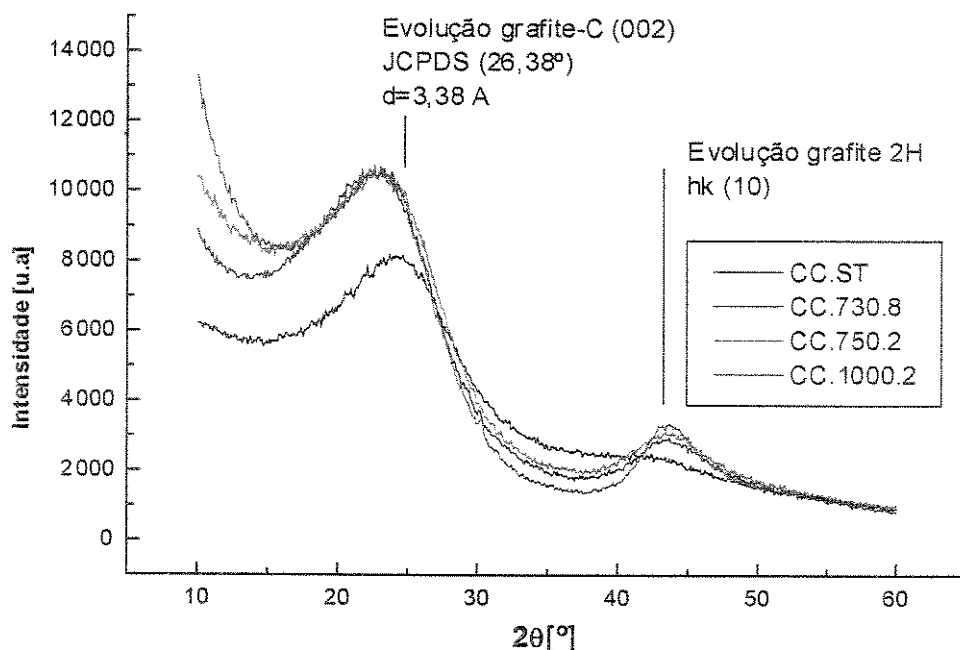


Figura 5.10. Perfis de difração ($\text{CuK}\alpha$) mostrando evolução das amostras de carvão comercial

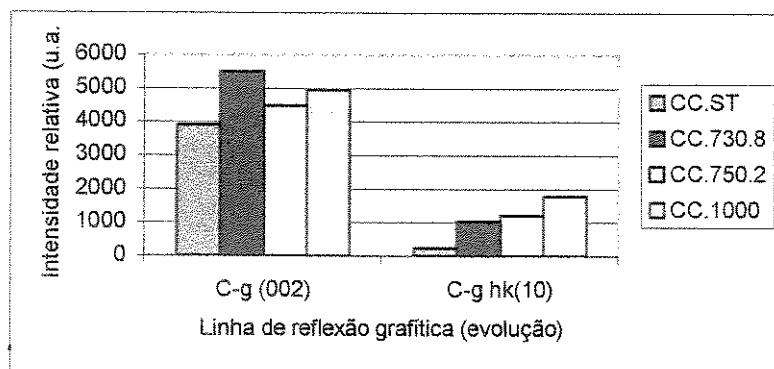


Figura 5.11. Evolução das intensidades relativas encontradas para linhas gráficas (002) e hk(10) nas amostra de carvão comercial (CC)

5.1.3. Análises das Amostras Desmineralizadas

Os difratogramas resultantes das análises das amostras desmineralizadas vistos na figura 5.12, demonstraram , como esperado, nenhuma evolução estrutural para fases gráficas, uma vez que a pirólise foi conduzida na temperatura única de 475°C. Contudo tal

desmineralização, feita com lavagem por ácido clorídrico (HCl), (procedimento semelhante àquele dirigido aos estudos de hidrólise de bagaço de cana conduzidos por Duarte [109], seguiram-se numa concentração maior para as amostras denominadas "D3 e D4", revelando aumento da participação das partículas de SiO_2 . Emerge com isso, a possibilidade que o ácido pode ter agido mais intensamente na degradação das estruturas carbonicas grafíticas em comparação ao SiO_2 . Contudo, dependendo do tempo e concentração do ácido para a desmineralização, também induz-se a concluir que o HCl pode incidir degradando diferentemente planos específicos da estrutura do quartzo (SiO_2), como verifica-se aqui pela diminuição das intensidades difratadas referente aos planos hkl (100) e (101), quantificadas na figura 5.13.; enquanto que no plano hkl (110), verifica-se um incremento.

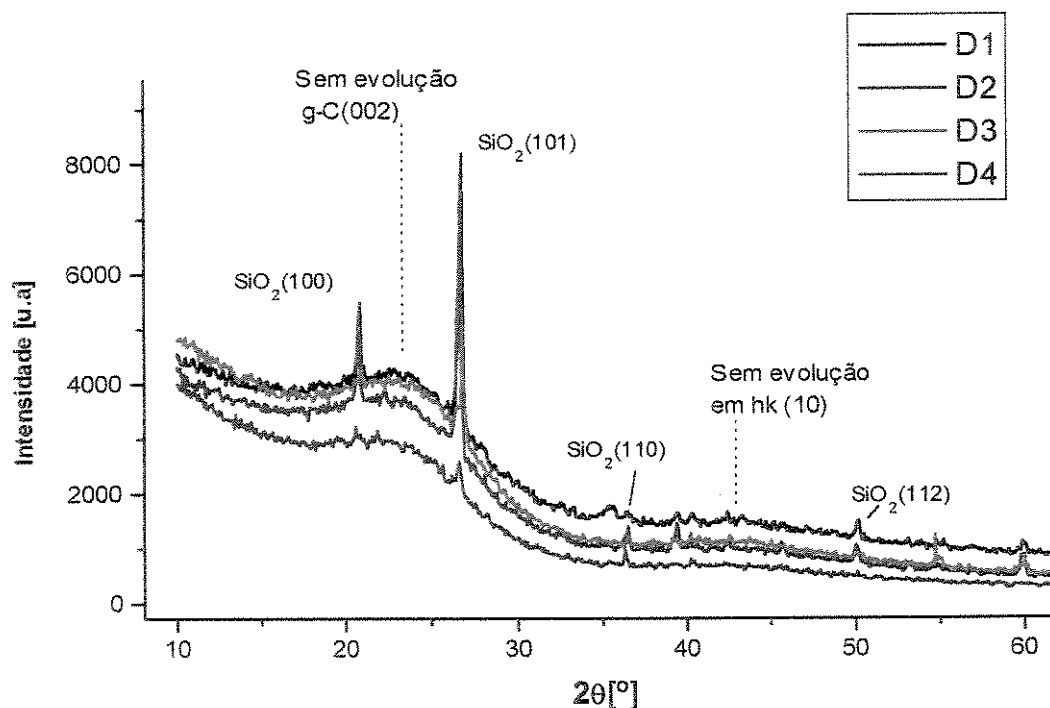


Figura 5.12. Perfis de difração ($\text{CuK}\alpha$) mostrando evolução das amostras de carvão de bagaço de cana desmineralizadas (com exceção da amostra "D1")

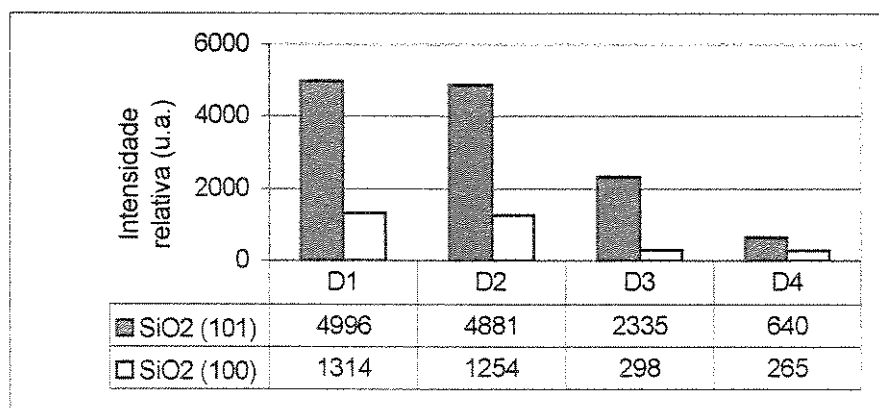


Figura 5.13. Demonstrativo das intensidades relativas encontradas para os planos (100) e (101) do SiO₂ nas amostras desmineralizadas.

5.1.4. Análises das Amostras de Bagaço de Cana e Madeira, contidas na tabela 4.1., conduzidas com outros tipos de tratamentos de pirólise

A análise por XRD das outras amostras de madeira e bagaço sem tratamento térmico posterior (todas aquelas constantes na tabela 4.1.- exceto B1 e B2), são mostradas na Figura 5.14.A, demonstrando estruturas praticamente amorfas. Contudo, nas amostras B3, M1, M2 e M3, conduzidas a maiores temperaturas (900°C), independentemente do precursor em questão, visualiza-se maior tendência a reordenação estrutural que conduzem a estrutura conhecida como turbostática, de maneira análoga àquela descrita por outros autores envolvendo carbonização de biomassa [71, 87, 107].

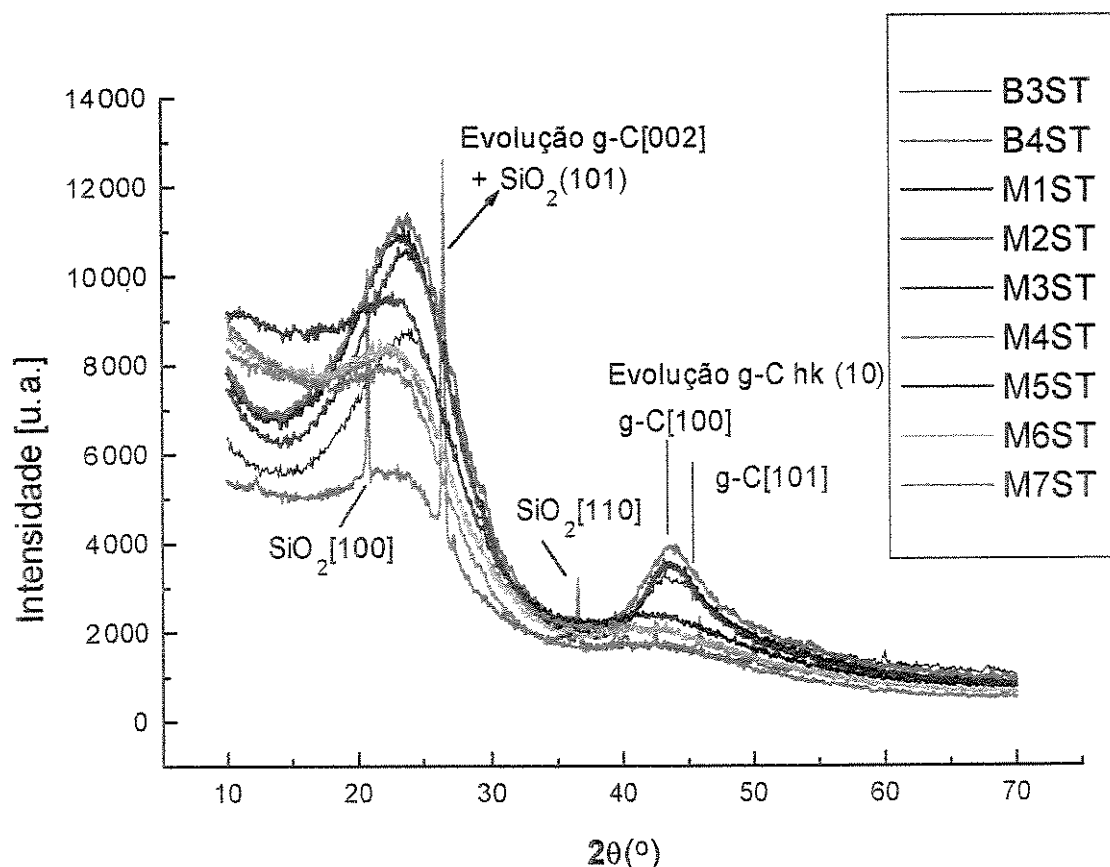


Figura 5.14.A. Perfis de difração ($\text{CuK}\alpha$) das amostras de carvão vegetal contidas na tabela 4.1. (exceto amostras B1 e B2)

Entretanto, destacam-se neste trabalho, as amostras B3 e B4, que, carbonizadas a partir do bagaço de cana, apresentaram singular diferença no espectro por XRD. Tal fato pode ser atribuído, ao tratamento por “steam explosion” imposto a amostra B3 (o qual promove a quebra de hemiceluloses por despressurização repentina dentro de uma auto-clave [59]), na qual, apesar de tratada a temperatura maior, apresentou-se com menor cristalinidade referentes a difração pelos planos de SiO_2 e, por outro lado, maior rearranjo cristalino de natureza grafitica., quando comparada a amostra B4, também de bagaço de cana.

A figura 5.14.B., obtida através de deslocamentos dos difratogramas no eixo vertical, permite visualização das difrações obtidas sem sobreposições nas reflexões, perdendo no entanto, a comparação quanto as intensidades difratada para cada amostra.

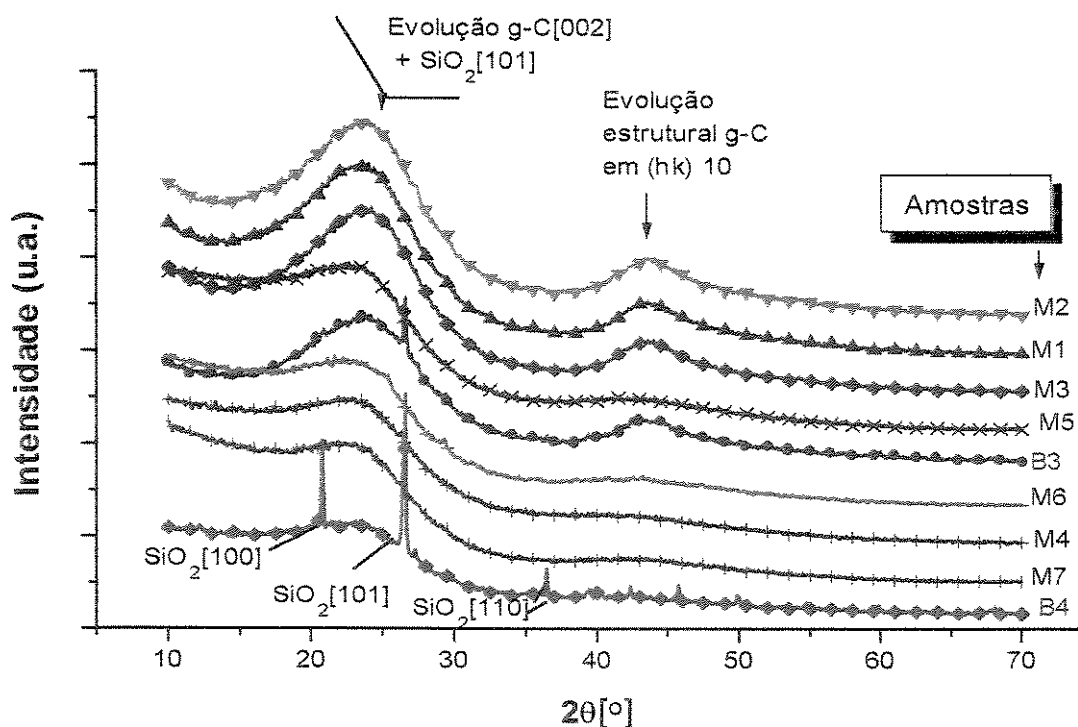


Figura 5.14.B. Perfis de difração ($\text{CuK}\alpha$), deslocados no eixo vertical, referente as amostras de carvão vegetal contidas na tabela 4.1. (exceto amostras B1 e B2)

A quebra de hemiceluloses pelo processo “*steam explosion*” além da modificação da estrutura básica da biomassa em questão, conduz também à perda de impurezas outrora contidas no interior da parede das microfibras. A perda destas impurezas, constituídas principalmente por SiO₂, é notória entre as amostras B3 e B4. Tratamento semelhante conduzido para amostra M2 (madeira), também dirigiu-se à maior reordenação para o estágio de uma estrutura turboestratificada, levando a concluir que a madeira também é susceptível a alcançar maior reordenação com tratamento por SE.

Noutras amostras, a exemplo da M4 e M5, carbonizadas convencionalmente e menores temperaturas (porém com maiores taxas de aquecimento), não apresentaram grande discrepância quanto ao espalhamento a mais baixo ângulo. Talvez a consideração de que a natureza heterogênea dessas duas amostras (as quais constitui-se de pedaços de madeira) aliada ao alto teor de oxigênio, venha a explicar a dificuldade no rearranjo estrutural relativo as outras amostras discutidas, conforme relatado em alguns estudos análogos [39, 98, 110]. Tal explicação pode ser atribuída também as amostra M6 e M7.

5.1.4.1. Efeito do tratamento térmico na amostra B4

Priorizando-se um pouco mais a análise do bagaço de cana visando fabricação de briquetes, carbonizado por sua vez em reator de leito fixo aquecido por resistência elétrica, estudou-se os difratogramas da amostra B4 com e sem tratamento térmico posterior a 750°C, durante 2 horas.

Aparentemente, não se verificou evolução quanto a modificação da estrutura grafítica, existindo somente aumento no espalhamento dos planos de SiO_2 . Entretanto, procedendo-se a varredura mais detalhadamente, (com passo $2\theta=0,004^\circ/5\text{segundos}$) nas faixa angular de maior interesse (2θ entre 26° e 27°), nota-se certa reorganização carbônica (g-C 002). Esta evolução quanto à cristalinidade, também se fez notória para SiO_2 hkl(101), pois surge o espalhamento para $\text{SiO}_2\text{K}\alpha_1$ e $\text{SiO}_2\text{K}\alpha_2$ na amostra tratada termicamente, conforme ilustra a figura 5.15.

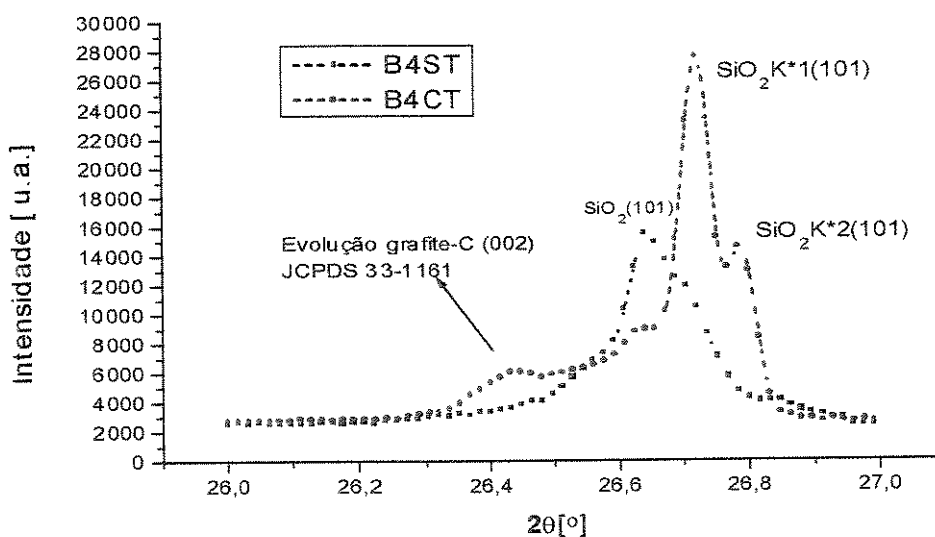


Figura 5.15. Detalhamento dos perfis de difração ($\text{CuK}\alpha$) na posição 2θ entre 26° e 27° , da amostra B4 com e sem tratamento térmico posterior a 750°C.

A figura 5.16, mostra também uma degradação maior para o segundo plano (linha de reflexão) mais intenso do quartzo para amostras B4 tratada termicamente. A amostra B3, conduzida por “steam explosion”, mostrou intensidades relativas muito menores para os planos SiO_2 .

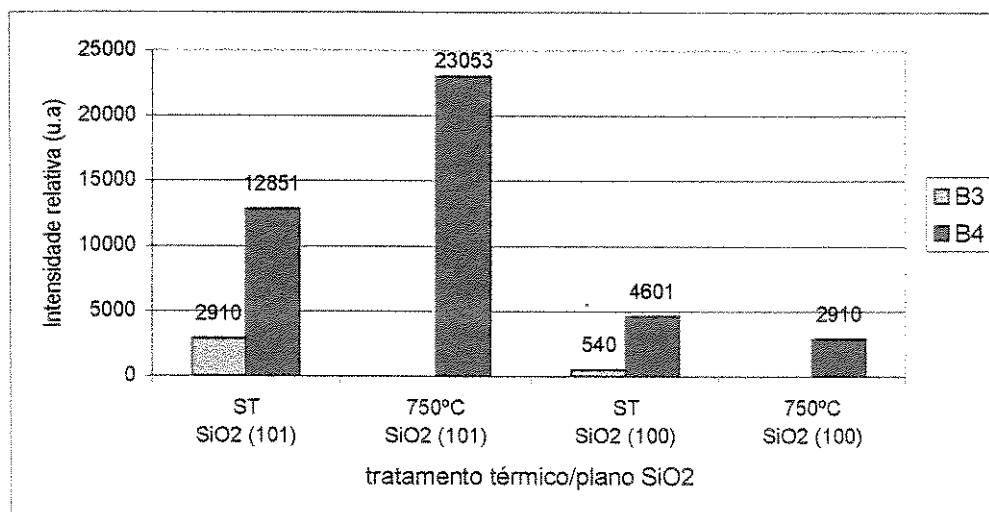


Figura 5.16. Demonstrativo das intensidades relativas encontradas para os planos (100) e (101) do SiO₂ nas amostras B3 e B4.

5.1.4.2. Efeito do tratamento térmico nas amostras de madeira M4 e M5

Tratamento térmico posterior também foi conduzido, com os mesmos padrões impostos a amostra B4, ou seja 750° sob 2 horas, para as amostras de madeira M4 e M5. O interesse fundamenta-se quanto a influência do uso do mesmo termoreator com pás giratórias utilizado na pirólise das amostras B1 e B2. Sendo assim, foi de interesse analisar outro tipo de madeira (*Betula pendula*), pirolisada com parâmetros próximos (415°C a 2,2 °C/min para amostra M4 e 550 °C a 2,9 °C/min para amostra M5).

Visualizou-se desta forma, um maior nível de reorganização carbonica atingida pela amostra M4, conforme mostrado na figura 5.17., levando a considerações de que, no caso deste tipo de madeira, carbonizada a menor temperatura e taxa de aquecimento, favorece o o rearranjo carbônico dentro da matriz quando imposta ao tratamento térmico. As medições das intensidades relativas a tais linhas de reflexão gráfica também enfatiza esta tendência (figura 5.18.)

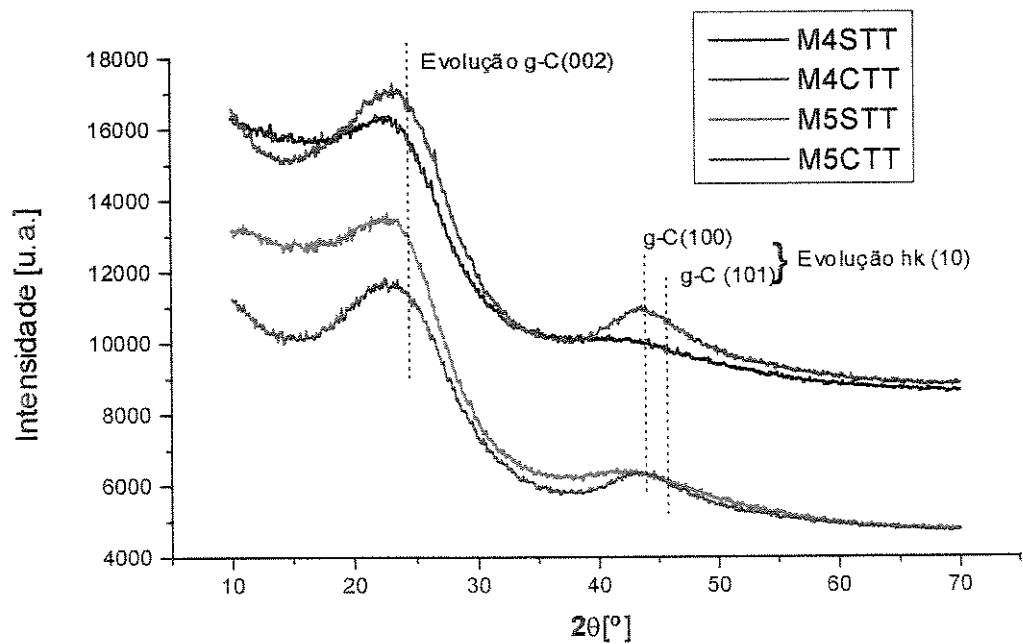


Figura 5.17. Perfis de difração (C_uK_α) das amostras M4 e M5 com e sem tratamento térmico posterior a 750°C .

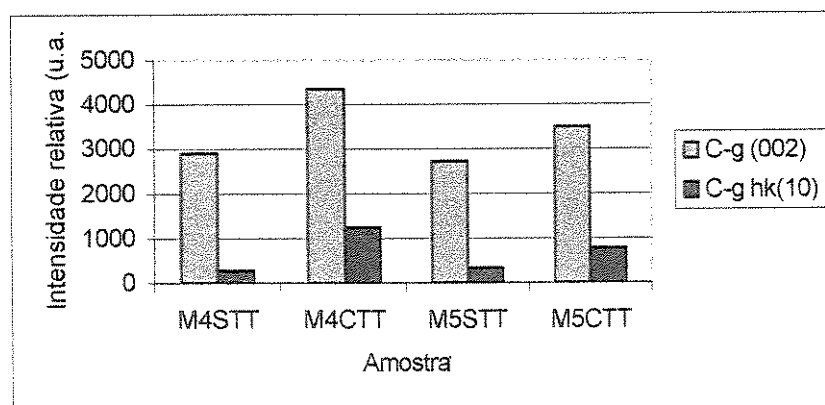


Figura 5.18. Evolução das intensidades relativas encontradas para linhas gráficas (002) e hk(10) nas amostra de carvão de madeira M4 e M5 com e sem tratamento térmico

5.2. RESULTADOS DAS EVOLUÇÕES DOS PARÂMETROS ESTRUTURAIS NOS MICROCRISTALITOS GRAFÍTICOS EM FUNÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS APRESENTADOS

De maneira geral e confirmando-se estudos anteriores [111], a evolução do diâmetro do microcristalito grafítico (L_a) é mais notória para a temperatura de tratamento térmico até 1200°C (como aquelas aqui usadas), quando comparada ao incremento verificado na altura do mesmo (L_c). Isto se justifica; pois o aumento de L_a é produzido por reações de desidrogenação e polimerização, que resultam no crescimento dos planos através da absorção de átomos de carbono das ligações aromáticas e alifáticas (em grande parte responsáveis pelas ligações cruzadas que caracterizam os carbonáceos não-grafitizáveis). Em contrapartida, o aumento em L_c pode corresponder a um estágio de coalescência entre os microcristalitos, conseguido a maiores temperaturas. Os resultados das análises mostradas nas figuras 5.19. à 5.29 baseiam nos valores contidos na tabela 5.1. a seguir.

Tabela 5.1. Valores das posições angulares (2θ e θ) e largura a meia altura (B) utilizadas nos cálculos de L_a , L_c e d_{hkl} , conforme equações 3.1 a 3.3

AMOSTRAS	2θ g-C(002) [°]	θ g-C(002) [°]	2θ g-C hk (10) [°]	θ g-C hk (10) [°]	B g-C(002) [°]	B g-C(002) [rad.]	B g-C hk (10) [°]	B g-C hk (10) [rad.]
B1-ST	22,5	11,25	42,24	21,12	18,7	0,326367	11,1	0,193726
B1-730	22,6	11,3	43,43	21,715	21,13	0,368778	7,09	0,12374
B1-1000	22,9	11,45	43,69	21,845	16,43	0,286749	6,37	0,111174
B1-1300	23	11,5	43,94	21,97	17,4	0,303679	6,39	0,111523
B2-ST	22,5	11,25	42,78	21,39	18,13	0,316419	7,19	0,125486
B2-730	22,9	11,45	43,61	21,805	15,73	0,274533	6,77	0,118155
B2-1000	23	11,5	43,62	21,81	16,38	0,285877	6,32	0,110302
B2-1300	23,3	11,65	43,81	21,905	17,51	0,305599	6,98	0,121821
CRIMA-ST	22,2	11,1	42,98	21,49	13,86	0,241896	11,48	0,200358
CRIMA-1000	22,04	11,02	43,74	21,87	13,3	0,232122	5,8	0,101226

CRIMA-1300		23	11,5	43,93	21,965	13,13	0,229155	4,64	0,080981
CC-ST		23,5	11,75	41,25	20,625	12,4	0,216415	14,73	0,25708
CC-750-2		23,1	11,55	43,48	21,74	12,17	0,212401	7,75	0,135259
CC-730-8		22,9	11,45	43,64	21,82	12,2	0,212924	6,92	0,120773
CC-1000-2		23,2	11,6	43,8	21,9	12,31	0,214844	4,71	0,082203
Amostras referentes a tabela 4.1.	M1	23,21	11,605	43,7	21,85	12,32	0,215018	5,52	0,096339
	M2	23,4	11,7	43,73	21,865	12,83	0,223919	5,58	0,097387
	M3	23,5	11,75	43,68	21,84	12,46	0,217462	5,57	0,097212
	M6	22,55	11,275	41,91	20,955	13,25	0,23125	15,6	0,272264
	M7	22,7	11,35	42,03	21,015	9,46	0,165103	16,3	0,284481
	M4-ST	22,23	11,115	40,78	20,39	13,71	0,239278	20,09	0,350627
	M4-CT	22,79	11,395	43,54	21,77	12,54	0,218858	9,25	0,161438
	M5-ST	22,28	11,14	41,82	20,91	13,83	0,241372	17,4	0,303679
	M5-CT	22,61	11,305	43,34	21,67	13,99	0,244165	9,44	0,164754
	B3-ST	23,49	11,745	43,63	21,815	11,85	0,206816	6,14	0,10716
	B4-ST	22,13	11,065	49,2	24,6	16,27	0,283957	7,89	0,137703
	B4-CT	23	11,5	43,46	21,73	16,17	0,282212	7,28	0,127056

5.2.1. Cálculo da evolução do diâmetro (La) e altura do (Lc) do microcristalito na evolução gráfica com tratamento térmico

As amostras B1 e B2 com tratamento térmico demonstram valores similares para temperatura final de evolução para La e no patamar de estabilidade para Lc. Entretanto, a amostra B1 apresenta acréscimo acentuado para La (figuras 5.19.), enquanto B2 já havia alcançado valores próximos a 30 Å (figura 5.20.). Isto pode ser resultado da carbonização feita a maior temperatura, na amostra B2.

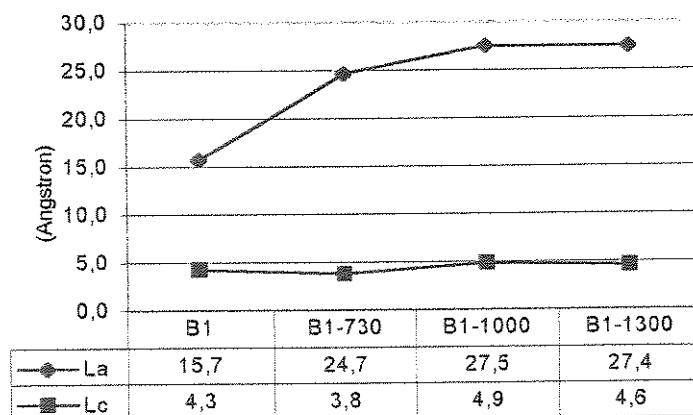


Figura 5.19. Evolução no diâmetro (La) e altura do microcristalito (Lc) resultante do tratamento térmico imposto as amostras B1.

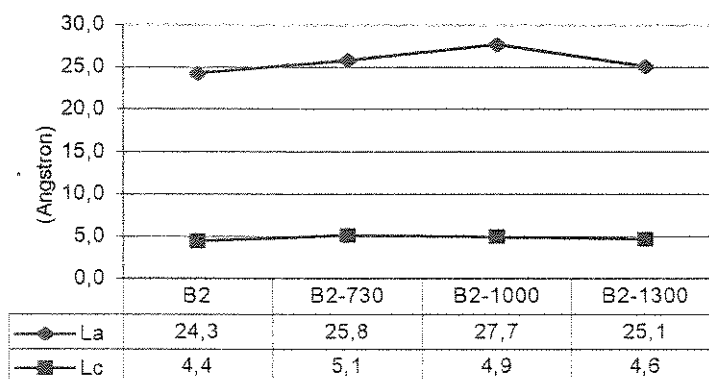


Figura 5.20. Evolução no diâmetro (La) e altura do microcristalito (Lc) resultante do tratamento térmico imposto as amostras B2.

A estabilidade nos valores de Lc também é notada para as amostras de madeira, visualizadas nas figuras 5.21 e 5.22. Nota-se contudo, por meio da comparação destas amostras com aquelas demonstradas anteriormente (B1 e B2), que estas amostras apresentam valores absolutos maiores para La. Também certa diferença é notada (porém pouco significativa), para valores de La nas amostras com tratamento térmico prolongado (figura 5.22– Amostras CC-730-8) em relação àquelas dirigidas sob um tempo menor de exposição.(figura 5.22. CC-750-2).

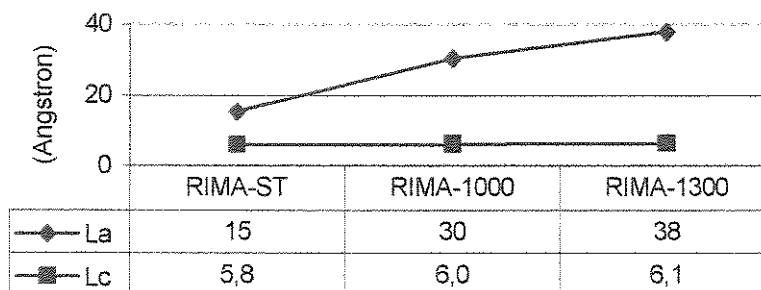


Figura 5.21. Evolução no diâmetro (La) e altura do microcristalito (Lc) resultante do tratamento térmico imposto as amostras de carvão vegetal de eucalipto (RIMA).

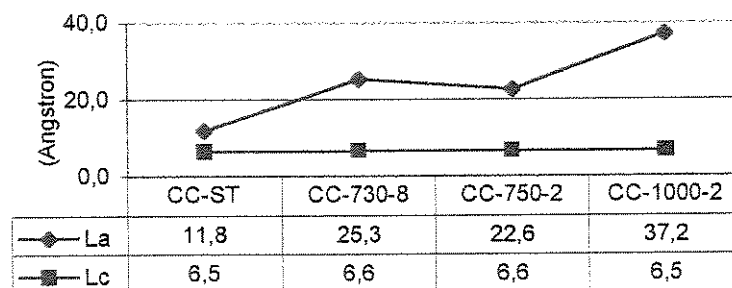


Figura 5.22. Evolução no diâmetro (La) e altura do microcristalito (Lc) resultante do tratamento térmico imposto as amostras de carvão vegetal comercial.

A figura 5.23, analisa as diversas matérias primas carbonizadas da tabela 4.1., sob aspectos de dimensões de La, Lc e distância interplanar $d_{(002)}$. Neste grupo, é flagrante a dependência do valor de La com a temperatura, independente da matéria prima em questão. Nota-se que o aumento nestes parâmetros ficou exclusivo nas amostras M1, M2 e M3, tratadas à maior temperatura. Fato similar é atribuído a diminuição em $d_{(002)}$.

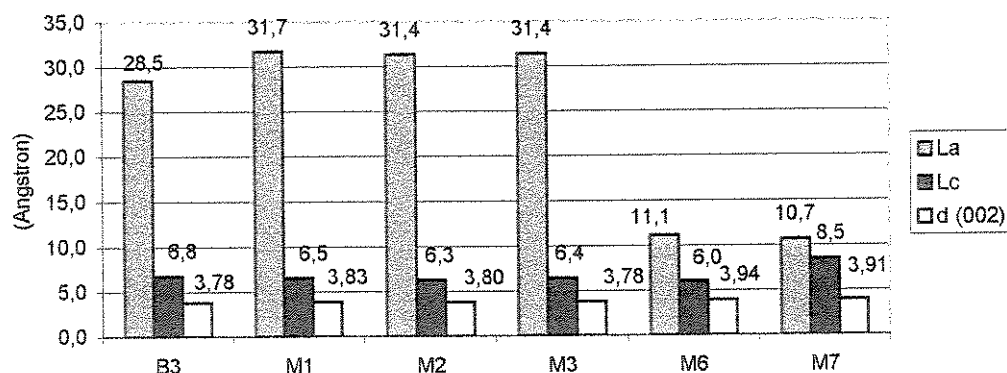


Figura 5.23. Diâmetro (La) e altura do microcristalito (Lc) para amostras referentes a tabela 4.1. (sem tratamento térmico posterior a carbonização)

As amostras M4, M5, e B4 da tabela 4.1., mostradas na figura 5.24. denotam a diferença em La, quando compara-se matérias primas fundamentalmente diferentes. No caso, a amostra B4 constituiu-se de bagaço de cana a ser peletizado, que apresentou valores próximos às amostras B1 e B2, visualizadas anteriormente nas figuras 5.19 e 5.20.

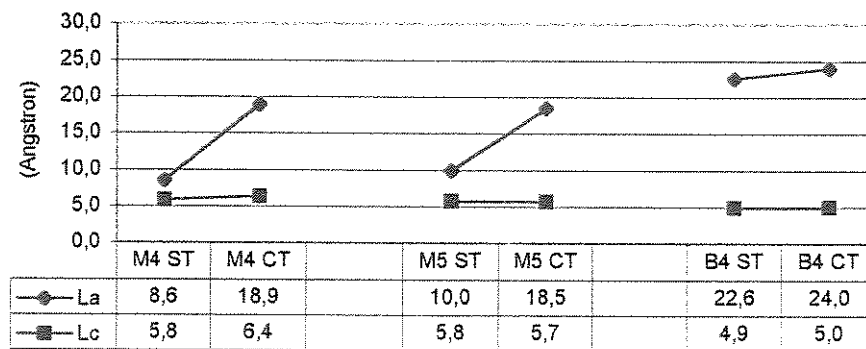


Figura 5.24. Evolução no diâmetro (La) e altura do microcristalito (Lc) das amostras M4, M5 e B4 com tratamento térmico (750°) posterior a carbonização

5.2.2. Cálculo da diminuição da distância interplanar no microscritalito grafítico referente à posição (d_{002}) com tratamento térmico

A diminuição da distância interplanar (d_{002}) na estrutura turbostática, referentes às amostras de bagaço de cana (figura 5.25. e 5.26.) parece acontecer num gradiente maior em relação as amostras de madeira (figura 5.27. e 5.28.). As amostras da figura 5.29. também confirmam esta tendência.

Visualiza-se noutro aspecto, entre amostras de mesma natureza, que a amostra B2, carbonizada a maior temperatura, atingiu distância interplanar $d(002)$ menor com relativa maior facilidade. Convém notar, que as medidas para as amostras de madeira em questão, parecem apresentar ambiguidades nos valores, mostrando distâncias interplanares menores para aquelas analisadas sem tratamento térmico. Talvez uma provável explicação resida no fato de que a intensidade máxima que fornece a posição angular da linha de reflexão (002) seja de difícil precisão.

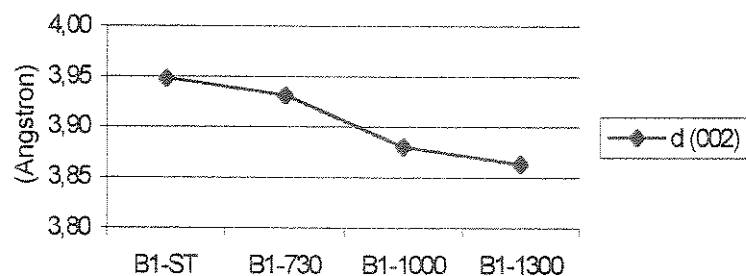


Figura 5.25. Evolução da distância interplanar do microscritalito grafítico (d_{002}) para amostras de carvão vegetal B1

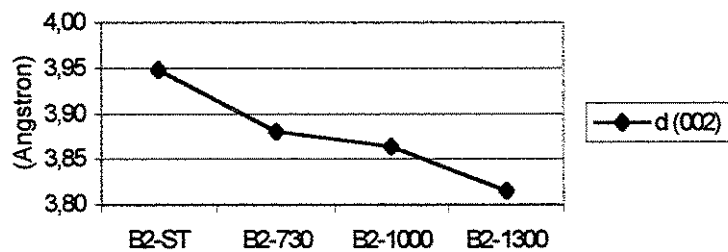


Figura 5.26. Evolução da distância interplanar do microscritalito grafitico (d_{002}) para amostras de carvão vegetal B2

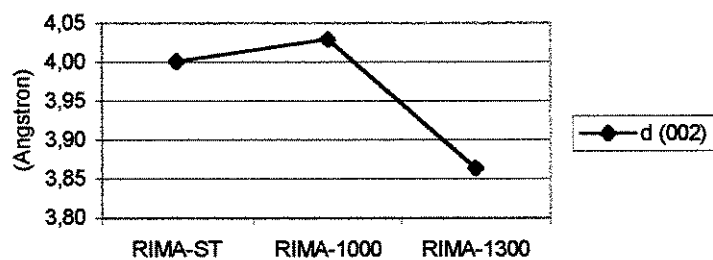


Figura 5.27. Evolução da distância interplanar do microscritalito grafitico (d_{002}) para amostras de carvão vegetal de eucalipto (RIMA)

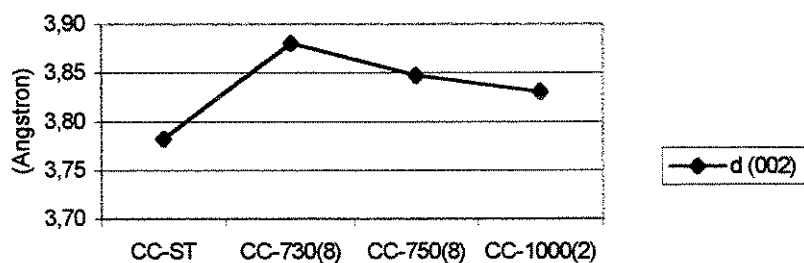


Figura 5.28. Distância interplanar do microscritalito grafitico referente a posição (d_{002}) para amostras de carvão vegetal comercial

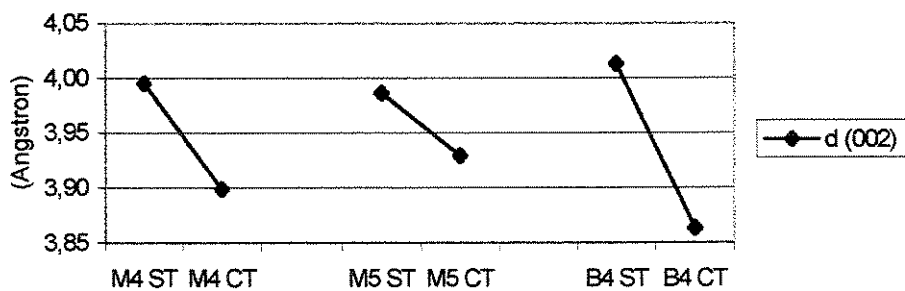


Figura 5.29. Distância interplanar do microscritalito grafitico referente a posição (d_{002}) para amostras M4, M5 e B4, com tratamento térmico(750°) posterior a carbonização

Para discussão dos resultados conseguidos, temos que nos basear nas várias pesquisas que já tem sido realizadas utilizando-se da técnica de XRD para estudos de caracterização estrutural de materiais carbonáceos e seus subprodutos [71, 73, 79, 87, 107, 112, 113] priorizando principalmente evoluções de fase grafitica (grafitização). Em síntese, a carbonização é um processo de crescimento de anéis aromáticos e consequente polimerização. Sendo assim, uma pequena estrutura aromática é polimerizada para um polímero aromático maior, o qual tende a alcançar um arranjo tridimensional de natureza grafitica [111]. Pesquisas [39, 42, 111] apontam que, fundamentalmente a estrutura química controla o grau de grafitização e, embora todos os processos possam ocorrer paralelamente durante a carbonização, cabe lembrar que podemos sintetizá-los e separá-los em fases passíveis de estudo, enumeradas abaixo:

- a) - Quebra das ligações C-H e C-C para formas radicais livres
- b) - Reorganização molecular
- c) - Polimerização induzida por ativação térmica
- d) - Condensação de anéis aromáticos em blocos
- e) - Eliminação de ligações ativas, H₂.

Neste trabalho, certifica-se que há matizes em relação aos passos citados, considerando principalmente que, o desenvolvimento teórico referente a carbonização tem sido estudado mais detalhadamente com uso de carvão mineral, em que é significativa a interação com nitrogênio, enxofre e alta quantidade de hidrogênio [113].

Contudo, as variáveis de composição química mais significantes para carbono de origem ligno-celulósica, envolvem maiores quantidades de oxigênio em relação a hidrogênio; diferença esta que, demonstra ser muito relevante quanto ao rearranjo estrutural carbônico alcançado.

Estudos numa variedade de materiais carbonáceos indicam que para facilitar a ocorrência de gratificação, cristais de carbono devem ter suficiente mobilidade para alinhar e coalescer. A mobilidade é aumentada para material rico em H, permitindo certa plasticidade quando aquecido.

Altos níveis de oxigênio, por outro lado, conduz ao desenvolvimento de estruturas carbônicas com rígidas ligações, as quais dificultam mobilidade cristalina e por conseguinte a grafitação.

Entretanto, considerando aplicações que requeiram elevada reatividade do carvão, a exemplo de redução carbotérmica, parece notório que, embora pertinente a outros fatores, a reatividade é geralmente maior para carbonos arranjados mais desordenadamente [114], desde que eles contenham uma grande proporção de carbonos ligantes, os quais são mais reativos [55].

Desta maneira, os resultados das análises aqui desenvolvidas, demonstram de maneira geral que, para o bagaço de cana, a regularidade e extensão na ocorrência de fases gráficas podem estar extremamente inibida, justamente pelos fatores acima descritos, enquanto que, para madeira ela se verifica mais intensamente, contudo em faixas de temperaturas provavelmente maiores do que aquelas aqui ensaiadas.

5.3. RESULTADOS DAS ANÁLISE POR SAXS

As curvas de SAXS demonstradas a seguir estão plotadas em função da intensidade (I) versus (q) vetor de onda, nas quais foram seccionadas duas faixas representativas de diferentes tamanhos de partículas, denominadas: Região I e II. Os gráficos ilustram pois, curvas referentes a dados de SAXS corrigidos, com os quais realizou-se aproximações de Guinier (Guinier Plot) [38], aplicando as equações 3.4 a 3.6; as quais finalizam-se em resultados de tamanhos de heterogeneidades com uso dos coeficientes angulares das retas obtidas por regressão linear. Portanto, calculou-se então o R_g ("radius of gyration") para a região I e II em cada uma das amostras, listando-se separadamente os valores encontrados para cada conjunto de amostras.

5.3.1. Análises das Amostra de Bagaço de Cana

A comparação das curvas obtidas quanto ao espalhamento feito entre as amostras B1 e B2 (figura 5.30), demonstram semelhante incremento quanto à intensidade de espalhamento nas amostras B1 e B2 (curvas paralelas), o que pode evidenciar que não haja tamanho diferentes das heterogeneidades, porém, podem estar diferenciando-se em número de ocorrências, significativamente maior na amostra B2.

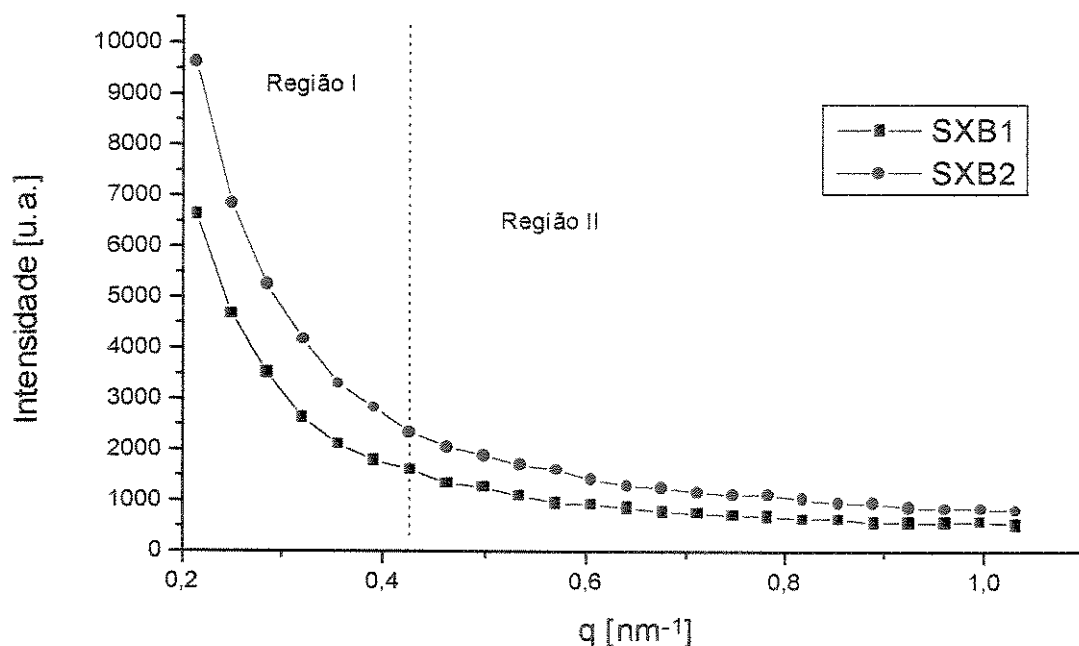


Figura 5.30. SAXS para amostra B1 e B2

5.3.1.1. Evolução com o tratamento térmico nas amostras B1

As curvas derivadas por SAXS das amostras B1 tratadas termicamente, mostradas na figura 5.31., denotam maiores diferenças na contribuição de heterogeneidades maiores, estudadas a mais baixo ângulo (q até $0,4 \text{ nm}^{-1}$)

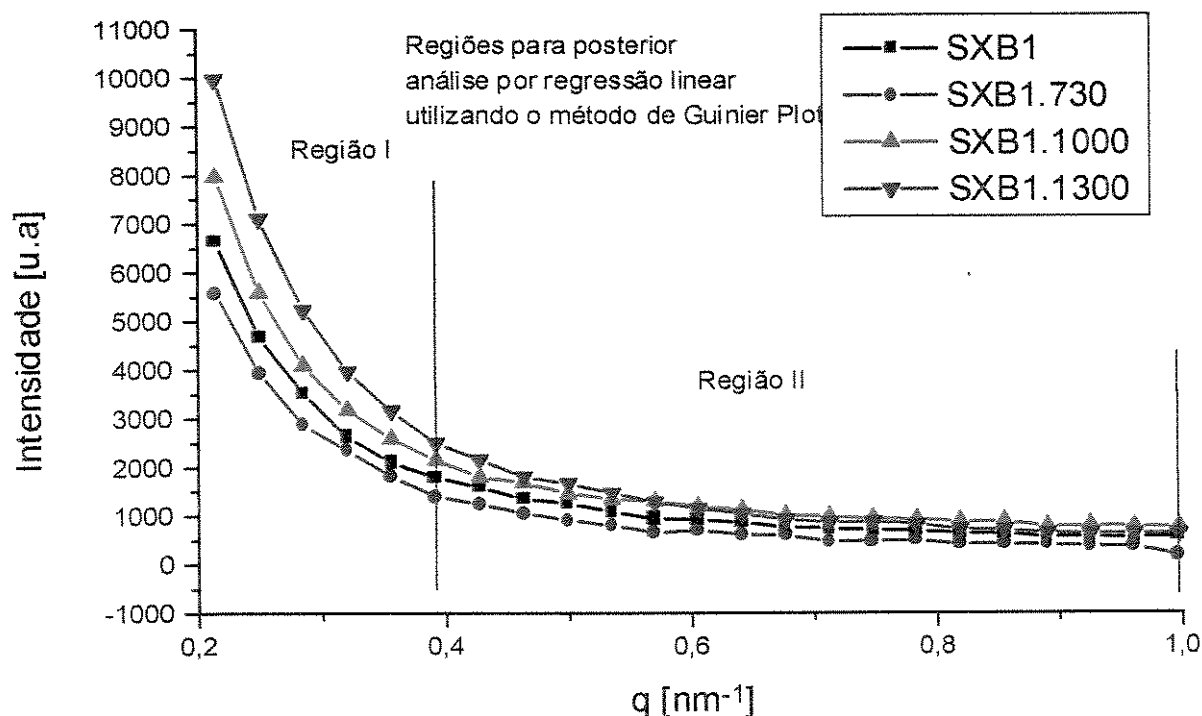


Figura 5.31. SAXS para amostra B1 com diferentes temperaturas de tratamento térmico

O estudo por Guinier da amostra B1 visto na figura 5.32, demonstrou comportamento pouco diferenciado no tamanho das heterogeneidades entre regiões I e II. Entretanto, parece que a ângulos maiores ($q > 0,4 \text{ nm}^{-1}$ - região II), região na qual há maior contribuição das pequenas partículas no espalhamento, o tamanho das heterogeneidades incrementa-se um pouco com o aumento da temperatura, na ordem da amostra tratada 730°C até 1300°C. Tendência oposta parece impor-se na região I, na qual partículas maiores encontram justamente nas amostras sem tratamento ou tratadas a 730°C, registrando decaimento no tamanho até a faixa de tratamento em 1300°, que ficou próxima a 75 Å (ver tabela 5.2).

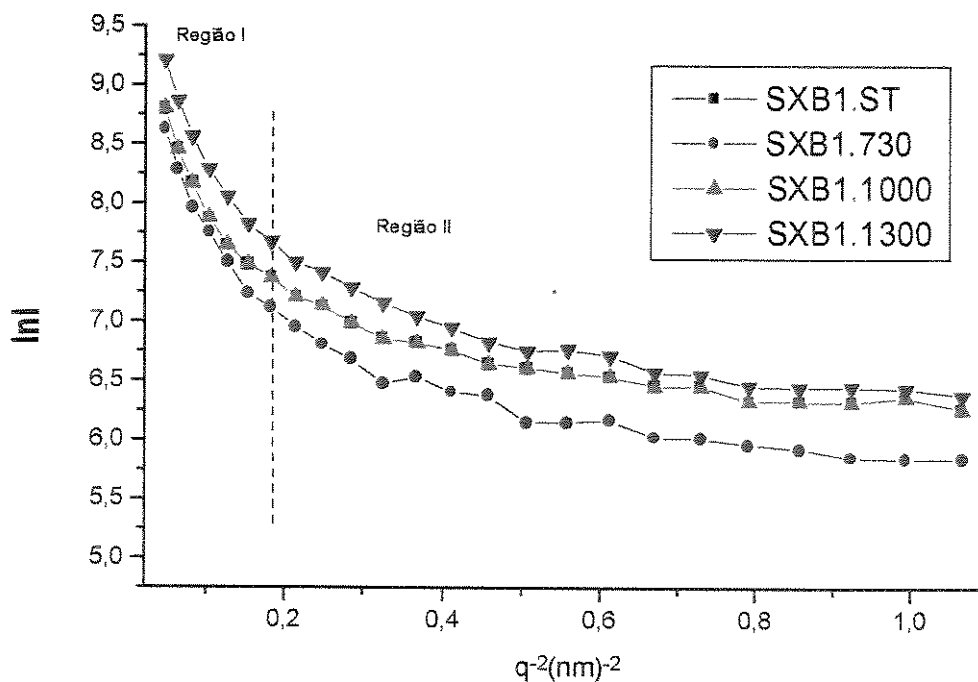


Figura 5.32. Guinier Plot mostrando evolução da amostra B1 com diferentes temperaturas de tratamento térmico

5.3.1.2. Evolução com o tratamento térmico nas amostras B2

Conforme demonstra a tabela 5.2 e a figura 5.33, houve estabilidade quanto ao crescimento das heterogeneidades para as amostras B2 tratadas termicamente. Contudo, relacionada a amostras B1, verifica-se tamanhos de heterogeneidades, em média, maiores e mais estáveis para a Região II (próximo a 18 Å. Entretanto, as heterogeneidades maiores analisadas na região I, apresentam menores valores absolutos que as encontradas em B1.

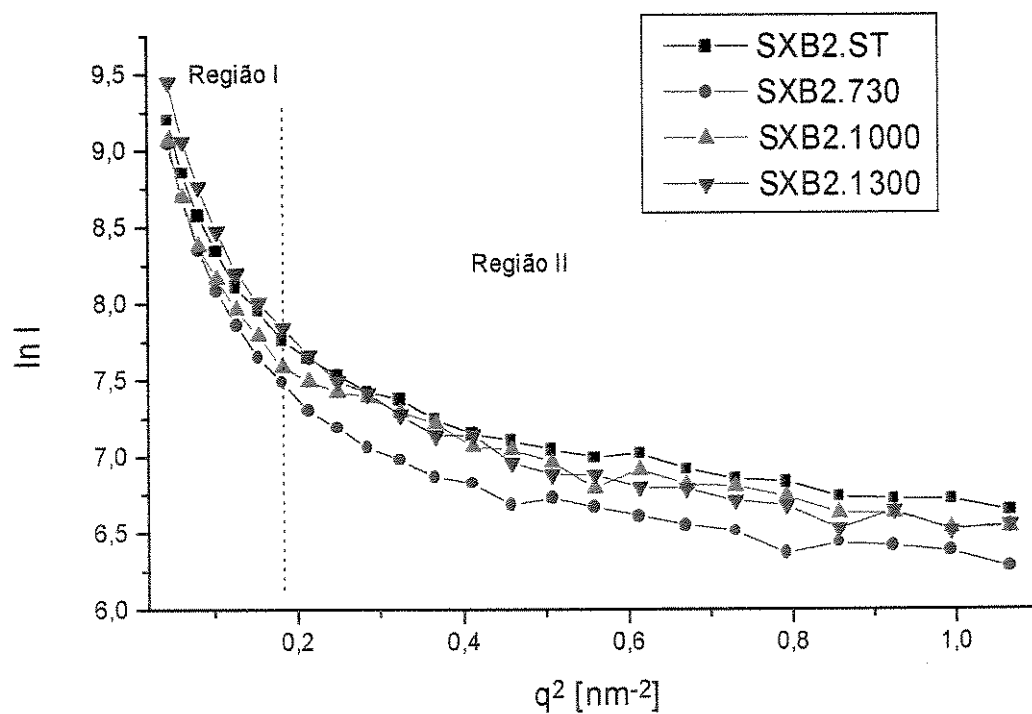


Figura 5.33. Guinier Plot mostrando evolução da amostra B2 com diferentes temperaturas de tratamento térmico

Tabela 5.2. Dados da regressões calculadas das amostras B1 e B2 para aplicação da metodologia de Guinier Plot, com respectivos tamanhos de heterogeneidades

Amostra	Regressão no intervalo considerado Método Guinier Plot ($\ln I \times q^2$)		Tamanho Heterogenei- dade R_g (Å)
B1.ST	Região I ($0,045 < q^2 < 0,182$)	$\ln I = 9,26 - 18,4.q^2$	74
	Região II ($0,204 < q^2 < 1,065$)	$\ln I = 7,20 - 1,25.q^2$	19
B1-730	Região I	$\ln I = 8,91 - 18,56.q^2$	74
	Região II	$\ln I = 7,18 - 1,13.q^2$	18
B1-1000	Região I	$\ln I = 9,60 - 20,26.q^2$	78
	Região II	$\ln I = 7,43 - 0,91.q^2$	16
B1-1300	Região I	$\ln I = 9,81 - 18,66.q^2$	75
	Região II	$\ln I = 7,59 - 1,31.q^2$	20
B2.ST	Região I	$\ln I = 9,68 - 18,50.q^2$	74
	Região II	$\ln I = 7,68 - 1,076.q^2$	18
B2-730	Região I	$\ln I = 9,54 - 18,40.q^2$	74
	Região II	$\ln I = 7,31 - 1,06.q^2$	18
B2-1000	Região I	$\ln I = 9,66 - 21,17.q^2$	80
	Região II	$\ln I = 7,62 - 1,13.q^2$	18
B2.1300	Região I	$\ln I = 9,95 - 18,35.q^2$	74
	Região II	$\ln I = 7,66 - 1,23.q^2$	19

5.3.2. Análises das Amostras de Carvão de Madeira e Carvão Comercial

5.3.2.1. Carvão de eucalipto para Redução-Carbotérmica enviado pela Empresa RIMA

O método de Guinier Plot aplicado a análise do Carvão de eucalipto (figura 5.34.) mostrou que manteve-se praticamente estável o tamanho da partículas menores com o incremento da temperatura, enquanto que a menores ângulos de espalhamento, houve diminuição do tamanho das partículas maiores. Comportamento semelhante está evidenciado nas amostras de carvão comercial, visualizado na figura 5.35., na qual detalha-se o encontro das equações por regressão linear, que permitem aplicação no modelo proposto por Guinier (ver tabela 5.3)

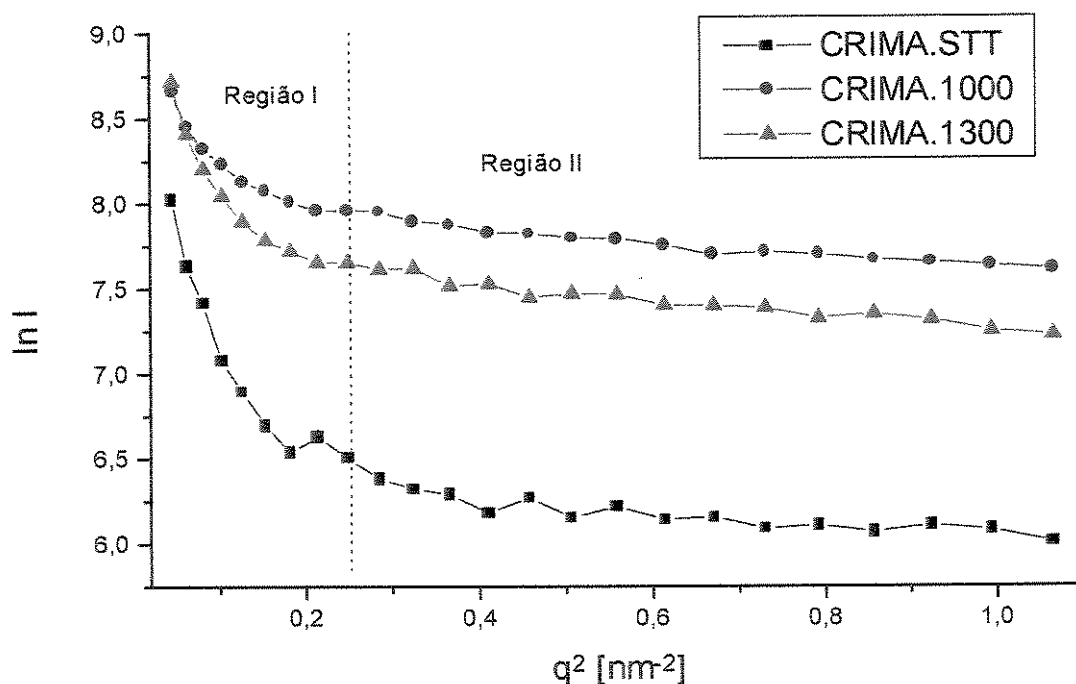


Figura 5.34. Guinier Plot mostrando evolução da amostra de carvão de eucalipto enviadas pelas empresa RIMA submetida a tratamentos térmicos

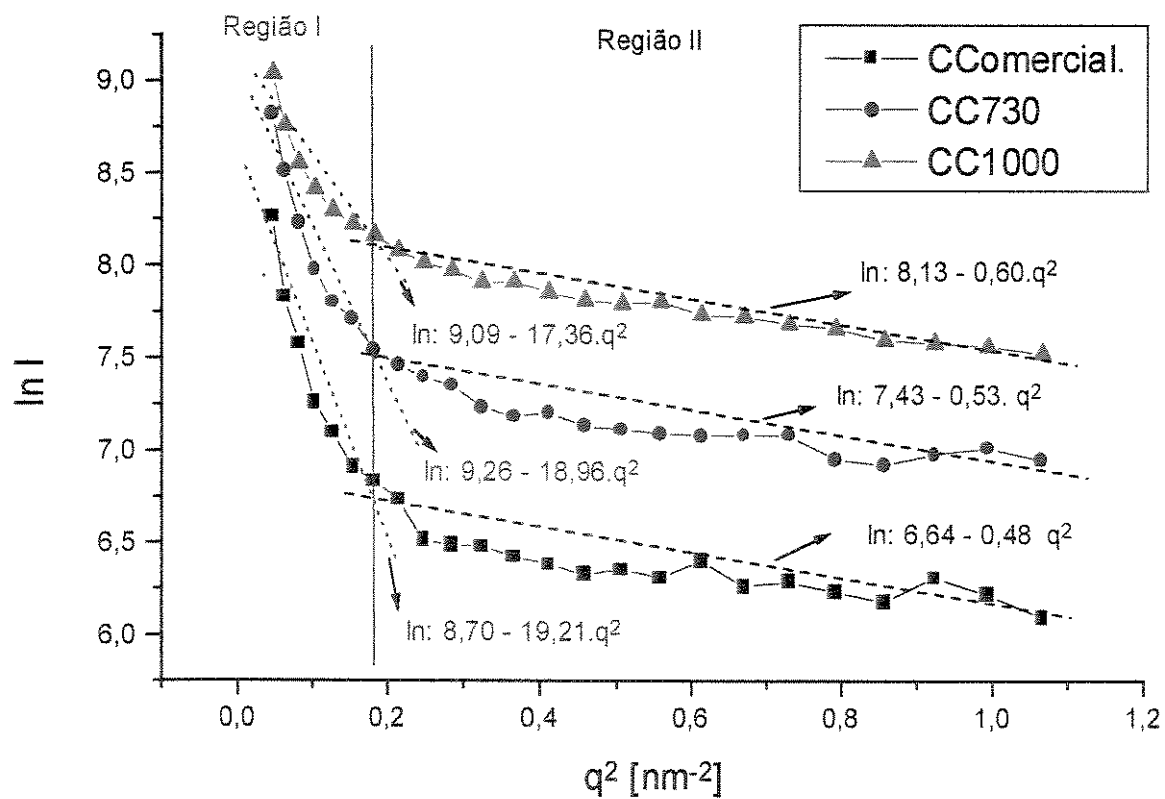


Figura 5.35. Guinier Plot mostrando evolução da amostra de carvão comercial submetida a tratamentos térmicos

Tabela 5.3. Dados das regressões calculadas das amostras de carvão de eucalipto (CRima) e carvão comercial (CC) para aplicação da metodologia de Guinier Plot, com respectivos tamanhos de heterogeneidades

Amostra	Regressão no intervalo considerado Método Guinier Plot ($\ln I \times q^2$)		Tamanho Heterogenei- dade Rg (Å)
CRima.ST	Região I ($0,045 < q^2 < 0,182$)	$\ln I = 8,86 - 24,43 \cdot q^2$	85
	Região II ($0,204 < q^2 < 1,065$)	$\ln I = 6,52 - 0,53 \cdot q^2$	12
CRima.1000	Região I	$\ln I = 8,70 - 19,43 q^2$	76
	Região II	$\ln I = 8,03 - 0,427 \cdot q^2$	11
CRima.1300	Região I	$\ln I = 9,18 - 22,61 \cdot q^2$	82
	Região II	$\ln I = 7,73 - 0,49 \cdot q^2$	12
CC.ST	Região I	$\ln I = 8,70 - 19,21 \cdot q^2$	76
	Região II	$\ln I = 6,64 - 0,48 \cdot q^2$	12
CC-730	Região I	$\ln I = 9,26 - 18,96 \cdot q^2$	75
	Região II	$\ln I = 7,43 - 0,53 \cdot q^2$	13
CC-1000	Região I	$\ln I = 9,09 - 17,36 \cdot q^2$	72
	Região II	$\ln I = 8,13 - 0,60 \cdot q^2$	13

5.3.3. Análises das Amostra Desmineralizadas

Este grupo de amostras carbonizadas numa única temperatura (475°C) e posteriormente desmineralizadas, é o que apresentou menores discrepâncias quanto ao tamanho de heterogeneidades analisadas por SAXS (figura 5.36). Tal comportamento leva a concluir que o crescimento ou diminuição no tamanho de poros (os quais constituem a principal participação nas heterogeneidades do material), deve ser atribuída unicamente a ativação térmica. Como citado, apesar de terem sofrido aparentemente algum desarranjo estrutural carbônico, não houve diferenciações quanto ao tamanho das heterogeneidades.

Desvios encontrados em torno de 1Å, conforme mostra a tabela.5.4., podem derivar-se de erros instrumentais.

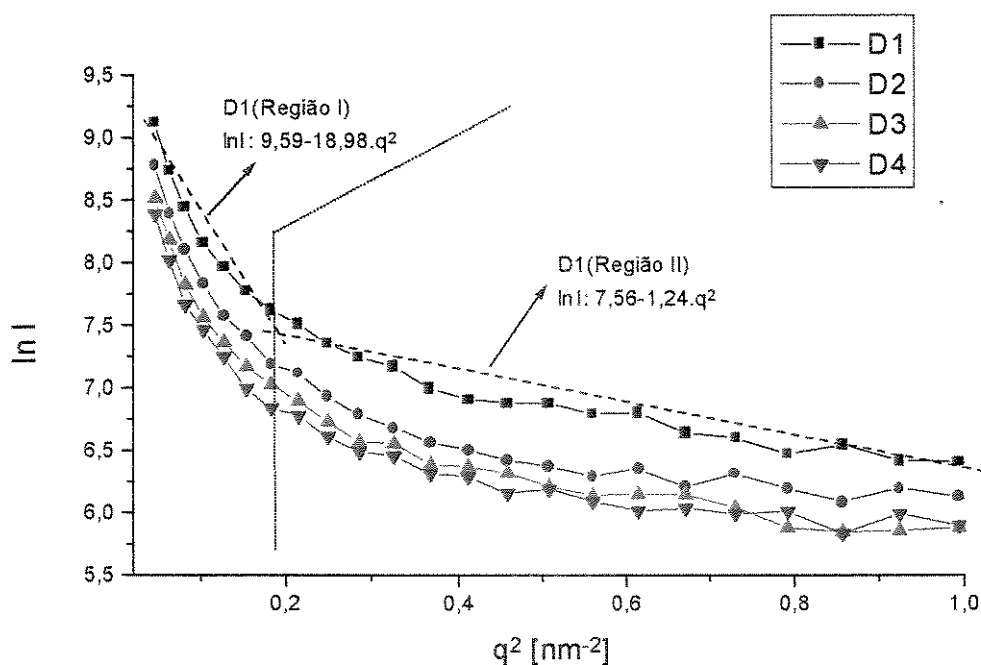


Figura 5.36. Guinier Plot mostrando evolução das amostras desmineralizadas

Tabela 5.4. Regressões calculadas das amostras desmineralizadas através da metodologia de Guinier Plot e respectivos tamanhos de heterogeneidades

Amostra	Regressão no intervalo considerado Método Guinier Plot ($\ln I \times q^2$)		Tamanho da heterogeneidade R_g (Å)
D1	Região I	$\ln I = 9,59-18,98.q^2$	75
	Região II	$\ln I = 7,56-1,24.q^2$	19
D2	Região I	$\ln I = 9,30-18,56.q^2$	75
	Região II	$\ln I = 7,04-1,05.q^2$	18
D3	Região I	$\ln I = 8,98-18,41.q^2$	74
	Região II	$\ln I = 6,91-1,17.q^2$	19
D4	Região I	$\ln I = 8,95-19,63.q^2$	77
	Região II	$\ln I = 6,73-0,95.q^2$	17

5.3.4- Análises das Amostras da tabela 4.1.

Objetivando maior esclarecimento do espectro contendo resultados das nove amostras presentes na tabela 1 (exceto amostra B1 e B2), separou-se os espalhamentos referentes às regiões I e II. Novamente cabe lembrar que na região I configuram-se os espalhamentos das heterogeneidades de maior tamanho, enquanto que na região II aquelas de tamanho inferior. Considerando dados referentes à pirólise destas amostras e a tabela de tamanho de heterogeneidade, denota-se que, mesmo para matérias primas de origem diferentes, houve estabilidade quanto ao tamanho das heterogeneidades na região I (figura 5.37), enquanto na região II (figura 5.38), que analisa heterogeneidades com tamanhos médios menores (na faixa de 12 a 20 Å), encontrou-se-se heterogeneidades relativamente maiores para amostras de carvão oriundas de bagaço de cana, independentes se tratadas ou não pelo processo “steam explosion” (amostras B3 e B4 respectivamente). Em ordem crescente quanto ao valor absoluto de tamanho de heterogeneidade , é possível estabelecer certa seqüência nas amostras M5, M7, M3 e M2.

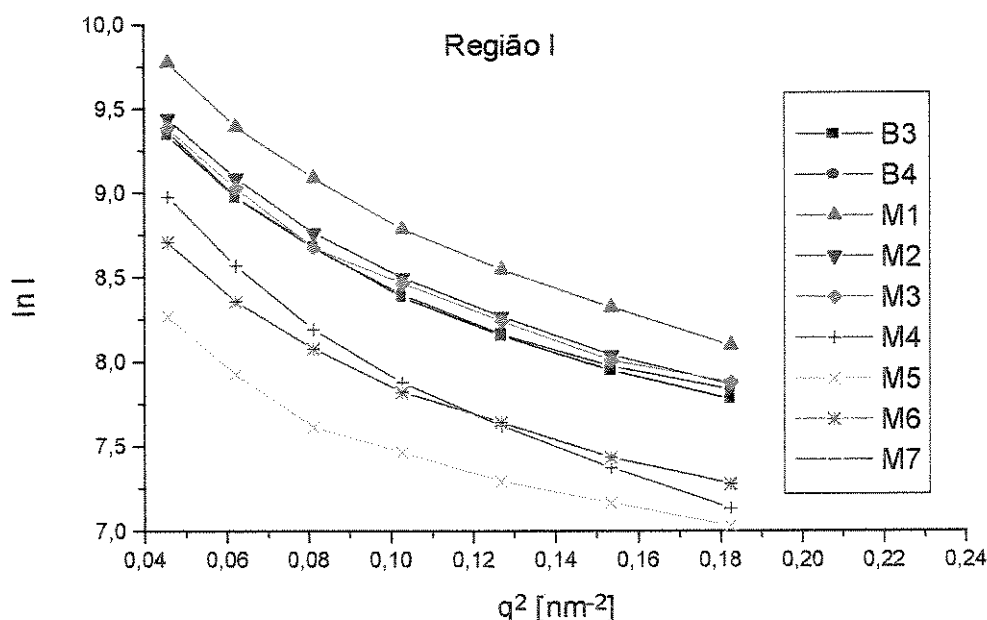


Figura 5.37. Guinier Plot mostrando evolução das amostras contidas na tabela 4.1. , analisadas na região I

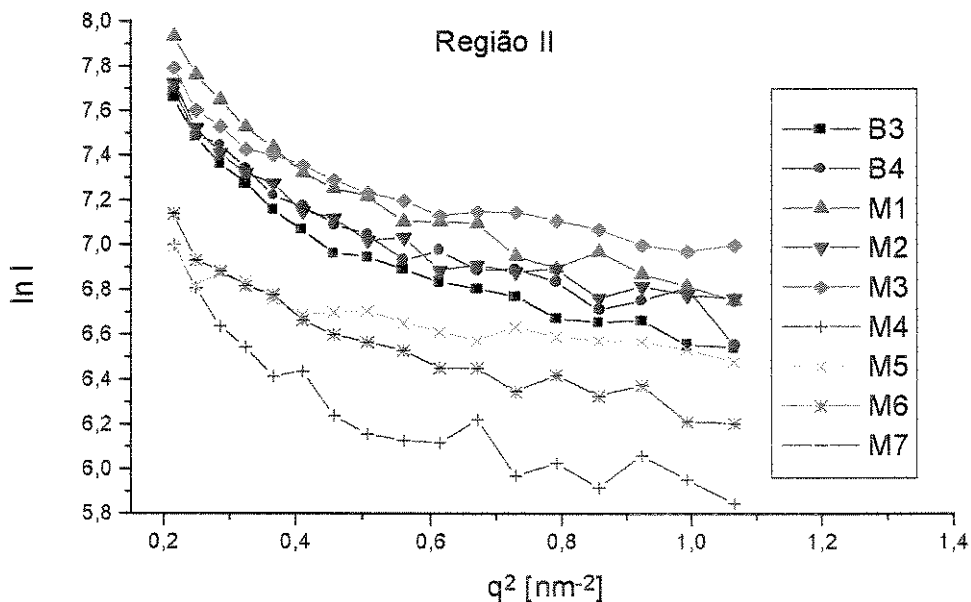


Figura 5.38. Guinier Plot mostrando evolução das amostras contidas na tabela 4.1., analisadas na região II

5.3.4.1- Efeito do tratamento térmico nas amostras M4, M5 e B4

A análise por SAXS do tratamento térmico imposto as amostras M4 e M5 e de bagaço de cana B4 (figura 5.39), todas pertencentes a tabela 4.1., demonstrou ter alcançado o mesmo tamanho de heterogeneidade na região II, para amostras de madeira analisadas. Este tamanho situou-se em torno de 13 Å, e significou diminuição da heterogeneidade para amostra M4 e aumento para amostra M5, embora sejam compostas do mesmo tipo de madeira. Na região II, os valores das heterogeneidades maiores mantiveram-se mais próximos, em torno de 76 Å. Já a amostra B4, apresentou decréscimo de tamanho de heterogeneidades nas duas regiões analisadas, sendo este porém, mais significativo na região II, que passou de 20 para 16 Å, conforme mostra tabela 5.5.

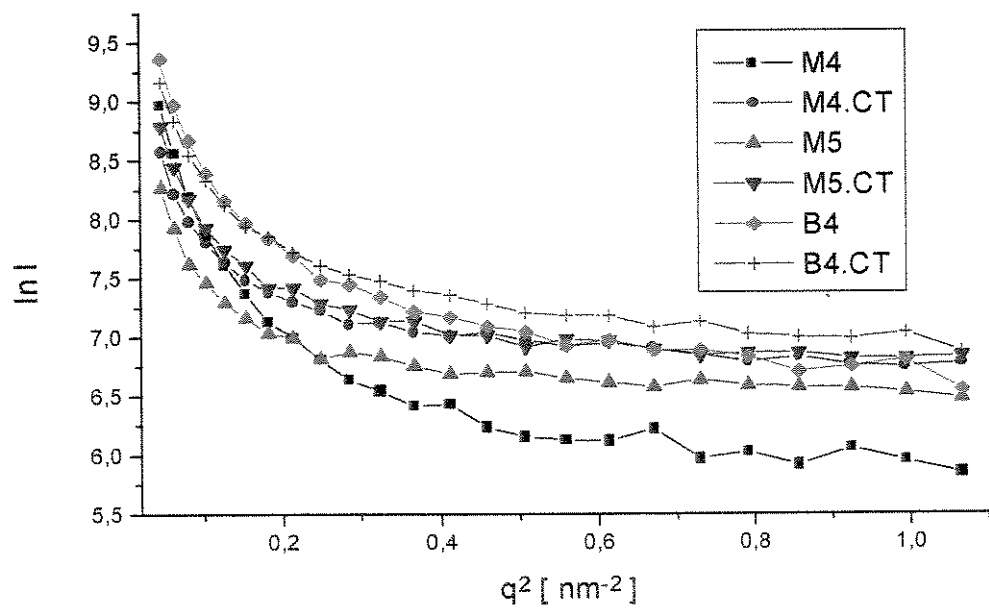


Figura 5.39. Guinier Plot mostrando evolução com tratamento térmico a 750°C imposto às amostras M4, M5 e B4.

Tabela 5.5. Dados das regressões calculadas das amostras constantes na tabela 4.1. para aplicação da metodologia de Guinier plot, com respectivos tamanhos de heterogeneidades

Amostra	Regressão no intervalo considerado Método Guinier Plot ($\ln I \times q^2$)		Tamanho de Heterogenei- dades [Rg (Å)]
B3	Região I (0,045<q ² <0,182)	$\ln I = 9,86 - 18,64.q^2$	75
	Região II (0,204<q ² <1,065)	$\ln I = 7,64 - 1,16.q^2$	19
B4	Região I	$\ln I = 9,83 - 18,42.q^2$	74
	Região II	$\ln I = 7,68 - 1,08.q^2$	20
B4-CT	Região I	$\ln I = 9,58 - 18,39.q^2$	74
	Região II	$\ln I = 7,74 - 0,85.q^2$	16
M1	Região I	$\ln I = 10,34 - 18,78.q^2$	75
	Região II	$\ln I = 7,93 - 1,21.q^2$	19
M2	Região I	$\ln I = 9,96 - 18,16.q^2$	74
	Região II	$\ln I = 7,65 - 0,98.q^2$	17
M3	Região I	$\ln I = 9,91 - 19,18.q^2$	76
	Região II	$\ln I = 7,72 - 0,79.q^2$	15
M4	Região I	$\ln I = 9,60 - 19,71.q^2$	77
	Região II	$\ln I = 6,91 - 1,09.q^2$	18
M5	Região I	$\ln I = 8,68 - 19,48.q^2$	76
	Região II	$\ln I = 6,95 - 0,46.q^2$	11
M6	Região I	$\ln I = 9,15 - 17,68.q^2$	72
	Região II	$\ln I = 7,12 - 0,93.q^2$	17
M7	Região I	$\ln I = 8,73 - 19,24.q^2$	76
	Região II	$\ln I = 6,77 - 0,70.q^2$	14
M4-CT	Região I	$\ln I = 8,95 - 18,74.q^2$	75
	Região II	$\ln I = 7,30 - 0,58.q^2$	13
M5-CT	Região I	$\ln I = 9,35 - 20,24.q^2$	78
	Região II	$\ln I = 7,35 - 0,59.q^2$	13

5.3.5. Síntese da evolução no tamanho de heterogeneidades encontradas nas diferentes regiões para amostras de carvão de bagaço e eucalipto

Em síntese, para amostras de bagaço de cana B1 e B2, parece haver oscilação nos valores encontrados para amostras tratadas a menor temperatura (B1), referentes ao tamanho de heterogeneidade (poros provavelmente).

Enquanto há certa estabilidade em valor absoluto para amostra B2 (ver figura 5.41.), tanto na região I quanto na região II; nas amostras B1, a figura 5.40. demonstra tendência de convergência no sentido de minoração do tamanho das maiores heterogeneidades (referente a região I) e majoração daqueles pertencentes à região II.

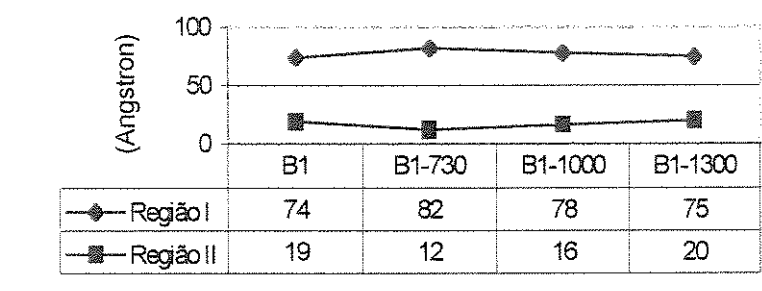


Fig. 5.40. Análises por SAXS mostrando tamanhos de heterogeneidades em função de Rg para amostras B1

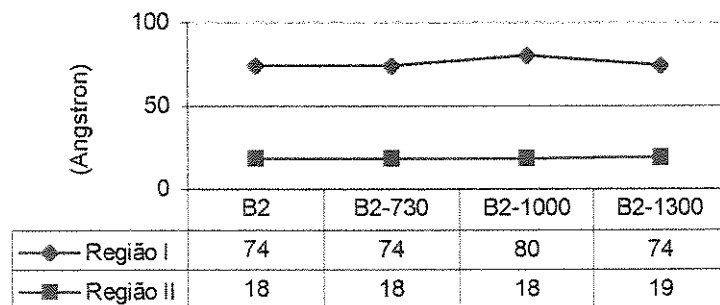


Fig. 5.41. Análises por SAXS mostrando tamanhos de heterogeneidades em função de Rg para amostras B2

Resumidamente, os gráficos das figuras 5.42. e 5.43., referentes às amostras de madeira (carvão de eucalipto e carvão comercial, respectivamente), forneceu dados menos flutuantes de valores das heterogeneidades. Na região II, de ambos, encontrou-se heterogeneidades de valores estáveis com o tratamento térmico, situados próximos à 13 Å. Contudo, para o eucalipto (carvão de Rima), as heterogeneidades demonstram ser maiores na região I, quando

compara-se as amostras de carvão comercial. Nota-se ainda tendência à diminuição do tamanho das heterogeneidades com a progressão no tratamento térmico.

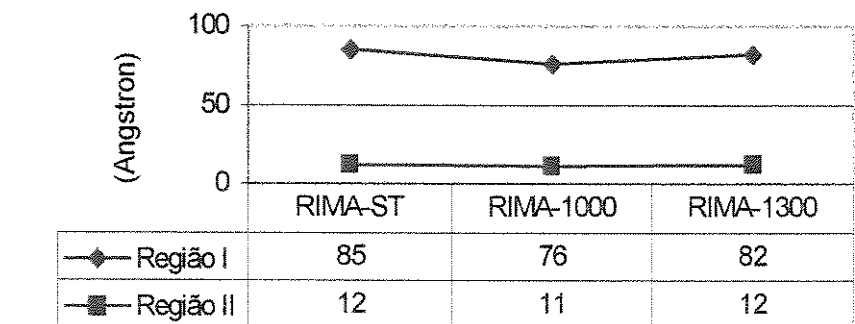


Fig. 5.42. Análises por SAXS mostrando tamanhos de heterogeneidades em função de Rg para amostras de carvão de eucalipto (RIMA)

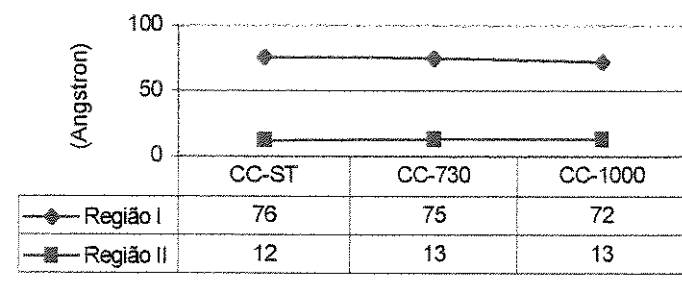


Fig. 5.43. Análises por SAXS mostrando tamanhos de heterogeneidades em função de Rg para amostras de carvão comercial

A quantificação da porosidade é importante nos estudos dos materiais carbonáceos, haja vista que seu acréscimo faz aumentar a área superficial interna, tornando o carvão mais susceptível a reatividade, estimulando trocas gasosas e de materiais fluidos durante seu posterior processamento[75]. Por outro lado, influi diretamente na dureza, condutividade elétrica e térmica que, em geral decresce com o aumento da porosidade. Neste estudo, análogos a outros já apresentados [71, 96, 115], adotou-se um modelo de heterogeneidades esféricas polidispersas, que talvez não corresponda a realidade quanto a morfologia das heterogeneidades aqui encontradas, as quais, podem classificar-se ainda por vários tipos possíveis de poros.

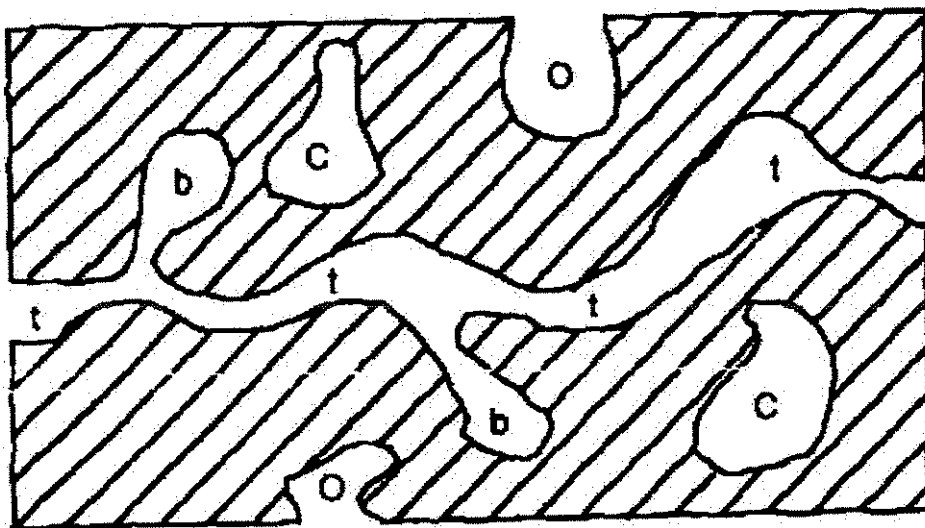


Figura 5.44. Diferentes tipos de poros no material sólido. Designação: O (poros abertos); C (poros fechados); t(poros intercomunicáveis); b(poros cegos) [75].

A ilustração 5.44, em questão, didaticamente justifica grandes diferenças quanto a metodologia nos resultados da medição de porosidade, principalmente devido a várias morfologia destes poros. Torna-se óbvio que poros não interconectáveis podem diminuir os verdadeiros valores de porosidade, medidas com a metodologia de adsorção de fluidos, haja vista que certas heterogeneidades tem dimensões moleculares. Para isso torna-se evidente um modelamento, para o qual também há várias metodologias. Numa delas [72], encontrou-se três faixas de tamanhos diferentes de poros, classificadas em ordem decrescente de tamanho como: i.-poros grandes (na ordem de pouco microns), devido provavelmente ao esqueleto da lignina da matéria prima em questão; ii-poros achatados com dimensões de 20 a 30 μm e; iii.-poros pequenos, que não excedem 20 Å. Neste estudo de Casteel, tal como aqueles aqui procedidos em baixas temperaturas de carbonização para madeira, houve geralmente predomínio de poros grandes e acréscimo no tamanho dos menores como o incremento da temperatura. Contudo, notadamente, houve discrepâncias quanto aos valores absolutos para R_g , calculados para madeira carbonizada, confirmando porém que, as diferenças R_g s encontrados na faixa de 400 a 500°C são insignificantes a título de correlações.

5.4. RESULTADOS DAS ANÁLISES POR VSAXS

Os gráficos das análise por VSAXS aqui conduzidas, são também plotadas, em função da intensidade (I) versus (q) vetor de onda, foram conduzidas somente numa faixa angular da distribuição de intensidade obtida, além de serem analisadas somente seis amostras, sendo três derivadas de carvão de bagaço de cana e três de carvão de eucalipto usada em termo-redução (CRIMA), com e sem tratamento, pois o objetivo, a priori, foi apenas identificar tendências. A aplicação das aproximações por Guinier Plot) [38] (rever equações 3.4 a 3.6); implicaram nos seguintes valores de R_g contidos na tabela 5.6.

Tabela 5.6. Heterogeneidades encontradas pela técnica de VSAXS em função de R_g

Amostra	R_g (Å)
B1-ST	1.703
B2-ST	1.440
<i>B1-1300°C</i>	<i>819</i>
CRIMA-ST	1.078
CRIMA-1000°C	734
CRIMA-1300°C	723

Configurou-se assim, a evolução no tamanho da heterogeneidade encontrada para seis amostras analisadas. As amostras de carvão de bagaço denotam uma diminuição no tamanho dessas estruturas (aglomerados de carbono), com o aumento da temperatura de carbonização ou de tratamento térmico. As amostras de carvão de eucalipto (RIMA) mostram por sua vez um menor tamanho inicial deste aglomerado(RIMA-ST), mas menor gradiente de diminuição com o prosseguimento do tratamento térmico (comparar R_g das amostras sem tratamento e daquelas tratadas a 1300 °C)

5.5. RESULTADOS DAS ANÁLISES POR XRF

As amostragens para análise químicas por XRF aqui conduzidas foram feitas segundo metodologia já explicada no item 4.6. do Capítulo 4. O Sistema RIX 3100 possui programação prévia quanto a potência, cristal analisador e melhor faixa de energia para cada elemento a ser analisado. Contudo, o elemento carbono possui espectro no qual superpõe-se com linhas espectrais de diversos outros elementos. Os valores absolutos de análises químicas, principalmente para análise de carbono, também quase sempre variam com as diferentes metodologias aplicáveis, sobretudo para carvão vegetal, haja vista a heterogeneidade da matriz constituinte. Sendo assim, predomina a intenção de estabelecer estudos comparativos quanto à proporcionalidade na ocorrência dos elementos frente ao processo de pirólise. Os resultados estão em função da percentagem em relação a massa total, ou seja, o carbono foi encontrado através do cálculo da diferença percentual em relação aos outros elementos.

5.5.1. Análises por XRF das amostras Carvão vegetal de eucalipto de Bagaço de Cana

Em relação as impurezas, encontramos nas amostras B1 e B2, teores de cinzas de 3,9% e 4,8% respectivamente, sendo quartzo o principal constituinte em peso em ambas as amostras, seguido por consideráveis quantidades de K_2O , Na_2O para o carvão vegetal de eucalipto; K_2O e Al_2O_3 para aquele oriundo de bagaço de cana, conforme tabela 5.7:

Tabela 5.7. Demonstrativo de carbono fixo e SiO_2 encontrados nas amostras carbonizadas por Xrf (% em peso em relação ao total)

	Carvão de Eucalipto	Carvão B1	Carvão B2
Carbono Fixo	99,7	96,1	95,2
SiO_2	0,0037	1,52	1,82

A figura 5.44 ilustra a participação das impurezas (com exceção do SiO_2) , que ocorrem na matriz carbonácea conseguida com bagaço de cana. Há grande gama de

impurezas participantes nas amostras B1 e B2, e que não há perdas significativas destas impurezas nesta faixa temperatura do processo. É provável que o incremento verificado se relaciona mais à perda de carbono, arrastado por voláteis desprendidos, que torna a matriz carbonácea mais porosa e menos rica em carbono, destacando consequentemente os elementos de maior temperatura de volatilização, que necessitam, por sua vez, de temperaturas maiores para volatilizar-se.

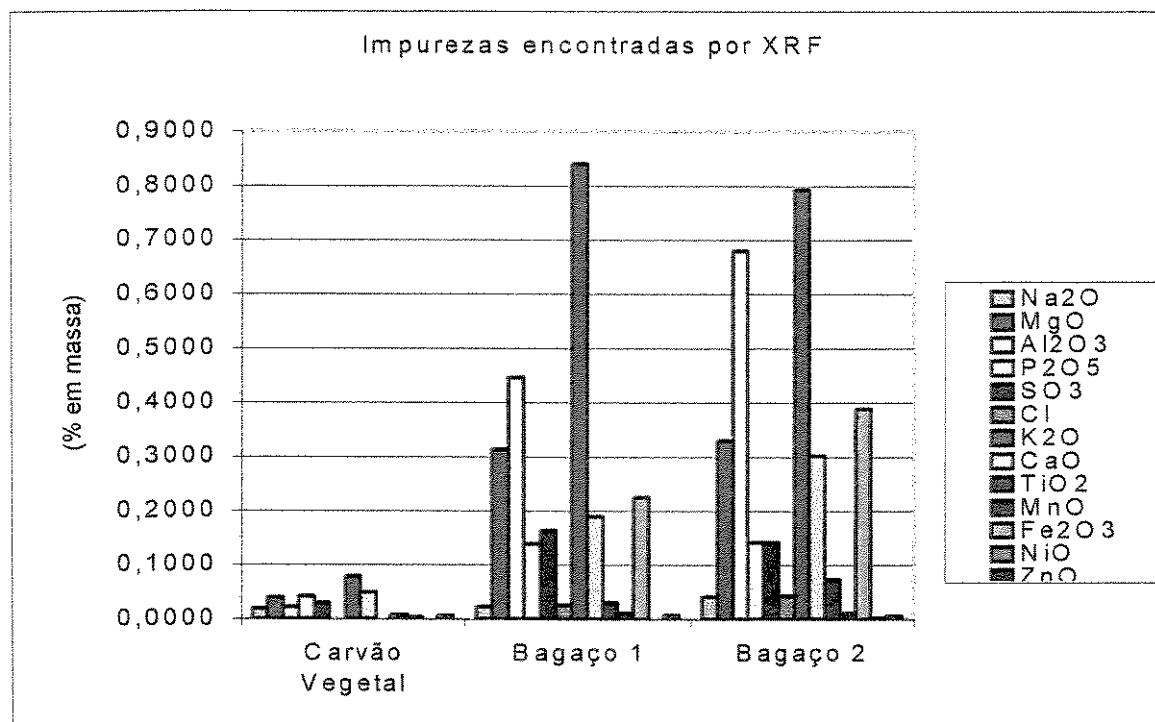


Figura 5.44. Análise por XRF mostrando impurezas encontradas nas amostras de carvão vegetal de madeira de eucalipto(CRIMA) e bagaço de cana (Amostras B1ST e B2ST)

5.5.2- Análises das Amostra Desmineralizadas

Com a dissolução e lavagem das impurezas pelo HCl, promovida nestas amostras de carvão de bagaço de cana, nota-se na figura 5.45, um progressivo incremento do carbono fixo, que configura uma notória queda na participação de impurezas. Não obstante, na figura 5.46, verificamos a participação decrescente do SiO₂, chegando ao limite de 2,33% em relação a massa total (D3 - tratada com maior concentração ácida).

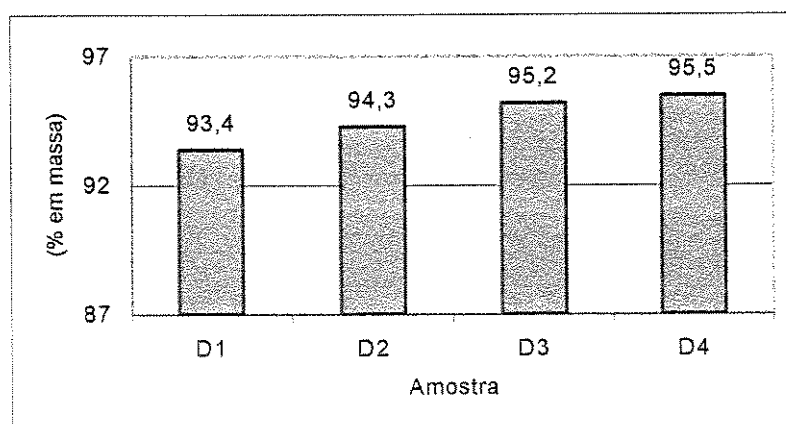


Figura 5.45. Análise por XRF do carbono fixo encontrado nas amostras de bagaço de cana desmineralizadas

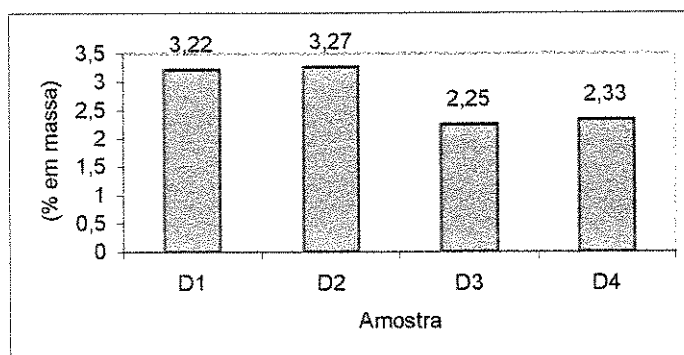


Figura 5.46. Análise por XRF da participação de SiO_2 nas cinzas das amostras de bagaço de cana desmineralizadas

A análise das outras impurezas destas quatro amostras desmineralizadas, com exceção do elemento Cl, que é incorporado pelo próprio ácido de lavagem (HCl), traduz diminuição na quantidade global de impurezas. Nota-se na figura 5.47, drástica redução na participação de K, Na; enquanto que Mg e Al parecem alcançar certa saturação, mesmo em experimentos conduzidos à concentrações ácidas maiores.

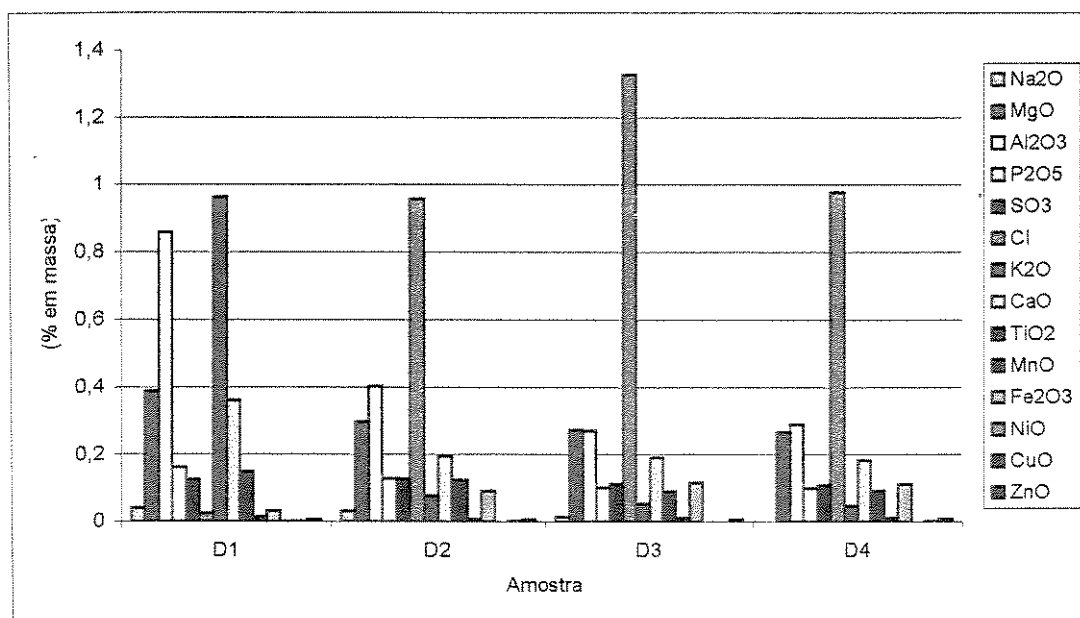


Figura 5.47. Análise por XRF mostrando impurezas encontradas nas amostras de bagaço -de -cana desmineralizadas.

5.5.4- Análises das Amostras Tabela 4.1.

As amostras de madeira, denominadas por M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7 demonstraram de modo geral, maiores quantidade de carbono fixo na matriz (figura 5.48). Aqui, diferentemente das análises por XRD, não temos diversificação do arranjo em que ocorre o carbono, sendo este integralmente detectado. A figura 5.49 traz diferenças na participação do SiO_2 para as diferentes amostra. Contudo, em valores absolutos, ela torna-se irrelevante em relação as diferenças mostradas na analises das amostras B3 e B4, de bagaço de cana. Interessante notar novamente, que a amostra B3, tratadas por “Steam explosion” realmente apresenta baixos patamares de SiO_2 em relação a amostra B4, confirmando lixiviação do quartzo neste processo, numa proporção aproximada de 5 vezes, conforme verifica-se na figura 5.50.

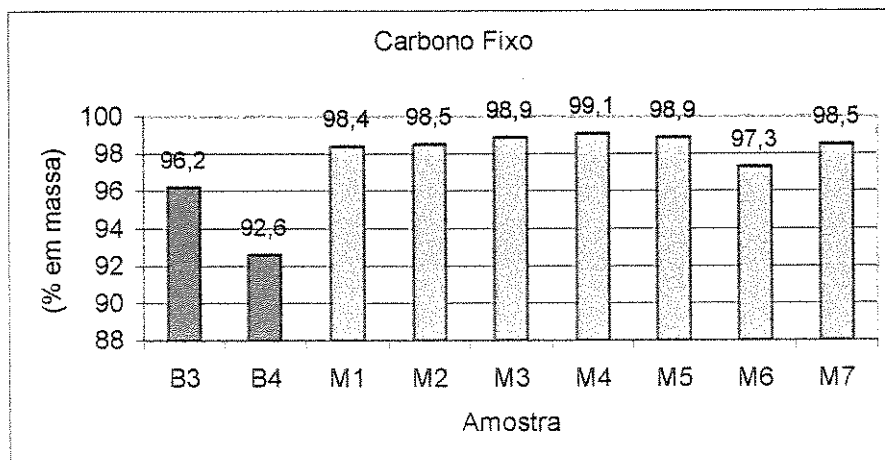


Figura 5.48. Análise por XRF das amostras da tabela 4.1., mostrando a quantidade de Carbono fixo resultante

A disparidade na ocorrência de SiO_2 entre as amostras de madeira e bagaço de cana exigiu a plotagem de dois gráficos, visualizados na figura 5.49. e 5.50., respectivamente.

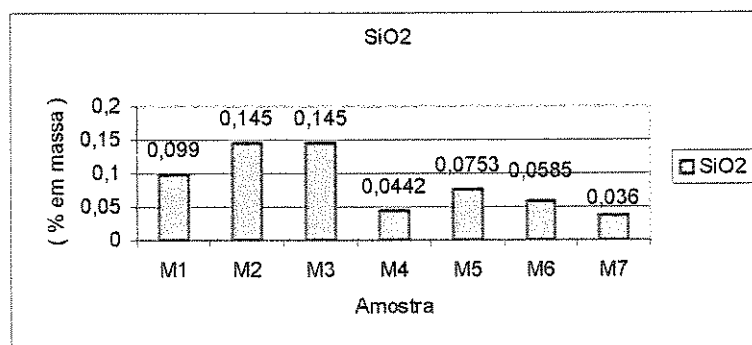


Figura 5.49. Análise por XRF da participação de SiO_2 nas amostras de madeira da tabela 4.1.

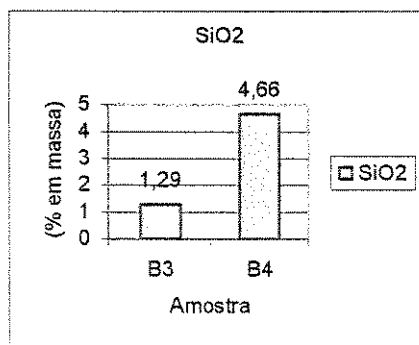


Figura 5.50. Análise por XRF da participação de SiO₂ nas amostras de bagaço (B3 e B4)

Com relação à participação de outras impurezas, ilustradas na figura 5.51., vemos que os elementos presente em baixas concentrações são comuns entre as amostras de madeira, contudo dispersos quanto a contribuição nas amostras de carvão de bagaço. Cabe ressaltar, que a amostra B3 (bagaço), tratada por “SE” apresentou pequena diminuição na quantidade de K e Ca, enquanto que a amostra B4 apresenta boa quantidade de Al, S e também Fe. As amostras M6 e M7, denotam diferenças significativas na quantidade de S, K e Ca, diferenças estas impostas em função da preparação da matéria-prima para carbonização. haja vista que constituem –se da mesma matéria prima básica (*Grey Alder*).

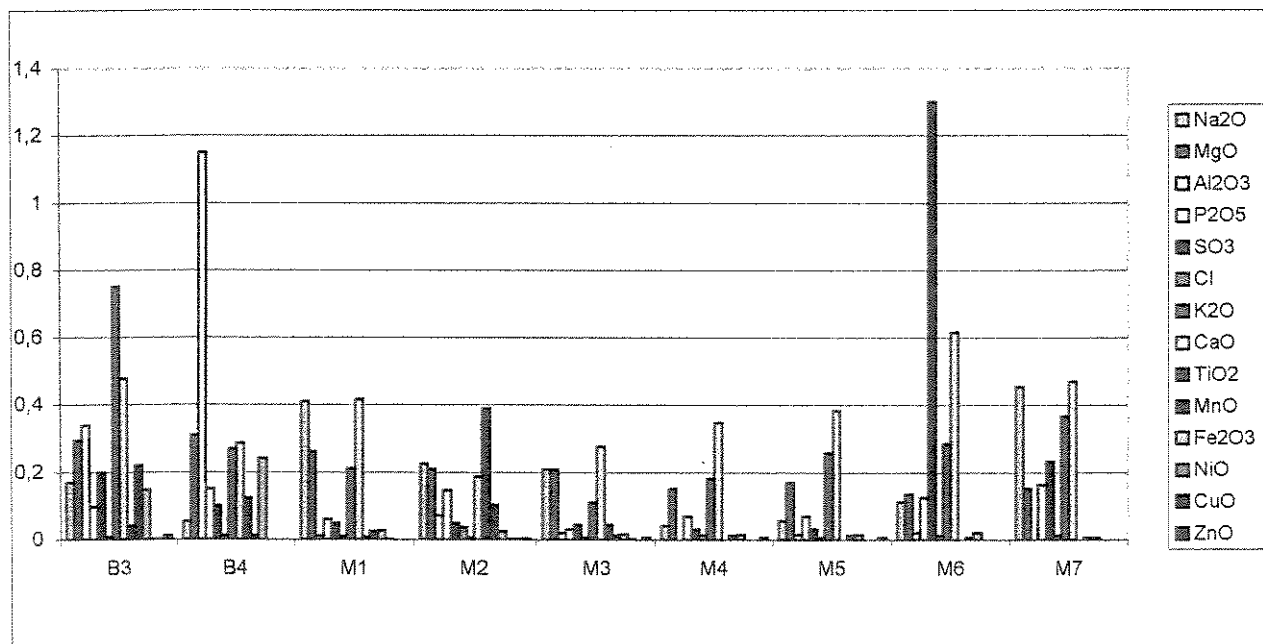


Figura 5.51. Análise por XRF das impurezas encontradas nas amostra contidas na tabela 4.1. (exceto SiO₂)

5.5.4.1. Efeito do tratamento térmico nas amostras M4, M5 e B4

De maneira a caracterizar o comportamento quanto a participação das impurezas nas amostras M4, M5 de madeira e B4, de bagaço de cana, procedeu-se o tratamento térmico destas amostras, conforme já citado. Verifica-se, na figura 5.52 que é pequena a variação encontrada na quantidade de carbono fixo entre as amostras com e sem tratamento, mesmo para amostra B4, oriunda de bagaço. Fato análogo é denotado para presença de SiO_2 , vistos nas figuras 5.53. e 5.54. A figura 5.55 também demonstra um proporcional aumento na participação de outros elementos entre as amostras com e sem tratamento térmico.

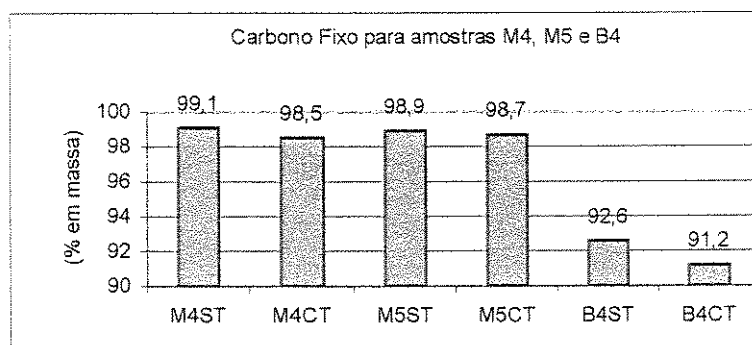


Figura 5.52. Análise por XRF do carbono fixo das amostras M4, M5 e B4, com e sem tratamento térmico posterior a 750°C.

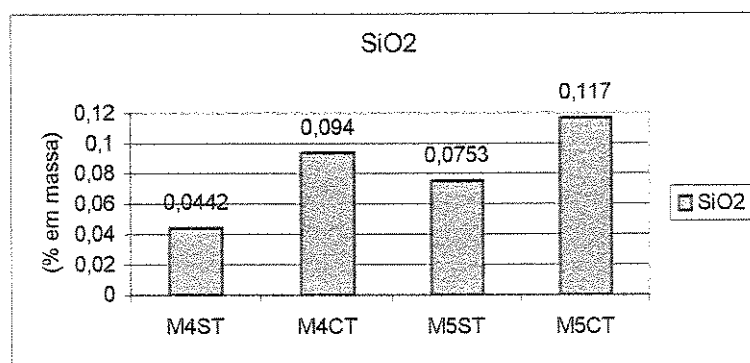


Figura 5.53. Análise por XRF das amostras M4, M5 para verificação da ocorrência de SiO_2

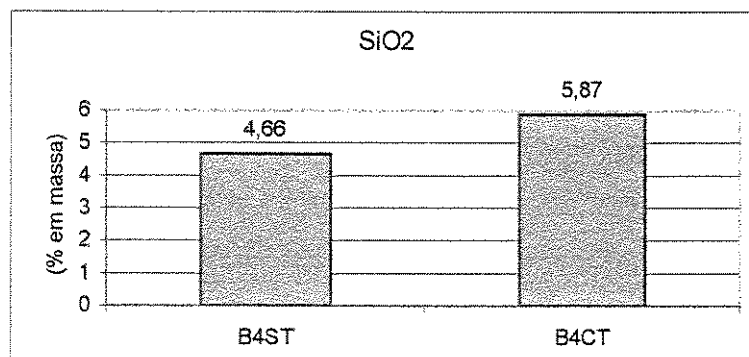


Figura 5.54. Análise por XRF da amostra B4 para verificação da ocorrência de SiO₂

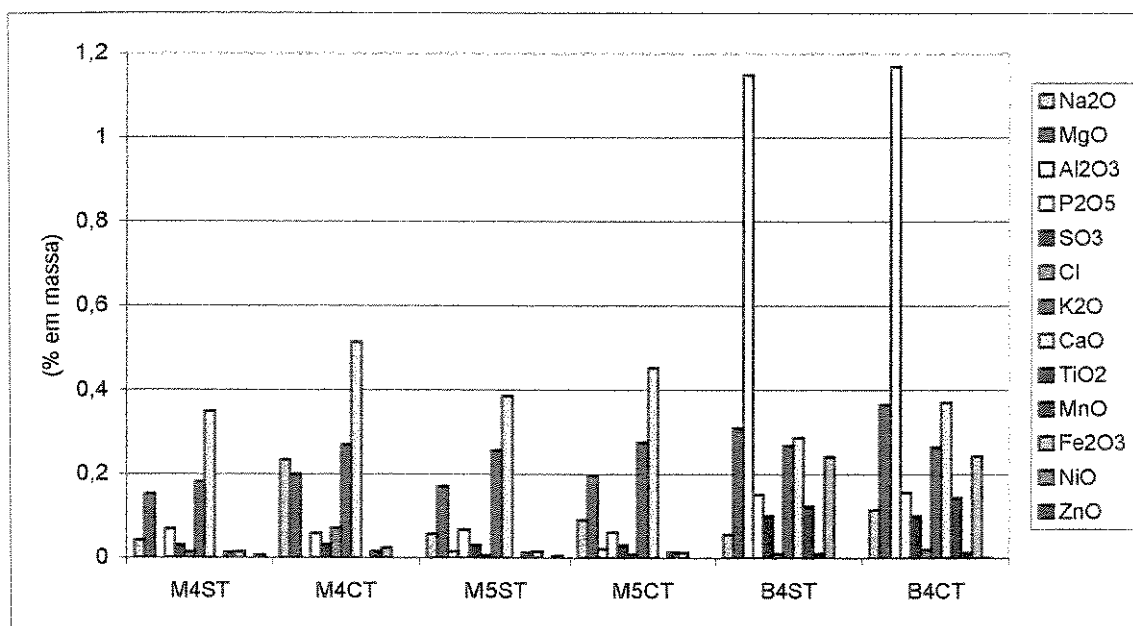


Figura 5.55. Análise por XRF das impurezas encontradas nas amostras M4, M5 e B4, procedidas com e sem tratamento térmico posterior a 750°C.

Particularmente, metais alcalinos e alcalinos terrosos e muitos metais de transição são conhecidos por suas ações catalisadoras do processo de pirólise [40, 116, 117]. Contudo, a baixos níveis de conversão torna-se notória que grande quantidade de todos metais permanecem dentro da matriz. A devolatilização endotérmica impede que partículas do carvão alcancem altos valores durante sua combustão, havendo portanto somente uma mínima perda destes metais por vaporização dentro deste regime. Em níveis de conversão maiores, observa-se possibilidades de interação do SiO₂ e Al₂O₃ com estes metais alcalinos,

formando silicatos e aluminosilicatos. Metais divalente ou trivalentes (Mg, Ca e Al), quando comparados com metais alcalinos, ficam mais retidos no carvão da biomassa, mas também sujeitos a volatilização em faixas de conversão maiores.

A grande dispersão natural na composição da biomassa e consequentemente dos íons metálicos na matriz rica em oxigênio, aumentam também as chances de interação com SiO_2 . Muitos estudos indicam que silicatos de cálcio formam-se entre 850 a 1500°C. Outros citam que interações entre CaO com SiO_2 podem ser acelerados na presença de K [76].

A grosso modo, há alguma similaridade entre o carvão de biomassa e o carvão mineral de baixo “rank” (característica de baixa pureza e baixo grau de carbonização) em relação às transformações físicas e químicas durante pirólise conduzidas a altas temperaturas.

5.6. RESULTADOS DAS ANÁLISE POR MEV

Os trabalhos dirigidos a análise de carvão por microscopia eletrônica de varredura são poucos e se prestam na maioria das vezes à análise de carvão mineral através da averiguação dos sucessivos níveis de carbonização alcançado, feitos a partir de análises de fratura [118], fazendo uso ou não de luz polarizada [119]. As análises por SEM conduzidas aqui para análises de carbono não grafitizável (materiais ligno-celulósicos) visam além do estudo da degradação macroestrutural em relação aos estruturas da madeira e bagaço de cana, também o reconhecimento da natureza das partículas sólidas inerentes a biomassa, (principalmente aquelas citadas na análise por fluorescência de Raios-X). Também passagens das partículas inerentes ao carvão vegetal por zonas mais aquecidas dentro do reator, nas quais as partículas podem se fundir, resultando num formato mais ou menos esférico, podem ser eventualmente verificadas.

5.6.1. Amostras de bagaço de cana *in natura*

Na figura 5.56 abaixo visualiza-se amostra de bagaço de cana *in natura* obtida por MEV, na qual aparece a fibra constituinte do bagaço integralmente, com os poros característicos. Aquelas estruturas de formato mais irregular correspondem a partículas de sílica, geralmente soltas na parede celular, consequência de contaminações de transporte e outros. Mais raramente estão presentes partículas de Alumínio. A sílica também encontra-se embutidas nos vasos da planta, absorvida da terra. Na parte inferior esquerda da foto nota-se rompimento de uma das fibras pela da moagem.

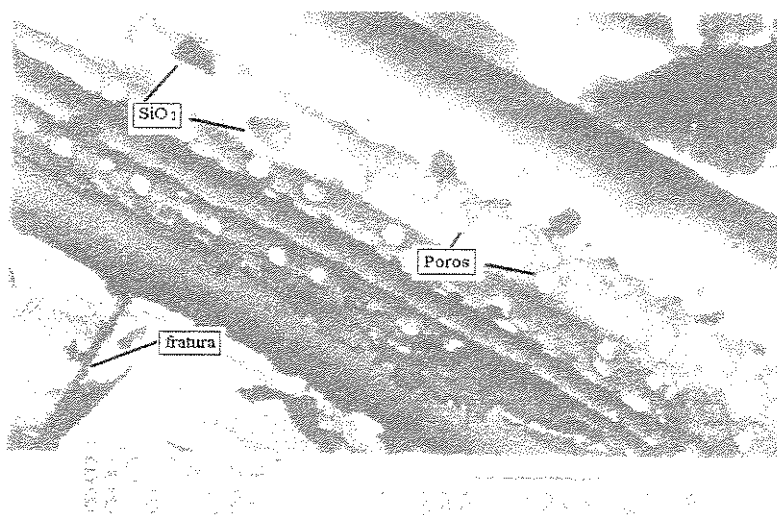


Figura 5.56. Amostra de bagaço de cana de açúcar *in natura* (amostra metalizada, sem lavagem após carbonização, com ampliação de 2.000X)

5.6.1- Amostras de carvão de bagaço de Cana sem tratamento térmico posterior

A comparação entre a figura 5.57. e 5.58., mostra menor degradação da amostra B1 em relação a amostra B2, sendo que esta última mostra-se mais pulverizada e menos densa. Tal consequência origina-se principalmente do efeito da temperatura, que foi maior para B2, que somada ao efeito catalítico impostos por certas impurezas, pode ter gerado maior degradação da matriz carbonácea.

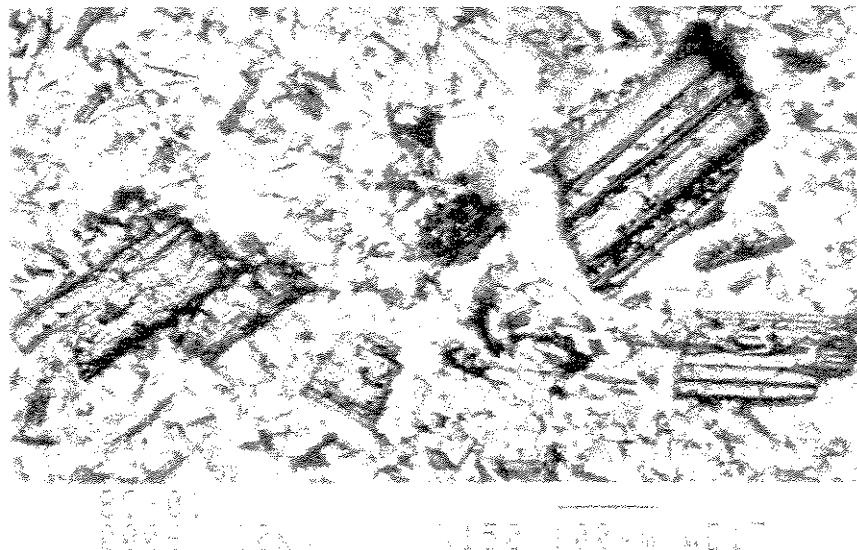


Figura 5.57. Amostra B1 analisada por MEV, obtida por pirólise de bagaço de cana a temperatura de 430°C (aumento de 150X)

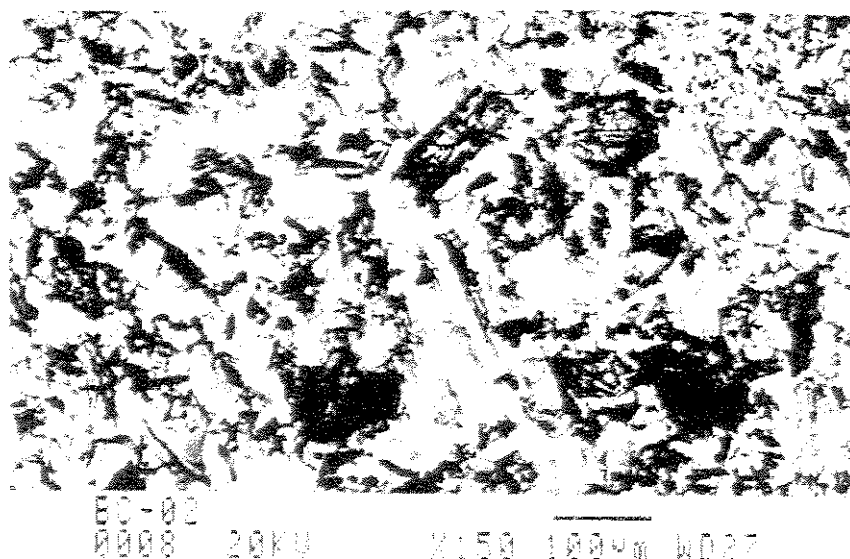


Figura 5.58. Amostra B2 analisada por MEV, obtida por pirólise de bagaço de cana a temperatura de 520°C (aumento de 150X)

Nas figuras 5.59. e 5.60. seguintes, com maior ampliação, semelhante conclusão é dirigida sobre a degradação do interior das fibras de bagaço carbonizado. Verifica-se também que tais fibras se mantêm quanto a disposição da estrutura original, principalmente na amostra B1.

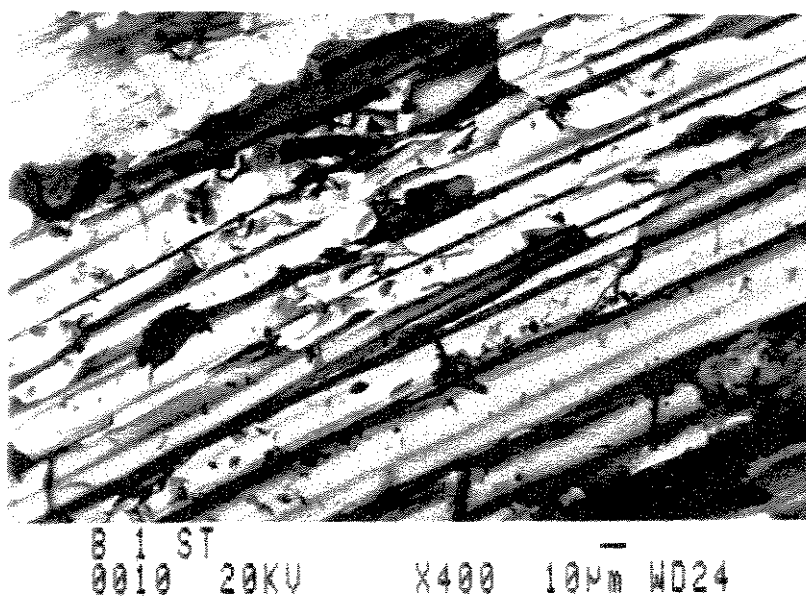


Figura 5.59. Amostra B1 analisada por MEV, obtida por pirólise de bagaço de cana a temperatura de 430°C
(aumento de 400X)

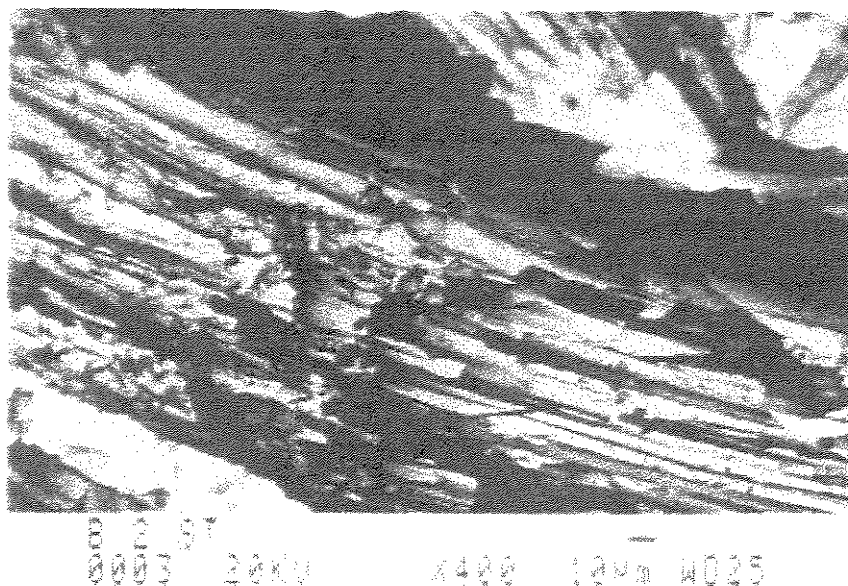


Figura 5.60. Amostra B2 analisada por MEV, obtida por pirólise de bagaço de cana a temperatura de 520°C
(aumento de 400X)

As figuras 5.61. e 5.62 demonstram a presença de macroporos (pontos brancos ao longo da fibra) , certamente medidos por SAXS aqui em alguns trabalhos divulgados, a exemplo daqueles elaborados por Casteel [72], nos quais é notória a presença destas estruturas que relacionam-se a estrutura dos vasos condutores de seiva da biomassa em questão. Visualiza-se maiores ocorrências destes macroporos com maior ênfase na amostra B1. , sendo que na amostra B2 houve um colapso parcial dos mesmos.

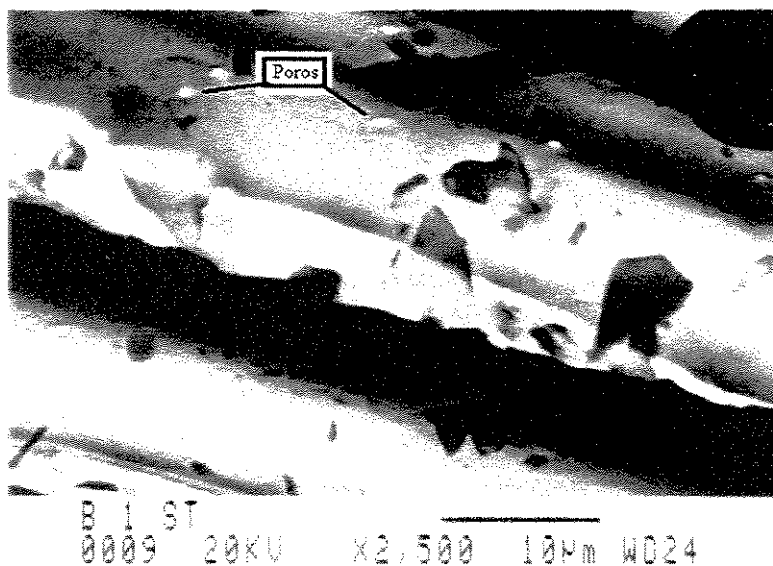


Figura 5.61. Amostra B1 analisada por MEV, obtida por pirólise de bagaço de cana a temperatura de 4300°C (aumento de 2.500X)

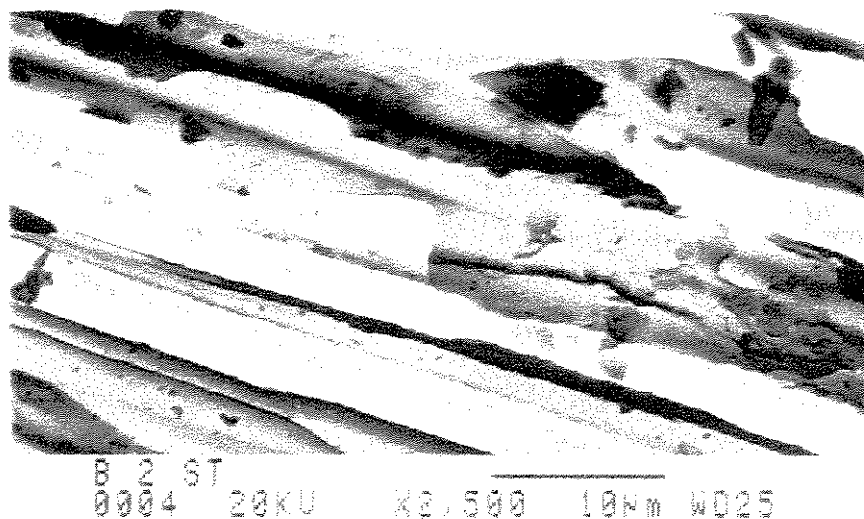


Figura 5.62. Amostra B2 analisada por MEV, obtida por pirólise de bagaço de cana a temperatura de 520°C (aumento de 2.500X)

5.6.2- Amostras de carvão de bagaço de Cana com tratamento térmico posterior

A comparação destas amostras tratadas termicamente para temperatura na faixa de 1300°C demonstram que há conservação das fibras e macroporos mesmo a altas temperaturas (figura 5.63). O formato irregular dos mesmo, vistos na figura 5.64 demonstra que para estas temperaturas, estes macroporos se alargam, consequência talvez da degradação imposta a oxidação de sua bordas, em virtude do maior contato superficial com os vapores do processo. Também é notória a maior fragmentação da estrutura da matriz carbonácea, como já comentado.

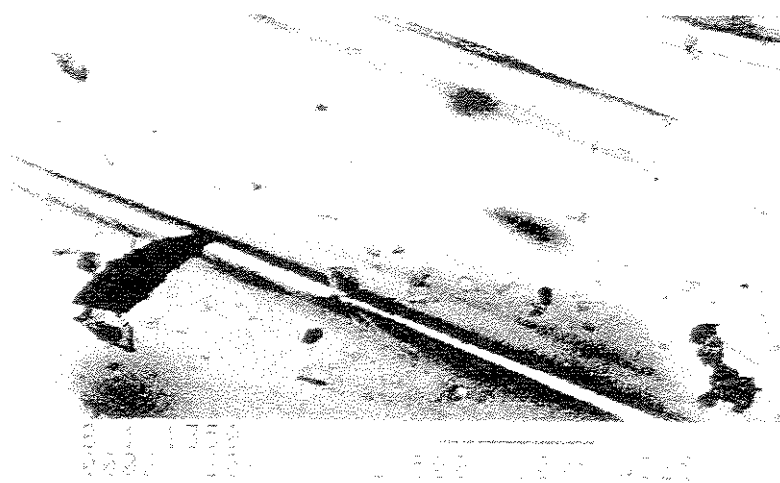


Figura 5.63. Amostra B1 com tratamento térmico próxima a 1300°C , analisada por MEV, obtida por pirólise de bagaço de cana (aumento de 2.500X)

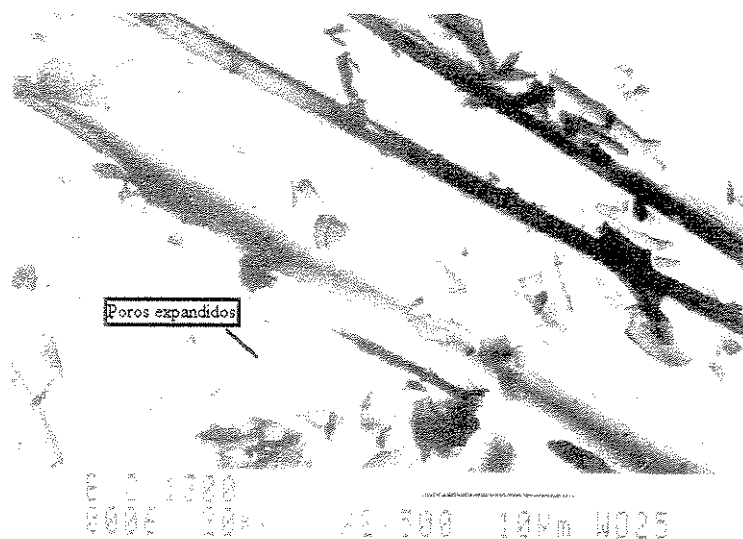


Figura 5.64. Amostra B2 com tratamento térmico posterior de 1300°C, analisada por MEV, obtida por pirólise de bagaço de cana (aumento de 2.500X)

5.6.3- Amostras Carvão Vegetal de Madeira

A amostra de carvão de eucalipto sem tratamento térmico posterior, vista na figura 5.65, demonstra quase completa conservação da estrutura inicial do precursor, com aparecimento dos condutos internos da planta (vasos). É possível precisar inclusive a espessura das fibras que a constituem, o que reflete a maior densidade e dureza do material em questão. A figura 5.66, na sequência, é nítida a degradação desses vasos, conservando porém certa estabilidade dimensional da partícula. Cabe aqui citar que não foi verificada nenhuma partícula de metal ou de sílica nas estruturas, confirmando a maior pureza do material.

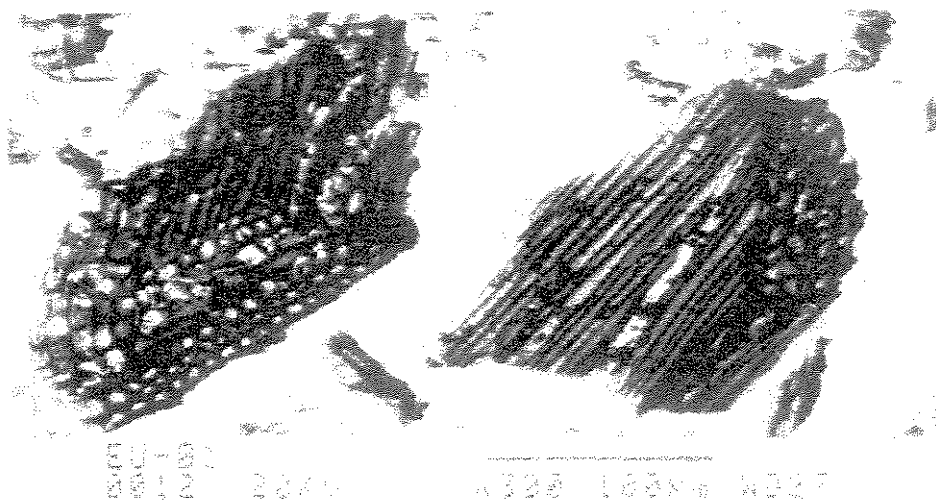


Figura 5.65. Amostra de carvão de eucalipto obtida por pirólise convencional sem tratamento térmico posterior, analisada por MEV, (aumento de 300X)

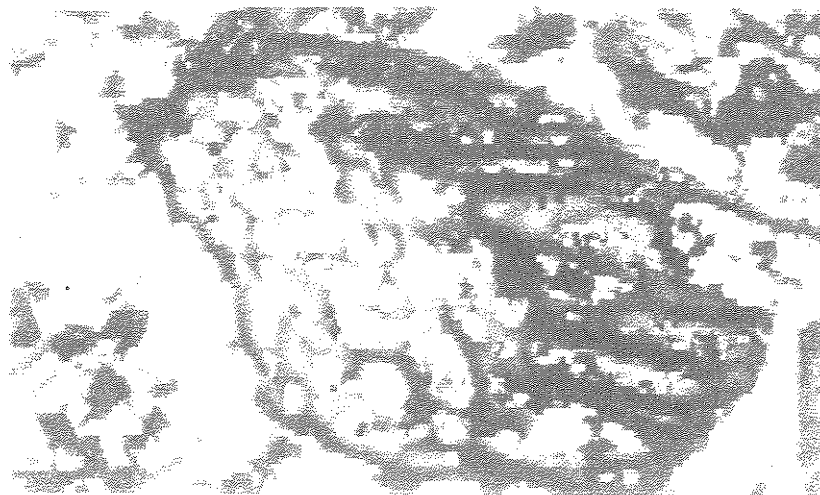


Figura 5.66. Amostra de carvão de eucalipto obtida por pirólise convencional, com tratamento térmico posterior a 1300°C, analisada por MEV, (aumento de 700X)

5.6.4- Amostras desmineralizadas

A análise por MEV da figura 5.67, utilizando microanalisador com detetor de silício acoplado ao equipamento, indicou a ocorrência de partículas de sílica ao longo da fibra do bagaço de cana. Elas ocorrem num formato irregular (ver partículas negras ao longo da fibra), indicando que não houve fusão das mesmas. A ampliação desta mesma figura é mostrada pela figura 5.68, na qual denota-se num primeiro plano e destas partículas de sílica em questão (parte desta contribuição é devida também ao quartzo cristalino, conforme espectros já mostrados para análises por Difração a raios-X). Ao fundo da figura 5.68 vemos seqüência de poros relativamente degradados em relação a seu formato inicial

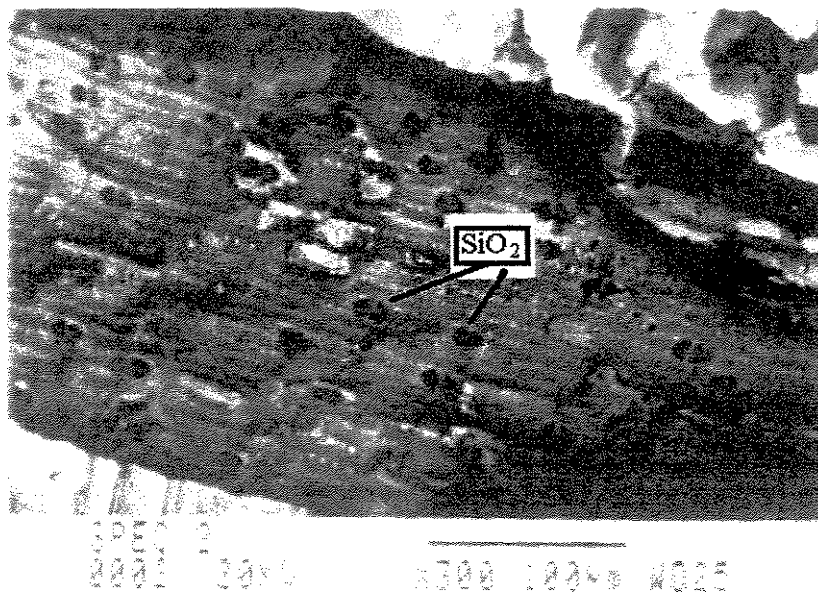


Figura 5.67. Análise por MEV da amostra carvão de bagaço de cana desmineralizada com solução de HCl, denominada “D2”, obtida por pirólise convencional a 475°C (aumento de 300X)

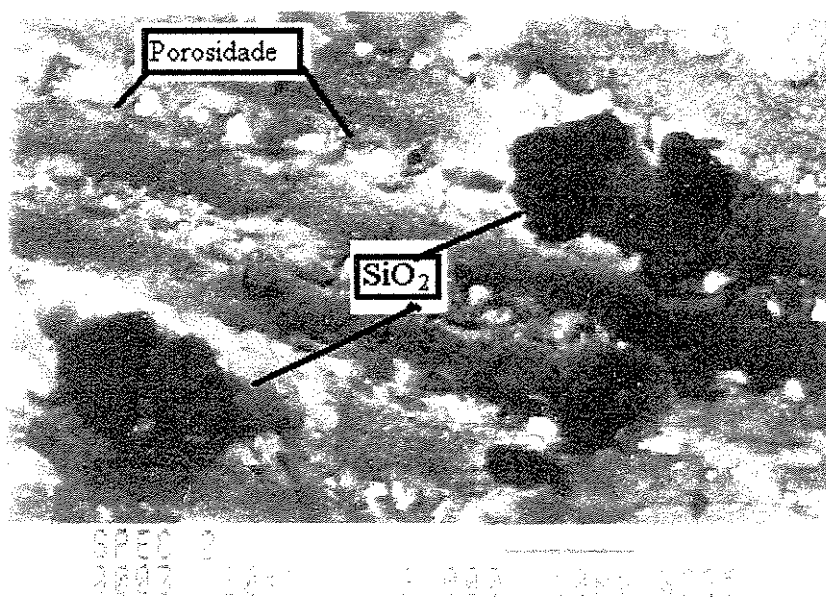


Figura 5.68. Análise por MEV da amostra carvão de bagaço de cana desmineralizada com solução de HCl, denominada “D2”, obtida por pirólise convencional a 475°C (aumento de 2.000X)

A figura 5.69. mostra o alto nível de decomposição imposto a amostra desmineralizada, denominada D3. Nesta, conforme já esclarecido, o valor da concentração da solução com HCl para desmineralização foi maior, o que provocou maior degradação da estrutura, com perda inclusive das partículas de sílica e alumina outrora encontradas.



Figura 5.69. Análise por MEV da amostra carvão de bagaço de cana desmineralizada com solução de HCl, denominada “D3”, obtida por pirólise convencional a 475°C (aumento de 2.000X)

6. CONCLUSÕES

As várias técnicas analíticas usadas nestes estudo relatam alterações estruturais e composicionais do carvão vegetal, em relação a faixa de temperatura usada para pirólise convencional. As análises por XRD, mostram influência do processo por “steam explosion” na matriz carbonácea das amostras de carvão de bagaço, conduzindo-as a experimentar características de evolução estrutural similares aquelas de carvão de madeira.

A evolução (rearranjo) estrutural para as amostras , principalmente oriundas de carvão de madeira, inclui o estreitamento e o deslocamento da linha espectral g-C (002) para ângulos maiores, implicando na diminuição da distância interplanar (características de evolução estrutural para o modelo de estrutura turbostática citada.). As evoluções das reflexões notadas em g-C (101) permitem também, segundo a teoria de Warren utilizada, reconhecer o aumento do diâmetro do microcristalito (L_a), que notoriamente é mais significativo que o aumento da espessura do mesmo (L_c). O mecanismo (rearranjo) para grafitização, origina-se devido ao estímulo térmico, que induz a certa plasticidade nas ligações carbonicas, estimulando ordenadamente, a coalescencia (agregação), o realinhamento e a fusão numa estrutura mais organizada para o cristalito, culminante num arranjo grafítico. Contudo, é sabido que a grande quantidade de O (em relação a H) inerente na biomassa, conduz a rígidas ligações carbonicas que, certamente, limitam este processo de reorganização para formas grafíticas. Entretanto, tal impossibilidade de maior rearranjo da estrutura carbonica para fase grafítica, pode ser benéfica, pois a biomassa mantém ao nível de oxigênio e de porosidade, mantendo assim sua reatividade quando da aplicação em termo redução.

Apesar dos tratamentos térmicos efetuados até 1300°C, não verificou-se em nenhuma das amostras, interações de SiO_2 e Al_2O_3 com metais alcalinos e alcalinos ferrosos, o que poderia resultar na formação de silicatos e aluminosilicatos, sobretudo nas amostras B1 e B2, nas quais é grande a ocorrência de impurezas.

As análise por SAXS demonstraram, para carvão de bagaço de cana, tendência geral de diminuição no tamanho das heterogeneidades maiores (provavelmente poros) da

considerada região I (heterogeneidades em torno de 80 Å), verificadas ao longo do tratamento térmico. Não obstante, ocorre aumento na concentração (n° de eventos) dos centros de espalhamentos com o incremento da temperatura de tratamento térmico, passível de observação na faixa de SAXS ($\sim 0,2 < q < 0,4 \text{ nm}^{-1}$). Por outro lado, em relação a região II (heterogeneidades em torno de 12 Å), a tendência parece oposta, ou seja, de pequeno acréscimo no tamanho das heterogeneidades.

As análises de VSAXS, apesar de conduzidas para pequena parcela das amostras, indicam valores decrescentes para tamanho de agregados de partículas de carbono com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Tal gradiente de decréscimo se mostra maior para as amostras de bagaço. Este fato pode estar indicando maior coalescência dos agregados para amostras mais porosas, como o bagaço de cana.

Conduzindo análises por XRF, observou-se a maior heterogeneidade composicional do carvão de bagaço de cana em relação as amostras de carvão de madeira. Demonstrou-se que tais impurezas se tornaram mais evidentes com incremento do tratamento térmico ou temperatura do processo de carbonização. Isto é consequência da evolução para uma matriz mais “oca”, que pode gerar migrações das impurezas para a superfície, aumentando o contato destas com o oxigênio residual, explicando uma quase integral ocorrência dos elementos sob a forma de óxidos. A principal impureza constatada para o carvão de bagaço é o SiO_2 na forma cristalina (α -quartzo), seguindo-se pela participação de K, Al, Mg, Fe e Ca. Por outro lado, os elementos Na, Ca e K são os mais encontrados na madeira.

Visualiza-se, como esperado, diminuição das impurezas com a desmineralização das amostras de bagaço de cana. Em determinados casos, com a diminuição das principais impurezas nestas amostras (com exceção do SiO_2), obtém-se valores composicionais próximos às amostras originadas de madeira (notadamente de maior pureza), que sob o ponto de vista composicional, traz a possibilidade de aplicação em termo-redução. Elementos como Mg e Al mostraram certa saturação quanto a redução na participação composicional em amostras de bagaço de cana. Também o K apresentou estabilidade de participação ao longo do tratamento térmico. No caso deste último elemento, alguns trabalhos citam sua facilidade de interação com outros elementos na matriz, atribuída a suas características de eletropositividade.

As análises por SEM confirmaram maior degradação macroestrutural (parede celular, fibras, macroporos) para amostras de bagaço em relação as de madeira. O formato irregular

das partículas de quartzo encontradas (e não sob a forma de gotas), informam que este elemento não fundiu-se no tratamento. Tal conclusão não pode ser considerada óbvia, pois há matizes na distribuição do perfil de temperatura dentro do reator usado na pirólise, aliada ainda ao fato de que, porções de matéria-prima mais soltas e próximas a parede, alcançam maior aquecimento. Verifica-se também que é grande a conservação da estrutura das fibras do bagaço de cana, mesmo para as amostras de carvão desmineralizadas.

O estudo pode ser concluído reconhecendo a grande dependência da matriz carbonácea resultante com relação aos precursores que constituem a matéria-prima em questão (celulose, hemicelulose, lignina, cinzas). Uma vez reconhecida a importância do controle das características estruturais do carvão vegetal resultante, principalmente oriundo do bagaço de cana, poder-se-á padronizar processos de pirólise, através do incentivo no estudos de plantas de carbonização contínua, nas quais certos impecilhos, como descontrole na temperatura do processo, baixa densidade; elevada umidade e quantidade de impurezas; excessiva volatilização (derivada da celulose), baixo nível de carbono fixo, poderia ser minimizada para um ponto ótimo a ser pesquisado; fazendo uso ou não de fatores atenuantes como uso de catalisadores, desmineralização, uso da parcela da energia gerada pelos gases do processo; lavagem da matéria prima; compactação; etc.

Em síntese, a aplicabilidade do carvão vegetal determina as características requeridas para sua matriz carbonácea. Especificamente, no caso do bagaço de cana, a pesquisa se justifica quando avalia-se o grande excedente na produção, que talvez possam ser utilizados, principalmente visando a redução de quartzo para silício, na qual a contaminação principal do bagaço por SiO_2 , não traria agravantes ao processo.

Trabalhos Futuros

- Conduzir análises por XRD e XRF usando amostras de biomassa (principalmente bagaço e palha de cana-de-açúcar, com também madeira comuns), com procedências bem definidas em relação as características da área de plantio, submetendo-as à temperatura maiores de conversã
- Variar tempos de exposição nestas temperaturas
- Conduzir estudos fundamentais para a estrutura usando também microscopia eletrônica de transmissão
- Produzir e analisar amostras pirolisadas sob pressão
- Investigar comportamento da interação da sílica em processos de carbonização a maior temperatura e pressão
- Pesquisar comportamento do carvão de bagaço de cana peletizado, com e sem desmineralização, enfatizando medidas de reatividade em termo-redução,

Referências

1. MEDEIROS, J. X.; Energia renovável na siderurgia: análise sócio econômica e ambiental da produção de carvão vegetal para os altos fornos de Minas Gerais , FEM- UNICAMP, Dissertação de Doutorado, 1995
2. PEREIRA, E. A. C, Análise Histórica do Impacto da Siderurgia a Carvão Vegetal – *Revista Metalurgia & Materiais-ABM*, p.704 -707 ,1998
3. SEVÁ Fº, A. O.; *Dilemas Energéticos Brasileiros: usos do carvão mineral na siderurgia e na termo-eletricidade* – Roteiro de pesquisa micro, Campinas, Julho/1992
4. HATFIELD, C. B; Oil back on the global agenda-*Nature*, v. 387, p.121, May 1997
5. CAMARGO, O. A. Desenvolvimento sustentável: Um desafio para a ciência. Boletim informativo-*Sociedade brasileira de Ciência e Solo*, v. 23, n.2, 1998,
6. CENCING, E.G.S.; Pirólise Rápida de Carvões Minerais, Instituto de Química UNICAMP, Tese Doutorado, 1990
7. GOMEZ, E. ° Projeto, Construção e avaliação preliminar de um reator de leito fluidizado para gaseificação de Bagaço de Cana de Açúcar – Cap.1 - Tese Mestrado-Unicamp- Campinas ,1996
8. SUZUKI, C. K., “Integrated quartz cycle processing and sustainable development” , *Proceeding of the First Workshop on QITS, Materials Life Cycle and Environmentally Sustainable Development*, Edited by The UNUIAS. Campinas, p.11-20, March 1998.
9. MATHIEUX, F. *O ciclo integrado de produção do quartzo e o desenvolvimento sustentável* - Relatório de pesquisa micro, Faculdade de Engenharia Mecânica, Unicamp, Campinas, 1997
10. RATTNER, H. *Desenvolvimento Sustentável: tendencias e perspectivas*, Ed. EDUC, pp: 145-157,1990
11. JECHOUTEK, K “Coal for Development: The World Bank’s clean coal initiative” – *Energy World* , n. 246, pp 12-14, 1997
12. GRANDIN, F. H. C. G., “Política de reflorestamento determina o futuro do carvão vegetal na siderurgia brasileira” *Revista Metalurgia&Materiais-ABM*, v.49, n.416, 1993
13. MME -Ministério das Minas e Energia do Brasil “BEN- Balanço Energético Nacional” - 1998.

14. KIRCHHOFF, V.W.J.H. *Queimadas na Amazônia e Efeito Estufa* - INPE- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - Ed. Contexto, page 1-118, São José dos Campos, SP, 1992.
15. CNMAD-(Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento). *Nosso Futuro Comum*, Rio de Janeiro: Fundação Getúlio Vargas (1988
16. SACHS, I. *Ecodesenvolvimento: Crescer sem destruir*, São Paulo: Vértice, 1986.
17. RIBEIRO, m. r. Desenvolvimento sustentável: Um desafio para a ciência. Boletim informativo-sociedade brasileira de Ciência e Solo, Vol 23, n2, 1998,
18. SENTA, T.G. D., Introduction to QITS, *Proceeding of the First Workshop on QITS, Materials Life Cycle and Environmentally Sustainable Development*, Edited by The UNUIAS. Campinas, March 1998, pp:3-10.
19. GODOY, P.H, Morales, R.C., and Suzuki, C. K.; The process of reducing quartz to silicon: feasibility study for improvement of production efficiency. *Proceeding of the "First Workshop on QITS, Materials Life Cycle and Environmentally Sustainable Development"*, Edited by The UNUIAS.Campinas, March 1998, pp:47-54.
20. SZENTE, R. N., Plasma Technology for a better Environment. *Proceeding of First Workshop on QITS, Materials Life Cycle and Environmentally Sustainable Development"*, Edited by The UNUIAS.Campinas, March 1998, pp 222-230
21. ARCOVERDE, W. L, Sumário mineral, DNPM (1991, 1992, 1993, 1995, 1996).
22. NETO, J.B.F; Tosetti, J.P.V, Wolvovich, J.J.; Refino de Silício Grau Metalúrgico, *Revista Metalurgia&Materiais-ABM- 48º Congresso*, Contribuição Técnica nº 2.399 Setembro /1993.
23. CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S.; *Tecnologia de Conversão Energética da Biomassa* Série: Sistemas Energéticos II, EDUA/EFEI, Manaus , 1997, 527 pags.
24. JAASMA, D. R., Relative Elemental Release Rates During Bath Combustion of Wood *Combust. Sci. And Technol.*, v. 49, p.213-25, 1986
25. BURGT, M, J, V. D The role of biomass as an energy carrier of the future. *Energy World*, n. 246, , pp. 16 -17, 1997
26. REHDER, J.E.; Ironmaking with biomass fuel, *Iron & Steelmaker (I&SM)*, v.21, n.2, p. 23-26, 1994.

27. GOMES, P.A., and Oliveira, J.B.; "Teoria da Carbonização da Madeira". In: CETEC. Uso da Madeira para fins energéticos. Série de Publicações Técnicas/SPT-001, Belo Horizonte, p.1-158, 1980
28. FILHO, N. C.; Winkler-Hechenleitner, A. A.; Gomes-Pineda, E. A.; Copper (II) adsorption onto sugar cane bagasse: *International Journal of Polymeric Materials* v 34 n 3-4 1996. p 211-218
29. MCKAY, G.; El-Geundi, M.; Nassar, M. M. Equilibrium studies for the adsorption of dyes on bagasse pith, *Adsorption Science and Technology* v 15 n 4 1997. p 251-270
30. ELLIOTT, D. C., Beckman, D., Bridgewater, A. V. Diebold, J. P., Gevert, S.B., Solantausta, Y.; *Energ. Fuels*, v.5, p.399-410, 1991
31. PATURAU, J. M. *By Products of the cane sugar industry*, Elsevier Publishing Company – 1969- Amsterdam
32. PEREZ, L.E. Brossard; Cortez, L.A.B.; Potential for the use of pyrolytic tar from bagasse in industry, *Biomass and Bioenergy*, v.12 n.5, p.363-66, 1997.
33. SADAKATA, M. ; Takahashi, K. Saito, M. and Sakai, T.; Production of fuel gas and char from wood lignin and holocellulose by carbonization *Fuel*, v.66 ,p. 1667-1671, 1987
34. PINHEIRO, P. C. C. Projetos de Pesquisas, Laboratório de Combustão e Carbonização, Depto De Eng. Mecânica da UFMG , 1998
35. MIYASAKA, S., Comunicação Particular- Março?1999
36. ZANDERSONS, J., Zhurinsh A., and Gravitis, J.; New environmentally friendly technology for charcoal production; *Proceeding of the First Workshop on QITS, Materials Life Cycle and Environmentally Sustainable Development*, Edited by The UNU/IAS. Campinas, March 1998, pp:40-46.
37. ZANDERSONS, J., Kokorevics, A., J. Gravitis, Studies of bagasse charcoal briquetting, reduction of ash content in charcoal, and preliminary material and energy estimation for a design of a pilot plant of bagasse charcoal. Scientific report of the LSIWC (Latvian state institute of wood chemistry – RIGA); Published for UNU/IAS – Working Paper nº 58, 1999
38. GUINIER, A., Fournet, G. ,Walker C. B., and Yudowitch, K. L. *Small angle scattering of X-rays*. J. Wiley and Sons, New York , 1955
39. FRANKLIN, R. E.; *Trans. Farad. Soc.* v.5, p. 668-682 , 1949
40. HIRSCH, P. B., X-ray scattering from coals, p.143-169, 1954

41. WARREN, B. E., *Phys. Rev.* v. 59, pp 693, 1941.
42. FRANKLIN, R., Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons. *Proc Roy. Soc.*, A209, 196, 1951
43. BISCOE, J. and Warren, B. E. An X-ray study of carbon blacks. *J. Appl. Phys.* v.13 p. 364-371, 1942.
44. SANCHES. C. G. *Gaseificação da biomassa*. Manuscrito do Curso, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP, Campinas, 1996
45. CULLIT, B. D. , *Elements of X-ray Diffraction*, 2ª edição, Londres, 1978
46. BRITO, J.O, Correlação entre as características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal – perspectivas de melhoramento – *IPEF- Boletim Informativo*, v. 5, n.14, p.19-48, 1978.
47. SOLTES, E. T. e Elder, T. J. , “Pyrolysis” in “Organic Chemicals from Biomass”, Goldstein, I.S. (ed.), CRC_Press, Boca-Ranton, Pag 63-100, 1981
48. DRUMMOND, A.R. F, Drumond, I.W., “Pyrolysis of sugar cane bagasse in a wire-mesh reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*; v.35 , pp 1263-1268, 1996
49. NASSAR, M. M., Ashour, E. A., Wahid, S. S., Thermal Characteristics of Bagasse *J. App. Pol. Sci.*, v. 61, p.885-90, 1996
50. ALARCON, G. A. R., Jústiz, M. A. Industrial equipment for drying and classifying sugar cane bagasse *Int. Sugar*, v. 95, Nº 1133, p.177-179, 1993.
51. ARRACAETA, B and Friedaman, P. *Int Sugar JNL*, Vol 89, Nº1060, 1987
52. CAUBET, S., Corte, P., Fahim, C. and Traverse, J. P. Thermochemical conversion of biomass gasification by flash pyrolysis study *Solar Energy*, v.29, n.6 ,p.565-572, 1982
53. SEKIGUCHI, Y., Frye, J.S., and Shafizadeh, F., Structure and formation of cellulosic chars *J. Appl. Polymer Science*, v.28, p.3513-3525, 1983.
54. ANTAL Jr, M.J., and Varhegyi, G., Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge, *Ind. Chem. Res.* v. 34, p.703-717, 1995.
55. RAVEENDRAN, K., Ganesbh, A., and Khilar, K.C., Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, *Fuel*, v.75, n.8, p. 987-998, 1996.
56. ANTAL Jr., M.J., Biomass Pyrolysis: A Review of the literature-Part 1: Carbohydrate Pyrolysis *Advances in Solar Energy, American Solar Energy*, v.1, p.175-255, 1983.
57. BRUNNER, P.H., and Roberts, P.V., The significance of heating rate on char yield and char properties in the pyrolysis of cellulose, *Carbon* 18, v.3, p.217-224, 1980

58. MACKAY, D.M., and Roberts, P.V., The dependence of char and carbon yield on lignocellulosic precursor composition *Carbon* v.20, n.2, p.87-94, 1982
59. PANSWIN, A. J. and Zeeuw, C. Textbook of Wood Technology: Structure, Identification, Properties and uses of the commercial woods of the United States and Canada – Cap. 14 -McGraw Hill book company – 1980
60. CIEMAT (SP), Scaling-up of the rotating reactor to 200Kg biomass per hours, 1997, <http://btg.ct.utwente.nl/projects/429>
61. AHUJA, P., Kumar, S., Singh, P. C. A Model for Primary and Heterogeneous Secondary Reactions of Wood Pyrolysis, *Chem. Eng. Technol*, v. 19, p.272-282, 1996.
62. SCOTT, D. S.; Piskorz, J.; Bergougnou, M. A.; Graham, R. and Overend, R. P.; The role of temperature in the fast pyrolysis of cellulose and Wood *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 27, p.8-15, 1988
63. RICHARD J. R, Antal, M. J, Thermogravimetric studies of charcoal formation from cellulose at elevated pressures. Advances in Thermochemical biomass Conversion (ed) A.V.Bridgwater. London, vol 2, 1994
64. PINHEIRO, P. C. C., Figueiredo, F. J., *Desenvolvimento de uma macrotermobalança para estudo da carbonização da Biomassa* – Laboratório de Combustão e Carbonização Departamento Eng. Mec da UFMG- 1992
65. INAGAKI, M., Itoh, T. and Naka, S., Graphitization and sintering of coals under pressure, *Fuel* ,v. 58 p.741-44, 1979b
66. KUHN, L. and flogmann, H. “Reaction of catalysts with mineral matter during coal gasification” *Fuel*, v. 62 , p.205-208, 1983
67. AGANDA, A. A, Murray, P. W., Kamau, K. Temperature Profiles in a wood Packed Bed Heated by Hot Inert Gases, *Trans IchemE*, v.75, Part A, p.677-681, 1997.
69. OBERLIN, A. Carbonization and Graphitization, *Carbon* , Vol 22, n6, pp521-541, 1984
68. MILLET, j. Millet, J. E. and Vivares, A. *J. Chim. Phys*, Vol 60, pp-553 , 1960
70. YOUSSET, A. M., *Carbon*, v. 13, n. 1, 1975
71. HERNADEZ, J. G., Calderon, I. H., Luengo, C. A. and Tsu, Raphael “Microscopic structure and electrical properties of heat treated coals and eucalyptus charcoal” *Carbon*, v.20, n.3, p. 201-205, 1982

72. CASTEEL, J.L., Pringle, O.A., LIN, J.S., Schmidt, P.W., Slocum, D.H., McGuines, A. JR., and Beall, F.C., Small angle x-ray scattering study of the porosity in charcoals - *Wood and Fiber* ,v.10, n.1, p.6-18, 1978
73. EMMERICH, F.G, Souza, J. C. Torriani, I. L and Luengo, C.A. – Applications of a granular model and percolation theory to the electrical resistivity of heat treated endocarp of babassu nut. *Carbon*, v.25, n.3, p. 417-424, 1987
74. MACKAY, D.M., and Roberts, P.V. The influence of Pyrolysis conditions on yield and microporosity of lignocellulosic chars *Carbon* v.20, n.2, p. 95-104, 1982
75. MARSH, Harry, *Introduction to Carbon Science*, Butterworths -1989
76. KREVELEN, D. W.V, *Coal*, Elsevier, Amsterdam, 1961
77. BROOKS, J. D., Taylor G. H. The formation of some graphitizing carbons, *Chemistry and Physics of Carbon*, vol 4, p.243, 1968
78. REYNOLDS, W, N – *Physical Properties of Graphite* - Elsevier Materials Science Series- 1968
79. CHARLIER, J. C., Gonze, X., Michenaud, J. P. First-principles study of the stacking effect on the electronic properties of graphite. *Carbon*, v. 32, p.289-299, 1994
80. AMELINCKX, S. , Delaigrette, P. and Heerschap, M. Chemitry and Physics of Carbon - Dislocation and stacking faults in graphite., New York , Vol 1, Pag 1, 1965
81. MONTHIOUX, M., Oberlin, M., Oberlin A; Bourat, X. and Boulet, R. Heavy Petroleum products: Microtexture and ability to Grafhitize *Carbon*, v.20, n.3 , p.167-76, 1982
82. BAKER, R. T. K., The relationship between particle motion on a graphite surface and Temperature. *J. Catalysis*, vol 78, p. 473, 1982
83. KLUG, H. P. and Alexander, L. E., *In X-ray Diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, John Wiley and Sons, Ed 2nd, New York, 1974
84. MARSH, H. and Griffiths, J. A high resolution electron microscopy stydy of graphitization of graphitizable carbons. Extended Abstracts, *Internation symposium on Carbon*, Toyohashi, Japan, pp. 81, 1982
85. HAGA, T. and Nishiyama, Y. “Influence of structural parameters on coal char gasification_Parte 1: Non –Catalytic steam Gasification, *Fuel*, v.67, p. 743-747, 1988
86. HAGA, T. and Nishiyama, Y. “Influence of structural parameters on coal char gasification_Parte 2: Ni-catalysed steam gasification, *Fuel*, v.67, p. 748-752, 1988

87. KUMAR, M; Gupta, R.C.; Sharma, T.; X-ray diffraction studies of Acacia and Eucalyptus wood chars— *Journal of Materials Science* , v.28, p. 805-810, 1993.
88. ICCTC- Carbon, Vol 27, n.2, pp 305-312, 1989
89. BOKROS, J. C. Chemistry and Physics of Carbon , Vol 5, pp.1-118, (Editado por P. L. Walker Jr.) Marcel Dekker, New York, 1965
90. HERMANS, P. H. And Weidinger, A. J. , *Journal Polm Sci*, , v.4, p.709, 1949
91. MANTELL, C. L. *Carbon and Graphite Handbook* , Interscience Publishers-JohnWiley & Sons, 1968
92. LIN, Q.; Guet, J. M., Characterization of coals and macerals by X-ray diffraction *Fuel*, v.69, p.821-825, 1990
93. VAN VLACK, L. H. *Princípios de Ciência e tecnologia dos Materiais*, Ed. Campus, 4ª edição, ISBN 8570011660, 1979
94. ADDISON-wesley e Van vlack, L. H. *Princípios de ciência e tecnologia dos materiais* cap 3, 5ªedição, 1984, editora Campus
95. SCHMIDT, P. W., Small angle x-ray scattering form suspensions of particles. *Soil Sci*. v.112, p. 53-61,1971
96. SHINOHARA, A. H. Local Structure and structural Inhomogeneity in Amorphous alloys determined by X-ray diffraction and small angle X-ray scattering. Tohoku (Japan): Tohoku university, , 151 p, Tese Doutorado, 1994
97. SUZUKI, C. K., Iwasaki, F., Kohra, K., “Studies of micron order defects in quartz by a high angular resolved X-ray small angle scattering technique” Proceeding of Annual Symp. on Frequency Control, USA, 1981.
98. VAN KREVELEN, D. W., Coal, Elsevier, Amsterdam, 1961
99. PADILHA, A. G.; Filho, F,A . *Técnicas de Análise Microestrutural*, Ed. Hemus - _ Cap. 1,2, 4 e 5, 1985
100. SILVA Jr, D. N., Tabini, R. *Fibras ópticas*, Ed. Éria-,Cap 6, ISBN 8571940541, 1991
101. WELLS, O. C. – *Scanning Electron Microscopy* – Cap. I, II e V . 1974
102. GOODHEW, P. J. *Electron microscopy and analysis*, Wykeham Publications, Londres, 1975
103. MODIN, H. e Modin, S. *Metallurgical microscopy*, Butterworths, Londres, 1973

104. ASSUMPÇÃO, R. T. – *Caracterização de Defeitos em Semicondutores através de Microscopia Eletrônica de Varredura*, Faculdade de Engenharia Mecânica - Unicamp – Tese Doutorado 1988
105. CARMONA, F. and Dethaes, P, Effect of density fluctuations on the physical properties of a disordered carbon. *J. Appl. Phys.* v 49, n.2, p. 618-628, 1978
106. JCPDS-ICDD – Joint Committee for Powder Diffraction Standards- International Center for Diffraction Data, 1995
107. WORNAT, M.J.; Hurt, R.H; Yang, N.Y.C.; Headley, T.J. Structural and compositional transformations of biomass chars during combustion *Combustion and Flame*, v.100 , p. 131-143, 1995
108. BLACKWOOD, J. D. and McTaggart, F. K., Reactions of carbon with atomic gases- *Chemical Engineering Sections*, p.533-542, 1959.
109. DUARTE, H. C. Hidrólise de Bagaço de Cana com ácido clorídrico concentrado, Instituto de Química, UNICAMP, Tese de Doutorado, 1989
110. LAINE, N. R., Vastola, F. J. and Walker Jr., P. L. The importance of active surface area in the carbon-oxygen reation. *J. Chim Phys.*, v.67, p. 2030-2034, 1963
111. LEWIS, I. C. Chemistry of carbonization *Carbon* v.20, n.6 ,p.519-29, 1982
112. EDSTROM, T. and Lewis, I. C., “Chemical structure and graphitization : X-ray diffraction studies of graphites derived from Polynuclear aromatics” *Carbon*, v.7, p. 85-91, 1969
113. DAVIS, K.A, Hurt, R.H., Yang, N. Y. C. , Headley, T. J., “Evolution of Char Chemistry Crystallinity, and ultrafine structure during pulverized-Coal Combustion- *Combustion and Flame*, v.100 p.31-40, 1995
114. SMITH, W. R. and Polley, M. H., *J. Phys. Chem.*, v. 60, p.689-691, 1956.
115. FOSTER, M. D. and Jensen, K. F., Small angle X-ray scattering investigations of pore structure changes during coal gasification , *Fuel*, v.69 , pp: 80-96, 1990
116. QUANN, R. J., Sarofim, A. F., *Fuel*, v.65, p.40-46, 1986
117. ZYGARLICHE, C. J., Steadman, E. N., Benson, S. A., *Prog. Ener. Combust. Sci.*, v.16, p. 195-204, 1990.
118. HAIS, D., Patrick, J. W. and Walker, A. SEM characterization of cokes and carbons *Fuel*, v. 62 p.1079-1083, 1983
119. BROOKS, J. D., Taylor G. H. , *Carbon*, v.3, p.185, 1965

120. FUWAPE, J. A., Effects of carbonisation temperature on charcoal from some tropical trees- *Bioresource Technology*, v.57, p.91-94, 1996
121. MORALES, R.C., MATHIEUX, F., GODOY, P.H., SUZUKI, C.K., Environmental Implication for Charcoal Production in Brazil. Proceeding of *First Workshop on QITS, Materials Life Cycle and Environmentally Sustainable Development*", Edited by The UNUVIAS.Campinas, March 1998, pp 23-30
122. MORALES, R.C, Godoy, P. H., Shinohara, A. H., Suzuki, C. K., Kokorevics, A., Zandersons, J., Gravitis, J. Efeito da temperatura de pirólise do carvão vegetal preparado a partir do bagaço de cana de açúcar, 13° CBECIMAT, Curitiba 1998