

FÁBIO MONTEIRO LEITE DE SOUZA

PRODUÇÃO E QUALIDADE DO CARVÃO BRANCO PARA USO DOMÉSTICO

Botucatu

2019

FÁBIO MONTEIRO LEITE DE SOUZA

PRODUÇÃO E QUALIDADE DO CARVÃO BRANCO PARA USO DOMÉSTICO

Tese apresentada à Faculdade de Ciências
Agronômicas da Unesp Câmpus de Botucatu,
para obtenção do título de Doutor em Ciência
Florestal.

Orientador: Claudio Angeli Sansígolo

Botucatu

2019

S729p Souza, Fabio Monteiro Leite de
Produção e qualidade do carvão branco para uso doméstico
/ Fabio Monteiro Leite de Souza. -- Botucatu, 2019
96 p. : il., tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu
Orientador: Claudio Angeli Sansígolo

1. Material lignocelulósico. 2. Pirólise da madeira. 3. Ativação
física. 4. Estrutura carbonácea. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

Título: "PRODUÇÃO E QUALIDADE DO CARVÃO BRANCO PARA USO DOMÉSTICO"

AUTOR: FÁBIO MONTEIRO LEITE DE SOUZA
ORIENTADOR: CLAUDIO ANGELI SANSIGOLO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em CIÊNCIA FLORESTAL, pela Comissão Examinadora:

Claudio A. Sansigolo

Prof. Dr. CLAUDIO ANGELI SANSIGOLO
Ciência Florestal / Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu - UNESP

Elías Taylor Durgante Severo
Prof. Dr. ELIAS TAYLOR DURGANTE SEVERO
Ciência Florestal / Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu - UNESP

Carla dos Santos Riccardi
Prof.^a Dr.^a CARLA DOS SANTOS RICCARDI
Bioprocessos e Biotecnologia / Faculdade de Ciências Agronômicas de Botucatu

Diego Correa Ramos
Prof. Dr. DIEGO CORREA RAMOS
Depto de Engenharia Florestal / Universidade Federal de Viçosa

Fabio Minoru Yamaji
Prof. Dr. FÁBIO MINORU YAMAJI
Ciências Ambientais / Universidade Federal de São Carlos - Campus Sorocaba

Botucatu, 13 de dezembro de 2019.

**Dedico este trabalho a toda minha
família em especial ao meu filho,
Conrado Leite de Souza.**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela vida, pela capacidade e pelas bênçãos que são constantes.

A minha família, que sempre foi e sempre será fundamental em minha vida. Principalmente Tio João e a Tia Fátima por todo apoio e incentivo aos estudos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES – por ter acreditado na concepção deste trabalho.

Ao curso de Pós-graduação em Ciência Florestal da Universidade Estadual Paulista.

Agradeço ao meu orientador Cláudio Angeli Sansígolo, por todos os ensinamentos, pela oportunidade de desenvolvimento e crescimento profissional.

Ao amigo Milton Sakurai que sempre foi o grande fomentador e apoiador do projeto carvão branco e ao amigo Taka pelo apoio nas atividades de produção e disponibilidade de informações técnicas.

Aos amigos Moacir Reis e Duílio Jurado pela amizade e parceria ao longo dos anos, com quem convivi na prática os desafios da produção de carvão vegetal e as trocas de vivências/experiências que contribuíram para o crescimento profissional.

A minha parceira Juliane Silva pela continua colaboração ao longo de todo o trabalho e principalmente pelo acompanhamento das leituras, conselhos e discussões a respeito dos diferentes assuntos.

A todos os professores, funcionários e alunos do Departamento de Ciências Florestais da Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP, Campus de Botucatu e Faculdade de Ciências Sociais e Agrárias de Itapeva, pela disponibilidade em ajudar sempre, e pela grande amizade.

A todos os amigos que ofereceram seu apoio durante a realização deste projeto, e as pessoas que, de uma forma ou de outra, colaboraram para a concretização deste trabalho e tiveram seus nomes aqui omitidos.

Meus sinceros agradecimentos!

O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.

José de Alencar

LISTA DE FIGURAS

Página

FIGURA 1. ESTRUTURAS DOS GRUPOS FUNCIONAIS DE OXIGÊNIO NA SUPERFÍCIE DO CARVÃO ATIVADO.....	30
FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO DOS DIFERENTES TAMANHOS DE POROS PRESENTES NA ESTRUTURA DE CARVÕES ATIVADOS.	32
FIGURA 3. ESTRUTURA DA CELULOSE	33
FIGURA 4. FÓRMULA DO O-ACETIL-4-O-METIL GLUCORONICO EM “HARDWOOD”	34
FIGURA 5. ESTRUTURA DA LIGNINA	35
FIGURA 6. LOCALIZAÇÃO AMPLA DA AMÉRICA DO SUL, DESTACANDO A REGIÃO DE ESTUDO	42
FIGURA 7. PLANTA ESQUEMÁTICA DO FORNO PILOTO; (A) VISTA FRONTAL DO FORNO; (B) VISTA TRASEIRA DO FORNO; (C) VISTA EM CORTE DO FORNO; (D) PLANTA BAIXA DO FORNO.	44
FIGURA 8. VISTA GERAL DOS OITO FORNOS COM COBERTURA	45
FIGURA 9. LADO ESQUERDO (A) – FORNO ABASTECIDO COM LENHA ALINHADA NO SENTIDO VERTICAL; LADO DIREITO (B) – FORNO LIGADO EM PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO.....	45
FIGURA 10- LADO ESQUERDO (A) – ABERTURA DA PORTA INFERIOR PARA IGNIÇÃO DE OXIGÊNIO DENTRO DO FORNO; LADO DIREITO (B) – USO DO SOPRADOR ADAPTADO ELEVANDO A TEMPERATURA DO FORNO..	46
FIGURA 11. LADO ESQUERDO (A) – PONTO DE RETIRADA DO CARVÃO COM TEMPERATURA $\approx 1000^{\circ}\text{C}$ E COLORAÇÃO ALARANJADA; LADO DIREITO (B) – PROCEDIMENTO DE RETIRADA E RESFRIAMENTO DO CARVÃO COM O USO DE AREIA E CINZAS.....	47
FIGURA 12. PROCESSO DE SELEÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DO CARVÃO BRANCO; (A) PENEIRA ROTATIVA PARA SEPARAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO; (B) CARVÃO BRANCO EM DIFERENTES GRANULOMETRIAS; (C) AMOSTRA APÓS SELEÇÃO DESTACANDO A ESTRUTURA POROSA	48
FIGURA 13. CARVÃO BRANCO SELECIONADO EM DIFERENTES GRANULOMETRIAS.....	48
FIGURA 14. RESÍDUOS DA BIOMASSA UTILIZADOS PARA ANÁLISE QUÍMICA E DENSIDADE BÁSICA; (A) AMOSTRAS DA MADEIRA CLASSIFICADA NA FRAÇÃO 40/60 MESH PARA ANÁLISES QUÍMICAS; (B) AMOSTRAS DE MADEIRA SUBMETIDAS À ANÁLISE DE DENSIDADE BÁSICA.	50
FIGURA 15. PROCEDIMENTOS UTILIZADOS PARA ANÁLISES DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS; (A) AMOSTRAS DE CARVÃO MOÍDAS SEM CLASSIFICAÇÃO; (B) AMOSTRAS CLASSIFICADAS PELA PENEIRA; (C) PROCEDIMENTO PADRÃO PARA ANÁLISE IMEDIATA DO CARVÃO COM USO DA MUFLA.....	51
FIGURA 16. AMOSTRA DAS CINZAS DO CARVÃO BRANCO SELECIONADAS PARA ANÁLISE; (A) IMAGEM DO CARVÃO EM FRAÇÃO GRANULOMÉTRICA E A CINZA OBTIDA DA AMOSTRA; (B) CARACTERÍSTICAS DAS CINZAS OBTIDAS ENTRE AS ESPÉCIES ANALISADAS.	52
FIGURA 17. TESTE COMERCIAL DE CHISPAS DO CARVÃO BRANCO. LADO ESQUERDO (A) INÍCIO DO PROCESSO DE QUEIMA; LADO DIREITO (B) CARVÃO ACESO EM ETAPA DE DEGRADAÇÃO	54
FIGURA 18. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS (TG/DTG)	63
FIGURA 19. ISOTERMA DE ADSORÇÃO/DESORÇÃO DE N_2 PARA AS ESPÉCIES ANALISADAS	77

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1. VALORES DA ÁREA DE SUPERFÍCIE (m^2/g^{-1}) PARA CARBONOS FISICAMENTE ATIVADOS, OBTIDOS A PARTIR DE PRECURSORES LIGNOCELULÓSICOS.....	31
TABELA 2. TEMPO DE EXPOSIÇÃO AO AR E TEMPERATURA MÁXIMA DOS FORNOS	47
TABELA 3. DENSIDADE BÁSICA E ANÁLISE DOS COMPONENTES QUÍMICOS DA MADEIRA	56
TABELA 4 RESULTADOS DOS RENDIMENTOS GRAVIMÉTRICOS E EFICIÊNCIA VOLUMÉTRICA DO PROCESSO ...	59
TABELA 5. DENSIDADE RELATIVA APARENTE, ANÁLISE QUÍMICA IMEDIATA E PODER CALORÍFICO SUPERIOR DO CARVÃO BRANCO.....	65
TABELA 6. ANÁLISE ELEMENTAR DO CARVÃO BRANCO; RELAÇÃO CARBONO/NITROGÊNIO; CARBONO/HIDROGÊNIO E PODER CALORÍFICO SUPERIOR	68
TABELA 7. ANÁLISE DOS MACROELEMENTOS DAS CINZAS DO CARVÃO BRANCO.....	70
TABELA 8. ANÁLISE DOS MICROELEMENTOS DAS CINZAS DO CARVÃO BRANCO.....	71
TABELA 9. PROPRIEDADES ENERGÉTICAS, RENDIMENTO EM CARBONO FIXO E INCIDÊNCIA DE CHISPAS	72
TABELA 10. ÁREA SUPERFICIAL BET, VOLUME MICROPOROSO E DIÂMETRO MÉDIO DOS POROS.....	75

RESUMO

O carvão branco caracteriza-se por ser um produto sólido carbonoso de elevada densidade energética, elevado teor de carbono fixo e ampla área superficial específica, sendo um material de potencial interesse no mercado mundial devido suas propriedades energéticas e capacidade de adsorver compostos da fase líquida e gasosa. Apesar de suas diversas vantagens, nota-se, todavia, um mercado incipiente de informações técnicas relacionadas ao método de produção e qualidade do produto para o uso doméstico. Desta forma, a presente pesquisa teve como objetivo avaliar a qualidade do carvão branco de diferentes espécies arbóreas oriundas de manejo florestal no Bioma Chaco. Para desenvolvimento do projeto foram construídos fornos de alvenaria com capacidade de enformamento de 5,5 st, visando o tratamento térmico da madeira por meio do processo da pirólise, e posterior ativação física do carvão em temperaturas elevadas ($\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). No total, foram realizadas três carbonizações individuais por espécie na qual foram determinados os rendimentos do processo e avaliadas as propriedades químicas, densidade aparente, propriedades energéticas e área superficial específica do carvão branco. O processo de produção possibilitou rendimento gravimétrico médio de 28,17% e rendimento em carbono fixo de 25,08%. O carvão branco apresentou valores elevados de densidade aparente ($0,440 - 0,762\text{ g.cm}^{-3}$) e densidade energética ($3298 - 5931\text{ Kcal/m}^{-3}$) e demonstrou propriedades químicas em conformidade com as normas europeia, asiática e brasileira. A ativação física na qual foi submetida as amostras removeu parte dos materiais voláteis e possibilitou uma composição química elementar e área superficial específica equivalente ao carvão ativado. As espécies que apresentaram as melhores propriedades energéticas para o uso doméstico foram *B. sarmientoi*, *A. quebracho-blanco* e *P. ruscifolia*. Em relação ao uso do carvão branco como possível produto adsorvente, as maiores áreas superficiais específica e carbono elementar foram constatadas para *B. sarmientoi*, *S. balansae* e *E. saligna*.

Palavras-chave: Material lignocelulósico. Pirólise da madeira. Ativação física. Estrutura carbonácea.

ABSTRACT

White charcoal is characterized by being a carbonaceous solid product with high energy density, high fixed carbon content and a large specific surface area, being a material of potential interest in the world market due to its energetic properties and ability to adsorb liquid phase compounds and gaseous. Despite its various advantages, there is, however, an incipient market of technical information related to the production method and product quality for domestic use. Thus, this research aimed to assess the quality of white charcoal from different tree species obtained from forest management in the Chaco Biome. For the development of the project, masonry ovens with a capacity of 5,5 st were built, aiming at the thermal treatment of the wood through the pyrolysis process, and later physical activation of the coal at high temperatures ($\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). In total, three individual carbonizations were carried out per species in which the process yields were determined and the chemical properties, bulk density, energy properties and specific surface area of the white charcoal were evaluated. The production process enabled an average gravimetric yield of 28.17% and a fixed carbon yield of 25.08%. White charcoal showed high values of apparent density ($0.440 - 0.762\text{ g.cm}^{-3}$) and energy density ($3298 - 5931\text{ Kcal/m}^{-3}$) and demonstrated chemical properties in accordance with European, Asian, and Brazilian standards. The physical activation in which the samples were submitted removed part of the volatile materials and allowed elementary chemical composition and specific surface area equivalent to the activated carbon. The species that showed the best energetic properties for domestic use were *B. sarmientoi*, *A. quebracho-blanco*, and *P. ruscifolia*. Regarding the use of white charcoal as a possible adsorbent product, the largest specific surface areas and elemental carbon were found for *B. sarmientoi*, *S. balansae*, and *E. saligna*.

Keywords: Lignocellulosic material. Wood pyrolysis. Physical activation. Carbonaceous structure.

SUMÁRIO

	PÁGINA
1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS.....	23
2.1 Objetivo Geral.....	23
2.2 Objetivos Específicos	23
3 REVISÃO LITERATURA	24
3.1 História do carvão vegetal.....	24
3.2 Carvão branco, sua origem e importância.....	25
3.3 Carvão ativado e suas aplicações	27
3.4 A madeira como biomassa e sua composição físico-química	33
3.5 Processos de produção do carvão vegetal.....	37
3.6 Ativação do carvão vegetal	38
3.7 Característica do Bioma Chaco	40
4 MATERIAL E METODOS	42
4.1 Localização da área de estudo e seleção da matéria prima.....	42
4.2 Modelo do forno utilizado.....	43
4.3 Procedimentos para produção do carvão branco	45
4.4 Seleção e classificação do carvão.....	48
4.5 Rendimentos gravimétricos e eficiência volumétrica.....	49
4.6 Análises das propriedades químicas e densidade básica das madeiras.....	49
4.7 Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	50
4.8 Análises químicas e densidade aparente do carvão.....	51
4.9 Análise elementar do carvão	51
4.10 Análise elementar das cinzas do carvão.....	52
4.11 Poder calorífico e propriedades energéticas.....	53
4.12 Área superficial BET	53

4.13	Análise da incidência de chispa do carvão.....	53
4.14	Análises estatísticas	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1	Propriedades químicas e densidade básica da madeira	55
5.2	Rendimentos gravimétricos e eficiência volumétrica	58
5.3	Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	60
5.4	Propriedades químicas e densidade aparente do carvão.....	64
5.5	Propriedades energéticas do carvão.....	71
5.6	Área superficial específica do Carvão Branco	74
5.7	Isoterma de adsorção/dessorção do carvão branco.....	76
6	CONCLUSÃO	78
7	RECOMENDAÇÕES DE TRABALHO FUTURO	79
	REFERÊNCIAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

O carvão branco, também conhecido como “*binchotan*”, é um tipo de carvão ativado de resistência mecânica, notoriamente utilizada na região oriental, especialmente no Japão, onde apresenta ampla variedade de aplicações. Caracteriza-se por ser um material sólido carbonoso, de elevada densidade energética, elevado teor de carbono fixo, ampla área superficial específica e outros materiais inorgânicos. Matéria oriunda de um processo de ativação física que se inicia com a desidratação e posterior carbonização da madeira por meio de tratamento térmico em temperaturas elevadas.

As diferentes características da matéria prima obtida no processo admitem ao material carbonáceo, potencialidades energéticas na forma de biocombustíveis, para usos industriais e domésticos (GUO et al., 2015; HO et al., 2014; GAURAV et al., 2017); eficiente e amplamente utilizado na clarificação, desodorização e purificação de líquidos e gases (CHIA et al., 2014; ÇEÇEN; AKTAS, 2011; BANSAL; GOYAL, 2005); absorvedor de ondas eletromagnéticas (MIKI et al. 2004; UCHIDA et al., 2004); e de uso na medicina em forma de fármacos para tratamento de intoxicações e antídotos (COONEY, 1995).

A estrutura característica do material permite adsorver componentes em fase líquida ou gasosa, devido sua ampla área de superfície específica e elevados teores de carbono elementar. A caracterização detalhada do carvão branco revela uma microestrutura porosa contendo mistura de carbonos amorfos na forma de anéis aromáticos condensados, combinados com grupos alifáticos (CHIA et al., 2014).

Apesar das diversas vantagens destacadas em relação ao carvão branco, nota-se, todavia, poucas informações disponíveis e informalidade do setor que ainda é muito incipiente devido às distorções de custos, preços e qualidade do produto em sua cadeia de valor. Em geral, o que é possível obter de informação na literatura, diz respeito à produção de carvão vegetal sem distinção quanto às características e tipos.

Segundo dados da FAO (2017), a produção global de carvão vegetal (cadeia ampla) teve um aumento de 19% nos últimos dez anos, atingindo 52 milhões de toneladas em 2015, sendo mais da metade (62,1%) produzida pela África, seguida pelas Américas (19,6%), Ásia (17%), Europa (1,2%) e Oceania (0,1%). Em relação aos países, o Brasil é o maior produtor mundial com 6,2 milhões de toneladas, 12%

da produção global. No Brasil, mais de 90% do carvão vegetal é usado no setor industrial, sendo que o consumo de 80% é pelas metalúrgicas (GIZ, 2015). Em outros países da América Latina, África e Ásia, o carvão é usado principalmente na indústria de alimentos, restaurantes e residências.

Como referência, nos últimos anos, especificamente para a atividade do carvão ativado que é outra possibilidade de uso do carvão branco, relata-se um crescimento, com uma taxa anual média de 1,9% (mesma faixa de crescimento quando comparada ao carvão vegetal) e projeções que apontam um total de 9,9 milhões de toneladas importadas em 2016, sendo Estados Unidos, Alemanha e China os principais países produtores e consumidores (WORLD-ACTIVATED CARBON, 2018).

A procura por material carbonáceo para o uso doméstico, independente da sua finalidade deverá continuar crescendo nas próximas décadas, impulsionado pelo crescimento e demanda populacional e pela diversidade de usos e segmentos, devido a qualidade de suas propriedades energéticas e propriedades adsorventes.

O notório potencial do carvão branco e as projeções futuras de demanda, já sinalizam para o avanço do mercado, que deve ser acompanhado pelo setor produtivo, o que fortalece a importância do desenvolvimento de novos métodos de produção, visando obter o melhor rendimento, maior eficiência operacional e diferentes qualidades de produto. O material carbonáceo pode ser derivado de muitas fontes a partir de compostos lignocelulosicos e obtido por diferentes processos. As matérias-primas utilizadas, o processo de carbonização e a ativação do carvão, são importantes parâmetros que determinam as propriedades físicas e químicas do material resultante.

Em geral, o intuito deste projeto foi avaliar a qualidade do carvão branco utilizando resíduos lenhosos de maior densidade, produzidos em forno industrial de carbonização, com o intuito de disponibilizar melhores informações sobre o rendimento de produção e qualidade do carvão branco na América do Sul.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a qualidade do carvão branco de diferentes espécies arbóreas, produzido em um forno industrial de carbonização.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar o processo produtivo do carvão branco em forno industrial;
- Caracterizar as propriedades químicas e densidade básica dos materiais lenhosos precursores;
- Avaliar as propriedades químicas, densidade aparente e propriedades energéticas do carvão branco;
- Analisar a área superficial específica e diâmetro médio dos poros;
- Apresentar os métodos de qualificação e seleção do carvão branco para o uso doméstico;
- Difundir a atividade de produção e disponibilizar informações para comercialização.

3 REVISÃO LITERATURA

3.1 História do carvão vegetal

Ao longo da história humana, a presença de carvão estende-se tão distante no tempo que sua origem é impossível de ser determinada com precisão. Antes do uso do que hoje é chamado carvão branco e/ou carvão ativado (estrutura porosa altamente desenvolvida), o carvão de madeira (obtido da pirolise) ou carvão mineral (extraído de jazidas), na sua forma mais simples, já era empregado como produto de alto poder energético e adsorvente natural pelos povos antigos (GONZALEZ-GARCIA, 2018).

O primeiro caso registrado data de 3750 a.C, quando os egípcios e os sumérios usavam carvão vegetal para a redução de minérios de cobre (Cu), zinco (Zn) e estanho (Sn) na fabricação de bronze, e também como combustível (DERBYSHIRE et al., 1995; GUPTA, 2018).

A prova do uso medicinal do carbono foi encontrada em Tebas (Grécia), em um documento de papiro de 1550 a.C, que relatava que os egípcios usavam carvão como adsorvente para fins medicinais e agente purificador. Mais tarde, Hipócrates (por volta de 400 a.C) espanava feridas com carvão em pó e recomendava que a água fosse filtrada com carvão, antes do consumo, para eliminar o mau gosto e o odor, prevenir várias doenças, incluindo epilepsia, clorose e antraz (BANSAL; GOYAL, 2005; INAGAKI; TASCON, 2006).

Em 157 d.C, carbonos de origem vegetal e animal foram usados para o tratamento de ampla gama de doenças. No ano de 1773, Karl Wilhelm, químico da Pomerânia, costa báltica da Europa, reconheceu o poder da adsorção de materiais derivados de carbono de diferentes fontes (GUPTA, 2018).

A primeira aplicação relatada de carbonos ativados, como agente gasoso, ocorreu em 1793, quando o Dr. Kehl aplicou o “woodchar” para mitigar os odores que emanavam da gangrena. Em 1794 na Inglaterra, houve sua primeira aplicação no setor industrial, em que foi usado como agente descolorante na indústria de produção de açúcar (GONZALES-GARCIA, 2018). A primeira aplicação em fase gasosa em larga escala do carbono ativado ocorreu em meados do século XIX. Em 1854, o Município de Londres ordenou a instalação de filtros de carvão em todos os sistemas

de ventilação para remover odores desagradáveis. Em 1872, máscaras de gás com filtros de carbono foram usadas em indústrias químicas para evitar a inalação de vapores de mercúrio (INAGAKI; TASCAN, 2006).

O desenvolvimento da sociedade moderna ao longo do século promoveu o amplo avanço da produção e a utilização do carvão vegetal no setor siderúrgico e, especialmente na segunda metade do século 20, onde também se deu início a comercialização em escala de carvões ativados produzidos industrialmente (DERBYSHIRE et al., 1995). As modificações em regulamentos ambientais inerentes aos recursos hídricos, produção de gás limpo, controle de qualidade do ar e armazenamento de energia ao longo dos anos fortalece o mercado e releva a importância de estudos direcionados à produção e aproveitamento da matéria prima residual, para transformação em produto carbonoso.

Atualmente, a utilização de resíduos lignocelulosicos com características lenhosas de maior densidade tem sido mais utilizada para produção de carvão preto convencional, e os resíduos lenhosos de menor densidade, além de cascas de frutos tem sido os precursores mais comuns para a produção em larga escala do carvão ativado, atendendo diretamente diversos segmentos e atividades industriais (GONZALES- GARCIA, 2018).

3.2 Carvão branco, sua origem e importância

O carvão 'branco', também conhecido como binchotan, tem nome de um fabricante de carvão vegetal em Tanabe, na provincia de Kishu, em Wakayama, **Bi** cchuya **Cho** zaemon que começou a vender esse tipo de carvão (**Tan**) no final do século XVII. Aperfeiçoando uma técnica que produzia carvão de extraordinária pureza, a partir do carvalho Ubame (madeira de alta densidade) que crescia nas colinas arborizadas de Kishu.

O “*binchotan*” é sintetizado pirolizando madeiras duras, como carvalho, a uma temperatura relativamente baixa (~200–400 °C) por um período de tempo, geralmente de alguns dias, e depois elevando a temperatura do forno para ~1000 °C no final do processo de pirólise. O carvão branco quente é então retirado e rapidamente coberto com revestimento em pó para resfriá-lo. A farinha utilizada para o sufocamento é uma mistura de terra, areia e cinzas de baixa granulometria, o que dá um tom cinza claro

a superfície do carvão. O rápido aumento da temperatura, seguido de um choque térmico no resfriamento, dá origem a uma estrutura carbonácea única, de alta densidade, com boa resistência mecânica e elevado teor de carbono fixo (MIURA et al., 1931; CHIA et al., 2014).

Este produto tornou-se notoriamente conhecido na região oriental, principalmente no Japão, tendo seu uso principal como combustível no preparo de alimentos, pois, ao contrário do carvão preto comum, “*Binchotan*” queima por três a cinco horas e pode ser apagado e reacendido duas ou três vezes. Premiado por chefes de todo o mundo, o carvão branco emite raios infravermelhos distantes e cria o sabor de alimentos grelhados. Devido ao alto teor de carbono, é completamente inodoro o que traz à tona os sabores naturais dos alimentos (KIM; LEE, 2010).

Além do seu uso principal como combustível, o carvão branco apresenta algumas outras aplicações, que incluem seu uso como purificadores de água, xampus e desumidificadores (CHIA et al., 2014); Blindagem por radiofrequência (RF) (NORIKANE et al., 2006); Absorvedor de ondas eletromagnéticas (MIKI et al., 2004; UCHIDA et al., 2004); e como desodorizante para banheiro (KAZUE, 1998).

Embora amplamente utilizado, devido suas características únicas que podem ser usadas de várias maneiras, quase nada se sabe sobre a microestrutura do carvão branco. Miao et al. (2010) utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV), relatam uma alta densidade de poros orientados em diferentes direções, com área superficial (BET) de cerca de $\pm 270 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$.

Byrne et al. (1997) deduziram que os mecanismos envolvidos na reestruturação da madeira carbonizada a alta temperatura (em torno de 1000 °C), afetaram mais a morfologia da microestrutura do que a morfologia da macroestrutura, além disso, o baixo teor de material volátil aumentou o ponto de ignição (300 – 500 °C) e o rendimento do carvão branco foi tipicamente cerca de 5% menor, em comparação com os carvão preto convencional devido à temperatura final de processamento.

Miura et al. (1931) também descobriu que o carvão branco possui uma alta capacidade de adsorção, em que pesquisas mostraram que gases como etileno (WON; SONG, 2007); vapor de ácido acético (IKUO et al., 2000); e hidrogênio (MIAO et al., 2010); são fortemente adsorvidos pelo carvão branco. Wei et al. (2006) descobriram que o carvão branco é fortemente hidrofílico, enquanto Hirokazu (2006) descobriu que é um aditivo eficaz para melhorar a qualidade da água por suas altas

propriedades de cátion e ânion, bem como por sua alta capacidade adsorvente de alta demanda bioquímica de oxigênio dissolvido (DBO).

A metodologia utilizada para produção do carvão branco na qual a madeira é exposta a uma taxa de aquecimento a baixas temperaturas no processo inicial, faz com que a estrutura lignocelulósica da madeira degrade lentamente ampliando esta estrutura de poros (HIETALA et al., 2002). O longo tempo de aquecimento também pode levar à desacetilação, e o ácido acético liberado pode atuar como um agente de despolimerização e promover a decomposição do polissacarídeo (FENGEL et al., 1966). As altas temperaturas usadas na produção de carvão branco também são refletidas nas baixas relações H/C e O/C e razão H/C inferior a 0,1 sugere que o carvão branco possui uma estrutura semelhante a grafite (KRULL et al., 2009).

Atualmente, vários países, principalmente os asiáticos estão considerando tanto os benefícios energéticos do carvão branco para uso doméstico ou substituto ao coque e carvão preto na fabricação de aço e alumínio (MATHIESON et al., 2012; NORGATE et al., 2012). Como também para fins de adsorção visando desenvolver produtos inovadores no segmento de carvão ativado de alta densidade (CHIA et al., 2014).

3.3 Carvão ativado e suas aplicações

O carvão ativado é um dos adsorventes microporosos mais interessantes devido a sua alta capacidade de adsorção, apresenta afinidade e variedade de compostos orgânicos dissolvidos, além da capacidade de ser personalizado para atender às aplicações específicas e interagir com muitas superfícies simultâneas (ISMADJI et al., 2005; WANG et al., 2002; ÇEÇEN; AKTAS, 2011; MANDU et al., 2016; GUPTA, 2018). A adsorção é o processo também conhecido por concentrar na sua superfície sólida moléculas de fluido, a partir de forças físicas e químicas, por meio da adesão de íons, moléculas e átomos. É uma atividade de transferência de massa, que estuda a facilidade de determinados sólidos em concentrar na sua área superficial substâncias existentes, em que se possibilita que os componentes desses fluidos sejam separados (RUTHEVEN, 1994; SUZUKI, 1993).

Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa, quanto maior for sua área específica (porosidade) por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. O material que se acumula na interface da

estrutura do carvão ativado é normalmente denominado de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual esses materiais se acumulam de adsorvente ou adsorbente (RUTHEVEN, 1994; NASCIMENTO et al., 2014).

De maneira geral, o processo de separação baseado na adsorção leva em consideração a ação de três mecanismos, considerados como estérico, equilíbrio e cinético. No mecanismo estérico, o sólido adsorvente possui poros com dimensões que permitem que moléculas pequenas se alojem nesses espaços. No segundo mecanismo, o adsorvente possui diferentes habilidades para acomodar espécies químicas distintas, sendo que aquelas que possuem maiores afinidades com o adsorvente serão preferencialmente removidas. Já o mecanismo cinético se baseia nas diferentes taxas de difusão das espécies químicas dentro dos poros; assim, por meio do controle do tempo de contato, as espécies mais facilmente difundidas são preferencialmente adsorvidas (RUTHEVEN, 1994; DO, 1998).

Pode-se distinguir entre dois tipos de processo de adsorção, dependendo de qual desses dois tipos de força desempenha um papel maior no processo. Os processos de adsorção podem ser classificados como adsorção física (adsorção de van der Waals) ou adsorção química (compartilhamento de elétrons), dependendo do tipo de força entre o adsorbato e o adsorvente (GREG; SING, 1982).

A força de interação fundamental da adsorção física é causada pela força de van der Waals que originam das interações entre dipolos elétricos induzidos, permanentes ou transitórios. Mesmo que a energia de interação seja muito fraca ($\sim 10\text{--}100\text{ meV}$), a mesma desempenha um papel importante na natureza. À medida que a adsorção física ocorre, ela começa como uma monocamada. Pode então se tornar multicamada e, se os poros estiverem próximos do tamanho das moléculas, ocorrerá mais adsorção até que os poros sejam preenchidos com adsorvido. Esse tipo de adsorção é sempre exotérmico e reversível (ATKINS; PAULA, 2008; SCHMAL, 2010; NASCIMENTO et al., 2014).

Por outro lado, a adsorção química envolve uma reação com transferência ou compartilhamento de elétrons que ocorre entre o átomo ou molécula que adsorve dando origem a uma monocamada atômica. Este tipo de reação é altamente específico e nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato (DO, 1998; ATKINS e PAULA, 2008; SCHMAL, 2010; NASCIMENTO et al., 2014).

A porosidade ou área específica do material responsável pela adsorção das moléculas é dada pelo grau de desordem das camadas, espaços ou poros (interstícios), que se formam no processo de pirólise do material carbonáceo, através das camadas de paredes planas irregulares, formadas por átomos de carbono ordenados em hexágonos regulares, próximos aos anéis dos compostos aromáticos (RUTHEVEN, 1994; WANG et al., 2002).

Carvões ativados são obtidos através de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita. O desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e estrutura porosa, em média, a composição elementar do carvão ativado é de 88% de Carbono, 7 % de Oxigênio, 5% de Hidrogênio, 1% de Enxofre, 0,5% de Nitrogênio e 3% de material inorgânico. Sendo o teor de oxigênio podendo variar entre 1 a 20%, dependendo da fonte da matéria prima e da sua preparação através dos tratamentos subsequentes (BANSAL; GOYAL, 2005).

Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas principalmente pelas formas de produção e natureza da matéria prima precursora (SOARES, 2001). Precursores que contêm quantidade maior de substâncias voláteis produzem aumento proporcional na reatividade da substância ativada. Se a reatividade for muito alta, o grau de ativação pode ser reduzido. Atingir a quantidade correta de reatividade é de suma importância, uma vez que a extensão da reação que ocorre, determina a estrutura interna dos carbonos (JANKOWSKA et al., 1991).

Os carvões ativados têm propriedades específicas dependendo dos materiais de partida e dos métodos de ativação, podem ser produzidos a partir de materiais lignocelulósicos por meio físico e químico. O método de ativação física envolve a carbonização da matéria-prima e subsequente ativação, com alta temperatura em atmosfera com um agente oxidante. Já o método de ativação química, envolve a carbonização da matéria-prima previamente impregnada com um agente químico, tais como, cloreto de zinco, ácido fosfórico, hidróxido de potássio, entre outros, capazes de catalizar reações de desidratação (TIMUR et al., 2010).

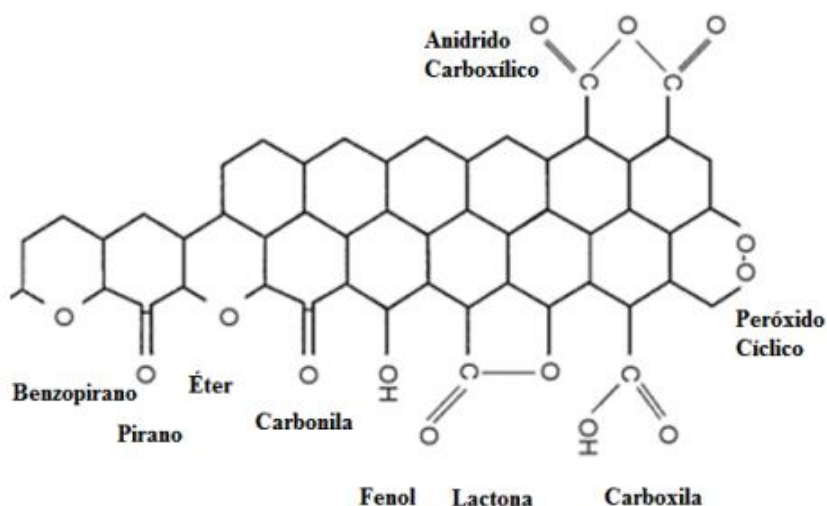
A ativação física abordada neste estudo é caracterizada pela pirólise da matéria carbonácea em atmosfera inerte, através de um agente oxidante, como o CO_2 , vapor de água e O_2 ou uma mistura deles em temperaturas elevadas, tendo como objetivo

a eliminação de materiais voláteis e elementos que não constituem diretamente o arranjo carbônico, mantendo-se dessa forma um esqueleto carbonizado.

O controle das características básicas do material, como a distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície e resistência mecânica, são configurações requeridas e tem influência direta com o tipo de precursor (SOARES, 2001). Um aquecimento contínuo, por exemplo, possibilita a obtenção de uma estrutura parcialmente ordenada de cadeia curta, com a formação de lamelas gráficas distorcidas (ROUQUEROL et al., 1999).

De acordo com Bansal e Goyal (2005), os grupos superficiais compostos de carbono e oxigênio são os mais importantes e, influenciam diretamente nas características superficiais, além das propriedades físicas e outras propriedades químicas. Na estrutura funcional do carvão ativado, o oxigênio é o principal átomo que aparece na rede de carbono, principalmente como grupos funcionais carbonila, carboxila, hidroxila e enóis (Figura 1).

Figura 1 - Estruturas dos grupos funcionais de oxigênio na superfície do carvão ativado



Fonte: Rodriguez-Reinoso e Molina-Sabio (1992)

Estes grupos influenciam nas propriedades de adsorção do material e também na reatividade do carvão ativado. A identificação desses componentes é possível utilizando-se das análises físicas, químicas e de espectroscopia. No entanto, a precisa natureza desses grupos ainda não está completamente estabelecida e difere muitas

vezes entre os estudos, devido à superfície do carvão ativado ser complexa e difícil de ser reproduzida.

Quase todos os materiais que possuem alto teor de carbono podem ser ativados. No decorrer da ativação, a porosidade da matéria aumenta com a oxidação dos átomos de carbono, elevando a área superficial que se estende de 100 m² a 2200 m²/g⁻¹ (BRADLEY et al., 1996; ROUQUEROL et al., 1999; CLAUDINO; MINOZZO, 2000; FOO; HAMMED, 2009; GONZALES-GARCIA, 2018); chegando até 3000 m²/g no caso de carvões superativos (ROUQUEROL et al., 1999; WANG et al., 2002); tais características são dependentes da qualidade da biomassa utilizada, do tipo de processo produtivo e características físicas e químicas da estrutura porosa do material.

González-Garcia (2018) destaca no seu estudo de revisão (Tabela 1) diferentes precursores lignocelulosicos e sua relação com a área superficial através do agente ativador.

Tabela 1 - Valores da área de superfície (m²/g⁻¹) para carbonos fisicamente ativados, obtidos a partir de precursores lignocelulosicos

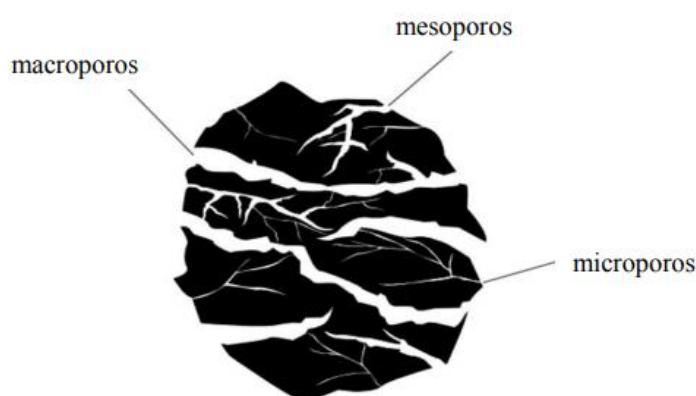
Precursor	Agente de ativação	Área de superfície m ² /g ⁻¹
Cânhamo	Vapor	877
Linho	Vapor	776
Coco	Vapor	822
Bambu	Térmico	2169
Frutos paineira	CO ²	1474
Arroz	Vapor	1122
Casca de Nozes	CO ²	485
Acácia branca	Vapor	932
Amêndoa de dendê	CO ²	167
Resíduos de madeira	CO ²	590
Bagaço de cana de açúcar	CO ²	260
Serragem de Eucaliptos	CO ²	298

Adaptado: González-Garcia (2018)

A estrutura oriunda do carvão ativado consiste em microcristalitos elementares de grafite, em que os microcristalitos são empilhados juntos em orientação aleatória, e são os espaços entre os cristais que formam os macroporos (acima de 50 nm), mesoporos (2 nm a 50 nm) e microporos (inferior a 2 nm) granulares (Figura 2).

O diâmetro dos poros de um carvão ativado típico pode variar de 20 Å a 5000 Å. Os carbonos porosos podem conter vários elementos inorgânicos impregnados, como iodo (I₂), prata (Ag), cátions de alumínio (Al), manganês (Mn), zinco (Zn), lítio (Li) e cálcio (Ca) para aplicações específicas (LIU et al., 1998; ROUQUEROL et al., 1999; KANG et al., 2010).

Figura 2 - Representação dos diferentes tamanhos de poros presentes na estrutura de carvões ativados



Fonte: Gert strand (2001)

Partículas individuais são intensamente complexas e mostram vários tipos de porosidade. Em algumas áreas, notam-se superfícies planas semelhantes a grafite, que correm paralelas umas às outras, separadas por alguns nanômetros ou mais (ÇEÇEN; AKTAS, 2011).

Por apresentarem propriedades adsorptivas, os carvões ativados são utilizados para purificação de gás, purificação de água, tratamento de esgotos, desintoxicação, desodorização, filtração, além de descolorir ou modificar a concentração de uma infinidade de materiais líquidos e gasosos, sendo essas aplicações de grande interesse em vários setores econômicos e em diversas áreas, como: alimentícia, farmacêutica, química, petrolífera, mineração, e principalmente, no tratamento de água, efluentes industriais e do ar atmosférico (COONEY, 1995; BANSAL; GOYAL, 2005; ÇEÇEN; AKTAS, 2011; HO et al., 2014; GUO et al., 2015; GAURAV et al., 2017).

3.4 A madeira como biomassa e sua composição físico-química

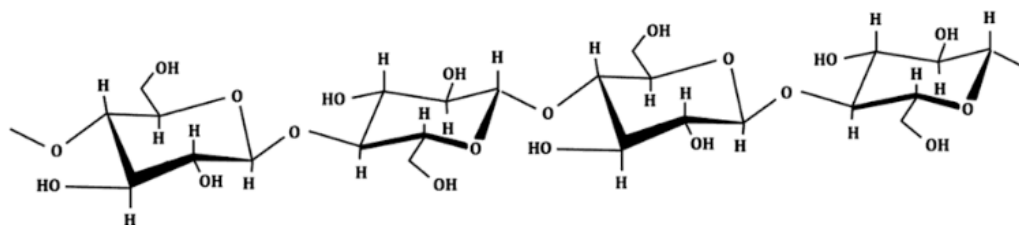
A biomassa é um dos mais importantes recursos naturais de que dispomos e devido a ela temos um vasto leque de alternativas de uso, as quais permitem, por exemplo, destacar seu emprego como matéria prima precursora na produção de carvão ativado.

A madeira apresenta uma composição química elementar bastante estável, baseada principalmente em 50 % carbono, 44% de oxigênio, 6% hidrogenio e de 0,1 % a 0,5% de nitrogênio. Esses elementos combinam-se em formas complexas a partir de diferentes compostos presentes no tecido lenhoso da árvore, definindo grupos que se destacam por suas características comuns (NUNES et al., 2017).

Os carboidratos são os principais compostos da madeira, responsáveis por cerca de 75% do corpo do vegetal, são representados principalmente pelos polissacarídeos. Dentre eles, o mais importante é a celulose (Figura 3), que se constitui em um homopolissacarídeo formado por unidades β -D-glicopirranose unidos entre si por ligações glicosídicas. É o composto mais comum na natureza, apresenta alto grau de polimerização compreendida entre 9000 e 10000 unidades de glicose e características cristalinas, sendo insolúvel em água e solventes comuns (LEWIN; GOLDSTEIN,1991).

A celulose representa, em média, 50 % da massa do tecido madeireiro, e tem importante função nas ligações intramoleculares e intermoleculares, responsáveis pela rigidez das cadeias unitárias e formação da fibra vegetal.

Figura 3 - Estrutura da celulose

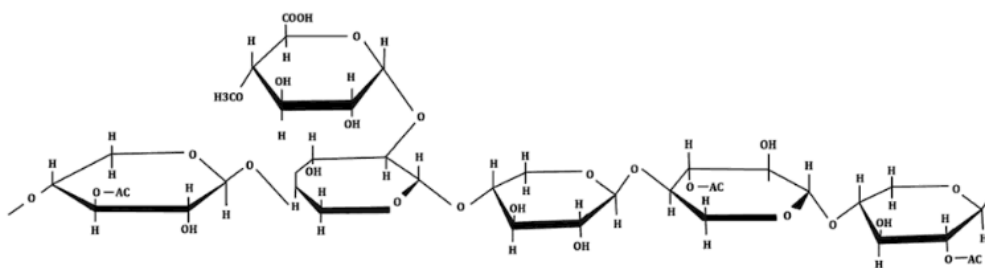


Adaptado - Nunes et al. (2017)

Dentre os polissacarídeos, outro grupo de componentes, em sua maioria também insolúvel em água, é representado pelas hemiceluloses ou polioses (Figura 4). Ocorrem em menor quantidade que a celulose, e constituem em média de 20 – 30% da composição total da madeira, caracterizam-se por conterem na formação

polímeros ramificados e de cadeia mais curta, possuem em sua estrutura outras unidades de açúcar diferentes da glicose como, por exemplo, as hexoses e pentoses (como a manose, galactose, xilose, arabinose e ácido 4-O-metilglucurônico). Geralmente possuem um peso molecular menor que o da celulose e seu grau de polimerização varia de 100 a 200 unidades de açúcares (PETTERSEN, 1984; LEWIN; GOLDSTEIN, 1991).

Figura 4 - Fórmula do O-acetil-4-O-metil glucoronico em “hardwood”

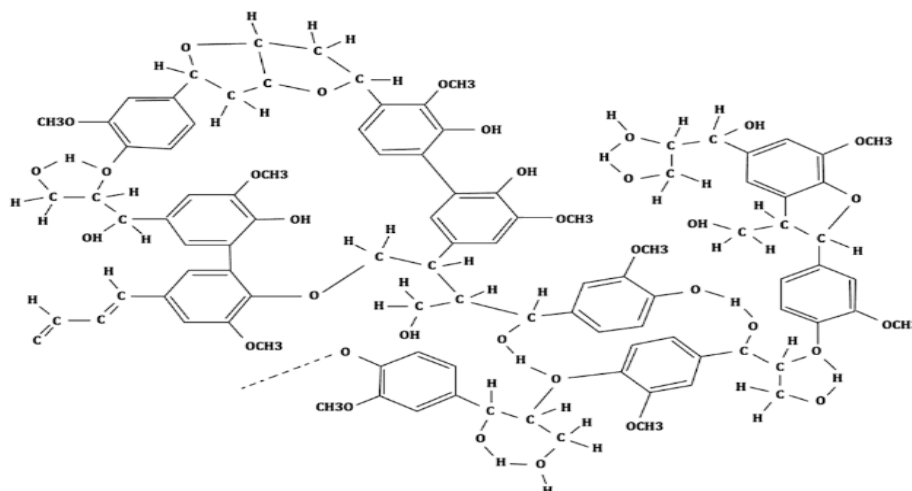


Adaptado- Nunes et al. (2017)

Outro importante grupo químico da madeira relaciona-se às substâncias fenólicas, representadas por compostos aromáticos, caracterizados pela presença de grupos hidróxi-fenólicos parcialmente metilados. A grande parcela das substâncias fenólicas compreende o sistema conhecido como lignina (Figura 5), um composto amorfo, tridimensional de composição química bastante complexa, insolúvel em água e solventes comuns, que se constitui em unidades fenil-propano polimerizadas, com uma cadeia altamente ramificada em sua estrutura, podendo representar até 35% da massa do tecido madeireiro (PETTERSEN, 1984).

O arranjo polimérico 3-D de unidades de fenilpropano na lignina está unido por ligações C – O – C ou C – C. Esses tipos de ligações químicas na lignina dão maior porcentagem de carbono (62% em peso) e menor porcentagem de oxigênio (32% em peso) nas moléculas. As ligações C – O – C e C – C não apenas se conectam às unidades de fenilpropano, mas também se associam às unidades de hemicelulose e celulose. Assim, a unidade de lignina da madeira serve como um material de ligação para a estrutura lignocelulósica (JIBRIL et al., 2008).

Figura 5 - Estrutura da lignina



Adaptado- Nunes et al. (2017)

A lignina é um dos componentes da madeira de fundamental importância na produção do carvão vegetal, uma vez que o composto é o que mais contribui para a formação do resíduo carbonífero, bem como pela formação do alcatrão insolúvel.

Apesar de a madeira ser composta principalmente por carbono, oxigênio e hidrogênio, outros elementos químicos também se fazem presentes. Eles ocorrem em pequenas quantidades, geralmente menos do que 5 %, e não tomam parte da estrutura da madeira, mas exercem importante papel nas funções metabólicas da árvore viva.

São comparativamente compostos de baixo grau de polimerização ou mesmo não polimerizados, conhecidos como extrativos da madeira e incluem as substâncias que são solúveis em solventes orgânicos neutros (álcool, benzeno, tolueno, éter, etc.), solúveis em água ou que sejam arrastáveis pelo vapor d'água (LEWIN; GOLDSTEIN,1991).

Os principais representantes dos extrativos da madeira são os compostos aromáticos, hidrocarbonetos, ácidos graxos, álcoois, etc. Além dos extrativos da madeira, os materiais inorgânicos ou minerais comumente identificados como “cinzas” da madeira, representam o resíduo do processo de combustão total da sua parte orgânica. São elementos químicos que permanecem inertes às temperaturas de degradação térmica da madeira, e neles predomina o cálcio, potássio, magnésio,

entre outros minerais.

De acordo com Lewin e Goldstein (1991), em termo médio, as madeiras são constituídas, aproximadamente, por 40% a 45% de celulose; 20% a 30 % de hemicelulose e Lignina de 18% a 25 % em folhosas e 24-35% em coníferas, além de 1 a 5% de extrativos e cinzas.

Durante a pirólise da biomassa lignocelulósica, os primeiros elementos químicos a se volatilizar são os extrativos (compostos de baixo peso molecular), seguidos da decomposição das hemiceluloses na faixa de temperatura de 200 -260°C, degradação da celulose na faixa de temperatura de 240–350°C, e a lignina na faixa de 280– 500°C. A perda de massa na faixa de temperatura de 240–500°C deve-se principalmente à cisão da cadeia e à mineralização da lignina e unidades celulósicas por quebra de ligações C-C e C-O no interior do anel de glicopiranoose com a evaporação de moléculas de água, CO e CO² (MACEDO et al., 2008).

Outro parâmetro de interesse na produção do carvão vegetal está relacionado às propriedades físicas da madeira, no que se refere à densidade básica, que é adotada como um das mais importantes propriedades para definição da qualidade de seus derivados, devida à mesma estar diretamente relacionada às principais características químicas, físicas, mecânicas e anatômicas da madeira (SHIMOYAMA; BARRICHELLO, 1991).

As variações da densidade básica dependem das mudanças na proporção dos vasos e das espessuras das paredes celulares das fibras. O aumento da densidade básica da madeira é acompanhado pelo aumento da espessura da parede celular, redução do lúmen e aumento no comprimento das fibras. De maneira inversa, um aumento na proporção de vasos, com ou sem decréscimo na espessura da parede celular, leva à redução da densidade na madeira (LEPAGE, 1986; OLIVEIRA, 1997; OLIVEIRA; SILVA, 2003).

Por exemplo, na produção do carvão vegetal, madeiras com maior densidade resultam em maior produção de carvão em peso, com menor área de superfície de adsorção e maior capacidade energética, e madeiras com menor densidade apresentam menor conversão de peso em carvão, menor capacidade energética, porém, material carbonáceo com maior área superficial (porosidade) e com maior capacidade de adsorção de moléculas (DANISH; TANWEER, 2018).

3.5 Processos de produção do carvão vegetal

O carvão no seu uso tradicional, obtido por processo de mineração (carvão mineral) ou através da pirolise da biomassa lenhosa (carvão vegetal), sempre foram fontes abundantes de carbono e principais precursores para conversão em carvão ativado com grande área superficial.

Entre as fontes de carvão obtidas, o uso da biomassa lignocelulósica, para produção de material carbonáceo é uma abordagem inteligente, pois minimiza os processos de mineração – não renovável e fortalece o uso de biomassas residuais - renováveis, principalmente de materiais lenhosos que possuem alto teor de carbono (DANISH; TANWEER, 2018).

A disponibilidade de subprodutos de baixo custo a partir dos resíduos lenhosos é uma interessante fonte de recurso, pois, possibilita maior geração de matéria prima acessível e maior facilidade para produção de carbonos ativados (ZHOU; HAYNES, 2010), que ainda são incipientes, apesar de suas enormes aplicações no mercado. O custo da matéria prima e os métodos vagos associados aos processos de produção e regeneração ainda são os maiores obstáculos para o uso frequente nas indústrias (LATA et al., 2008).

O procedimento para transformação da matéria prima em carvão vegetal ocorre por um tratamento térmico, na qual o material precursor é desidratado e degradado em ambiente com baixa taxa de oxigênio e temperaturas que variam de 200°C a 500°C, através de um processo conhecido como Carbonização ou Pirolise.

A pirólise é um processo termoquímico de recuperação de energia, com alto potencial para gerar carvão, óleo e gás (PUTUN et al., 2005). O tipo de matéria prima utilizada, bem como o tamanho das partículas, a temperatura e a taxa de aquecimento têm influência direta sobre os produtos obtidos, e devem ser minuciosamente estudados (TSAI et al., 1997; PUTUN et al., 2005; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007).

Conforme Almeida (1982) a etapa da carbonização é influenciada pela característica do material precursor e dividida em fases distintas, representada da seguinte maneira:

Secagem do material lenhoso – com a evaporação da água contida na madeira sob forma higroscópica (até 110°C); evaporação da água absorvida pelas paredes das

células (de 110°C a 150°C) e evaporação da água quimicamente ligada (entre 150°C a 200°C);

Pré-carbonização – que é uma fase endotérmica do processo, no qual uma fração do licor pirolenhoso e pequenas quantidades de gases não condensáveis são produzidas (entre 180°C a 250°C) e;

Carbonização – que é uma fase de reação exotérmica onde ocorre a degradação de compostos de maior peso molecular, liberando os materiais voláteis condensáveis como alcatrão e licor pirolenhoso, além de aumentar o teor de carbono fixo na matéria (entre 250°C a 450°C).

Ajustar as condições de carbonização pode afetar significativamente o produto final. Um aumento da temperatura de carbonização acelera a reatividade do processo, mas ao mesmo tempo diminui o volume de poros presentes. Este volume de poros é devido a um aumento na sublimação do material a temperaturas mais elevadas da pirolise, gerando maior resistência mecânica. Portanto, torna-se importante escolher a temperatura correta do processo, com base no produto desejado da carbonização (JANKOWSKA et al.,1991).

Segundo Putun et al. (2005), o aumento da temperatura leva a um menor rendimento de sólidos e um maior rendimento de líquidos e gases. À medida que a temperatura se eleva, há um aumento na porcentagem de cinzas e de carbono fixo e há uma diminuição na matéria volátil, produzindo carvões de melhor qualidade.

3.6 Ativação do carvão vegetal

Depois que a estrutura porosa é formada pelo processo tradicional da carbonização, o material carbonáceo obtido é submetido a temperaturas na faixa de 700 a 1200°C, através de um processo denominado de ativação física, neste processo, busca-se de certa forma a degradação total dos materiais voláteis, o aumento da estrutura porosa e fixação do carbono ativado (BANSAL; GOYAL, 2005; RODRIGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1992; BEGUIN; FRACKOWIAK, 2010). Os óxidos de carbono produzido no processo se difundem do carbono, resultando em uma gaseificação parcial, que abre os macroporos previamente fechados e desenvolve maior estrutura porosa interna dos carbonos. Normalmente, os microporos

formados no processo têm uma largura de menos de 2 nanômetros e são os poros onde ocorre a maioria da adsorção (MUÑOZ-ROJAS; MOYA, 2016).

Durante este processo, uma quantidade significativa de perda da massa de carbono é verificada, e tem correlação direta com um aumento na porosidade do material. Portanto, estimativas rápidas de porosidade podem ser feitas por uma medição gravimétrica. Essas medidas gravimétricas podem ser usadas para comparar as fontes de carbonos, utilizando diferentes parâmetros de processo e matérias-primas (JANKOWSKA et al., 1991).

Escolher o material lenhoso adequado para a aplicação otimizada na indústria é um parâmetro a ser avaliado, pois a variação dos materiais precursores e a seleção de fontes adequadas permite o controle da estrutura dos poros de carbono. Diferentes precursores contêm quantidades variáveis de macroporos (> 50 nm) que determinam sua reatividade. Esses macroporos não são eficazes para adsorção, mas sua presença permite mais canais para criação de microporos durante a ativação. Além disso, os macroporos fornecem mais caminhos para as moléculas de adsorbato atingirem os microporos durante a adsorção (BEGUIN; FRACKOWIAK, 2010).

Precusores que contêm uma quantidade maior de substâncias voláteis produzem um aumento proporcional na reatividade da substância ativada. Se a reatividade for muito alta, o grau de ativação pode ser reduzido. Atingir a quantidade correta de reatividade é de suma importância, uma vez que a extensão da reação que ocorre determina a estrutura interna dos carbonos (JANKOWSKA et al., 1991).

Por causa do tratamento térmico, que remove a umidade e o conteúdo de matéria volátil da biomassa, o carvão ativado remanescente mostra propriedades diferentes dos materiais da biomassa mãe. As diferenças notáveis são principalmente em porosidade, área de superfície, estruturas de poros (microporos, mesoporos e macroporos) e propriedades físico-químicas como composição, análise elementar e teor de cinzas (HAYKIRI-ACMA et al., 2005). Estas mudanças nas propriedades geralmente levam a alta reatividade e, portanto, um uso alternativo de carvão como material adsorvente torna-se possível (PUTUN et al., 2005; SAVOVA et al., 2001).

3.7 Característica do Bioma Chaco

O Chaco americano ou savana estépica é uma região de aproximadamente 1.000.000 km², localizado no centro da América do Sul. Compreende partes dos territórios paraguaio, boliviano, argentino e brasileiro. É uma das regiões de maior diversidade ambiental e biológica do planeta, considerada a maior área florestal do continente depois da Amazônia (ZAK e CABIDO, 2002).

Levando em consideração suas características climáticas e ecológicas, o Bioma Chaco em sua amplitude na América do Sul pode ser dividido, em geral, em três grandes ambientes ou regiões naturais que são o Chaco Oriental ou Molhado, o Chaco Central ou de Transição e o Chaco Ocidental ou Seco. Essa variação do Bioma está especialmente ligada à influência da precipitação e, portanto, da umidade ambiente, fator que afeta a distribuição, o acúmulo e o escoamento da água, que associado à topografia de baixa inclinação e pequenas variações locais, determina um mosaico de paisagens que refletem diferentes fisionomias dos estratos vegetais (PRADO, 1993).

O Chaco oriental, onde foi desenvolvido este trabalho, está localizado entre o nível de 90 m a leste e 265 m a oeste, apresenta planície suavemente ondulada, dissecada por canais fluviais e depressões pouco pronunciadas. Apesar de sua aparente homogeneidade, típica de toda planície monótona e desprovida de barreiras geográficas, a região apresenta grande diversidade de ambientes, com extensas áreas planas caracterizadas principalmente por florestas de espinheiros no oeste, florestas subúmidas no nordeste e savanas de palmeiras no sudeste (GIMENES Y HERNANDEZ, 2008).

No Brasil, as formações chaquenhas se assemelham as registradas para a Argentina e Paraguai, e ocorrem principalmente em maiores extensões na região de Porto Murtinho, no estado do Mato Grosso do Sul. Essas formações recebem influência das Florestas Estacionais e do Cerrado, o que pode dificultar, às vezes, o pronto reconhecimento das mesmas (PRADO et al. 1992; SARTORI 2012).

O clima da região ocidental do Chaco é temperado úmido, com temperatura média anual de 22°C e temperaturas absolutas que podem atingir máximos acima de 40°C e mínimos abaixo de zero. A precipitação segue uma gradiente longitudinal marcada, com registros máximos no leste, excedendo 1.300 mm (com valores de até

2.200 mm), que caem no oeste para 750 mm. A estação chuvosa corresponde à estação quente e concentra-se nos meses de outubro a abril. A precipitação mínima é registrada durante o inverno, entre os meses de junho a agosto, em que há secas e algumas geadas (GINZBURGL; ADÁMOLILL, 2005)

Esta região que é caracterizada pela vegetação ocidental do Chaco, responde às características de uma floresta xerófila subtropical, onde as árvores, geralmente, caducifólia de inverno, representam mais de 75% da cobertura vegetal. As árvores mais comuns são o quebracho branco (*Aspidosperma quebracho-blanco*), o quebracho colorado (*Schinopsis balansae*), as alfarrobeiras (*Prosopis* spp.), o palo santo (*Bulnesia sarmientoi*), o itin (*Prosopis kuntzei*), vinal (*Prosopis ruscifolia*), brea (*Cercidium praecox*), mistol (*Zizyphus mistol*), Palm carandilla (*Thrithrimax campestris*), rabisco (*Acacia praecox*) dentre outras plantas (GIMENES; HERNANDEZ, 2008).

O manejo sustentável dessas áreas gera em sua maior parte, grande quantidade de resíduos lenhosos de valor agregado (devido à alta densidade da madeira) que podem ser aproveitados como possíveis materiais precursores para a produção de material carbonáceo, entre eles o carvão branco, assunto este abordado neste trabalho.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Localização da área de estudo e seleção da matéria prima

A matéria prima utilizada para produção do carvão branco foi obtida a partir das ponteiros e galhos das árvores exploradas, em áreas de manejo florestal na região do Bioma Chaco, localizado no departamento Alto Paraguay, região de fronteira com o município de Porto Murtinho, no estado do Mato Grosso do Sul.

Figura 6 - Localização ampla da América do Sul, destacando a região de estudo



Fonte: Google Earth

O local de estudo foi definido pelo fato da região apresentar disponibilidades abundantes para o aproveitamento de resíduos lenhosos e estar localizada no trecho da rodovia Bioceânica, que é um importante corredor de ligação entre os países da América do Sul, aos portos do pacífico e atlântico. Além disso, a área é banhada pelo rio Paraguay que interliga a hidrovía Paraná-Paraguay e percorre os territórios do Brasil, Bolívia, Paraguai, Argentina e Uruguai.

Essa região direciona o desenvolvimento de projetos que viabilizem a exploração e manejo sustentável, tendo como princípio o aproveitamento dos resíduos

lenhosos, otimizando o uso da matéria prima que alinhado a boa matriz logística, pode transformar a região em um forte fomentador das atividades florestais, além de importante fonte para geração de recursos energéticos e produtos adsorventes, dentre eles o carvão branco.

Para isso, foram selecionados resíduos de sete espécies nativas da região: *Bulnesia sarmientoi*; *Astronium balansae*; *Prosopis juliflora*; *Schinopsis balansae*; *Aspidosperma quebracho-blanco*; *Prosopis ruscifolia*; *Ruprechtia triflora*; e uma espécie exótica de *Eucalyptus saligna*. Os resíduos das árvores nativas foram obtidos a partir das árvores selecionadas e exploradas com base no procedimento adotados no manejo florestal.

Já o gênero *Eucalyptus*, foi utilizado como parâmetro de comparação com as espécies nativas por ser uma cultura de rápido crescimento e com fácil adaptação às condições de crescimento na região da América do Sul. Foram utilizados os fustes menores que 8 cm de diâmetro, oriundos dos plantios com idade de 20 anos, obtidas de uma população com espaçamento 3x2m, sem procedimento de desbaste.

Em geral, foram padronizados e escolhidos resíduos lenhosos no tamanho médio de 1,30 m de comprimento e entre 5 a 8 cm de diâmetro. No total, foram selecionados e classificados 15 metros estéreos de madeira para cada espécie, organizados e armazenados na carvoaria para o processo de secagem até atingirem valor aproximado de 40% de umidade (determinado por medidor de umidade digital modelo HM-610). O padrão de resíduo selecionado foi em razão da maior quantidade e disponibilidade para aproveitamento.

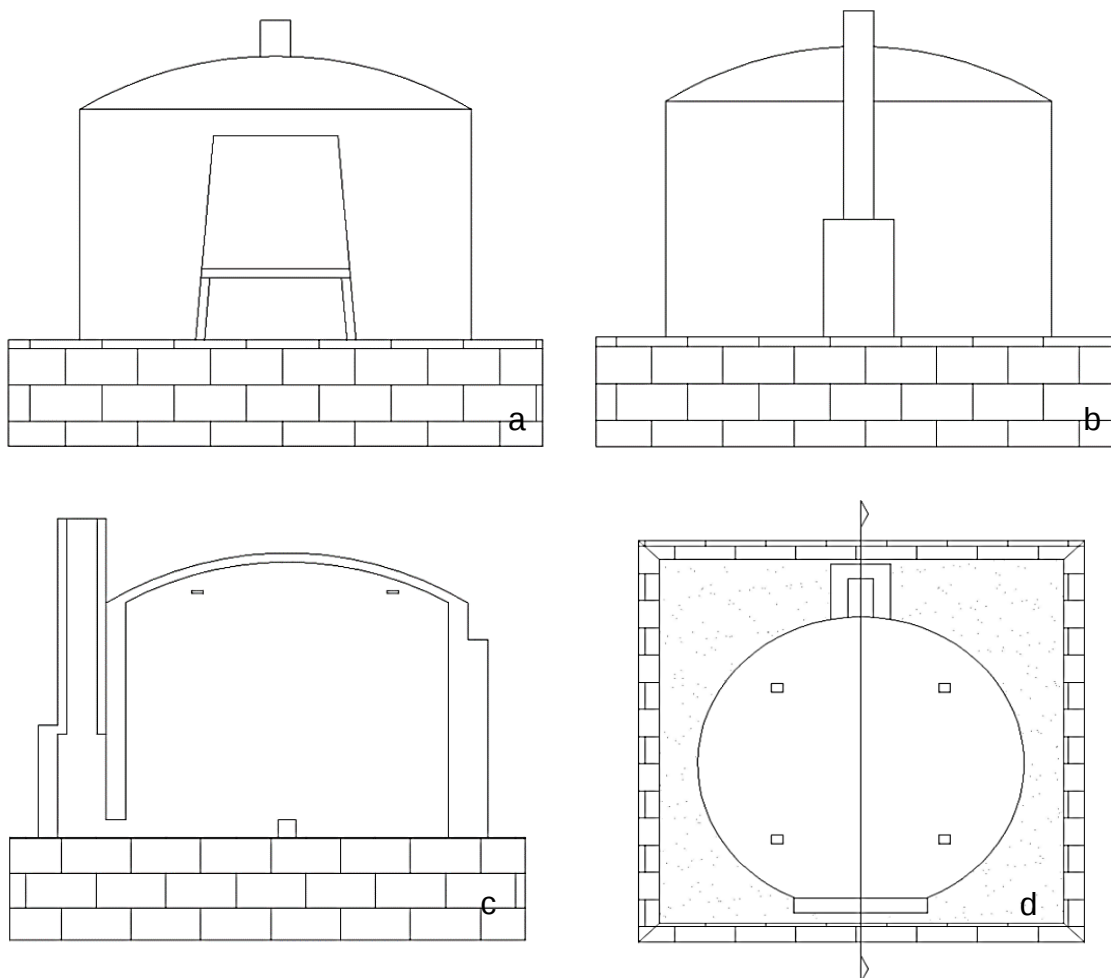
4.2 Modelo do forno utilizado

Para a produção do carvão branco foi utilizado forno cilíndrico com abóboda, modelo adaptado dos fornos de superfície meia-laranja (IBAMA, 1999) e superfície JG® (BASTOS FILHO, 2007). No total foram preparados 8 fornos pilotos com cobertura, para os ensaios de carbonização individual para cada tipo de espécie analisada.

Na montagem de cada unidade foram utilizados 2.500 tijolos refratários, argamassa com 70% de solo silte-argiloso, 25% de calcário dolomita e 5 % de açúcar. O forno apresenta diâmetro da base de 2,20 metros, altura da parede externa de 1,30 metros e altura máxima da cúpula de 1,60 metros. A porta de entrada para

abastecimento do forno apresenta altura de 1,15 metros, largura de 0,90 metros na parte inferior e 0,70 metros na parte superior; a porta de saída apresenta altura de 0,50 metros e largura da base de 0,80 metros. A chaminé acoplada possui dimensão de 0,40 x 0,40 x 0,60 metros na base primária e 0,20 x 0,20 x 1,4 metros de saída secundária, totalizando 2 metros de chaminé (Figura 7).

Figura 7 - Planta esquemática do forno piloto; (a) Vista frontal do forno; (b) vista traseira do forno; (c) Vista em corte do forno; (d) Planta baixa do forno



Fonte: Elaborada pelo autor.

A estrutura foi alocada sobre base de 0,60 metros de altura, com intuito de adequar o processo operacional, visto as dificuldades inerentes à operação e ergonomia do operador no processo (Figura 8).

Figura 8 - Vista geral dos oito fornos com cobertura



4.3 Procedimentos para produção do carvão branco

Para as provas de carbonização foram definidas 3 fornadas (repetições) para cada espécie analisada, perfazendo 24 fornadas (bateladas) de carvão branco. A capacidade máxima de cada forno ficou definida em 5,5 metros estéreos (m/st) de lenha por carbonização, 16,5 m/st de lenha por espécie, totalizando 132 m/st de resíduo lenhoso para o teste piloto.

O preenchimento dos fornos ocorreu de forma manual e uniforme, utilizando madeira alinhada no sentido vertical e cúpula preenchida com madeira no sentido horizontal, até atingir sua capacidade máxima (Figura 9). Após o carregamento completo, a porta foi fechada com tijolos e a ignição feita através das quatro aberturas na abóboda (baiana), fechadas progressivamente à medida que o processo de carbonização se desenvolve.

Figura 9 - Lado esquerdo (a) – forno abastecido com lenha alinhada no sentido vertical; lado direito (b) – Forno em processo de carbonização



Após ignição, os materiais precursores foram desidratados e degradados em ambiente com baixa taxa de oxigênio (orientado pela entrada de ar nos “tatus”), sendo o controle de operação individual de cada forno realizado pela coloração da fumaça, durante um período de aproximadamente quatro dias de carbonização, até atingirem a fase final que foi controlada pela coloração azulada da fumaça, em temperatura final de aproximadamente 550°C.

A medição da temperatura do forno foi obtida com o uso do pirômetro manual de infravermelho, através de uma pequena abertura na parte inferior da porta pelos “tatus”. Também foi utilizado uma sonda de metal pelo mesmo orifício para definir o ponto do carvão e assim dar início ao processo de ativação. A ativação do carvão foi feita a partir da abertura por completa da porta inferior do forno e o material carbonáceo submetido à ignição de ar, com o uso de sopradores especiais adaptados com velocidade do ar padronizado em 21 metros por segundo (m/s), conforme figura 10.

Figura 10 - Lado esquerdo (a) – abertura da porta inferior para ignição de oxigênio dentro do forno; lado direito (b) – Uso do soprador adaptado elevando a temperatura do forno



O tempo de exposição do material carbonáceo à ignição de ar foi padronizado em 15 minutos, considerando o momento de abertura do forno até a sua ativação propriamente dita. A temperatura média final das etapas de ativação após injeção de ar foi determinada por pirômetro manual com infravermelho, posicionado na porta do forno, conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Tempo de exposição ao ar e temperatura máxima dos fornos

Espécies	Tempo exposição ao ar (min)	Temperatura máxima atingida do forno °C
<i>Bulnesia sarmiento</i>	15	1001
<i>Astronium balansae</i>	15	999
<i>Prosopis juliflora</i>	15	995
<i>Schinopsis balansae</i>	15	998
<i>Aspidosperma quebracho-blanco</i>	15	997
<i>Prosopis ruscifolia</i>	15	995
<i>Ruprechtia triflora</i>	15	986
<i>Eucalyptus saligna</i>	15	980

O tempo padronizado em 15 minutos e a velocidade do ar estandardizada em 21 m/s foi definido com base em vários testes pilotos que foram feitos anteriormente a este estudo. A ativação da estrutura porosa ocorreu em temperatura média de aproximadamente 980 - 1000°C, determinada pela coloração alaranjada e som vitrificado do carvão. A partir desse momento, o carvão branco foi retirado e resfriado imediatamente com mistura de 30 % de cinzas e 70 % de areia fina, classificado em peneira de tela de aço galvanizado de malha 10 e fio 28 (Figura 11).

Figura 11 - Lado esquerdo (a) – ponto de retirada do carvão com temperatura $\approx$ 1000°C e coloração alaranjada; lado direito (b) – Procedimento de retirada e resfriamento do carvão com o uso de areia e cinzas



4.4 Seleção e classificação do carvão

Após o resfriamento, o carvão foi submetido a uma peneira fina de classificação para separação e limpeza. Abaixo algumas amostras que demonstram o produto final após seleção (Figura 12).

Figura 12 - Processo de seleção e classificação do carvão branco;
Lado esquerdo (a) Peneira rotativa para separação e classificação;
Centralizado (b) carvão branco em diferentes granulometrias; Lado direito
(c) amostra após seleção destacando a estrutura porosa



Em geral, a maior parte dos carvões produzidos foram peças com aparente resistência mecânica, emitindo um som metálico quando bate ou fratura, em média, foram obtidos diferentes tamanhos de peças em granulometrias que variaram de 10 a 20 cm de comprimento por 3 a 6 cm de diâmetro. Os padrões de tamanhos foram definidos de acordo com a demanda de mercado comercial do produto (e-commerce), que vão desde o uso tradicional, muito comum para grelhar alimentos, até a utilização como filtro natural.

Figura 13 - Carvão branco selecionado em diferentes granulometrias



4.5 Rendimentos gravimétricos e eficiência volumétrica

O rendimento gravimétrico foi determinado a partir da relação estimada entre a massa absolutamente seca do carvão e a massa absolutamente seca da madeira, antes da carbonização (BRITO E BARRICHELO, 1977). Já a eficiência volumétrica, que é um importante indicador de conversão, utilizada tradicionalmente pelas indústrias brasileiras, foi determinada pela conversão do volume de madeira enforada, em volume de carvão produzido (CGEE, 2015), ambos expressos em porcentagem e calculados pelas seguintes fórmulas:

$$RGC = 100 \times \frac{Mc}{Mms} \quad (\text{Equação 1})$$

em que:

RGC = rendimento gravimétrico em carvão vegetal (%);

Mc = massa absolutamente seca de carvão vegetal (kg); e

Mms = massa absolutamente seca de madeira (kg).

$$REV = 100 \times \frac{VDC}{VDM} \quad (\text{Equação 2})$$

em que:

REV = rendimento volumétrico do carvão (%);

VDC = Volume de carvão (mdc); e

VDM = Volume de madeira enforada (m/st).

4.6 Análises das propriedades químicas e densidade básica das madeiras

Para determinação das propriedades químicas e densidade básica dos resíduos, procedeu-se a seleção de três amostras de resíduos sem casca, distribuídos aleatoriamente na pilha, para cada etapa de pré-carbonização. Em geral, foram selecionados de cada amostra de 1,30 metros de comprimento, três discos de 5 cm de espessura, totalizando 27 amostras por espécie. As peças selecionadas foram separadas e utilizadas para determinação da densidade básica pelo método de

imersão em água, de acordo com a norma ABNTNBR 11941 (ABNT, 2003) e Vital (1984).

Na análise química, foi realizada amostra composta a partir do agrupamento de palitos obtidos das peças residuais selecionadas. Estes palitos foram reduzidos à serragem em macro-moinho Wiley. E posteriormente, a serragem obtida foi classificada na fração 40/60 mesh (Figura 14). Foram efetuadas as seguintes análises em cada árvore: teor de extrativos totais (TAPPI T 12 wd-82), de lignina Klason insolúvel em ácido sulfúrico (TAPPI T 249 cm-85), de holocelulose (designificação com clorito de sódio) e de cinzas (TAPPI T 211 om-93).

Figura 14 - Resíduos da biomassa utilizados para análise química e densidade básica; (a) Amostras da madeira classificada na fração 40/60 mesh para análises químicas; (b) amostras de madeira submetidas à análise de densidade básica



4.7 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A caracterização térmica das amostras foi realizada em equipamento TG-DTA simultâneo modelo SDT-2960 (TA Instruments; New Castle, DE, EUA), avaliando-se o intervalo que compreende a temperatura ambiente até 650°C com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, sob as atmosferas dinâmicas de nitrogênio (N₂), ar sintético (combustão) ambas sob fluxo de 100 mL min⁻¹.

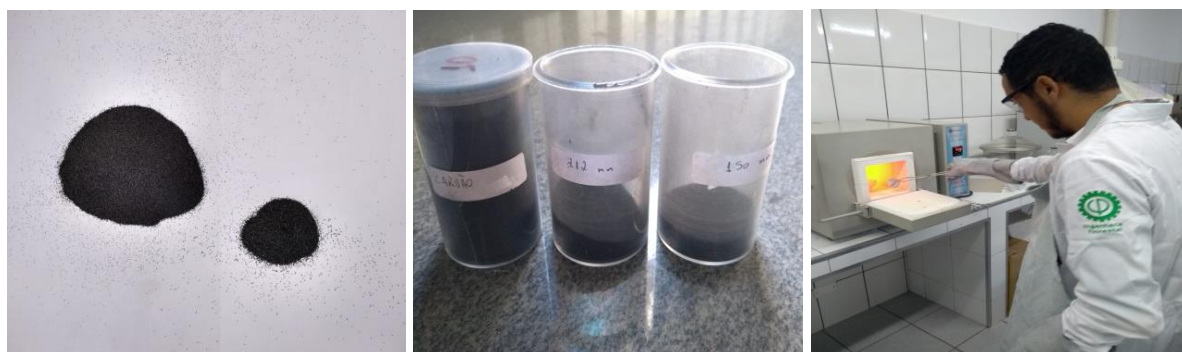
Para as análises foram selecionadas três repetições por espécie com cerca de 10,0 mg em cada amostra, realizadas na Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, no Laboratório de análises térmicas.

4.8 Análises químicas e densidade aparente do carvão

Em cada pesagem do carvão nas fornadas, foram sorteados seis sacos, aleatoriamente e distribuídos em uma lona, homogeneizados e quarteados, para seleção da amostra representativa. De cada fornada, foram selecionadas 4 amostras, totalizando 12 repetições por espécie.

A densidade relativa aparente foi determinada conforme os procedimentos da norma ABNTNBR 9165 (ABNT, 1985). Nas análises químicas, as amostras foram moídas e classificadas em peneiras com malhas de 0,210 e 0,150 mm e submetidas aos cálculos dos teores de umidade (U), material volátil (MV), cinzas (CZ) e teor de carbono fixo (CF), conforme a norma ABNTNBR 8112 (ABNT, 1986) (Figura 15).

Figura 15 - Procedimentos utilizados para análises das propriedades químicas; Lado esquerdo (a) amostras de carvão moídas sem classificação; centralizado (b) amostras classificadas pela peneira; Lado direito (c) procedimento padrão para análise imediata do carvão



4.9 Análise elementar do carvão

Para a análise química elementar, as amostras foram moídas e peneiradas, sendo utilizada a fração que passou pela peneira de 200 mesh e retida na peneira de 270 mesh, para classificação da amostra.

A quantificação dos teores de carbono (C%), hidrogênio (H%), nitrogênio (N%) com base na massa seca de madeira foram realizados em um analisador universal da marca Elementar (modelo Vario Micro Cube). As amostras em triplicata com 2 mg foram acondicionadas em cápsulas de estanho e completamente incineradas a 1.200°C.

O teor de oxigênio (O%) foi obtido por diferença, conforme a Equação 3. As razões atômicas entre N/C, H/C e O/C foram obtidas pela razão entre estes elementos, considerando a massa atômica.

$$O (\%) = 100 - C (\%) - H (\%) - N (\%) - Cz (\%) \quad (\text{Equação 3})$$

em que:

(O) é o teor de oxigênio; (C) é o teor de carbono; (H) é o teor de hidrogênio; (N) é o teor de nitrogênio e (Cz) é o teor de cinzas.

4.10 Análise elementar das cinzas do carvão

Para análise elementar das cinzas, foi utilizada a espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), que é uma técnica analítica que permite a quantificação de diversos elementos inorgânicos a partir da detecção da radiação eletromagnética, emitida por átomos neutros ou íons excitados nas regiões do espectro visível e ultravioleta.

Neste caso, a ionização dos elementos a serem analisados foi feita pelo plasma indutivo de argônio que possui energia suficiente para promover a excitação da maioria dos elementos químicos existentes, possibilitando a quantificação de uma ampla faixa de analitos.

Para cada amostra selecionada, foi preparada aproximadamente 500 mg de cinzas (Figura 9) obtidas do processo preconizado pela NBR 8112 da ABNT para determinação dos elementos presentes em níveis de traços (Figura 16).

Figura 16 - Amostra das cinzas do carvão branco selecionadas para análise; (a) Imagem do carvão em fração granulométrica e a cinza obtida da amostra; (b) características das cinzas obtidas entre as espécies analisadas



4.11 Poder calorífico e propriedades energéticas

Para determinação do poder calorífico superior do carvão branco, foi pesado aproximadamente 0,5 g da amostra (moída e seca) em balança analítica. Os testes foram feitos em triplicatas para cada material estudado. As amostras foram queimadas em uma bomba calorimétrica de alta precisão, equipamento importado de marca IKA, modelo C 2000. A metodologia para obtenção do poder calorífico superior foi baseada no Manual de Instruções do Calorímetro.

A densidade energética do carvão branco, que determina a quantidade de energia por unidade de volume do combustível, foi obtida pelo produto do poder calorífico superior com a densidade aparente das amostras. Já o rendimento em carbono fixo foi obtido pelo produto entre o teor de carbono fixo e o rendimento gravimétrico da carbonização.

4.12 Área superficial BET

Medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram realizadas no laboratório de Materiais Porosos da UNESP, no Instituto de Química de Araraquara, utilizando o equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2000, com o software ASAP 2010, Versão 3.01. A adsorção e a dessorção de nitrogênio foram realizadas à temperatura do nitrogênio líquido (77 K). A partir da curva de adsorção de nitrogênio obteve-se a área superficial específica (método BET - SBET), enquanto, a partir da isoterma de dessorção, foi obtida a distribuição de volume e tamanho total de poros (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951). Para as análises foram utilizadas amostras em triplicada para cada material avaliado.

4.13 Análise da incidência de chispa do carvão

Visando avaliar um importante parâmetro de qualidade do carvão branco para seu uso doméstico, foi analisado por meio de combustão direta a ocorrência ou não de chispas (fragmento incandescente que se desprende do carvão). Por não apresentar normativa específica para essa análise, procedeu-se o teste comercial, utilizando churrasqueira convencional e maçarico de mão como condutor para

acender os carvões. No total, foram utilizadas três repetições com 300 g aproximadamente para cada tipo de carvão, que foram monitoradas até sua degradação final, avaliando a ocorrência ou não das chispas, conforme exemplo na Figura 17.

Figura 17 - Teste comercial de chispas do carvão branco. Lado esquerdo (a) início do processo de queima; Lado direito (b) carvão aceso em etapa de degradação



4.14 Análises estatísticas

Após a obtenção dos dados, realizou-se a análise estatística através do teste F, para verificação da variação entre os parâmetros analisados, seguidos de comprovação através do teste de médias de Tukey a nível de significância de 5% para cada variável.

Para coleta dos dados e plotagem dos gráficos da Análise Termogravimétrica (TG-DTG), utilizou-se o programa Origin 8.1

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Propriedades químicas e densidade básica da madeira

Na Tabela 3 é possível observar os resultados da densidade básica e composição química da madeira, representada pelos componentes macromoleculares, constituintes da parede celular (holocelulose e lignina) e os componentes minoritários, de baixo peso molecular, extrativos e substâncias minerais (cinzas).

Referente a densidade básica da madeira é possível constatar diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as espécies analisadas definindo cinco grupos de densidade. Os maiores resultados foram observados para a espécie *B. sarmientoi* ($1,104 \text{ g/cm}^3$), seguidos de *A. balansae* ($0,951 \text{ g/cm}^3$) e *S. balansae* ($0,859 \text{ g/cm}^3$). Já os menores resultados foram observados para *R. triflora* ($0,667 \text{ g/cm}^3$) e *E. saligna* ($0,632 \text{ g/cm}^3$) que não diferiram entre si ($p > 0,05$). Nota-se que valores de densidade foram muito próximos quando comparados às espécies lenhosas utilizadas no Japão, local de origem do carvão branco, onde o principal material precursor são as madeiras duras de carvalho com densidades básicas que variam de $0,700 - 1,100 \text{ g/cm}^3$ (CHIA et al., 2014).

A seleção da madeira com alta densidade para produção de carvão branco é adotada como uma das mais importantes propriedades para definição da sua qualidade, uma vez que para um mesmo volume de madeira pode-se obter maior densidade do carvão e maior volume de carbono estocado. Brito (1993) relata que o aumento da densidade básica, gera uma maior produção em massa de carvão vegetal, para um determinado volume de madeira enfiada. Além disso, o uso de madeira de alta densidade resultará em carvão vegetal com maior densidade e maior resistência mecânica, propriedades almejadas na comercialização do carvão para o uso doméstico.

Referente às propriedades químicas, é possível identificar diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre todos os componentes analisados, observa-se que a diminuição do teor de lignina, por exemplo, não implicou majoritariamente no aumento do teor de holocelulose, sendo também influenciadas pelo elevado teor de extrativos, principalmente para as espécies *B. sarmientoi* (26,26%) e *P. juliflora* (10,21 %).

Vários autores atribuem o alto teor de extrativo com a maturidade da árvore e ao comportamento natural do processo de cernificação, que é caracterizado pela morte de células e alterações na constituição química das mesmas, na qual os extrativos são incorporados ao cerne da madeira (RAYMOND, 2000; SILVA et al. 2005; MORAIS, 2008). A presença desses componentes tem influência direta na resistência ao ataque de fitopatógenos, no odor, a permeabilidade, a densidade e dureza da madeira (PETTERSEN 1984); Madeiras com maiores quantidades de extrativos tendem a ser mais densas, em média a quantidade deste componente nas madeiras variam em torno de 3% a mais de 30% do seu peso (BOWYER et al., 2003).

Também foi constatado diferenças significativas ($p \leq 0,05$) em relação ao teor de lignina das madeiras. Verifica-se que espécie *E. saligna* com 28,67 %, apresentou o maior valor quando comparado as demais espécies. Já o menor resultado foi observado para *B. sarmientoi* com 18,39%. Em média os teores de lignina podem variar de 15 a 30 % da madeira dependendo das características genéticas da espécie vegetal (ROWELL et al, 2005).

Tabela 3 - Densidade básica e análise dos componentes químicos da madeira

	Densidade básica g.cm ⁻³	Extrativos (%)	Holocelulose (%)	Lignina (%)	Cinzas (%)
<i>B. sarmientoi</i>	1,104 ^(0,05) a	26,26 ^(0,48) a	54,23 ^(0,29) c	18,39 ^(0,36) d	1,10 ^(0,00) b
<i>A. balansae</i>	0,951 ^(0,01) b	8,59 ^(0,30) c	70,34 ^(0,63) a	20,62 ^(0,81) c	0,93 ^(0,01) c
<i>S. balansae</i>	0,859 ^(0,02) c	8,89 ^(0,25) c	69,52 ^(0,67) a	20,65 ^(1,10) c	1,48 ^(0,17) b
<i>P. juliflora</i>	0,855 ^(0,01) c	10,21 ^(1,23) b	65,89 ^(1,64) b	23,42 ^(0,43) b	1,12 ^(0,25) b
<i>A. quebracho-blanco</i>	0,839 ^(0,02) c	8,65 ^(0,49) c	66,52 ^(0,76) b	23,53 ^(0,30) b	1,48 ^(0,02) b
<i>P. ruscifolia</i>	0,749 ^(0,04) d	8,77 ^(0,18) c	66,40 ^(1,16) b	23,98 ^(0,72) b	1,92 ^(0,05) a
<i>R. triflora</i>	0,667 ^(0,01) e	8,89 ^(0,11) c	65,36 ^(2,02) b	23,79 ^(0,58) b	2,17 ^(0,00) a
<i>E. saligna</i>	0,632 ^(0,03) e	5,18 ^(0,20) d	64,97 ^(0,34) b	28,67 ^(0,42) a	1,34 ^(0,11) b
Média	0,831	10,36	65,72	22,82	1,53
Erro padrão	0,01	0,30	0,63	0,37	0,06
Cv(%)	3,61	5,11	1,68	2,83	7,71

Em que: os dados seguidos por uma mesma letra minúscula, em cada coluna, não diferem estatisticamente (Tukey, $p > 0,05$). Valores entre parêntese referente ao desvio padrão.

A lignina é composta por unidades de fenil propano, unidas em sua maior parte por ligações éter (C-O-C) e em menor parte por unidades de carbono-carbono (C-C) (SJÖSTRÖN, 1993). É um componente da madeira importante na produção do carvão

vegetal uma vez que é o composto, depois da densidade básica, que mais contribui para a formação do resíduo carbonífero (OLIVEIRA et al., 1982). Quanto maior a proporção de lignina total e menor a relação siringil/guaiacil, maior será a conversão em carvão vegetal em função da maior resistência à degradação térmica, promovida pela presença de estruturas mais condensadas (SANTOS, 2010; CASTRO, 2011).

A lignina e os extrativos possuem menos oxigênio em sua composição, quando comparados com os polissacarídeos (holocelulose). Além disso, esses componentes do lenho possuem estruturas complexas com mais carbono, liberando assim maiores quantidades de energia durante a combustão (SILVA et al., 2014).

Em relação ao teor de holocelulose, a espécie *A. balansae* (70,34 %) e *S. balancea* (69,52%) apresentaram os maiores valores, diferenciando estatisticamente das demais ($p \leq 0,05$). Já os menores valores foram observados para a espécie *R. triflora* (65,36%) e *E. saligna* (64,97 %). Em geral, apesar das variações observadas, os valores obtidos estão próximos dos resultados preconizados na literatura, que relatam entre 65,12 % - 73,18% para madeiras de diferentes espécies lenhosas de ocorrência no cerrado (COSTA et al., 2014); ou para clones de *Eucalyptus* destinados ao uso energético com valores entre 64 a 67 % (NEVES et al., 2011; PROTÁSIO et al., 2013).

Elevados teores de holocelulose podem afetar a produção do carvão vegetal, uma vez que as hemiceluloses e celulose apresentam baixa estabilidade térmica em relação à macromolécula da lignina (RAAD et al., 2006; GANI & NARUSE, 2007). O rendimento gravimétrico em carvão vegetal está relacionado negativamente com o teor de holocelulose e positivamente com os teores de lignina, extrativos totais e densidade básica da madeira (PROTÁSIO et al., 2012).

Referente ao teor de cinzas, os valores obtidos entre as espécies variaram de 0,93 % - 2,17 %. De acordo com Sturion et al. (1988), o teor de cinzas encontrada na madeira, é uma fração mineral de compostos inorgânicos existentes que permanece como resíduo após a combustão do carvão vegetal, variando de 0,5% a mais de 5%. Medeiros Neto et al. (2014) relatam que os teores elevados de cinzas na madeira podem provocar danos em fornalhas e em outros equipamentos onde ela é utilizada como fonte de energia. Lemenih e Bekele (2004) e Kumar et al. (2010), constataram que a presença de elevados teores de cinzas na madeira pode afetar o seu poder calorífico, e destacaram que quanto maior a proporção dessas matérias minerais na madeira, maior será a porcentagem de cinzas no carvão.

Em geral, é possível observar que a grandeza entre os principais constituintes físico-químicos da madeira tem relação direta com as características genéticas da planta, variações edafoclimáticas do local, fertilidade do solo e maturidade da árvore, podendo variar em níveis de gêneros, entre espécies e dentro de uma mesma árvore (GOMIDE; COLODETTE, 2007; HSING et al., 2016).

5.2 Rendimentos gravimétricos e eficiência volumétrica

Os rendimentos gravimétricos e a eficiência volumétrica alcançadas nas carbonizações estão expostos na Tabela 4. Verifica-se que os resultados obtidos não apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$), em média, o rendimento gravimétrico para produção do carvão branco foi de 28,17 %.

Dados da FAO, 2017 preconizam que a maior parte do carvão vegetal usado comercialmente no Brasil, e produzidos em fornos de alvenaria, apresentam rendimentos gravimétricos entre 25% a 30%, e em modelos mais avançados de fornos, eficiência de até 40%. Levantamentos de rendimentos da conversão da madeira em carvão vegetal feitos por siderúrgicas integradas e produtoras independentes no Brasil, também apontaram para resultados na faixa entre 24% a 29% (RESENDE, 2014).

Os valores relatados na literatura estão dentro dos resultados obtidos neste estudo, nota-se que apesar da elevada temperatura final do processo, o rendimento gravimétrico da produção do carvão branco, manteve-se dentro da média comercial. Byrne et al. (1997) relatam em seus estudos que o rendimento do carvão branco foi em média, cerca de 5% menor, em comparação com os carvões preto convencional. Os autores relacionam essa diminuição, com a elevação da temperatura final do processo, ocasionando em maior consumo de energia e maior degradação do material carbonáceo.

Quanto mais ajustado for os rendimentos gravimétricos, melhor será o controle da sua eficiência, uma vez que ele permitirá fazer os ajustes do processo de forma contínua, reduzindo as perdas, estabilizando ganhos e, o mais importante, definindo novas metas de melhoria (CGEE, 2015),

Tabela 4 - Resultados dos rendimentos gravimétricos e eficiência volumétrica do processo

	RG (%)	RV (%)	TU. Mad (%)	TU. Car.(%)
<i>B. sarmientoi</i>	29,15 ^(0,73) a	2,37 ^(0,08) a	41,87 ^(2,53) a	4,30 ^(0,32) a
<i>A. balansae</i>	28,65 ^(0,81) a	2,40 ^(0,23) a	40,55 ^(2,20) a	4,61 ^(0,38) a
<i>S. balansae</i>	28,12 ^(1,25) a	2,62 ^(0,09) a	40,21 ^(1,79) a	4,49 ^(0,29) a
<i>P. juliflora</i>	27,97 ^(0,81) a	2,54 ^(0,08) a	41,29 ^(1,26) a	4,57 ^(0,31) a
<i>A. quebracho-branco</i>	28,22 ^(0,85) a	2,50 ^(0,06) a	39,97 ^(1,23) a	4,15 ^(0,48) a
<i>P. ruscifolia</i>	28,96 ^(1,32) a	2,43 ^(0,09) a	40,92 ^(1,37) a	4,08 ^(0,43) a
<i>R. triflora</i>	27,62 ^(0,89) a	2,62 ^(0,13) a	39,56 ^(2,94) a	4,42 ^(0,24) a
<i>E. saligna</i>	28,92 ^(0,76) a	2,41 ^(0,11) a	40,35 ^(1,48) a	4,18 ^(0,32) a
Média	28,17	2,50	30,59	4,36
Erro Padrão	0,42	0,07	0,97	0,18
CV(%)	2,95	5,82	3,86	2,35

Resultados da análise de variância dos parâmetros avaliados: Rendimento gravimétrico (RG), Rendimento volumétrico (RV); Teor de umidade da madeira enfiada (TU Mad%); Teor de umidade do carvão (TU Car %). Em que: os dados seguidos por uma mesma letra minúscula, em cada coluna, não diferem estatisticamente (Tukey, $p>0,05$). Valores entre parêntese referente ao desvio padrão.

Em relação ao rendimento volumétrico que é um outro parâmetro tradicionalmente usual e prático para as indústrias de produção de carvão vegetal, na qual se considera a conversão do volume de madeira enfiada em volume de carvão produzido. Verifica-se que os resultados obtidos não apresentaram diferenças significativas ($p>0,05$), em média o rendimento volumétrico foi de 2,5 st/MDC com um coeficiente de variação de 5,82%.

Santos e Hatakeyama (2012) ao estudarem o desempenho de fornos de carbonização no Brasil descrevem para os fornos de superfície JG®, valores médios na faixa de 2,2 st/MDC, considerando em sua maior parte o uso de espécies do gênero *Eucalyptus*.

Em comparação com os resultados obtidos neste estudo, verifica-se que o rendimento volumétrico do carvão branco foi em média 12 % menor. Isso se deve a ativação física na qual o carvão foi submetido que demandou perda de material volátil para aumento da energia do forno.

Dados do CGEE (2015) mencionam que do ponto de vista gerencial o valor do rendimento volumétrico pode apresentar alterações de um processo para o outro, devido às variações de diâmetro, conicidade, tortuosidade da madeira, diferença entre a massa específica e formas de empilhamento. Segundo os autores a variação do diâmetro da madeira de 2 cm para 15 cm, enfiadas e carbonizadas nas mesmas condições apresentaram diferenças de até 15 % no rendimento volumétrico, dados que também podem ter relação com os resultados obtidos neste estudo.

A umidade da madeira é outro parâmetro que deve ser considerado para o procedimento de carbonização, pois o excesso de umidade faz com que o processo consuma mais energia para secá-la. Desta forma a umidade tende a diminuir o rendimento gravimétrico, pois parte do material lenhoso é queimado para retirada da água na forma de vapor (ROUSSET et al., 2011). Já em relação ao teor de umidade do carvão, verifica-se que a média geral ficou em torno de 4,36 %, valor relativamente baixo e em conformidade com a norma alemã DIN 51749 < 8% (DIN, 1989); europeia EN 1860-2 < 8% (EN, 2005); Mercado Japonês < 7,5 % (CARRILLO-PARRA, 2013); e Mercado Brasileiro < 5,0 % (SÃO PAULO, 2003).

5.3 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Observa-se, na Figura 18, que os perfis de degradação térmica das diferentes madeiras apresentaram-se semelhantes, ocorrendo pequenas diferenciações nas temperaturas correspondentes aos picos máximo de degradação, relacionados a degradação das hemiceluloses e celulose, principalmente. As curvas de TG/DTG indicaram três faixas de degradação térmica bem definidas, sendo a etapa de desidratação; 1º etapa de decomposição; e 2º etapa de decomposição.

Na primeira etapa de desidratação é possível observar que a liberação de umidade ocorreu entre 28 a 127°C, sendo responsável pela redução de aproximadamente 6,5 % do peso da biomassa. Referente a primeira etapa de decomposição da madeira, que considera a volatilização dos principais constituintes moleculares como as hemiceluloses, celulose e parte da lignina (LI et al., 2013), os resultados estenderam-se, em faixa de temperatura que variaram de 190 a 360°C, com pico de degradação térmica na faixa de 308°C. Valores próximos das etapas de

desvolatilizacão também foram verificados por diversos outros autores considerando o mesmo estágio de combustão (FANG et al., 2006; FERNANDES et al., 2013; LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2013; MOON et al., 2013). Este estágio foi representado por uma acentuada taxa de perda de massa, resultante da emissão, ignição e combustão homogênea dos materiais voláteis (PROTÁSIO et al., 2017), representado majoritariamente pelos carboidratos (hemicelulose e celulose), que reduziu em média 61% das biomassas analisadas.

Em geral, na primeira etapa de decomposição da madeira, as hemiceluloses, por possuírem baixo peso molecular, são os primeiros elementos a serem decompostos, sendo geralmente degradadas em temperaturas de 180 a 350°C (KIM et al., 2006). Já a degradação da celulose se inicia no fim da 1ª etapa de decomposição e termina na 2ª etapa. Isso porque a celulose é mais difícil de se degradar devido seu maior peso molecular em relação às hemiceluloses, exigindo temperaturas mais elevadas, entre 315 a 400°C (YANG et al. 2007).

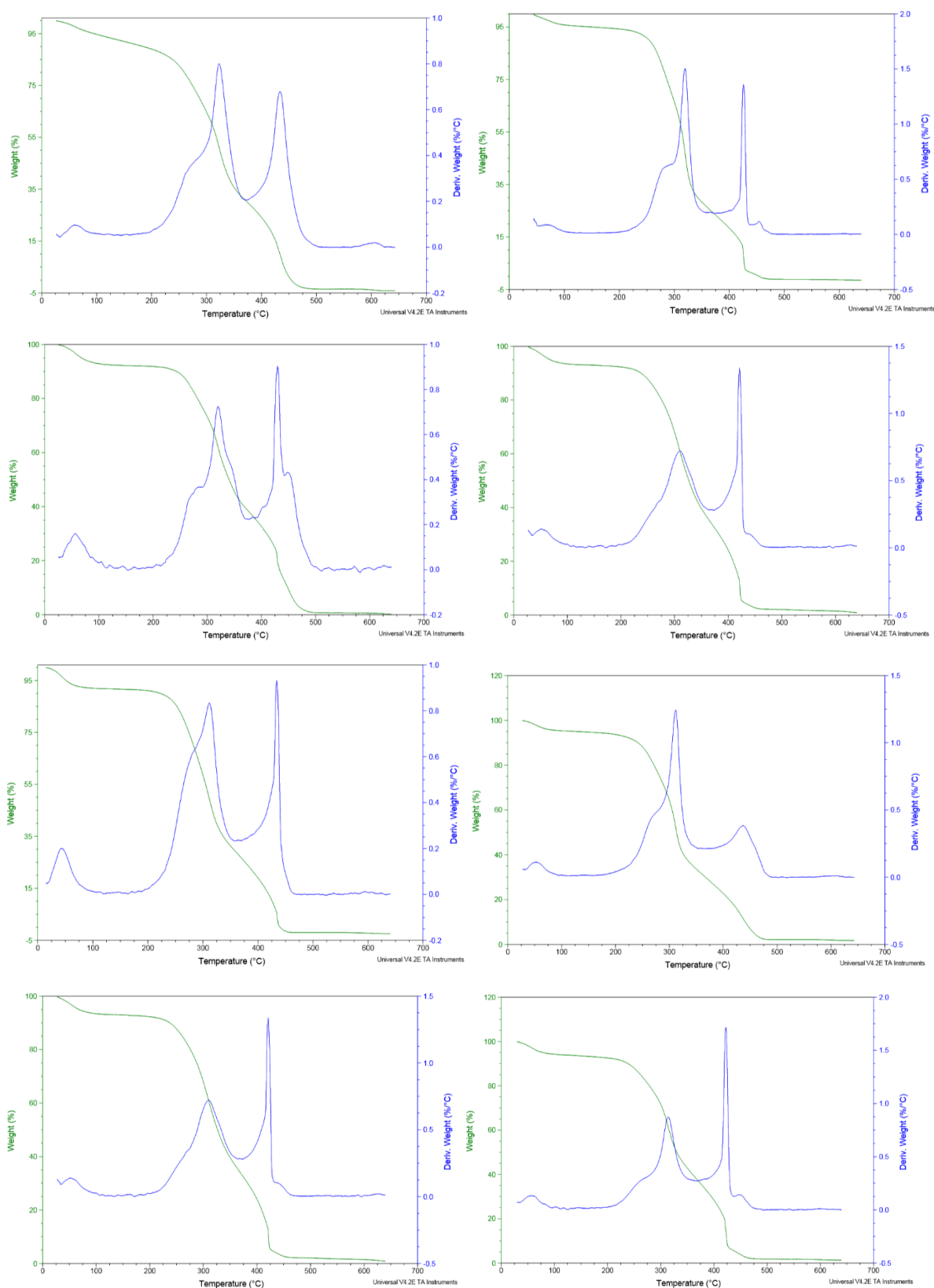
O segundo estágio de decomposição da biomassa, se estendeu em uma faixa que variou de 350 a 520°C, com um pico estreito médio de 430°C, ocasionando na perda de massa de aproximadamente 30%. Essa perda de massa se relaciona à decomposição da oxidação residual da lignina e a queima de carbono fixo formado no primeiro e segundo estágio de decomposição (PROTÁSIO et al., 2017). Este estágio corresponde à combustão homogênea dos gases liberados pela decomposição da lignina e combustão heterogênea de carbono sólido (PROTÁSIO et al., 2017; MAGDZIARZ; MOON et al., 2013; KAI et al., 2011; FANG et al., 2006)

A lignina por possuir uma estrutura altamente complexa e rígida, se decompõe em uma faixa ampla de variação, sua degradação se inicia a temperaturas próximas de 150 °C (com mínimas perda de peso), sendo a sua maior degradação em temperaturas acima de 400 °C, podendo se estender até 900 °C (YANG et al., 2007). Os autores também relatam que, devido a sua ampla faixa de decomposição, a macromolécula de lignina, é considerada o componente com a maior estabilidade térmica e que contribui, majoritariamente, para liberação de energia no segundo estágio da combustão, pois apresenta correlação positiva com o carbono sólido ou carvão vegetal.

A partir de 550°C como a perda de massa é pequena, o aumento da temperatura poderá influenciar na redução dimensional das macromoléculas de lignina e nos números de fibras por unidade de área, devido o rearranjo estrutural do carbono residual. Trugilho e Silva (2001) relatam que na faixa de temperatura entre 300 a 500°C a perda de massa é bem maior que a redução nas dimensões do carvão. Porém, a partir de 600°C, a perda de massa passa a ser menor que a contração nas dimensões do carvão, o que resulta no aumento dimensional da densidade aparente do carvão vegetal.

Blankenhorn et al (1972) descrevem que na degradação térmica da madeira, sobretudo da lignina a faixa de temperatura entre 500 a 1000°C, são formadas as ligações cruzadas entre grafite como material, o hidrogênio é perdido e uma massa de fibrilas se orienta. Ocorre pequena perda de massa, mas há um aumento considerável das propriedades mecânicas e densidade aparente do carvão vegetal.

Figura 18 - Análise termogravimétrica das amostras (TG/DTG)



Resultados da análise TG/DTG: (da esquerda para direita) – *B. sarmientoi*; *A. balansae*; *S. balansae*; *P. juliflora*; *Q. blanco*; *P. ruscifolia*; *R. triflora*; *E. saligna*. Linha verde representa a perda de massa em porcentagem (Weight %) e linha azul a derivada da perda de massa em relação a temperatura (Deriv. Weight %/°C).

5.4 Propriedades químicas e densidade aparente do carvão

A determinação de algumas propriedades do carvão vegetal, nos permite estabelecer até que ponto as espécies e os procedimentos de produção contribuem com a padronização do que é exigido nas normas internacionais. Fatores como a densidade aparente e a análise imediata do carvão (Tabela 5) são parâmetros de relativa importância e devem, sempre que possível, serem determinados para avaliação da sua qualidade.

Referente a densidade aparente do carvão branco nota-se que os maiores valores obtidos foram das espécies *Bulnesia sarmientoi* (0,762 g.cm⁻³) e *Astronium balansae* (0,747 g.cm⁻³), com resultados significativamente superior que os demais. Já a menor densidade aparente foi observada para a espécie *Eucalyptus saligna* com 0,440 g.cm⁻³. Em média a densidade aparente do carvão branco foi de 0,607 g.cm⁻³. Os resultados obtidos estão abaixo quando comparados ao carvão branco japonês, que relatam valores entre 0,890 a 1,140 g.cm⁻³, utilizando madeiras do gênero *Quercus spp.* (carvalho japonês) (ICHIHARA E MIYOSHI, 2008).

Em outros estudos, considerando o uso de carvão convencional é possível verificar valores inferiores quando comparada a densidade aparente de espécies nativas do cerrado brasileiro, com resultados variando entre 0,255 a 0,475 g.cm⁻³ (COSTA et al., 2014); para diferentes espécies do gênero *Eucalyptus spp.* com valores médios entre 0,300 a 0,350 g.cm⁻³ (DIAS JUNIOR et al., 2015); e espécies do gênero *Corymbia spp.* com valores entre 0,370 a 0,494 g.cm⁻³ (COUTO et al., 2015).

Materiais precursores que apresentam constituição básica de carbono possuem características de se ligarem entre si, podendo assumir diferentes combinações, adquirindo propriedades físicas, químicas e mecânicas distintas mediante a alteração do processo de carbonização e da matéria-prima (SOMERVILLE; JAHANSHAHI 2015). Acredita-se que o aumento da densidade relativa do carvão branco alinhada a sua resistência mecânica e características vítreas, tenha relação direta com a temperatura final de carbonização. Temperaturas mais elevadas podem influenciar a alteração química estrutural ou rearranjo molecular que a biomassa sofre, podendo ter relação no aumento da cristalinidade das cadeias carbônicas e das ligações entre as mesmas (BLANKENHORN et al., 1972; MENDES, et al 1982; FERRARI; REZENDE, 1998; VIEIRA, 2009; COUTO et al., 2015).

Esses mesmos autores descrevem que a degradação térmica da lignina é semelhante à formação do carbono vítreo a partir de resinas fenólicas, ou seja, com o aumento da temperatura, há reorganização estrutural das cadeias carbônicas fazendo com que se tornem semelhantes às estruturas gráficas com ligações cruzadas entre elas.

Tabela 5 - Densidade relativa aparente, análise química imediata e poder calorífico superior do carvão branco

	D (g.cm ⁻³)	TMV (%)	TCF (%)	TCz (%)
<i>B. sarmientoi</i>	0,762 ^(0,03) a	9,31 ^(0,38) a	89,07 ^(0,79) a	1,66 ^(0,16) b
<i>A. balansae</i>	0,747 ^(0,02) a	9,38 ^(0,41) a	88,42 ^(0,48) ab	2,25 ^(0,31) ab
<i>S. balansae</i>	0,597 ^(0,11) b	10,13 ^(0,57) a	87,42 ^(0,74) ab	2,44 ^(0,19) ab
<i>P. juliflora</i>	0,584 ^(0,02) b	10,43 ^(1,16) a	86,85 ^(0,38) b	2,75 ^(0,21) a
<i>A. quebracho-blanco</i>	0,597 ^(0,08) b	9,74 ^(0,52) a	87,83 ^(0,69) ab	2,41 ^(0,38) ab
<i>P. ruscifolia</i>	0,513 ^(0,04) bc	9,84 ^(0,44) a	87,54 ^(1,06) ab	2,60 ^(0,50) a
<i>R. triflora</i>	0,504 ^(0,04) bc	9,65 ^(0,82) a	87,60 ^(0,91) ab	2,73 ^(0,71) a
<i>E. saligna</i>	0,440 ^(0,02) c	9,85 ^(0,33) a	87,88 ^(0,36) ab	2,26 ^(0,26) ab
Média	0,607	9,78	87,83	2,42
Erro Padrão	0,02	0,31	0,41	0,19
CV(%)	8,72	6,54	3,95	6,38

Resultados da análise de variância dos parâmetros avaliados: Densidade aparente do carvão (D (g.cm⁻³); Teor de material volátil do carvão (TMV %); Teor de Carbono Fixo do carvão (TCF %); Teor de cinzas do carvão (TCz %). Em que: os dados seguidos por uma mesma letra minúscula, em cada coluna, não diferem estatisticamente (Tukey, p>0,05). Valores entre parênteses referentes ao desvio padrão.

A provável melhoria das características mecânicas do carvão branco em temperaturas acima de 500°C, pode estar relacionada a fatores como redução na liberação de materiais voláteis associado à modificação da quantidade, tamanho e forma da porosidade existente no material; redução dimensional associada a menor perda de massa, que resulta em acréscimo da densidade aparente do carvão e aumento do número de fibras por unidade de área (BLANKENHORN et al. 1972; MOORE et al. 1974; SLOCUM et al. 1978; OLIVEIRA et al. 1982; FERRARI; REZENDE, 1998).

Carvões de alta densidade apresentam maior quantidade de carbono fixo por unidade de volume, maior peso e maior resistência mecânica. Estes parâmetros são

fatores importantes, pois possibilitam um carvão menos quebradiço, de menor volume para empacotamento e de maior durabilidade de queima.

Referente à análise química imediata do carvão, nota-se que o teor de carbono fixo é inversamente proporcional ao teor de materiais voláteis, que é o termo usado para designar os componentes gasosos liberados quando o material combustível, livre de umidade, é submetido ao aquecimento. Garcia et al. (2012), relata que estes podem ser gases combustíveis condensáveis (hidrocarbonetos voláteis – C_xH_y) e não condensáveis (CO , H_2), além dos gases não combustíveis (CO_2 , SO_2 e/ou NO_x). A liberação desses gases se dá ao próprio processo de carbonização, que quando aquecido, libera umidade, e em temperaturas elevadas as macromoléculas craqueiam e são liberadas na forma de voláteis, causando o enriquecimento em carbono fixo. Este enriquecimento é o principal responsável pela energia estocada no carvão, desta forma, quanto maior o teor de carbono fixo do carvão vegetal, maior será a sua eficiência energética (OLIVEIRA et al., 2010; PROTÁSIO et al., 2013; CARNEIRO et al., 2014).

Verifica-se para a variável carbono fixo diferenças significativas ($p \leq 0,05$) apenas entre a espécie *B. sarmientoi* (89, 07%) e *P. juliflora* (86,85 %), em geral, a média total entre todos os carvões foi de 87,83 %, valores que cumprem o teor mínimo determinados pela norma europeia EN 1860-2 > 75 % (EN, 2005); a norma alemã DIN 51749 > 78 % (DIN, 1989); Mercado japonês > 76 % (CARRILLO-PARRA, 2013); e Mercado Brasileiro > 75 % (SÃO PAULO, 2003).

Valores relativamente próximos a este estudo foram constatados por Kwon et al (2018) que estudaram a produção e qualidade do carvão branco, a partir de diferentes espécies arbóreas da Coreia do Sul e relataram valores entre 85,9 a 89,9% de carbono fixo. Nota-se que os resultados obtidos para o carvão branco foram superiores quando comparado ao carvão preto convencional, obtidos a partir de espécies de *Eucalyptus* spp. e *Corymbia* spp, produzidos em fornos retangulares de superfície, com valor médio de 82,79 % (SOUZA et al., 2016); *Eucalyptus* spp. com fornos de superfície modelo forno-fornalha, valores médios de 81,93 % (OLIVEIRA, 2012); e *Eucalyptus benthamii*, com uso de fornos de superfície modelo “rabo quente”, média de 71,4 % (LIMA, et al., 2012). Os resultados elevados de carbono fixo obtido para as espécies analisadas, podem ter relação direta com a ativação física na qual

as amostras foram submetidas, reduzindo os compostos voláteis e elevando o teor de carbono fixo do carvão branco.

A avaliação do teor de carbono fixo é um parâmetro importante porque refere-se à fração de carvão que se queima no estado sólido. Combustíveis com teores elevados de carbono fixo são preferíveis porque queimam mais lentamente, e são importantes no processo de qualificação do carvão para uso energético, visto que ele está diretamente ligado ao poder calorífico (BATAUS, et al., 1989; LIMA et al., 2007). De acordo com Roz et al. (2015); Yang et al. (2007); Pinheiro e Seye (1998), quanto maior for a temperatura final durante o processo de carbonização, maior será a porcentagem de carbono fixo e menor o teor de voláteis.

Em relação ao teor de materiais voláteis, nota-se que os resultados obtidos não apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$), em média os valores alcançados não ultrapassam 11%, a variação observada foi de 9,31% - 10,43%, o que é um resultado expressivo e em conformidade com o teor máximo determinado pela norma alemã DIN 51749 < 16 % (DIN, 1989); Mercado japonês < 12 % (CARRILLO-PARRA, 2013) e Mercado Brasileiro < 23,5 % (SÃO PAULO, 2003).

O menor teor de material volátil é um parâmetro desejado no mercado doméstico, devido a menor quantidade de fumaça liberada (gases) durante o preparo dos alimentos, condição que possibilita seu uso principalmente em ambientes fechados, como é o caso da culinária oriental, onde o carvão branco é muito utilizado. Contudo, a sua ignição de certa forma, será dificultada pela baixa quantidade destes materiais voláteis, o que demanda maior energia externa e maior tempo para início da queima (BRAHAN, 2002).

O teor de cinzas é outro parâmetro a ser considerado, formado por óxidos minerais, é um resíduo da queima resultante da combustão completa do carvão vegetal, constituído basicamente por minerais inorgânicos. Verifica-se que os valores referentes ao teor de cinzas variaram de 2,75 % a 1,66%. Os valores obtidos estão de acordo com o teor máximo recomendado pela norma EN 1860-2 < 8% (EN, 2005); a norma alemã DIN 51749 < 6% (DIN, 1989); Mercado japonês < 4%; e inferior a norma do mercado brasileiro < 1,5 % (SÃO PAULO, 2003).

Brand (2010) e Protásio et al. (2011) afirmam que elevados teores de cinzas contribuem para a redução do poder calorífico, visto que os materiais minerais inorgânicos (cinzas) não participam do processo de combustão, mas são contabilizados na massa do combustível quando submetido aos processos de queima.

Em relação a Tabela 6, na qual são apresentadas as análises elementares do carvão branco, é possível constatar diferenças significativas ($p \leq 0,05$) para todas as variáveis analisadas. A média de carbono elementar entre os carvões estudado foi de 89,10 %. Em termos médios, foram superiores em $\pm 1,45\%$ em relação ao observado para carbono fixo. Os resultados obtidos estão próximos dos valores descritos por Oliveira et al., (2019), que identificaram um acréscimo de $\pm 1,0 \%$, estudando diferentes marcas de carvão vegetal na região norte do Brasil. Os autores relatam que a diferença ocorre porque na análise elementar considera-se a concentração de carbono total presente no combustível, enquanto o carbono fixo corresponde ao percentual de carbono sólido após a liberação dos compostos orgânicos voláteis.

Os resultados observados para o teor de carbono elementar foram superiores aos valores relatados por Vicente et al. (2018) que encontraram 79% de carbono elementar para o carvão vegetal de churrasco comercializado em Portugal e valor médio de 80,41% para o carvão vegetal de churrasco comercializados no Brasil (OLIVEIRA et al. 2019).

Tabela 6 - Análise elementar do carvão branco; relação carbono/nitrogênio; carbono/hidrogênio e poder calorífico superior

	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)
<i>B. sarmientoi</i>	0,34 ^(0,01) d	90,85 ^(0,18) a	0,75 ^(0,04) c	8,54 ^(0,12) c
<i>A. balansae</i>	0,39 ^(0,05) d	90,69 ^(0,27) a	0,67 ^(0,05) c	8,64 ^(0,28) c
<i>S. balansae</i>	0,38 ^(0,01) d	89,51 ^(0,24) ab	0,77 ^(0,04) bc	9,41 ^(0,32) bc
<i>P. juliflora</i>	0,62 ^(0,05) bc	87,70 ^(0,72) c	0,97 ^(0,05) a	11,01 ^(0,66) a
<i>A. quebracho-branco</i>	0,58 ^(0,03) c	88,56 ^(0,36) bc	0,99 ^(0,01) a	10,03 ^(0,56) ab
<i>P. ruscifolia</i>	0,41 ^(0,03) d	88,59 ^(0,40) bc	0,92 ^(0,06) a	10,44 ^(0,39) ab
<i>R. triflora</i>	0,78 ^(0,05) a	88,61 ^(0,55) bc	0,90 ^(0,08) ab	9,73 ^(0,27) b
<i>E. saligna</i>	0,71 ^(0,03) ab	88,33 ^(0,53) bcd	1,01 ^(0,04) a	10,01 ^(0,70) ab
Média	0,53	89,10	0,87	9,68
Erro padrão	0,02	0,28	0,03	0,23
CV (%)	7,63	0,56	6,08	4,14

Resultados da análise de variância dos parâmetros avaliados: Teor de Nitrogênio (N%); Teor de Carbono (C%); Teor de Hidrogenio (H%); Teor de Oxigenio (O%). Em que: os dados seguidos por uma mesma letra minúscula, em cada coluna, não diferem estatisticamente (Tukey, $p > 0,05$). Valores entre parênteses referentes ao desvio padrão.

A energia de carbono estocada por unidade de volume nos carvões brancos é o que permite maior durabilidade no tempo de queima, fator de interesse quando se baseia na sua comercialização, principalmente para uso doméstico em restaurantes, atividades de “Trekking” ou acampamentos, em que é possível utilizar como fonte de energia duradoura.

De acordo com Leite et al. (2015), o Carbono, Hidrogênio e Oxigênio são os principais elementos que constituem as biomoléculas, sendo que a energia calorífica potencial do carvão vegetal está intimamente relacionada com as proporções de Carbono e Hidrogênio presentes no combustível, contribuindo positivamente com o poder calorífico superior do carvão, visto que estes são os principais elementos químicos combustíveis. A avaliação elementar do carvão vegetal é um parâmetro importante para avaliar o nível de emissões e qualidade dos gases liberados durante o processo de conversão energética do carvão vegetal destinado a cocção de alimentos, uma vez que possibilita quantificar o que está sendo gerado de CO, CO₂, NO_x, SO_x, dentre outros componentes, proporcionando atestar mais acuradamente a qualidade do sistema de conversão energética (equipamento) e do combustível consumido (PELANDA et al., 2015; VICENTE et al., 2018).

Os resultados alcançados na análise elementar demonstram que os carvões obtidos se enquadram com as características químicas dos carvões ativados. A literatura preconiza que a composição elementar do carvão ativado é em média composta por 88% de carbono, 7% de oxigênio (podendo variar de 1 a 20%, dependendo da fonte da matéria prima e da sua preparação), 5% de hidrogênio, 0,5% de nitrogênio e 3% de cinzas (BANSAL; GOYAL, 2005). Sendo que, a razão entre Hidrogênio/Carbono de todas as amostras foi inferior a 0,1, indicando provável semelhança do carvão com a estrutura do grafite (KRULL et al., 2009).

De maneira geral, as propriedades químicas desejáveis do carvão estão associadas as características físicas e químicas da madeira e alinhadas com as condições de carbonização. Cada faixa de temperatura gera um produto diferente, sendo que a temperatura final terá influência na qualidade elementar do carvão vegetal (OLIVEIRA, 2003; OLIVEIRA et al., 2010). Elevadas concentrações de oxigênio na biomassa decrescem o poder calorífico, enquanto teores elevados de carbono e hidrogênio contribuem para o seu aumento (NORDIN, 1994; DEMIRBAS; DEMIRBAS, 2004; HUANG et al., 2009; PROTÁSIO et al., 2011).

Referente às cinzas do carvão, é possível constatar na Tabela 7 e 8 os resultados obtidos na análise nutricional dos macros e micronutrientes. Esses elementos minerais permanecem inertes as temperaturas de degradação térmica do material e são diretamente influenciados pelo local de desenvolvimento e suas características genéticas.

Observa-se, por exemplo, que para as análises de macronutrientes, os elementos que mais representaram sua composição foram os sais de cálcio (Ca), seguidos pelo potássio (K), magnésio (Mg), fósforo (P), Enxofre (S) e nitrogênio (N). Em geral, duas espécies se destacaram por apresentarem valores acima da média como é o caso de *P. juliflora* com valor elevado para o elemento cálcio (Ca) e *S. balansae* para o elemento Fósforo (P).

Tabela 7 - Análise dos macroelementos das cinzas do carvão branco

	Ca (g/Kg)	Mg (g/Kg)	K (g/Kg)	N (g/Kg)	S (g/Kg)	P (g/Kg)
<i>B. sarmientoi</i>	58,81	8,31	12,56	1,76	1,29	5,91
<i>A. balansae</i>	45,59	11,52	5,98	2,27	1,27	6,08
<i>S. balansae</i>	60,60	9,15	14,96	2,02	3,34	6,30
<i>P. juliflora</i>	123,66	14,59	7,78	1,68	2,14	3,20
<i>A. quebracho blanco</i>	73,14	14,04	17,95	1,85	8,93	18,82
<i>P. ruscifolia</i>	82,78	12,66	13,16	2,27	3,30	7,83
<i>B. saligna</i>	67,99	7,44	15,25	1,34	4,17	7,24
<i>R. triflora</i>	70,34	8,47	13,76	1,68	1,75	7,63
Média	72,86	10,77	12,67	1,85	3,27	7,87
Desvio padrão	23,301	2,789	3,962	0,317	2,517	4,654
CV (%)	31,97	25,89	31,25	17,09	76,89	59,10

Em que: Teor de macronutrientes; Calcio (CA); Magnésio (Mg); Potássio (K); Nitrogênio (N); Enxofre (S); Fósforo (P).

Em relação às análises de micronutrientes, os que mais representaram a composição química do carvão foram o Ferro (Fe), seguidos do Manganês (Mn), cobre (Cu) e Zinco (Zn). Na análise individual entre as espécies, a *S. balansae* apresentou os maiores valores de Ferro (Fe) e Manganês (Mn), em que foi observado picos acima de 1200 mg/kg. Em geral, é possível constatar que apesar da tendência da ocorrência específica de alguns minerais em maior quantidade, sua composição e porcentagem relativa dependem das características da espécie, idade da planta, região de procedência e localização da parte a ser utilizada no processo de carbonização.

Tabela 8 - Análise dos microelementos das cinzas do carvão branco

	Cu (mg/Kg)	Zn (mg/Kg)	Fe (mg/Kg)	Mn (mg/Kg)
<i>B. sarmientoi</i>	38,80	4,44	654,96	210,67
<i>A. balansae</i>	37,88	6,42	350,20	1007,30
<i>S. balansae</i>	52,66	8,39	1515,76	1247,90
<i>P. juliflora</i>	55,43	5,92	446,44	17,27
<i>A. quebracho blanco</i>	73,91	10,36	491,89	259,02
<i>P. ruscifolia</i>	77,60	3,95	336,84	81,74
<i>E. saligna</i>	38,80	5,92	491,89	108,21
<i>R. triflora</i>	56,35	4,44	462,48	161,17
Média	53,9	6,23	593,80	386,66
Desvio padrão	15,513	2,189	385,236	467,821
CV (%)	28,76	35,14	64,87	120,99

Em que: Teor de micronutrientes; Cobre (Cu); Zinco (Zn); Ferro (Fe); Manganês (Mn).

A presença das cinzas dá-se pela composição química da madeira e possíveis contaminantes provenientes de poeira, terra etc., não tendo ligação direta com o processo de carbonização (SANTOS, 2010; KURAUCHI, 2014). No caso da produção do carvão branco a metodologia utilizada para o resfriamento do material influenciou no aumento do teor de cinzas, porém os valores não ultrapassaram a média estipulada pelas normas, conforme relatado anteriormente.

É admissível constatar que quanto maior a proporção de matérias minerais na madeira (ao longo do seu crescimento), maior será o percentual de cinzas no carvão, pelo fato de ser um material inorgânico que não muda de fase durante o processo de carbonização. Para o uso doméstico do carvão branco, acredita-se que o teor de cinzas não terá influência direta na qualidade, porém pode reduzir percentualmente a quantidade de carbono, e conseqüentemente o poder calorífico, causando a redução da eficiência energética por dificultarem a troca térmica.

5.5 Propriedades energéticas do carvão

Na Tabela 9 são encontrados os valores do poder calorífico superior (PCS), densidade energética (DE) e rendimento em carbono fixo (RCF). Observa-se que a única análise que não apresentou diferenças significativas ($p > 0,05$) foi o rendimento em carbono fixo, com média de 25,08 %. Na literatura os valores de RCF foram muito

próximos dos resultados obtidos neste estudo, os autores relatam média de 25,37% para diferentes espécies do cerrado brasileiro e valores entre 25% a 27%, aproximadamente, para clones e espécies de *Eucalyptus*. (TRUGILHO et al., 2005; BOTREL et al., 2007; NEVES et al., 2011; REIS et al., 2012; ASSIS et al., 2012; COSTA et al., 2014; PROTÁSIO et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2019). A proximidade dos resultados é um indicativo da baixa influência da matéria prima para essa variável, pois o RCF é obtido pela multiplicação entre o teor de carbono fixo e o rendimento gravimétrico (PROTÁSIO et al., 2011; ASSIS et al., 2012); sendo um parâmetro de importante mensuração, pois expressa, simultaneamente, características de produtividade e de qualidade relacionadas ao carvão vegetal (REIS et al., 2012).

Tabela 9 - Propriedades energéticas, rendimento em carbono fixo e incidência de chispas

	PCS (Kcal/Kg ⁻¹)	DE (Kcal/m ³)	RCF (%)	CHISPA
<i>B. sarmientoi</i>	7780 ^(1,25) a	5931 ^(359,56) a	25,96 ^(0,65) a	Não
<i>A. balansae</i>	7706 ^(6,99) b	5755 ^(158,78) a	25,34 ^(0,80) a	Sim
<i>S. balansae</i>	7551 ^(12,83) d	4507 ^(669,84) b	24,58 ^(0,16) a	Sim
<i>P. juliflora</i>	7436 ^(6,55) f	4349 ^(202,59) b	24,51 ^(0,41) a	Sim
<i>A. quebracho-blanco</i>	7632 ^(14,70) c	4557 ^(658,44) b	24,53 ^(0,50) a	Não
<i>P. ruscifolia</i>	7467 ^(12,87) ef	3833 ^(326,41) bc	25,36 ^(0,87) a	Não
<i>R. triflora</i>	7478 ^(9,07) e	3925 ^(255,09) bc	24,74 ^(0,98) a	Não
<i>E. saligna</i>	7479 ^(11,61) e	3298 ^(291,95) c	25,62 ^(0,74) a	Não
Média	7569	4538	25,08	
Erro Padrão	5,32	211,17	0,4	
CV (%)	0,14	9,12	3,23	

Resultados da análise de variância dos parâmetros avaliados: Poder Calorífico Superior - PCS (Kcal/Kg⁻¹); Densidade Energética - DE (Kcal/m³ de carvão); Rendimento em Carbono Fixo - RCF (%). Sendo que os dados seguidos por uma mesma letra minúscula, em cada coluna, não diferem estatisticamente (Tukey, p>0,05). Valores entre parênteses referentes ao desvio padrão.

É possível constatar para a variável poder calorífico diferenças significativas ($p \leq 0,05$) entre as amostras analisadas, que variaram de 7.780 kcal/kg (*B. sarmientoi*) até 7.479 kcal/kg (*E. saligna*). Os resultados alcançados estão em conformidade com os valores encontrados no trabalho de Neves et al. (2011), analisando diferentes espécies de *Eucalyptus*, que relatam média entre 7.643 – 7.665 kcal/kg e superiores aos trabalhos de Medeiros Neto et al. (2012), estudando as espécies *P. pyramidalis* e *H. impertiginosus* que apresentaram valores entre 6.247 a 6.977 kcal/kg; e Silva et al.

(2018), analisando *M. urundeuva* e *L. leucocephala* com valores entre 6.869 kcal/kg a 6977 kcal/kg.

A quantidade de energia liberada por um combustível é um dos principais indicadores de qualidade para o uso energético, contudo, vale ressaltar que o PCS é um resultado teórico, e o que importa do ponto de comercialização e uso do carvão vegetal é a sua densidade energética (quantidade de calor por unidade de volume), sendo a propriedade que melhor avalia o desempenho da biomassa como combustível, pois resume as características físicas e químicas do carvão, sendo definida como o produto entre o poder calorífico e a densidade aparente (PINHEIRO et al., 2005; OLIVEIRA et al., 2019).

Verifica-se para esta variável diferenças significativas para todas as amostras ($p \leq 0,05$), em geral, as espécies que se destacaram com as maiores densidades energéticas foram *B. sarmientoi* (5931 Kcal/m³) e *A. balansae* (5755 Kcal/m³) com resultados significativamente superior que os demais, já o menor resultado foi verificado para espécie *E. saligna* (3.298 kcal/m³). Em média os resultados obtidos foram superiores aos valores encontrados na literatura. Costa et al. (2017) analisando sete marcas de carvão destinado a cocção de alimentos relatam valores médio entre 2.665 – 3.146 Kcal/m³; Silva et al (2018), avaliando o carvão vegetal de *A. mangium* e diferentes espécies nativas no estado do Amapá, descrevem valores entre 2.600 – 2.854 Kcal/m³; e Oliveira et al (2019) analisando três marcas de carvão vegetal, encontraram média de 3.221 Kcal/m³.

Para o uso doméstico do carvão branco é conveniente que o material possua baixo teor de material volátil, para minimizar a emissão de fumaças e possibilitar o seu uso em ambientes fechados; além de elevado teor de carbono fixo e densidade energética. Maiores percentuais dessas variáveis proporcionam carvão de melhor qualidade devido suas propriedades energéticas favoráveis, possibilitando maior tempo de residência dentro da churrasqueira ou menos intervenções para abastecimento do equipamento (COSTA et al., 2017).

Em relação ao teste de chispa do carvão branco, foi observado que três das oito espécies analisadas liberaram fragmento incandescente durante o teste de queima, as espécies foram *A. balansae*, *S. balansae* e *P. Juliflora*. A chispa no carvão são fatores que implicam na sua comercialização para uso doméstico, sendo geralmente, selecionados produtos que não apresentem essa característica (ALEM, et al., 2010). A ocorrência de chispa pode estar relacionada a retração do carvão,

durante a sua degradação na fase de combustão, podendo gerar gases que se expandem. Com a alta densidade do carvão, os gases não conseguem fluir livremente, gerando bolsões de alta pressão, fazendo com que o carvão estoure gerando as chispas.

5.6 Área superficial específica do Carvão Branco

Em relação a análise superficial específica do carvão branco, nota-se que a ativação física durante o processo de carbonização, removeu grande parte dos materiais voláteis da biomassa, possibilitando diferenças consideráveis na área superficial, nas estruturas dos poros e nas propriedades físico-químicas.

Observa-se na Tabela 10 diferenças significativas ($p \leq 0,05$) para os três parâmetros avaliados. Referente aos valores obtidos, verifica-se que a espécie *B. sarmientoi* (460,122 m²/g) apresentou as maiores médias de área superficial específica, diferenciando estatisticamente das demais. Também foi constatado um segundo grupo representado por *S. balansae* (160,40 m²/g), *E. saligna* (138,03 m²/g), *A. quebracho-blanco* (133,02 m²/g) e um terceiro grupo com as demais espécies que apresentaram as menores áreas superficiais (109,56 – 102,81 m²/g). Chia et al. (2014) analisando a área superficial do carvão branco relatam valores médio de 280 m²/g.

Couto et al. (2012) ao produzirem carvão ativado pelo método físico a partir da serragem de *Eucalyptus spp.*, encontraram média de área superficial específica de 528,33 m²/g e Nobre et al. (2015) utilizando serragem de *Maçaranduba spp.*, valores de 697 m²/g⁻¹. Em comparação com outros trabalhos da literatura em que foram utilizados materiais lignocelulosicos de menor densidade, oriundo de diferentes fontes de biomassa a partir de diferentes métodos de ativação, é possível constatar valores que variaram de 167 m²/g até 2.169 m²/g (GONZÁLEZ-GARCIA, 2018; STAVROPOULOS; ZABANIOTOU, 2005; ZHANG et al., 2004; AHMEDNA et al., 2004; SAVOVA et al., 2001; AHMADROUP, 1997). Com exceção da espécie *B. sarmientoi*, todos os demais carvões apresentaram área superficial específica inferiores em comparação aos resultados preconizados na literatura.

Tabela 10 - Área superficial BET, volume microporoso e diâmetro médio dos poros

	Área superficial BET (m ² /g)	Volume microporoso (cm ³ /g)	Diâmetro médio poros (Å)
<i>B. sarmientoi</i>	460,122 ^(3,45) a	0,224 ^(0,00) a	19,916 ^(0,16) a
<i>A. balansae</i>	103,461 ^(0,78) e	0,044 ^(0,01) cd	15,947 ^(0,05) c
<i>S. balansae</i>	160,405 ^(4,89) b	0,078 ^(0,04) e	12,977 ^(0,22) e
<i>P. juliflora</i>	102,813 ^(0,75) e	0,034 ^(0,00) d	17,560 ^(0,13) b
<i>A. quebracho-blanco</i>	133,029 ^(1,76) c	0,059 ^(0,01) b	13,966 ^(0,12) d
<i>P. ruscifolia</i>	109,563 ^(2,31) d	0,039 ^(0,00) cd	11,038 ^(0,18) f
<i>E. saligna</i>	138,032 ^(0,72) c	0,062 ^(0,00) b	10,675 ^(0,08) f
<i>R. triflora</i>	105,255 ^(1,63) de	0,048 ^(0,00) bc	15,625 ^(0,15) c
Média	164,517	0,074	14,637
Erro Padrão	1,418	0,064	0,153
CV(%)	1,490	5,742	1,832

Em que: os dados seguidos por uma mesma letra minúscula na coluna, não diferem estatisticamente (Tukey, $p > 0,05$). Valores entre parênteses referentes ao desvio padrão.

As diferenças observadas podem estar relacionadas as características físico-químicas dos materiais precursores, granulometria da biomassa utilizada, e ao método de carbonização e ativação da matéria prima, que neste estudo possibilitou a obtenção de um carvão ativado de alta resistência mecânica com área superficial específica que variou de 102,81 até 460,12 m²/g.

É possível constatar que a ativação física na qual foi submetida as amostras, permitiu a degradação de grande parte dos materiais voláteis. Os óxidos de carbono produzidos no processo se difundem do carbono, resultando em gaseificação parcial, que abre os macroporos previamente fechados, aumentando a sua área superficial específica e fixando o carbono ativado (BANSAL; GOYAL, 2005; RODRIGUEZ-REINOSO; MOLINA-SABIO, 1992; BEGUIN; FRACKOWIAK, 2010; MUÑOZ-ROJAS; MOYA, 2016).

Referente ao volume de microporos e aos diâmetros dos poros, é possível constatar, a partir da análise estabelecida por Greg e Sing (1982), que todas as amostras de carvão branco apresentaram estruturas microporosas, pois o diâmetro médio dos poros foi menor que 20 (Å). Marsh e Rodriguez-Reinoso (2006), relatam que os diferentes valores de área superficial específica, volume microporoso e

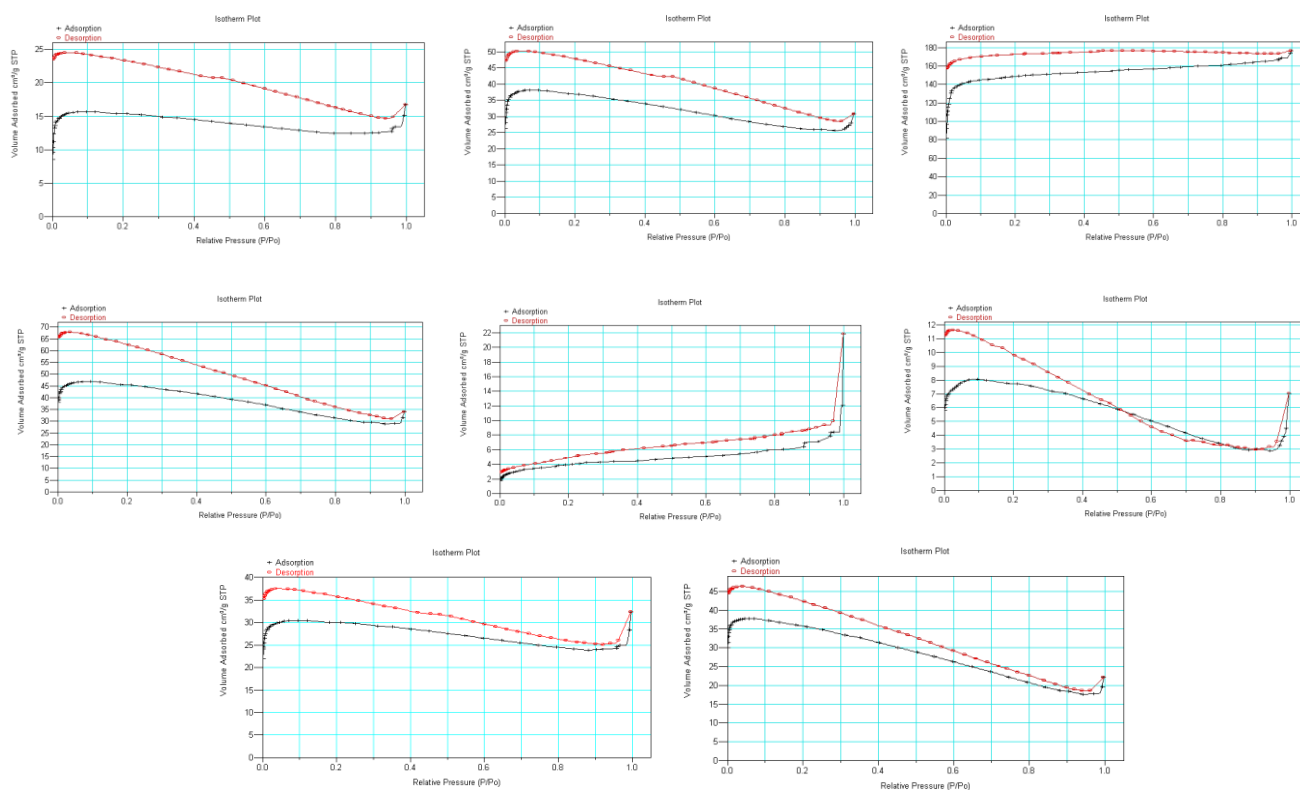
porosidade dos carvões ativados, podem ser atribuídos às características anatômicas dos materiais estudados e aos métodos de ativação do carvão.

5.7 Isoterma de adsorção/dessorção do carvão branco

Referente a Isoterma de adsorção/dessorção do carvão branco é possível verificar na Figura 19 o predomínio de isotermas do tipo I, o que caracteriza que são sólidos com microporosidade em que a adsorção se produz a pressões relativamente baixas e muito similares aos casos de quimisorção (HERNÁNDEZ, 2003).

Para sólidos microporosos, a isoterma do tipo I mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva. Isto se deve à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 Å. Após o preenchimento dos microporos, que acontece em ordem crescente de tamanho, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa. A curva, portanto, mostra uma região quase constante que volta a crescer quando o fenômeno de condensação começa a ocorrer. A forma peculiar de apresentação das isotermas de adsorção em regiões de baixas pressões tem origem nas fortes interações adsorvato/adsorvente, que ocorrem em poros de dimensões microporosas com maior energia de adsorção (ROUQUEROL; ROUQUERON; SING, 1999).

Figura 19 - Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para as espécies analisadas



A microporosidade (menor que 20 Å) observada nas amostras permite constatar que todos os carvões analisados pertencem a uma classe de materiais importantes, conhecidos como carvão ativado (C.A), que proporcionam alta capacidade de adsorção das moléculas de dimensões pequenas, como exemplo, gases e diversos tipos de solventes. Os resultados obtidos podem explicar o uso do carvão branco como adsorvente em diversos segmentos para uso doméstico, como por exemplo, purificadores de água, xampus e desumidificadores (CHIA et al., 2014) e como desodorizante para banheiro e ambientes (KAZUE, 1998).

O controle da distribuição do tamanho dos poros e a afinidade superficial do carvão branco são importantes aspectos na sua preparação. Carvões ativados são, geralmente, microporosos, mas devem conter também macro e mesoporos, que são muito importantes na acessibilidade das moléculas de adsorbato para o interior das partículas, especialmente nas aplicações em fase líquida (CAMPOS, 1996).

6 CONCLUSÃO

A produção do carvão branco em forno industrial possibilitou rendimento gravimétrico médio de 28,17% e rendimento em carbono fixo de 25,08%.

O material carbonáceo apresentou valores elevados de densidade aparente ($0,440\text{--}0,762\text{ g.cm}^3$) e densidade de energia ($3298\text{--}5931\text{ Kcal/m}^3$), possui propriedades químicas médias ($\text{TCF} > 87\%$; $\text{TMV} < 10\%$; $\text{TCz} < 3\%$) em conformidade com as normas europeia, alemã, brasileira e mercado japonês, além de propriedades energéticas adequadas para o uso doméstico.

A ativação física na qual foi submetida as amostras removeu grande parte dos materiais voláteis e possibilitou uma composição química elementar média ($\text{C} > 89\%$; $\text{O} < 10\%$; $\text{N} < 0,6\%$; $\text{H} < 0,9\%$), área superficial específica ($460\text{--}102,8\text{ m}^2/\text{g}$) e estrutura microporosa (menor que $20\text{ \AA}$) equivalente ao carvão ativado, o que permite caracterizá-lo como produto adsorvente.

As espécies que não emitiram chispas durante a combustão e que demonstram os melhores resultados energéticos foram *B. sarmientoi*, *A. quebracho-blanco* e *P. ruscifolia* que não apresentou diferença significativa quando comparado ao *E. saligna*. Em relação ao uso do carvão branco como produto adsorvente, os melhores resultados foram constatados para *B. sarmientoi*; *S. balansae* e *E. saligna*.

Em geral, o carvão branco de melhor qualidade foi evidenciado na espécie *B. sarmientoi*. Já o *E. saligna* por mais que não tenha apresentado os melhores resultados, a espécie atendeu as especificações da norma e apresentou-se como importante fonte de matéria prima para produção do carvão branco, devido seu rápido crescimento e fácil manejo em comparação as espécies nativas.

7 RECOMENDAÇÕES DE TRABALHO FUTURO

Esta pesquisa teve como premissa, difundir a atividade de produção do carvão branco e disponibilizar melhores informações para comercialização. O método de produção com forno industrial possibilitou resultados satisfatórios neste projeto piloto, apesar das dificuldades na operacionalização.

Recomenda-se para trabalhos futuros maior controle operacional do processo, visto que o foco do trabalho foi direcionado a qualidade do carvão branco. Novas modificações e adaptações devem ser feitas no forno industrial, visando um estudo mais detalhado da eficiência operacional no que diz respeito as etapas de carbonização, ativação do carvão, recuperação de gases condensáveis, formas de resfriamento e beneficiamento do carvão branco.

REFERÊNCIAS

- ASSIS, M. R.; PROTÁSIO, T. P.; ASSIS, C. O.; TRUGILHO, P. F.; SANTANA, W. M. S. Qualidade e rendimentos do carvão vegetal de um clone híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 32, n. 71, p. 291-302, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR-8112**: Carvão vegetal – análise imediata, Rio de Janeiro, RJ, 1986. 8 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 11941**: Madeira: Determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR-9165**: Carvão vegetal: determinação da densidade relativa aparente, relativa verdadeira e porosidade- método de ensaio. Rio de Janeiro, 1985. 8 p.
- AHMADPOUR, A.; FAZ, D. D. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. **Carbon**, Elmsford, v. 35, n. 12, p. 1723-1732, 1997.
- AHMEDNA, M.; MARSHALL, W. E.; HUSSEINY, A. A.; RAO, R. M.; GOKTEPE, I. The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals. **Water Research**, London, v. 38, n. 4, p. 1062-1068, 2004.
- ALEM, S.; DURAISAMY, J.; LEGESSE, E.; SEBOKAS, Y.; MITIKU, E.; Wood charcoal supply to addis ababa city and its effect on the environment. **Energy & Environment** · Vol. 21, No. 6, 2010
- ALMEIDA, M.R. Recuperação de alcatrão em fornos de alvenaria. Produção e utilização de carvão vegetal. Belo Horizonte. **Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais-CETEC**. p177-180, 1982.
- ANDRADE, A. M (1993) **Efeitos da fertilização mineral e da calagem na produção e na qualidade da madeira e do carvão de eucalipto**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 105p.
- ASSIS, M. R.; PROTÁSIO, T. P.; ASSIS, C. O.; TRUGILHO, P. F.; SANTANA, W. M. S. Qualidade e rendimentos do carvão vegetal de um clone híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 32, n. 71, p. 291-302, 2012.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico-Química**. 8ª Edição. Rio de Janeiro: **LTC**, v. 2, p 427. 2008.
- BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**. New York: CRC Press, 2005.
- BARRET, E. P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The determination of pore volume

and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isothermas. **Journal of the American Chemical Society**, 73: 373-379, 1951.

BASTOS FILHO, J.G. Seminário: **Processos de produção de carvão vegetal com aplicação na indústria do aço**. Sistemas JG de formação de unidades pequenas, médias e grandes de produção de carvão vegetal de qualidade metalúrgica. 2007.

BATAUS, Y. S. de L.; PASTORE JUNIOR, F.; OKINO, E. Y. A.; PASTORE, T. C. M. **Carbonização integral de frutos de palmáceas**. Brasília, DF: IBAMA, LPF, Série Técnica 2. 15 p. 1989.

BEGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. **Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems**. New York: CRC Press, 2010.

BLANKENHORN, P. R.; JENKINS, G. M.; KLINE, D. E. Dynamic mechanical properties and microstructure of some carbonized hardwoods. **Wood and Fiber**, Lawrence, v. 4, n. 3, p. 212-224, 1972.

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

BOWYER, J. L.; SHMULSKY, R.; HAYGREEN, J. G. **Forest products and wood science: an Introduction**. New York: Blackwell Publishing, 2003.

BRADLEY, R. H.; SUTHERLAND, I.; SHENG, E. Carbon surface: area porosity, chemistry and energy. **J. Colloid Interface Sci.** 179 (2), 561. 1996.

BRAHAN, W. K. **Combustibilidad de la madera: la experiencia com espécies colombianas**. 1. Bogotá: Fondo de Publicaciones. 50p, 2002.

BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal**. Rio de Janeiro: Interciência. 131 p, 2010.

BRITO, J. O. **Reflexos sobre a qualidade do carvão vegetal para uso siderúrgico**. Piracicaba: IPEF, (Circular Técnico, 181). 1993.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: i. Densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto. **IPEF**. n.14, p.9-20, 1977

BYRNE, C.E.; NAGLE, D. C. Carbonized wood monoliths – characterization. **Carbon**, Elmsford, 35. p. 267–273, 1997.

CAMPOS, P. R. F. **Ativação de carvão em reator de leito fluidizado**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, p. 33, 1996.

CARNEIRO, A. C. O.; CASTRO, A. F. N. M.; CASTRO, R. V. O.; SANTOS, R. C.; FERREIRA, L. P.; DAMÁSIO, R. A. P.; VITAL, B. R. Potencial energético da madeira de *Eucalyptus* sp. em função da idade e de diferentes materiais genéticos. **Revista**

Árvore, Viçosa, v. 38, n. 2, p. 375-381, 2014.

CARRILO PARRA, A.; FOROUGHBAKHCH-POURNAVAB, R.; BUSTAMANTE-GARCIA, V. Calidad del carbono de *Prosopis laevigata* (Humb. & Bonpl. Ex Willd.) M.C. Johnst. y *Ebenopsis ébano* (Berland.) Barneby & J.W. Grimes elaborado em forno tipo fosa. **Rev. Mex. Cienc. For.** Vol. 4. N.17.2013.

CASTRO, A. F. N. M. **Efeito da idade e de materiais genéticos de *Eucalyptus* sp. na madeira e carvão vegetal.** 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011

ÇEÇEN, F.; AKTAS, O. Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment. Wiley-VCH **Verlag GmbH & Co.** KGaA, Weinheim, 11:50:12. 2011.

CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS (CGEE). **Modernização da produção de carvão vegetal:** subsídios para revisão do Plano Siderurgia – Brasília, 2015.

CHIAA, C.H.; JOSEPHA, S.D.; RAWAL B, A.; LINSER B, R.; HOOK B, J.M. Munroea- Microstructural characterization of white charcoal. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** **109**. p. 215–221, 2014.

CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P. **Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado.** Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 6-7, Toledo, 2000.

COONEY, D. O. **Activated Charcoal in Medical Applications.** Dekker, New York, 1995.

COUTO, G. M.; DESSIMONI, A. L. A.; BIANCHI, M. L.; PERÍGOLO, D. M.; TRUGILHO, P. F. Use of sawdust *Eucalyptus* sp in the preparation of activated carbons. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 36, n. 1, p. 69-77, jan./fev. 2012.

COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A. LIMA, J. T.; SILVA, J. R. M.; PROTÁSIO, T. P. Quality of charcoal from *Corymbia* and *Eucalyptus* produced at different final carbonization temperatures. **Scientia Forestalis**, volume 43, n. 108, p.817-831, 2015.

COSTA, T. G.; BIANCHI, M. L.; PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; PEREIRA, J. A. Qualidade da madeira de cinco espécies de ocorrência no cerrado para produção de carvão vegetal. **Cerne**, Lavras, v. 20, n. 1, p. 37-46, jan./mar. 2014.

COSTA, A. C. S.; OLIVEIRA, A. C.; FREITAS, A. J.; LEAL, C. S.; PEREIRA, B. L. C. Qualidade do carvão vegetal para cocção de alimentos comercializado em Cuiabá – MT. **Nativa**, Sinop, v. 5, n. 6, p. 456-461, 2017.

DANISH, M.; TANWEER, A. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Volume 87, Pages 1-2. 2018

DEMIRBAS, A.; DEMIRBAS, H. A. Estimating the calorific values of lignocellulosic fuels. **Journal energy, exploration & exploitation**. V. 20, n. 1, p. 105- 111, 2004.

DERBYSHIRE, F.; JAGTOYEN, M.; THWAITES, M. **Porosity in carbons**. London: Eduar Arnold; 1995.

DIAS JÚNIOR, A. F.; ANDRADE, A. M.; SOARES, V. W.; COSTA JUNIOR, D. S.; FERREIRA, D. H. A. A.; LELES, P. S. S. Energetic potential of seven *Eucalyptus* genetic materials planted in Rio de Janeiro State. **Scientia Forestalis**, volume 43, n. 108 p.833-843, 2015.

DIN. 1989. DIN 51749. Prüfung fester Brennstoffe-Grill- Holzkohle und Grill Holzkohle Briketts:Anforderungen und Prüfverfahren. Deutsches Institut für Normung. **Taschenbuch** 31. Berlin,Beuth Verlag. Germany. 4 p.

DO, D. D. Adsorption analysis: equilibria and Kinetics. **Imperial College Press**. London. 1998.

EN. 2005. EN 1860-2. **Appliances, solid fuels and firelighters for barbecueing** - Part 2: Barbecue charcoal and barbecue charcoal briquettes- Requirements and test methods. The British Standards Institution European Norm. London, UK. 27 p.

FAO. The charcoal transition: greening the charcoal value chain to mitigate climate change and improve local livelihoods. **FAO publication**, 2017.

FANG, M. X.; SHEN, D. K.; LI, Y. X.; YU, C. J.; LUO, Z. Y.; CEN, K. F. Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.77, n.1, p.22-27, 2006.

FENGEL, D. On the changes of the wood and its components within the temperature range up to 200 °C – part 2. **Holz Roh-Werkst** **24**. p. 98–109. 1966.

FERNANDES, E. R. K.; MARANGONI, C.; SOUZA, O.; SELLIN, N. Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. **Energy Conversion and Management**, v.75, p.603-608, 2013.

FERRARI, P. E.; REZENDE, M. C. Carbono polimérico: processamento e aplicação. **Polímeros**, São Carlos, v. 8, n. 4, dez. 1998.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. A short review of activated carbon assisted electrosorption process: an overview, current stage and future prospects. **J. Hazard. Mater.** 170, 352. 2009.

GANI, A.; NARUSE, I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. **Renewable Energy**, Oxford, v. 32, n. 4, p. 649-661, 2007.

GARCIA, R.; PIZARRO, C.; LAVÍN, A. G.; BUENO, J. L. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, v. 103, n. 1, p. 249-258, Jan. 2012.

GAURAV, N.; SIVASANKARI, S.; KIRAN, G. S.; NINAWA, A.; SELVIN, J. Utilization of bioresources for sustainable biofuels: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Volume 73, June 2017, Pages 205-214 Volume 73, Pages 205-214. 2017.

GERT STRAND. **Activated carbon for purification of alcohol** – and some useful distillation tips. 2001.

GIMÉNEZ, A. M.; HERNÁNDEZ, P. **Biodiversidad em ambientes naturales del chaco argentino**: caracterización y aportes para su conservación. Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. Universidad Nacional del Nordeste. 120 p. 2008.

GINZBURGL, R.; ADÁMOLILL, J.; Ecorregión Chaco Húmedo. In: BROWN, A.; ORTIZ, U. M.; CORCUERA, M. A. J. **La Situación Ambiental Argentina**. Buenos Aires: Fundación Vida Silvestre Argentina, 2006. 587 p. Disponível em: <http://www.oab.org.ar/capitulos>. Acesso em: 20 nov. 2019.

GIZ. Towards sustainable modern wood energy development: stocktaking paper on successful initiatives in developing countries in the field of wood energy development. **Eschborn, Germany, Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ)**. 2015.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L. Qualidade da madeira. In: BOREM, A. (Ed.) **Biotecnologia florestal**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, p.25-54. 2007.

GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renew. Sustain. Energy Rev.** 82, 1393–414. 2018.

GREGG, S. J.; SING K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. Academic Press, London, 1982.

GUO, M.; SONG, W.; BUHAIN, J. Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Volume 42, February 2015, Pages 712-725.

GUPTA, T. **Carbon**: the black, the gray and the transparent. Springer Nature. La mesa, CA, Eua, 315 pg. 2018

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S. Gasification of biomass chars in steam–nitrogen mixture. **Energy Conversion Management**. 2005.

HERNÁNDEZ, M. A. Evaluación de Mesoporos y Caracterización de Arcillas del Estado de Puebla, México. **Revista Internacional de Contaminación Ambiental**.

México, v. 4, n. 19, p. 183-190, 2003.

HIETALA, S.; MAUNU, S. L.; SUNDHOLM, F.; JAMSA, S.; VIITANIEMI, P. Structure of thermally modified wood studied by liquid state NMR measurements.

Holzforschung, 56, p. 522–528, 2002.

HIROKAZU, K. Estimation of cation and anion leaching characteristics and dissolved BOD-adsorption capacity of homemade charcoal produced by community participation, **Bull. Minamikyushu Univ. Nat. Sci.** v. 36, p. 7–20, 2006.

HO, D. P.; NGO, H. H.; GUO, W. A mini review on renewable sources for biofuel, **Bioresource Technology**. Volume 169, Pages 742-749. 2014.

HSING, T. Y.; PAULA, N. F.; PAULA, R. C. Características dendrométricas, químicas e densidade básica da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* X *Eucalyptus urophylla*. **Ciênc. Florest.** vol.26 no.1 Santa Maria Jan./Mar. 2016.

HUANG, C.; HAN, L.; YANG, Z.; LIU, X. Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy. **Waste Management**. Oxford, v. 29, n. 6, p. 1793- 1797, June 2009.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Manual de construção e operação do forno rabo-quente**. IBAMA, DIREN, DEREFE. Natal: 24 p. Projeto IBAMA/PNUD/BRA/93/033. Desenvolvimento Florestal para o Nordeste do Brasil. Programa Nacional de Florestas. 1999.

ICHIHARA, A; MIYOSHI, K. Suporte técnico para características de carvalhos carbonizados pelo método Kochi - resultados das propriedades físicas e teste de combustão. **Centro de Tecnologia Florestal da Província de Kochi**. Relatório de Pesquisa. 2008.

IKUO, A.; SATOSHI, I.; JUN, M.; TOMOKO, F. Deodorization performance of charcoal. **Sci. Ind.** v. 74, p. 106–111. 2000.

INAGAKI M.; TASCION J. Pore formation and control in carbon materials. In: Bandosz T, editor. Act. **Carbon surfaces environ**. Remediat. Philadelphia, PA: Elsevier Ltd. p.49-105. 2006.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Volume 11, Issue 9, Pages 1966-2005. 2007.

ISMADJI, S.; SUDARYANTO, Y.; HARTONO, S.B.; SETIAWAN, L. E. K.; AYUCITRA, A. “Activated carbon form char obtained from vacuum pyrolysis of teak sawdust: pore structure development and characterization”, **Bioresource Technology** 96, 1364-1369. 2005.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. **Active Carbon**. Ellis Horwood Limited.1991.

JIBRIL, B.; HOUACHE O.; AL-MAAMARI R.; AL-RASHIDI B. Effects of H₃PO₄ and KOH in carbonization of lignocellulosic material. **J Anal Appl Pyrol** 83 (2):151–6. 2008.

KAI, X.; YANG, Y.; HUANG, Y.; SUN, Y. H. E. Y.; LI, R. The effect of biomass components on the co-combustion characteristics of biomass with coal. In: **Digital Manufacturing and Automation**, p.1274-1278, 2011.

KANG, Y. H.; SHIUE, A.; HU, S. C.; HAUNG C.-Y.; CHEN H. T. Using phosphoric acid impregnated activated carbon to improve the efficiency of chemical filters for the removal of Air-borne Molecular Contaminants (AMCS) in the Make Up Air Unit (MAU) of a clean room. **Building and Environ.** 45(4), 929 p. 2010.

KAZUE, N. **Natural soap containing bincho-zumi powder**. Japan patent 10-298595 A. 1998.

KIM, B. R.; LEE, Y. D. Analysis of Functional Characteristics of the Commercial Wood charcoal in Korea. **Korean Society of Wood Science and Engineering**. Volume 38, n. 6, p. 480-489. 2010.

KIM, H.S.; KIM, S.; KIM, H. J.; YANG, H. S. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermochimica Acta**. v. 451, p.181–188, 2006.

KRULL, E. BALDOCK, J. SKJEMSTAT, J. SMERNIK, R. Characteristic of biochar: organochemical properties, in: J. Lehmann, S. Joseph (Eds.), **Biochar for Environmental Management. Science and Technology**. Earthscan, London. p. 53–66. 2009.

KUMAR, R.; PANDEY, K. K.; CHANDRASHEKAR, N.; MOHAN, S. Effect of tree-age on calorific value and other fuel properties of Eucalyptus hybrid. **Journal of Forestry Research**, Tokyo, v. 21, n. 4, p. 514-516, 2010.

KURAUCHI, M. H. N. **Uma abordagem de ensaio de resistência mecânica de carvão vegetal**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo, 2014.

KWON, G; JANG. J; KWON, S. M; HWANG, W. J; Charcoal Properties and Temperature Change of a Kiln's Inner and Outer Walls in Carbonization Process Using an Improved Kiln. **Journal of the Korean Wood Science and Technology** 39(3):230-237. 2011.

KWON, G. J; KIM, A. R; LEE, H. S; LEE, S. H; HIDAYAT, W; FEBRIANTO, F; KIM, N. H. Characteristics of White Charcoal Produced from the Charcoal Kiln for Thermoherapy. **Journal of the Korean Wood Science and Technology**. 46 (5): 527-540. 2018.

LATA H.; GARG V. K.; GUPTA R. K. Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modeling. **Desalination**. 219:250–61. 2008.

LEITE, E. R. S.; PROTÁSIO, T. P.; ROSADO, S. C. S.; TRUGILHO, P. F.; VALLE, M. L. A.; SIQUEIRA, H. F. Composição química elementar da madeira e do carvão vegetal de *Coffea arabica* para uso bioenergético. **Coffee Science**, Lavras, v. 10, n. 4, p. 537-547, 2015.

LEMENIH, M.; BEKELE, T. Effect of age on calorific value and some mechanical properties of three Eucalyptus species grown in Ethiopia., **Biomass and Bioenergy** Oxford, v. 27, n. 3, p. 223-232, Sept. 2004.

LEPAGE, E. S. Química da madeira. In: LEPAGE, E. S. **Manual de preservação de madeiras**. 2. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, cap. 4, p. 69-98. 1986.

LEWIN M.; GOLDSTEIN I. S. **Wood structure and composition**. New York: M. Dekker; 488 p. 1991.

LIMA, E. A. de; SILVA, H. D da; TUSSOLINI, E. L. **Potencial do *Eucalyptus benthamii* para produção de carvão em fornos convencionais**. Colombo: Embrapa Florestas, 4p. (Embrapa Florestas. Comunicado Técnico, 305). 2012.

LI, L.; ZHAO, N.; FU, X.; SHAO, M.; QIN, S. Thermogravimetric and kinetic analysis of *Spirulina* wastes under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, v.140, p.152-157, 2013.

LIMA, E. A.; SILVA, H. D.; MAGALHAES, W. L. E.; LAVORANTI, O. J. Caracterização individual de árvores de *Eucalyptus benthamii* para uso energético. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento da Embrapa**, Colombo, n. 35, 2007. 26 p.

LIU, W.; VIDIC, R. D.; BROWN, T. D. Optimization of Sulfur impregnated protocol for fixed bed application of activated carbon based Sorbentsfor gas phase mercury removal. **Environ. Sci. Technol.** 32, 531. 1998.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; FERNANDEZ-LOPEZ, M.; VALVERDE, J. L.; SANCHES-SILVA, L. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v.143, p.562-574, 2013.

MACEDO, J. S.; OTUBO L.; FERREIRA O. P.; GIMENEZ I. D. F.; MAZALI I. O.; BARRETO, L. S. Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues. **Micro Meso Mater**, 107 (3), pp. 276-285. 2008.

MAGDZIARZ, A.; WILK, M. Thermogravimetric study of biomass, sewage sludge and coal combustion. **Energy Conversion and Management**, v. 75, p. 425-430, 2013.

MANDU I. I.; BIN, G.; YING, Y.; YINGWEN, X.; ANDREW Z.; AHMED M.; PRATAP P.; YONG, S.; XINDE, C. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous

heavy metal removal, **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 46:4, 406-433. 2016.

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Activated carbon**. London: Elsevier, 2006. 554 p.

MATHIESON, J. G.; ROGERS, H.; SOMERVILLE, M. A.; JAHANSHAH, S. Reducing net CO₂ emissions using charcoal as a blast furnace tuyere injectant, **ISIJ Int.** 52,1489–1496. 2012

MEDEIROS NETO, P.; N. OLIVEIRA, E.; CALEGARI, L.; ALMEIDA, A. M. C.; PIMENTA, A. S.; CARNEIRO, A. C. O. Physicochemical and energetic characteristics of two species occurring in the Brazilian semiarid. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 22, n. 3, p. 579-588, jul.-set., 2012

MEDEIROS P. N.; OLIVEIRA, L.; PAES J. B. Relações entre as características da madeira e do carvão vegetal de duas espécies da Caatinga. **Floresta e Ambiente**, v. 21, n. 4, p. 484-493, 2014.

MENDES, M. G.; GOMES, P. A.; OLIVEIRA, J. B. Propriedades e controle da qualidade do carvão vegetal. In: CETEC. **Produção e utilização de carvão vegetal**. Belo Horizonte: CETEC, p. 77-89. 1982.

MIAO, H. Y.; CHEN, G.R.; CHEN, D. Y.; LUE, J.T.; YU, M.S. Hydrogen storage: a comparison of hydrogen uptake values in carbon nanotubes and modified charcoals, **EPJ Appl. Phys.** 52, p. 21-101. 2010.

MIKI, H.; KUKUCHI, T.; NAKAMURA, M. Development of electromagnetic wave absorber with white charcoal, **Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.** 29 p. 2443–2446. 2004.

MIURA, I. Manufacture of charcoal in Japan with special reference to its properties, **Ind. Eng. Chem.** 23, p. 631–634. 1931.

MOON, C.; SUNG, Y.; AHN, S.; KIM, T.; CHOI, G.; KIM, D. Effect of blending ratio on combustion performance in blends of biomass and coals of different ranks. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v.47, p.232-240, 2013.

MOORE, W. E.; EFFLAND, M. Chemical composition of fast-growth juvenile wood and slow-growth mature sycamore and cottonwood. **Tappi**, Atlanta, v. 57, n. 8, p. 96-8, 1974.

MOORE, G. R.; BLANKKENHORN, P. R.; BEALL, F. C.; KLINE, D. E. Some physical properties of birch carbonized in a nitrogen atmosphere. **Wood and Fiber**, Madison, v. 6, n. 3, p. 193-199, 1974.

MORAIS, P. H. D. **Efeito da idade da madeira de eucalipto na sua química e polpabilidade, e branqueabilidade e propriedades físicas da polpa**. 2008. 79 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.

MUÑOZ-ROJAS, D.; MOYA, X. **Materials for sustainable energy applications: conversion, storage, transmission and consumption**. Pan Stanford, Singapore, 2016.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa Universitária**. Fortaleza. 256 p. 2014.

NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, V. O.; VIEIRA, C. M. M. Avaliação de clones de *Eucalyptus* em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 68, p. 319 - 330, 2011.

NOBRE, J. R. C.; CASTRO, J. P.; BIANCHI, M. L.; BORGES, W. M. S.; TRUGILHO, P. F.; MOULIN, J. C.; NAPOL, A. Caracterização do carvão ativado produzido a partir de serragens de maçaranduba. **Scientia Forestalis**, v. 43, n. 107 p.693-702, setembro de 2015

NORDIN, A. Chemical and elemental characteristics of biomass fuels. **Biomass and Bioenergy**. Oxford, v. 6, n. 5, p. 339-347, May 1994.

NORGATE, T.; HAQUE, N.; SOMERVILLE, M.; JAHANSHAH, S. Biomass as a source of renewable carbon for iron and steelmaking. **ISI Int.** 52, p. 1472–1481. 2012.

NORIKANE, H.; NISHIKUBO, T.; GOKYU, S.; ITOH, K.; ITOH, M. RF magnetic shielding effects of a compound plate constructed from bincho-charcoal and ferrite plates, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 16, p. 1765–1768. 2006.

NUNES, L. J. R.; MATIAS, J. C. O.; CATALÃO, J. P. S. Torrefacção de biomassa for energy applications, from fundamentals to industrial scale. **Academic Press**, 254 pag. 2017.

OLIVEIRA, C. A.; CARNEIRO, A. C. O. C.; VITAL, B. R.; ALMEIDA, W.; PEREIRA, B. L. C.; CARDOSO, M. T. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 431-439, set. 2010.

OLIVEIRA, R. S.; SILVA, L. F. F.; ANDRADE, F. W. C.; TRUGILHO, P. F.; PROTÁSIO, T. P.; GOULART, S. L. Qualidade do carvão vegetal comercializado no Sudeste Paraense para cocção de alimentos. **Rev. Cienc. Agrar.**, v. 62, 2019.

OLIVEIRA, de J.B.; GOMES, P.A.; ALMEIDA, de M.R. 1982. Estudos preliminares de normatização de testes de controle de qualidade do carvão vegetal. In: PENEDO, W. R. **Carvão vegetal**. Belo Horizonte, CETEC, p. 7-38. (Série de Publicações Técnica, 006).

OLIVEIRA, J. B.; GOMES, P. A.; ALMEIDA, M. R. Caracterização do processo de fabricação de carvão em fornos de alvenaria. In: PENEDO, W. R. (Ed.). **Carvão vegetal**: destilação, carvoejamento, propriedades, controle de qualidade. Belo Horizonte: CETEC, p. 63-102. 1982.

OLIVEIRA, J. T. S.; SILVA, J. C. Variação radial da retratibilidade e densidade básica da madeira de *Eucalyptus saligna* Sm. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 27, n. 3, p. 381-385, 2003.

OLIVEIRA, E. **Características anatômicas, químicas e térmicas da madeira de três espécies de maior ocorrência no semiárido nordestino**. 2003. 122 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2003.

OLIVEIRA, A. C. **Sistema forno-fornalha para produção de carvão vegetal**. **Dissertação** (Mestrado em Ciencia Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, MG, p 74. 2012.

OLIVEIRA, J. T. S. **Caracterização da madeira de eucalipto para a construção civil**. 1997. 429 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

PELANDA, K. A.; POTULSKI, D. C.; SILVA, D. A.; FERRAZ, F. A. Avaliação das possíveis implicações do uso de diferentes biomassas florestais como biocombustível em geradores de vapor. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 6, n. 2, p. 112–121, 2015.

PETTERSEN R. C. Chemical composition of wood. In: Rowell R, editor. **The chemistry of solid wood**. Washington: American Chemical Society; p. 54-126. 1984.

PINHEIRO, P. C. da C.; SÈYE, O. Influência da temperatura de carbonização nas propriedades do carvão vegetal de Eucalyptus. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 53., 1998, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte, p. 20-32. 1998.

PINHEIRO, G. F.; RENDEIRO, G.; PINHO, T. J. Densidade energética de resíduos vegetais. **Biomassa & Energia**, v. 2, n. 2, p. 113-123, 2005

PRADO, D. What is the Gran Chaco vegetation of South America? I. A review. Contribution to the study of flora and vegetation of the Chaco. **V. Candollea** 48: 145-172. 1993.

PRADO, D. E., GIBBS, P. E., POTT, A. e POTT, V. J. The chaco-transition in southern Mato-Grosso, Brazil. In: **Nature and dynamics of forest-savanna boundaries** (P.A. Furley, J. Proctor & J. A. Ratter, eds.). Chapman & Hall, London, p. 451-470. 1992.

PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARAES JUNIOR, J. B.; LIMA JUNIOR, P. H.; SILVA, M. M. O. Avaliação tecnológica do carvão vegetal da

madeira de clones jovens de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus uruphylla*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 43, n. 108, p. 801-816, dez. 2015.

PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; REIS, A. A.; TRUGILHO, P. F.; GODINHO, T. P. Potencial siderúrgico e energéticodo carvão vegetal de clones de *Eucalyptus* spp. aos 42 meses de idade. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v.33, n. 74, p.137-149, 2013.

PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; REIS, A. A.; TRUGILHO, P. F. Seleção de clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal e bioenergia por meio de técnicas univariadas e multivariadas. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 97, 2013.

PROTASIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JUNIOR, M. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 66, p. 113-122, abr./jun.2011.

PROTÁSIO, T. P.; SANTANA, J. D. P.; GUIMARÃES NETO, R. M.; GUIMARÃES JÚNIOR, J. B.; TRUGILHO, P. F.; RIBEIRO, I. B. Avaliação da qualidade do carvão vegetal de *Qualea parviflora*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, PR, v. 31, n. 68, p. 295– 07, 2011.

PROTÁSIO, T. P.; GUIMARAES JUNIOR, M.; MIRMEHDI, S.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; KNOVACK, K. M. Combustion of biomass and charcoal made from babassu nutshell. **Cerne**, vol. 23 no.1 Lavras Jan./Mar. 2017.

PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; NEVES, T. A.; VIEIRA, C. M. M. Análise de correlação canônica entre características da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 40, n. 95, p. 317-326, 2012.

PUTUN A. E.; OZBAY N.; ONAL E. P. Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products. **Fuel Process Technol**, 86, pp. 1207-1219. 2005.

RAAD, T. J.; PINHEIRO, P. C. C.; YOSHIDA, M. I. Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do *Eucalyptus* sp. **Revista Cerne**, Lavras, v. 12, n. 2, p. 93-106, 2006.

RAYMOND, C. A. Tree breeding issues for solid wood products. In: THE FUTURE OF EUCALYPTUS FOR WOOD PRODUCTS, 1., 2000, Launceston. **Proceedings...** Launceston: IUFRO, p. 265-270. 2000.

REIS, A. A.; PROTÁSIO, T. P.; MELO, I. C. N. A.; TRUGILHO, P. F.; CARNEIRO, A. C. Composição da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla* em diferentes locais de plantio. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 32, n. 71, p. 277-290, 2012.

RESENDE, M.E. **Análise comparativa das diferentes tecnologias de carbonização e recuperação de subprodutos**. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 28 p. 2014.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. **Carbon**, Elmsford, 30 (7), pg. 1111-1118. 1992.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders & porous solids**. Academic Press, London. 1999.

ROUSSET, P.; FIGUEIREDO, C.; DE SOUZA M, QUIRINO, W. Pressure effect on the quality of eucalyptus wood charcoal for the steel industry: A statistical analysis approach. **Fuel Process Technol.** 92: 1890–97, 2011.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S; TSHABALALA, M. A. **Cell wall chemistry**. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Editado por Roger M. Rowell. Editora Taylos & Francis Group. New York, 2005.

RÓZ, A. L.; RICARDO, J. F. C.; NAKASHIMA, G. T.; SANTOS, L. R. O.; YAMAJI, F. M. Maximização do teor de carbono fixo em biocarvão aplicado ao sequestro de carbono. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. p. 810–814, 2015.

RUTHEVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. John Wiley, New York, 1994

SANTOS, R. C. **Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto**. Dissertação (Doutorado) - Universidade Federal de Lavras. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira. Lavras, 2010.

SANTOS, S. F. O. M.; HATAKEYAMA, K. Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural. **Produção**, v. 22, n. 2, p. 309-321, mar./abr. 2012

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Agricultura e Abastecimento de São Paulo. **Resolução nº 10 SAA**, de 11 de julho de 2003. São Paulo. 2003.

SARTORI, A. L. B. The Brazilian chaco. **Glalia** 4 ed. pg. 11-18. 2012.

SAVOVA, D.; APAK, E.; EKINCI, E.; YARDIM, F.; PETROVA, N.; BUDINOVA, T. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas **Biomass Bioenergy**, 21, pp. 133-142. 2001.

SCHMAL, M. Cinética e Reatores: aplicação na engenharia química. **Synergia**. Engenho de Dentro. 572 p. 2010.

SHIMOYAMA, V. R. S.; BARRICHELO, L. E. G. Influência de características anatômicas e químicas sobre a densidade básica da madeira de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 24. São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, p. 178-183. 1991.

SLOCUM, D. H.; MCGINNIS JÚNIOR, E. A.; BEALL, F. C. Charcoal yield, shrinkage, and density changes during carbonization of oak and hickory woods. **Wood Science**, Madison, v. 11, n. 1, p. 42-47, 1978.

SOMERVILLE, M.; JAHANSHAH, S. The effect of temperature and compression during pyrolysis on the density of charcoal made from Australian eucalypt wood. **Renewable Energy**, Kidlington, v. 80, n. 8, p. 471–478, 2015.

SOUZA, N. D.; AMODEI, J. B.; XAVIER, C. N.; DIAS JUNIOR, A. F.; CARVALHO, A. M. Estudo de Caso de uma Planta de Carbonização: Avaliação de Características e Qualidade do Carvão Vegetal Visando Uso Siderúrgico. **Floresta e Ambiente**; 23 (2): 270-277. 2016

SILVA, J. C.; MATOS, J. L. M.; OLIVEIRA, J. T. S.; EVANGELISTA, W. V. Influência da idade e da posição ao longo do tronco na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden., **Revista Árvore**. Viçosa, v. 29, n. 3, p. 455-460, 2005.

SILVA, D. A.; ALMEIDA, V. C.; VIANA, L. C.; KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B. Avaliação das propriedades energéticas de resíduos de madeiras tropicais com uso da espectroscopia NIR. **Floresta e Ambiente**, v. 21, n. 4, p. 561-568, 2014.

SILVA, L. L. H.; OLIVEIRA, E.; CALEGARI, L.; PIMENTA, M. A. C.; PIMENTA, A. S.; DANTAS, M. K. L. Energy characteristics of charcoal aroeira (*Myracrodruon urundeuva* Allemão) and leucaena (*Leucaena leucocephala* (Lam.) R. de Wit). **Ciência Florestal**. Santa Maria, v. 28, n. 1, p. 412-419, jan.- mar., 2018.

SILVA, M. do R. S. E; RIBEIRO, E. A. S.; BARBOSA, J. P.; ALVES JÚNIOR, F. T.; GUEDES, M. C.; PINHEIRO, P. G.; BUFALINO, L. Quality attributes of commercial charcoals produced in Amapá, a Brazilian state located in the Amazonia. **Environment, Development and Sustainability**, [S. l.], n. 1, p. 1-14, 2018.

SOARES, A. G. **Adsorção de gases em carvão ativado de celulignina**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, p. 15-25, Campinas, 2001.

SJÖSTRÖM, E. 1993. **Wood chemistry**: fundamentals and applications. 2. ed., New York, Academic Press. 293p.

STAVROPOULOS, G. G.; ZABANIOTOU, A. A. Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. **Micropor Mesopor Mate**. v. 82, p. 79–85. 2005.

STURION, J. A.; PEREIRA, J. C. D.; CHEMIN, M. S. Qualidade da madeira de *Eucalyptus viminalis* para fins energéticos em função do espaçamento e idade de corte. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, n. 16, p.55-59, 1988.

SUZUKI, M. **Fundamentals of adsorption**. Elsevier, Amsterdam. 1993.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Test methods. Atlanta: **TAPPI Press**. 573 p. 1999.

TIMUR, S.; KANTARLI, I. C.; ONENC, S.; YANIK, J. Characterization and application of activated carbon produced from oak cups pulp. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. Volume 89, Issue 1, Pages 129-136. 2010.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. Influencia da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, Curitiba. vol. 2, num. 1-2. 2001.

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

TRUGILHO, P. F.; SILVA, J. R. M.; MORI, F. A.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M.; MENDES, L. F. B. Rendimentos e características do carvão vegetal em função da posição radial de amostragem em clones de Eucalyptus. **Cerne**, Lavras, v. 11, n. 2, p. 178-186, 2005.

TSAI W. T.; CHANG, C. Y.; LEE S. L. Preparation and characterization of activated carbons from corn cob. **Carbon**, Elmsford, 35, pp. 1198-1200. 1997.

UCHIDA, Y.; NAKANISHI, M.; FUJII, T.; TAKADA, J.; MUTO, A.; SAKATA, Y. Crystalline control of bincho charcoal by using catalytic graphitization and electromagnetic wave absorption characteristics of derived carbon. **Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.** 29 p. 2511–2514. 2004.

VICENTE, E. D.; VICENTE, A.; EVTYUGINA, M.; CARVALHO, R.; TARELHO, L. A. C.; ODUBER, F. I.; ALVES, C. Particulate and gaseous emissions from charcoal combustion in barbecue grills. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 176, p. 296-306, 2018

VIEIRA, R. S. **Propriedades mecânicas da madeira de clones de Eucalyptus e do carvão vegetal produzido entre 350°C e 900°C**. 2009. 80 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

VITAL, B.R. **Métodos de determinação de densidade da madeira**. Viçosa: SIF, (Boletim técnico, 1), p. 21. 1984.

ZAK, M. R.; CABIDO, M. Spatial patterns of the Chaco vegetation of central Argentina: Integration of remote sensing and phytosociology. **Applied Vegetation Science**, v. 5, p. 213-226, 2002.

ZHANG, T.; WALAWENDER, W. P.; FAN, L.T.; FAN, M.; DAUGAARD, D.; BROWN R. C. Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation. **Chem Eng J**. 105, p. 53-59. 2004.

ZHOU H.F.; HAYNES R.J. Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents. **Cri Rev Environ Sci Technol**. 40:909–77. 2010.

WANG, Z. M.; KANO, H.; KANEKO, K.; LU, G. Q.; DO, D. Structural and surface property changes of macadamia nut-shell char upon activation and high temperature treatment. **Carbon**. vol.40, p.1231- 1239. 2002.

WEI, Y.; WU, L.; WANG, C. Analysis of the factors affecting the hydrophobicity of composite insulator in atmosphere condition. **High Volt. Eng.** 32, p. 31–34. 2006.

WON, J. M.; SONG, J. Y. Development of inner packaging material for maintaining the freshness of fruits and vegetables. **J. Korea Tech. Assoc. Pulp Pap. Ind.** 39, p. 64–68. 2007.

WORLD- ACTIVATED CARBON - Market Analysis, Forecast, Size, Trends and Insights, 2015 - 2018. Index box, Marketing and Consulting. November 2018.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v.86, n.12-13, p.1781-1788, 2007.