

Martim Hideki Nakayama Kurauchi

Caracterização de carvão vegetal

São Paulo
2010

Martim Hideki Nakayama Kurauchi

Caracterização de carvão vegetal

Trabalho de formatura
apresentado à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cyro Takano

São Paulo
2010

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida que me foi dada e quem me permite desfrutá-la de maneira completa.

Agradeço aos meus pais pelo companheirismo, orientação, ensino e exemplo de vida, sempre presentes nas situações boas e ruins.

Agradeço ao meu irmão por ser alguém com ideias diferentes das minhas, mas sempre aberto à discussão e convergência.

Agradeço aos meus amigos, que proporcionam muitos momentos únicos, mesmo com a rotina do dia-a-dia.

Agradeço aos Professores Marcelo Breda Mourão e Neusa Alonso Falleiros por terem ensinado as bases da metalurgia extrativa e ao Engenheiro Solon Tagusagawa pelos comentários, ideias e posicionamento crítico.

Por último agradeço ao Professor Cyro Takano por ter ensinado a não me contentar com a mediocridade, buscando sempre a excelência no estudo e no trabalho. Por não tolerar erros, mas ensinar os que erram, foi o mentor que me forjou um engenheiro metalurgista.

Resumo

Carvão vegetal é um dos materiais mais antigos utilizados pelo homem, mas suas características foram pouco estudadas. A fabricação de carvão causou devastação de florestas e ainda é causa de desmatamento, mas novas tecnologias associadas com o plantio organizado podem ser a solução para a obtenção de um combustível sólido renovável. Para tal desenvolvimento, é importante entender o carvoejamento e a influência de seus parâmetros e matérias primas nas características químicas, físicas, metalúrgicas e microestruturais do carvão vegetal. O objetivo deste trabalho é consolidar, por meio de revisão bibliográfica, o que já se conhece sobre as características do carvão vegetal e como elas são influenciadas por meio de controle de processos e matérias-primas. Para tal, utilizou-se como critério a verificação dos resultados da literatura em trabalhos de terceiros e mantiveram-se em aberto para estudos posteriores os resultados não passíveis de comparação ou características não muito bem estudadas.

As características do carvão vegetal foram divididas em quatro categorias: química, física, metalúrgica e mineralógica. A caracterização química dos carvões foi realizada com análises imediata e elementar. A partir dos dados da composição química foram verificadas equações para prever os poderes caloríficos superior (PCS) e inferior (PCI) do carvão. A caracterização física analisou densidades aparente e real do carvão, levantou dados sobre a porosidade do carvão e verificou resistências mecânica e elétrica. Com base nas características química e física do carvão foram observadas as características metalúrgicas de reatividade e geração de finos, importantes para processos como o alto forno. Por último foi observada a microestrutura de diversos tipos de carvão e correlacionou-se a estrutura com as propriedades mecânicas.

Concluiu-se que o controle da temperatura, taxa de aquecimento, tempo de carvoejamento e do tipo de biomassa utilizada e sua umidade inicial são importantes para a fabricação do carvão com as propriedades desejadas. O controle da temperatura afeta praticamente todas as características do carvão, alterando teores de carbono fixo, voláteis e cinzas, a densidade aparente e real, porosidade e resistências mecânica e elétrica.

Alterações na taxa de aquecimento levam a mudança da estrutura física do carvão, modificando a resistência mecânica. O tempo de aquecimento influencia o rendimento de carvão e os teores de carbono fixo e voláteis. O tipo de biomassa afeta a composição química das cinzas do carvão, densidades aparente e real, porosidade, resistência mecânica e estrutura do carvão. Por último, a umidade da biomassa altera a recuperação de carbono fixo e a resistência mecânica do carvão. Poder calorífico e reatividade do carvão são dependentes da composição química do carvão. A densidade e a estrutura do carvão influem na resistência mecânica, que por sua vez influi na geração de finos.

Existe uma deficiência na padronização de ensaios de resistência mecânica dos carvões vegetais e na disponibilidade de seus dados na literatura. Recomendam-se para injeção de carvão vegetal ensaios de caracterização química, que são mais relevantes para este uso. Já para utilização no alto forno são necessárias caracterizações químicas e principalmente físicas, para verificar a resistência mecânica do carvão.

Embora o carvão vegetal seja um dos mais antigos materiais utilizados pelo homem, pouco se sabe sobre ele. Existe a necessidade de estudos que verifiquem o ciclo inteiro do carvão, desde a plantação da biomassa, carvoejamento, caracterização e utilização, para que a interdependência das características dos carvões vegetais e de seus parâmetros seja mais bem compreendida.

Abstract

Charcoal is one of the oldest materials used by the mankind, but its characteristics are still not well studied. Charcoal making caused forest's clearances and is still a source of deforesting, but new technologies, associated with an organized reforestation, may be the solution for obtaining a renewable solid fuel. For such a development, it is important to understand the charcoal making process and the influence of its parameters and prime materials on charcoal chemical, physical, metallurgical and mineralogical characteristics. The objective of this work is to consolidate, through literature revision, what is already known about charcoal characteristics and how they are influenced by means of process and prime material control. For that, it was used as criteria the verification of literature's results with third party works and the results not liable of comparison or not well studied characteristics were kept open for further studies.

Charcoal characteristics were split into four categories: chemical, physical, metallurgical and microstructural. Chemical characterization was made based on proximate and ultimate analysis. From data of the chemical composition, the equations for predicting the higher (HHV) and lower (LHV) heating values of the charcoal were verified. Physical characterization analyzed apparent and real densities, collected data about charcoal porosities and checked on mechanical and electrical resistances. Based on charcoal chemical and physical characteristics, the metallurgical characteristics of reactivity and fines generation, which are important for the blast furnace, were observed. Last, the microstructure of several charcoal types was analyzed and correlated with their respective mechanical properties.

It was concluded that temperature control, heating rate, charcoal making time and type and starting humidity of the biomass are important for the making of a charcoal with the desired properties. The temperature control affects almost all of the charcoal's characteristics, changing fixed carbon, volatiles and ash fractions, apparent and real densities, porosity and mechanical and electrical resistances. Changes in the heating rate lead to changes on charcoal's physical structure, changing the mechanical resistance.

Heating time influences charcoal yield and fixed carbon and volatiles fraction. Biomass type affects the ashes' chemical composition, apparent and real densities, porosity, mechanical resistance and charcoal's structure. Last, the biomass humidity changes fixed carbon yields and charcoal's mechanical resistance. Density and charcoal's structure influence mechanical resistance, which also influences fine generation.

There is a lack of testing standards on the mechanical resistance of charcoal and of the availability of their data in the literature. For fines injection it is recommended to do chemical characterization tests. For blast furnace utilization, chemical and most importantly physical characterizations, for checking the mechanical resistance of charcoal, are needed.

Even though charcoal may be one of the oldest materials used by mankind, little is known about it. There is a necessity of studies which verify the entire charcoal cycle, from the biomass plantation, charcoal making, characterization and utilization, so that the interdependence of the characteristics of charcoal and its parameters may be understood better.

Conteúdo

Introdução	1
Objetivo	2
Metodologia.....	3
O uso do carvão vegetal na indústria metalúrgica	3
Alto forno a carvão vegetal.....	4
Carvão vegetal em metalurgia de não- ferrosos e de ferro-ligas.....	8
Carvão vegetal para usos não-metalúrgicos.....	8
Métodos de caracterização do carvão vegetal.....	8
Características do carvão vegetal.....	13
Caracterização química.....	13
Composição química.....	13
Poder calorífico	31
Caracterização física	37
Densidade e porosidade	37
Resistência mecânica	41
Resistividade elétrica	49
Caracterização metalúrgica	55
Reatividade	55
Geração de finos	57
Caracterização mineralógica.....	58
Conclusões	66
Bibliografia	72

Índice de Tabelas

Tabela 1. Reações gerais do carbono em processos metalúrgicos. Fonte: Elliot.....	4
Tabela 2. Diferenças características do alto forno a carvão vegetal. Fonte: (RIBEIRO, 2009), adaptado.	6
Tabela 3. Parâmetros operacionais calculados para alto-fornos a coque e carvão vegetal selecionados. Fonte: (TAKANO, MOURÃO, CASTRO, & TOLEDO, 2010), adaptado..	7
Tabela 4. Normas ABNT para caracterização de carvão vegetal.	9
Tabela 5. Normas ASTM para caracterização de carvão vegetal.	10
Tabela 6. Resumo dos procedimentos de algumas Normas ABNT para carvão vegetal.	10
Tabela 7. Análise imediata de alguns carvões vegetais.....	16
Tabela 8. Composição química de diversos carvões vegetais. Fonte: (ANTAL JR. & GRØNLI, The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, 2003).....	17
Tabela 9. Composições químicas das cinzas de carvões vegetais de eucalipto em função da posição relativa na madeira. Fonte: (BRITO, Análise da Produção Energética e de Carvão Vegetal de Espécies de Eucalipto, 1983).....	17
Tabela 10. Composição dos gases provenientes da carbonização (ANTAL JR., et al., 2007).....	27
Tabela 11. Composição dos gases não condensáveis gerados durante a carbonização (% volume). Fonte: o autor, utilizando dados de (ANTAL JR., et al., 2007). ..	28
Tabela 12. Composições das cinzas de alguns carvões, adaptado de (ANTAL JR., et al., 2007) e (MacPhee, Gransden, Giroux, & Price, 2009).	29
Tabela 13. Poder calorífico superior (PCS) de alguns carvões secos (BRITO, TOMAZELLO FILHO, & SALGADO, Produção e caracterização do carvão vegetal de espécies e variedades de bambu, 1987).	32

Tabela 14. Características gerais de alguns carvões vegetais. Fontes indicadas abaixo e na tabela.....	33
Tabela 15. Comparação dos valores de PCS experimentais e teóricos obtidos por diferentes equações.	34
Tabela 16. Desvios dos valores teóricos e experimentais das equações de determinação de PCS.....	35
Tabela 17. Poderes caloríficos inferiores (PCI) obtidos após conversão (MJ/kg). ...	36
Tabela 18. Densidade da madeira e de seu carvão após carvoejamento a 450 °C por 3h (BRITO & BARRICHELO, Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão: 2. Densidade da madeira x densidade do carvão, 1980).	38
Tabela 19. Variação da densidade do carvão vegetal de <i>Prunus serotina</i> com a variação da temperatura. Fonte: (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, 1982).....	39
Tabela 20. Variação da tensão de ruptura por compressão com a temperatura de carvoejamento para <i>Eucalyptus grandis</i> . Fonte: (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, 1982), adaptado.	43
Tabela 21. Resumo da resistividade e densidade aparente de leitos de carbono sob pressão de cerca de 7,6 MPa. Fonte: (ANTAL JR., et al., 2003), adaptado.	51
Tabela 22. Variação da reatividade com a temperatura de carvoejamento. Fonte: (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, Propriedades do carvão vegetal, 1982).	56
Tabela 23. Variação da quantidade de finos do carvão em função da umidade inicial da madeira. Fonte: (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, Propriedades do carvão vegetal, 1982).	57

Índice de Figuras

Figura 1. Alto forno em desenho esquemático, com representações das zonas. Fonte: (RIBEIRO, 2009), adaptado.....	5
Figura 2. Variação da composição com a temperatura máxima do processo, com referência à madeira seca. Fonte: (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, 1982), adaptado.	19
Figura 3. Variação de rendimento e teor de carbono fixo de noz de macadâmia seca ao ar com a pressão atmosférica da carbonização a 450° C por 15 minutos. Fonte: (ANTAL JR. & GRØNLI, The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, 2003), adaptado.	20
Figura 4. Porcentagem de rendimento de carvão em função da pressão e do processo utilizado, adaptado de ANTAL JR., 2003.	21
Figura 5. Porcentagem de carbono fixo em função da pressão e do processo utilizado, adaptado de ANTAL JR., 2003.....	21
Figura 6. Porcentagem do rendimento de carbono fixo em função da pressão e do processo utilizado, adaptado de ANTAL JR., 2003.	22
Figura 7. Variação dos teores de cinzas, voláteis e carbono fixo em função da temperatura e do tempo de processamento com utilização de madeira de <i>Eucalyptus sp.</i> seca por dois dias em estufa a 105 °C., adaptado de (NARITA, 2010).	24
Figura 8. Variação da densidade aparente do carvão com a densidade básica da madeira após carvoejamento a 450 °C por 3h, adaptada de (BRITO & BARRICHELO, Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão: 2. Densidade da madeira x densidade do carvão, 1980). 38	
Figura 9. Variação da densidade do carvão vegetal de <i>Prunus serotina</i> em função da temperatura de carvoejamento. Adaptado de: (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, 1982).....	40

Figura 10. Diminuição da densidade aparente em função da temperatura de carvoejamento. Fonte: (TREUSCH, HOFENAUER, TRÖGER, FROMM, & WEGENER, 2004). 41

Figura 11. Variação da resistência à compressão com a densidade aparente para carvões vegetais de acácia e eucalipto. Fonte: (KUMAR, VERMA, & GUPTA, 1999). 43

Figura 12. Variação da tensão de ruptura com a temperatura de carvoejamento. Fonte: (DE OLIVEIRA & DE ALMEIDA, 1980), adaptado..... 44

Figura 13. Variação da tensão de ruptura por compressão de acácia e eucalipto com a temperatura de carvoejamento em baixa taxa de aquecimento. Fonte: (KUMAR, VERMA, & GUPTA, 1999). 44

Figura 14. Variação da resistência ao impacto de acácia e eucalipto em forma granulada e cúbica em função da temperatura de carvoejamento. Fonte: (KUMAR, VERMA, & GUPTA, 1999). 46

Figura 15. Relação entre o aumento da resistência à compressão e o índice de resistência ao impacto. Fonte: (KUMAR, VERMA, & GUPTA, 1999). 47

Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrando a estrutura do carvão de eucalipto carbonizado com taxa de aquecimento de 30 °C por minuto e temperatura de carvoejamento de 1000 °C. Sem informação de aumento utilizado. Fonte: (KUMAR, VERMA, & GUPTA, 1999). 48

Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura mostrando a estrutura do carvão de acácia carbonizado com taxa de aquecimento de 4 °C por minuto e temperatura de carvoejamento de 1200 °C. Aumento de 500X. Fonte: (KUMAR, VERMA, & GUPTA, 1999). 49

Figura 18. Aparelho utilizado para medir a resistência elétrica de um leito de carbono sob pressão, com destaque para o leito. Fonte: (ANTAL JR., et al., 2003). 50

Figura 19. Resistividade (conjunto de curvas na parte de baixo) e tamanho do leito (curvas da parte de cima) em função da pressão de compressão para um leito de 0,5 g de

casca de noz kukui carbonizada de 20-40 mesh. () Pressurização 1; () Depressurização 1; () Pressurização 2; () Depressurização 2. Fonte: (ANTAL JR., et al., 2003)..... 52

Figura 20. Resistividade em função da pressão de compressão de leitos de carvão de madeira *leucaena*. Linha sólida: 20-40 mesh; linha tracejada: <105 µm. () Pressurização 1; () Depressurização 1; () Pressurização 2; () Depressurização 2. Fonte: (ANTAL JR., et al., 2003). 53

Figura 21. Resistividade em função da densidade aparente para leitos de carvão de madeira *leucaena*. Lado esquerdo: 20-40 mesh; Lado direito: pó. Fonte: (ANTAL JR., et al., 2003)..... 54

Figura 22. Perfil de temperatura ilustrando alta e baixa taxa de aquecimento. Fonte: (KUMAR & GUPTA, Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars, 1995). 59

Figura 23. Microscopia eletrônica de varredura de vários carvões vegetais. (a) e (b): carvão de caroço de milho de 20 a 40 mesh; (c) e (d): carvão de frutose de 20 a 40 mesh; (e) e (f): carvão de lignina Kraft de 20 a 40 mesh. Fonte: (ANTAL JR., BOURKE, MANLEY-HARRIS, FUSHIMI, DOWAKI, & NUNOURA, 2007). 60

Figura 24. Esquema do câmbio vascular e da madeira de *Liriodendron tulipifera*. representativo para a maior parte das madeiras de lei. Fonte: (KUMAR & GUPTA, Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars, 1995)..... 61

Figura 25. Microscopia eletrônica de varredura de eucalipto, vista em (a) seção transversal e (b) seção tangencial às fibras. Fonte: (KUMAR & GUPTA, Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars, 1995). 62

Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura de carvão de eucalipto feito em 1h a 1050 °C com alta taxa de aquecimento, vista em (a) seção transversal e (b) seção tangencial às fibras. Fonte: (KUMAR & GUPTA, Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars, 1995)..... 62

Figura 27. Poros de carvão vegetal com aquecimento flash, mostrando (a) imagem de pouca ampliação e (b) estrutura porosa contendo grãos (I) e (II) suportes. Fonte: (KUROSAKI, ISHIMARU, HATA, BRONSVELD, KOBAYASHI, & IMAMURA, 2003) 63

Figura 28. Microscopia eletrônica de varredura de carvão de acácia feito por 1h a 600 °C com alta taxa de aquecimento. Fonte: (KUMAR & GUPTA, Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars, 1995). 63

Figura 29. Microscopia eletrônica de varredura de carvões vegetais de acácia com carvoejamento por 1h a (a) 260 °C, (b) 400 °C, (c) 600 °C, (d) 1000 °C e (e) 1200 °C, todos com baixa taxa de aquecimento. Fonte: (KUMAR & GUPTA, Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars, 1995)..... 64

Figura 30. Microscopia eletrônica de varredura de carvão vegetal de eucalipto com carvoejamento por 1h a 1050 °C com alta taxa de aquecimento. Fonte: (KUMAR & GUPTA, Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars, 1995)..... 65

Figura 31. Efeito da temperatura de carvoejamento em diversas propriedades do carvão vegetal. Fonte: (ANTAL JR. & GRØNLI, The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, 2003). 68

Introdução

O carvão vegetal é um dos combustíveis mais antigos utilizados pelo homem, cujo primeiro relato de uso se perde na pré-história. Não há como saber precisamente se o carvão encontrado em cavernas é resultado de uma queima natural ou se foi produzido por atividade humana. Entretanto, a presença de vestígios de fogueiras com ossos e pedras ao seu redor sugere que o carvão foi utilizado pelo homemⁱ. Desta forma, o carvão, quer conscientemente ou não, é um combustível primitivo, mas que não deixa de ter aplicações nos dias de hoje.

A fabricação de carvão vegetal e a intensificação da industrialização a partir da metade do século XVIII tiveram como efeito a devastação de florestas na Europa até que o coque começasse a ser utilizado na metalurgia, fato que possibilitou o uso das largas reservas de carvão mineral. Muitas florestas na Inglaterra ou na Escandinávia são relativamente recentes, com menos de 300 anos de existência, por causa do desmatamento.

No Brasil, devido à falta de reservas naturais de carvão coqueificável, o carvão vegetal manteve-se como fonte de carbono para alguns processos de fusão-redução. Hoje em dia, apenas torno de 50% da produção de gusa com carvão vegetal utiliza florestas plantadas (TAKANO, MOURÃO, CASTRO, & TOLEDO, 2010). Por causa dos problemas associados ao desmatamento, o carvão vegetal possui uma imagem ruim no mundo, visto como sinônimo de queimadas e destruição da mata nativa. É então possível continuar utilizando carvão vegetal?

A tecnologia de manejo florestal se consolidou com o desenvolvimento da indústria de papel e celulose e pode ser aplicada para fornecer matéria prima para o carvoejamento. Isto é essencial para a sustentabilidade, que depende que não ocorra mais

ⁱ BALME, J., BECK, W. E. Starch and Charcoal: Useful Measures of Activity Areas in Archaeological Rockshelters (2002). *Journal of Archaeological Science* (29), 157–166.

desmatamento. Além disto, novos processos de carvoejamento se desenvolveram para um melhor aproveitamento energético da madeira. Hoje é tecnicamente possível produzir carvão aproveitando a queima de seus voláteis, reduzindo a necessidade de se queimar madeira.

Feito um plantio organizado e adequado, com escala suficiente, a produção de carvão vegetal pode se tornar auto-sustentável e uma forma de se fixar carbono da atmosfera (RIBEIRO, 2009). Estes fatos, associados com a aceleração da economia brasileira e com o aumento do interesse por matrizes energéticas renováveis, são os motivadores deste trabalho, que visa comparar diversas características de carvões vegetais, associando a elas processos e matérias primas.

Objetivo

O objetivo do presente trabalho é realizar uma compilação sobre as diversas características e propriedades do carvão vegetal e a maneira como se pode obtê-las através de alterações nos processos ou matérias primas. Esta revisão visa uma melhoria na obtenção de informações sobre o carvão vegetal, que se encontram de forma diluída em muitos trabalhos independentes. Paralelamente se dará a verificação dos dados da literatura, para que estejam coerentes com dados obtidos por outros autores.

A motivação para este trabalho é a relativa escassez de alguns dados na literatura que tratem a respeito da caracterização do carvão e/ou sua imprecisão ou incerteza. Com o desenvolvimento de uma indústria de carvoejamento sustentável no Brasil, torna-se interessante a existência de uma base de dados que facilite a pesquisa e desenvolvimento de novos processos, possibilite um melhor conhecimento sobre este redutor e potencialmente abra portas para novas aplicações futuras.

Devido ao grande número de características dos carvões, serão priorizadas aquelas mais relevantes à engenharia de processos metalúrgicos. Subprodutos da carbonização que não se encaixem nesta categoria serão tratados apenas superficialmente.

Metodologia

A base do trabalho é dada através de revisão bibliográfica e utilização de resultados experimentais publicados em artigos e livros e/ou obtidos na Escola Politécnica para outros trabalhos de formatura ou projetos temáticos. Não será realizada nenhuma experiência especificamente para este trabalho.

Caso ocorra conflito de dados, o seguinte procedimento será adotado:

1. Verificação em um terceiro trabalho, independente dos demais;
2. Caso não haja convergência, verificação de consistência dos procedimentos experimentais e dos resultados obtidos;
3. Se ainda restar dúvida, os resultados serão listados como duvidosos e que necessitam de mais informações.

O uso do carvão vegetal na indústria metalúrgica

Para se compreender a maneira como as características do carvão vegetal influenciam os processos metalúrgicos é necessário entendê-los. O carvão é fonte de carbono para a redução e geração de energia no forno após a sua combustão com oxigênio, realizando basicamente as seguintes reações descritas pela Tabela 1.

Tabela 1. Reações gerais do carbono em processos metalúrgicos. Fonte: ELLIOTT, J. F., & GLEISER, M., Thermochemistry for steelmaking, Vol. 1. Reading: Addison-Wesley Publishing Co., 1960.

Reação	ΔG^0 (kJ/mol C)
(1) $C + \frac{1}{2} O_2 = CO$	$-117876 - 86,9 \times T$
(2) $C + O_2 = CO_2$	$-396076 + 0,08 \times T$
(3) $C + CO_2 = 2 CO$	$+160512 - 168,9 \times T$
(4) $Me_xO_y + yCO = x Me + y CO_2$	

(1) e (2): combustão do carbono; (3): reação de Boudouard; (4): reação genérica de redução. T é a temperatura da reação, em Kelvin.

A combustão de carbono é uma reação fortemente exotérmica. Combinada com as reações de redução e de Boudouard, o carbono reúne as condições necessárias para a produção de muitos metais, tais como ferro, níquel e zinco.

Alto forno a carvão vegetal

O processo de redução comercial de ferro é realizado na grande maioria dos casos pelo alto forno. O alto forno, tanto a base de coque ou de carvão vegetal, é um reator de contracorrente em que a carga é colocada em camadas alternadas de uma fonte de ferro (na forma de minério, sinter e/ou pelota) e de carvão. Na parte de baixo do forno ventaneiras injetam ar pré-aquecido eventualmente enriquecido com oxigênio, além de normalmente injetarem carvão pulverizado. A função do alto forno é reduzir o óxido de ferro para ferro metálico e ter energia suficiente para realizar a fusão do metal e da escória, a fim de separá-los.

Um esquema de um alto forno é dado na Figura 1. Tanto os altos fornos a coque quanto a carvão vegetal possuem funcionamento semelhante. Os pontos que os diferenciam são dados na Tabela 2. A Tabela 3 compara numericamente fornos a coque e a carvão vegetal.

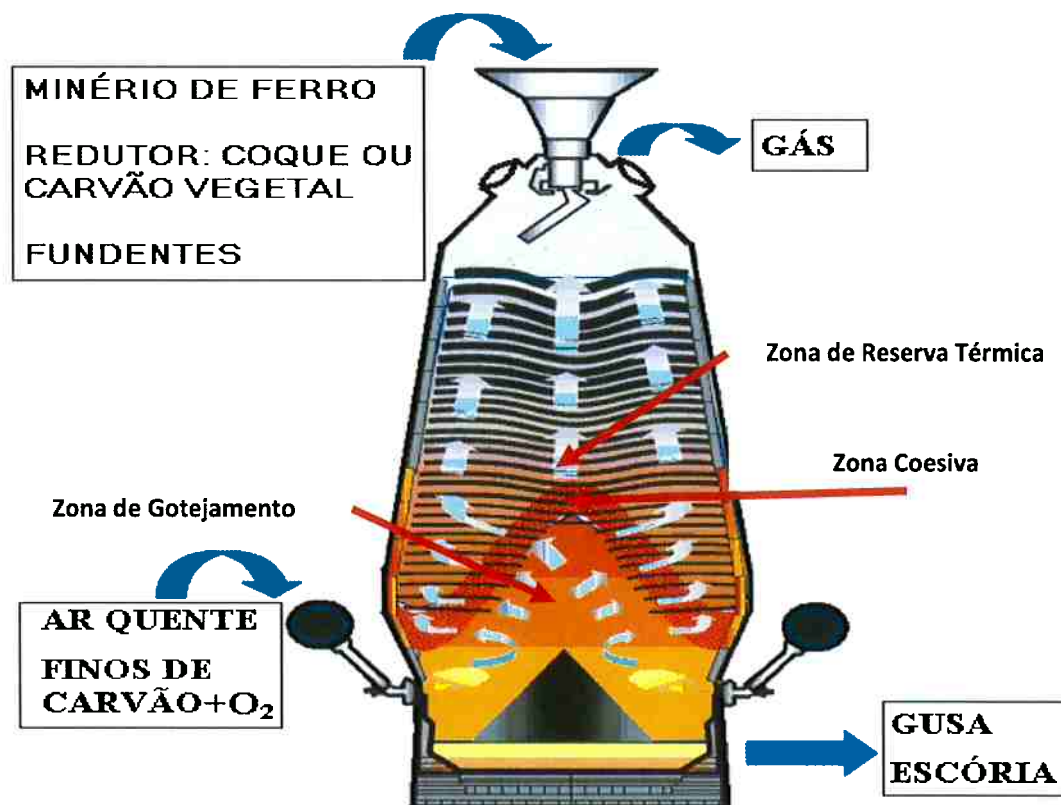


Figura 1. Alto forno em desenho esquemático, com representações das zonas. Fonte: (RIBEIRO, 2009), adaptado.

Tabela 2. Diferenças características do alto forno a carvão vegetal. Fonte: (RIBEIRO, 2009), adaptado.

Diferença	Comparação com o alto forno a coque
Preparação do carvão vegetal	O carvão deve ser estocado protegido de chuvas por causa de sua higroscopicidade. Além disto, deve ser britado e peneirado para uma granulometria que depende das dimensões do forno e de sua produção
Projeto do alto forno	Ângulos de rampa e cuba são mais fechados e o forno é mais baixo, devido à limitação da resistência mecânica do carvão vegetal
Temperatura de chama	Na ordem de 1900 a 2100 °C
Fenômenos aerodinâmicos	Maior facilidade para fluidizar o leito e melhor escoamento gasoso; maior frequência da ocorrência de engaiolamento da carga
Fenômenos hidrodinâmicos	Menor volume de escória, maior ocorrência de retenção ou refluxo

Tabela 3. Parâmetros operacionais calculados para alto-fornos a coque e carvão vegetal selecionados.

Fonte: (TAKANO, MOURÃO, CASTRO, & TOLEDO, 2010), adaptado.

	Coque	Coque + Injeção	Carvão Vegetal	Carvão Vegetal + Injeção
Volume útil (m ³)	4822	4822	292	292
Carvão pulverizado (kg/t gusa)	-	94,5	-	98
Produtividade (t/m ³ /dia)	1,88	1,93	1,96	2,06
Enriquecimento de oxigênio (%)	4	5,5	3,5	4,8
Combustível granular (kg/t gusa)	573	393	703	583
Taxa de carbono (kg/t gusa)	505	410	516	502
Taxa de combustível (kg/t gusa)	573	605	703	681
Taxa de escória (kg/t gusa)	280	303	165	173
Basicidade binária	1,25	1,27	0,83	0,88
Gás de topo (Nm ³ /t gusa)	1950	1938	2207	2153
CO/CO ₂ do gás de topo	0,94	0,98	1,24	1,37
Valor calorífico (kJ/Nm ³)	3550	3680	4390	5100
% Si	0,35	0,38	0,85	0,65
Temperatura do gusa (°C)	1440	1430	1410	1415
Temperatura da escória (°C)	1510	1525	1435	1445

Pela Tabela 3, e de acordo com (TAKANO, MOURÃO, CASTRO, & TOLEDO, 2010), é possível observar que não há muita variação de produtividade e a taxa de carbono fixo é de aproximadamente 500 kg/t para ambos, porém maior para carvão vegetal. O alto forno a coque possui um volume maior de escória e uma maior temperatura da zona de reserva térmica, em comparação com o forno a carvão vegetal. Por outro lado, uma vez que a reatividade do carvão vegetal é maior que a do coque, a fração CO/CO₂ do gás de topo é maior para o alto forno a carvão vegetal. Utiliza-se então o maior poder calorífico deste gás para pré-aquecer o ar injetado nas ventaneiras e com o excedente gerar energia elétrica.

(TAKANO, MOURÃO, CASTRO, & TOLEDO, 2010) também observam que o gusa fabricado com carvão vegetal possui menor teor de enxofre e maior de fósforo em comparação com o de coque. Adicionalmente, comentam que o processo a carvão vegetal é muito dependente do custo do carvão.

Carvão vegetal em metalurgia de não-ferrosos e de ferro-ligas.

O carvão vegetal é utilizado fora da siderurgia na fabricação de ferro-ligas como o ferro-silício. De acordo com (ANTAL JR. & GRØNLI, The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, 2003), o grande trunfo neste caso é a quantidade baixa de enxofre e mercúrio, além de baixos teores de nitrogênio e cinzas, em comparação com carvões minerais. Alguns carvões chegam a ser até formas mais puras de carbono que alguns grafites.

Carvão vegetal também seria um forte candidato para processos da metalurgia de não-ferrosos, uma vez que alguns dos fornos utilizados para estes processos não possuem tamanho elevado – que poderia causar a quebra dos carvões compondo a carga – ou não são de contracorrente, diminuindo o efeito da baixa resistência dos carvões. De fato, já foi discutido que o carvão vegetal era o único redutor disponível antes da descoberta do coque, e isto mostra a sua viabilidade técnica. O problema é então de ordem econômica, uma vez que o coque é mais barato de se produzir e armazenar e, em geral, de se transportar.

Carvão vegetal para usos não-metalúrgicos

O handbook Industrial Charcoal Making (Industrial Charcoal Making, 1985) lista algumas outras aplicações para o carvão vegetal fora dos usos metalúrgicos. Durante a pesquisa bibliográfica foram encontradas muitas referências sobre carvão ativado, que é outro ramo importante da aplicação de carvão vegetal. Além disto o carvão pode ser utilizado como combustível, corretor de solo, gerador de gases (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1985) e até como ingrediente da gastronomia fina (ANTAL JR. & GRØNLI, The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, 2003).

Métodos de caracterização do carvão vegetal

Os métodos de caracterização do carvão vegetal estão em sua maioria descritos por normas técnicas. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) possui algumas normas específicas de carvão que estão dispostas na Tabela 4. Normas técnicas da

American Society for Testing and Materials (ASTM) podem ser vistas na Tabela 5. Alguns outros autores utilizam ainda os seus próprios métodos descritos normalmente nas partes sobre metodologia do trabalho. Muitas normas só existem para carvão mineral e coque, mas em geral podem ser utilizadas para caracterizar carvão vegetal. Houve uma tendência da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC) na década de 1980 para padronizar alguns ensaios para caracterizar carvão vegetal (Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, 1980), (Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, 1982), mas aparentemente o projeto foi descontinuado, uma vez que não há registros de atividades neste sentido na década de 1990.

Tabela 4. Normas ABNT para caracterização de carvão vegetal.

ABNT NBR 6922:1981	Carvão vegetal - Ensaio físico determinação da massa específica (densidade à granel)
ABNT NBR 6923:1981	Carvão vegetal - Amostragem e preparação da amostra
ABNT NBR 7402:1982	Carvão vegetal - Determinação granulométrica
ABNT NBR 7416:1984	Carvão vegetal - Determinação do índice de quebra
ABNT NBR 8112:1986	Carvão vegetal - Análise imediata
ABNT NBR 8633:1984	Carvão vegetal - Determinação do poder calorífico
ABNT NBR 8740:1985	Carvão vegetal - Determinação do índice de quebra e abrasão
ABNT NBR 9165:1985	Carvão vegetal - Determinação da densidade relativa aparente, relativa verdadeira e porosidade - Método de ensaio
ABNT NBR 11377:1990	Carvão vegetal - Determinação de enxofre total por combustão - Método do iodato - Método de ensaio

Tabela 5. Normas ASTM para caracterização de carvão vegetal.

ASTM D346	Standard Practice for Collection and Preparation of Coke Samples for Laboratory Analysis
ASTM D3402	Standard Test Method for Tumbler Test for Coke
ASTM D440	Standard Test Method of Drop Shatter Test for Coal
ASTM D293	Test Method for the Sieve Analysis of Coke
ASTM D4442	Standard Test Methods for Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Base Materials
ASTM D3172	Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke
ASTM D167	Standard Test Method for Apparent and True Specific Gravity and Porosity of Lump Coke

A Tabela 6 resume os procedimentos de algumas Normas da ABNT para carvão vegetal. A leitura do resumo não garante a aplicação correta da norma – para tal, é necessária sua leitura integral.

Tabela 6. Resumo dos procedimentos de algumas Normas ABNT para carvão vegetal.

Norma	Descrição
ABNT NBR 6922:1981	1. Coleta da amostra de acordo com ABNT NBR 6923:1981;
Carvão vegetal -	2. Preenchimento e pesagem de um volume de carvão em caixa
Ensaio físico	de paredes rígidas de 600 x 600 x 600 mm;
determinação da massa	3. Determinação da densidade dividindo a massa obtida (kg)
específica (densidade à	pelo volume de carvão (0,216 m ³).
granel)	

Norma	Descrição
ABNT NBR 6923:1981 Carvão vegetal - Amostragem e preparação da amostra	1. Obtenção de um volume mínimo para ser amostrado; 2. Coleta em diversas posições, para evitar segregação e falta de representatividade; 3. Divisão e preparação da amostra de acordo com o ensaio a ser realizado.
ABNT NBR 7416:1984 Carvão vegetal - Determinação do índice de quebra	1. Coleta da amostra de acordo com ABNT NBR 6923:1981; 2. Realização de análise granulométrica da amostra; 3. Separação de 10 kg do carvão com frações proporcionais à análise granulométrica; 4. Queda livre do carvão de altura de 1830 mm utilizando uma caixa com fundo articulável; 5. Repetição do ensaio por mais três vezes; 6. Realização de análise granulométrica do carvão após a quarta queda e calcular o índice de quebra como $\left(1 - \frac{f}{F}\right) 100$, onde f é o fragmento médio após o ensaio e F, o fragmento médio antes do ensaio.
ABNT NBR 8112:1986 Carvão vegetal - Análise imediate	1. Coleta da amostra de acordo com ABNT NBR 6923:1981; 2. Aquecimento da amostra a 105 °C até a massa permanecer constante, obtendo a massa de água por diferença de massa; 3. Aquecimento a 700 °C de outra amostra previamente seca até a queima total do carvão, obtendo a massa de cinzas; 4. Aquecimento a 900 °C de outra amostra previamente seca por 10 minutos, obtendo a massa de voláteis por diferença de massa; 5. Cálculo dos teores de umidade, voláteis e cinzas com as massas finais e iniciais; 6. Obtenção do teor de carbono fixo por diferença.

Norma	Descrição
ABNT NBR 8633:1984 Carvão vegetal - Determinação do poder calorífico	1. Coleta da amostra de acordo com ABNT NBR 6923:1981; 2. Queima da amostra em calorímetro adiabático; 3. Cálculo do balanço térmico do calorímetro com base no aumento de temperatura da água.
ABNT NBR 8740:1985 Carvão vegetal - Determinação do índice de quebra e abrasão	1. Coleta da amostra de acordo com ABNT NBR 6923:1981; 2. Realização de análise granulométrica da amostra; 3. Separação de 10 kg do carvão com frações proporcionais à análise granulométrica; 4. Posicionamento e acionamento do tambor por 150 rotações; 5. Realização de análise granulométrica do carvão após a quarta queda e calcular o índice de quebra como $\left(1 - \frac{f}{F}\right) 100$, onde f é o fragmento médio após o ensaio e F, o fragmento médio antes do ensaio.

A ABNT não apresenta uma norma específica para o teste de resistência à compressão, o que causa dificuldades na escolha de uma forma padrão de ensaio. (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, Propriedades do carvão vegetal, 1982) propõem um método baseado em obtenção de corpos de prova de carvão vegetal livres de fissuras internas, mas isto não é muito representativo, mascarando os resultados que podem ser obtidos pelo carvão fabricado industrialmente. (KUMAR, VERMA, & GUPTA, Mechanical properties of acacia and eucalyptus wood chars, 1999) também propõem método semelhante, com utilização de carvão livre de vazios e com superfícies planas e paralelas para aplicação de carga, que ocorre na direção das fibras. Estes tipos de ensaio são um indicador da resistência à compressão em condições que fornecem resultados possivelmente acima dos obtidos por compressão de um leito de carvão ou em direção não paralela às fibras. Assim, estes testes são válidos para fins de análise e comparação, mas limitados para a obtenção de casos mais próximos da realidade dos processos

metalúrgicos. São necessárias normatização e execução de outros tipos de ensaios que levem em consideração o que ocorrerá com o carvão dentro do forno.

Características do carvão vegetal

É difícil fazer uma descrição sobre características do carvão vegetal, dado que existem tantos parâmetros que influem na sua produção e que resultam em carvões com diferentes propriedades. Assim, é necessária uma limitação de escopo. As características descritas no trabalho – química, física, metalúrgica e microestrutural – são as mais relevantes para a engenharia de processos.

Caracterização química

Composição química

Descrição

A composição química é muito importante para a engenharia de processos, principalmente para o cálculo de balanços de massa. Sem um estudo adequado sobre a composição química é difícil se criar um balanço bem modelado e, conseqüentemente, há uma maior chance de os processos não se realizarem de forma adequada.

No estudo da composição química de carvão vegetal é usual ter duas formas de medição dos dados, a análise imediata e a análise elementar. A análise imediata é mais prática e rápida, fornecendo os dados sem a necessidade de análises químicas em laboratório. A Norma ABNT NBR 8112:1986, sobre análise imediata, não define o que se entende por este termo. Em geral, a análise imediata é definida como a determinação das quantidades de matéria volátil e cinzas de um carvão. Ao supor que o carvão vegetal é composto por apenas por carbono fixo, matéria volátil e cinzas – consideração extremamente razoável – obtém-se então a quantidade de carbono fixo por diferença. Este tipo de análise é útil especialmente para verificações de produtividade e controle de qualidade do carvoejamento. O ensaio consiste nos seguintes passos, todos baseados em diferenças de massa final e inicial:

1. Secagem do carvão, obtendo-se a umidade;
2. Tratamento térmico em alta temperatura e atmosfera inerte, obtendo-se os voláteis;
3. Combustão total do carvão, obtendo-se as cinzas;
4. Cálculo da diferença entre a massa inicial e a somatória das massas obtidas pelas etapas 1, 2 e 3, obtendo-se o carbono fixo.

A análise química elementar é mais detalhada e demorada, fornecendo a composição química do carvão. Por esta análise é possível caracterizar as cinzas e as frações de cada elemento químico no carvão. A ABNT não define normas de análise química elementar especificamente para carvão vegetal.

Independente do método adotado para se realizar as análises, o maior problema para a determinação de uma composição química de um tipo de carvão está no fato de não existir somente um tipo de carvão vegetal. Cada processo diferente, com temperatura máxima, pressão, taxa de aquecimento e tantos outros parâmetros, terá como resultado um carvão de composição química diferente, mesmo se iniciar com uma matéria prima idêntica. Decorrente disto, os valores apresentados nas tabelas desta seção são valores médios e que variam principalmente em função do teor de voláteis produzidos no processo de carbonização.

A composição química do carvão vegetal é influenciada pelo tipo de biomassa utilizada na sua fabricação, independentemente do processo. A Tabela 7. Análise imediata de alguns carvões vegetais. mostra algumas análises imediatas, com destaque para o coco de babaçu e as variedades de eucalipto, biomassas com potencial no Brasil. A Tabela 8 mostra uma composição química média de diversos carvões vegetais produzidos com matérias primas diferentes.

É possível notar na Tabela 8 que a concentração de enxofre em qualquer um dos carvões é menor do que 0,1%. Esta é uma característica muito importante dos carvões vegetais e que lhes confere uma vantagem em relação ao carvão mineral. Disto vem a afirmação de ANTAL JR. de que a indústria norueguesa de ferro-silício se dispõe a pagar

400 dólares por tonelada de carbono fixo de carvão vegetal em vez de 140 a 270 dólares por tonelada de carbono fixo de coque (dados de 2003). Adicionalmente, ANTAL JR. afirma que outros fatores importantes são o baixo teor absoluto de mercúrio e relativamente baixos valores de nitrogênio e cinzas em comparação com o carvão mineral.

A casca de arroz possui um alto teor de cinzas em comparação com os outros carvões, como visto na Tabela 8. O valor superior a 40% de cinzas ocorre por causa da sílica presente na casca, da ordem de 95%ⁱⁱ. Por isto é comumente utilizada como fonte de silício na aciaria. Com exceção da casca de arroz, em geral os carvões vegetais possuem um teor de cinzas menor que o do coque, cujo valor varia entre 8 a 12% (DÍEZ, ALVAREZ, & BARRIOCANAL, 2002).

ⁱⁱ Rice Husk Ash Market Study, disponível em: <http://www.berr.gov.uk/files/file15138.pdf>, acessado em 21/09/2010, p. 10.

Tabela 7. Análise imediata de alguns carvões vegetais.

Carvão	Temperatura de carvoejamento	Carbono Fixo (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Fonte
Coco de babaçu	200	34,0	64,0	2,0	A
	400	74,0	22,0	4,0	A
	600	84,0	10,0	6,0	A
	800	86,0	7,0	7,0	A
	1000	88,0	4,0	8,0	A
Eucalyptus dunzii	300	49,5	49,2	1,3	B
	350	64,6	33,6	1,8	B
	450	78,9	18,9	2,2	B
	600	94,1	3,7	2,1	B
	650	96,0	1,7	2,3	B
Eucalyptus grandis	300	68,0	31,0	1,0	C
	500	85,7	13,0	1,3	C
	700	91,9	6,5	1,6	C
Eucalyptus saligna	700	91,5	6,6	1,9	D
Pinus halepensis	300	31,3	68,1	0,6	D
	350	49,4	49,5	1,2	D
	400	62,2	36,5	1,3	D
	450	71,2	27,4	1,4	D
	500	78,1	20,2	1,7	D
	550	80,2	18,1	1,7	D
	600	84,9	13,4	1,7	D
Quercus rotundifolia	300	33,4	65,1	1,5	D
	350	55,3	43,5	1,3	D
	400	64,2	34,5	1,3	D
	450	76,4	21,8	1,8	D
	500	79,7	17,5	2,8	D
	550	82,2	14,7	3,1	D
	600	83,6	13,2	3,2	D

Fontes:

A: (EMMERICH & LUENGO, 1996)

B: (SUÁREZ, TANCREDI, PINHEIRO, & YOSHIDA, 2010)

C: (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, Caracterização e otimização do processo de fabricação de carvão vegetal em fornos de alvenaria, 1982)

D: (CORDERO, MARQUEZ, RODRIGUEZ-MIRASOL, & RODRIGUEZ, 2001)

Tabela 8. Composição química de diversos carvões vegetais. Fonte: (ANTAL JR. & GRØNLI, The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, 2003).

Composição química	C % peso	H % peso	O % peso	N % peso	S % peso	Cinzas % peso
Casca de coqueiro	92,28	1,09	3,08	0,47	0,04	2,78
Sabugo de milho	86,38	1,20	5,34	0,56	0,05	4,31
Casca de noqueira de iguape	90,31	1,03	4,31	0,42	0,02	3,27
Madeira do gênero leucaena	85,41	1,27	6,37	0,53	0,04	4,62
Casca da noz de macadâmia	94,58	0,97	2,93	0,47	0,03	1,04
Placa de carvalho	91,50	1,22	3,55	0,18	0,01	1,04
Chapas de carvalho	92,84	1,09	3,49	0,24	0,04	1,46
Pinheiro	94,58	1,06	3,09	0,11	0,04	0,69
Casca de arroz	52,61	0,82	3,87	0,57	0,06	41,34

Tabela 9. Composições químicas das cinzas de carvões vegetais de eucalipto em função da posição relativa na madeira. Fonte: (BRITO, Análise da Produção Energética e de Carvão Vegetal de Espécies de Eucalipto, 1983).

Espécies		Porcentagem		Partes por Milhão										
		% cinzas	% sílica	P	Ca	Mg	K	Na	AL	Fe	Mn	Zn	S	Cl
Eucalyptus camaldulensis	Casca	9,65	1.768	385	32150	2765	4185	1060	130	70	415	15	-	2455
	Alburno	0,49	0,004	155	675	220	1858	303	20	38	83	5	-	910
	Cerne	0,07	traços	14	235	100	53	33	8	18	7	4	-	-
Eucalyptus saligna	Casca	9,19	1.208	185	32030	1700	3250	1955	125	75	330	8	1660	2615
	Alburno	0,43	0,056	100	550	250	900	215	15	50	15	9	660	440
	Cerne	0,07	0,002	5	280	60	100	60	10	25	4	4	340	65

A Tabela 9 mostra composições químicas médias das cinzas de carvões vegetais de eucalipto. Um resultado interessante é que os teores de cálcio são maiores do que os de sílica para todas as amostras. Os carvões vegetais tendem a ter mais cálcio que silício, formando então escórias básicas que necessitam de menos fluxantes.

A revisão feita por (VASSILEV, BAXTER, ANDERSEN, & VASSILEVA, 2010) concluiu que a ordem decrescente de abundância dos elementos químicos na biomassa é normalmente C, O, H, N, Ca, K, Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na, Mn, e Ti. A composição química da biomassa é comumente função de:

- Tipo de biomassa, espécie ou parte da planta;
- Processo de crescimento, incluindo a habilidade da espécie de planta para extrair seletivamente componentes da água, solo e ar e transportá-los e depositá-los;
- Condições de crescimento, como a luz solar, posição geográfica, clima, estações, tipos de solo, água, pH e nutrientes;
- Idade das plantas;
- Uso e dose de fertilizantes e pesticidas, que influenciam a maior existência de elementos como Cl, K, N, P e S.

(VASSILEV, BAXTER, ANDERSEN, & VASSILEVA, 2010) afirmam ainda que a biomassa terá, em geral, teores semelhantes de C, H e O e diferenças significativas em nitrogênio e elementos formadores de cinzas. Foram identificadas maiores variações nos teores de Al, Mn, Na e Si do que de Ca, Cl, Fe, K, Mg e P nas biomassas a base de madeira. A casca possui maiores teores de cinzas, Al e Si do que o restante da madeira, assim como o observado na Tabela 9. Madeiras apresentam comumente menores valores de cinzas, Cl, K, N, S e Si e maiores concentrações de C e Ca em comparação com outros tipos de biomassa. Biomassa proveniente da agricultura possui maiores teores de cinzas que a maioria das biomassas provenientes de florestas. Palhas e gramíneas possuem concentrações relativamente altas de Cl, K, N, Na, S e Si. Identificou-se também que culturas de crescimento rápido (pequenos galhos e folhas de árvores, gramíneas, frutas) possuem maiores teores de cinzas, umidade, Cl, K, Mg, N, P e S em comparação com troncos, caules e galhos mais largos das árvores.

Em geral, é bom possuir um teor de cal maior que o de sílica, o que dá vantagem ao carvão vegetal em relação ao carvão mineral. Por outro lado, o carvão vegetal possui um teor maior de álcalis, Na e K, que podem se acumular dentro dos fornos, prejudicando o funcionamento do processo. Os álcalis trazem como consequências um maior consumo de combustível, diminuição da produtividade, acúmulo nas paredes e o ataque ao refratário (EL GEASSY, SHEHATA, NASR, & FAKHOURY, 1986), mas em contrapartida aumentam a reatividade do carvão, atuando como catalisadores.

Variação com os processos

A composição química de um carvão vegetal é dependente dos parâmetros de seu processo. As formas usuais de se controlar um processo de carvoejamento são o controle da temperatura, taxa de aquecimento da carga e da pressão atmosférica. A Figura 2 mostra a variação da composição em função da temperatura.

Há também a variação da composição química em função da pressão do processo. Entretanto, nenhum resultado foi encontrado relacionando diretamente a composição química absoluta do carvão vegetal com a pressão atmosférica empregada no processo. Todavia, pode-se tirar esta conclusão a partir das análises imediatas, uma vez que os voláteis presentes contêm hidrogênio e as cinzas contêm sílica e cal. A Figura 3, adaptada de tabelas de ANTAL JR., indica que o teor de carbono fixo tende a diminuir. Como ao mesmo tempo o rendimento de carvão (de análise imediata) aumenta, o que ocorre é o aumento do teor de voláteis presentes no carvão.

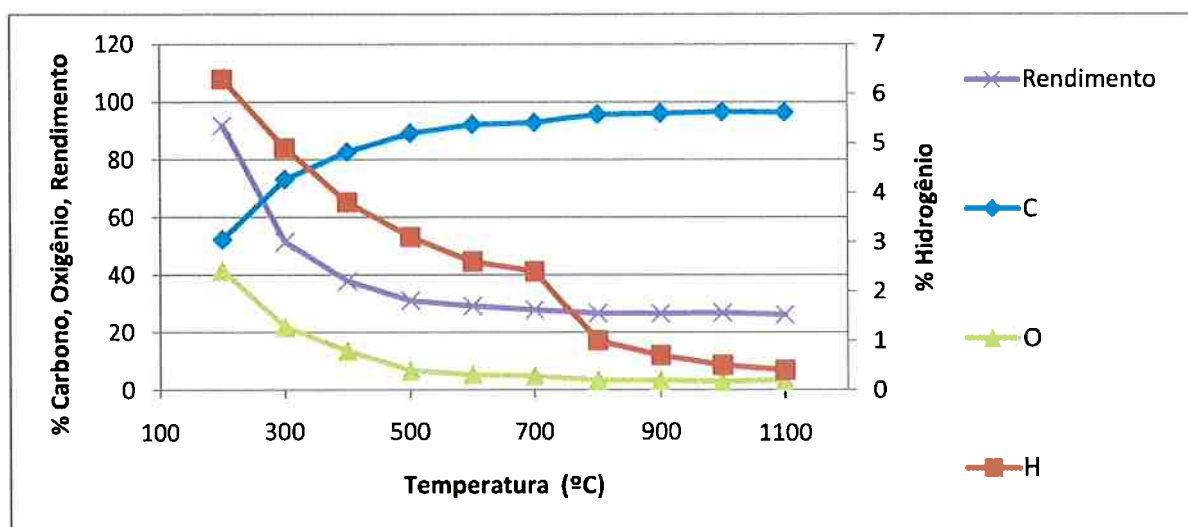


Figura 2. Variação da composição com a temperatura máxima do processo, com referência à madeira seca. Fonte: (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, 1982), adaptado.

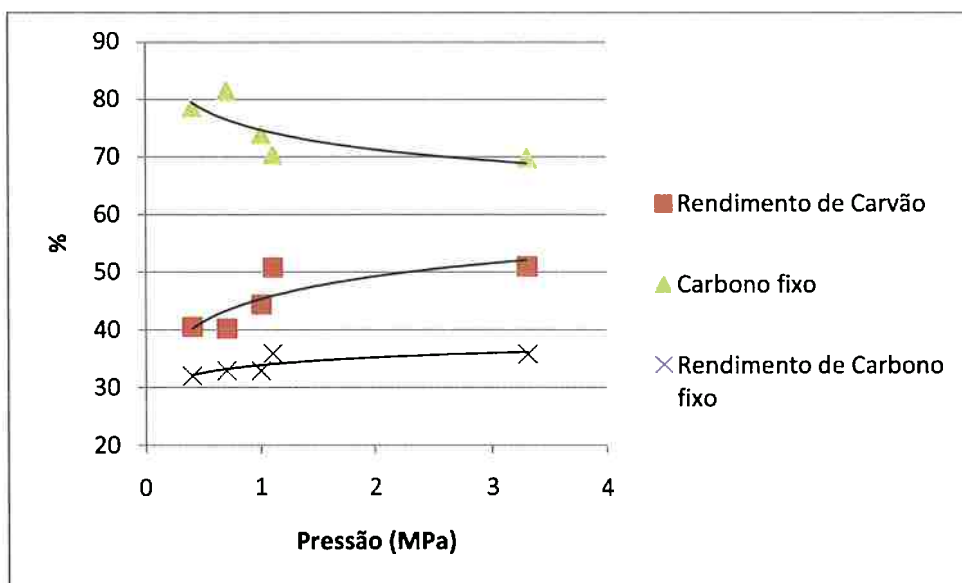


Figura 3. Variação de rendimento e teor de carbono fixo de noz de macadâmia seca ao ar com a pressão atmosférica da carbonização a 450° C por 15 minutos. Fonte: (ANTAL JR. & GRØNLI, The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, 2003), adaptado.

Adicionalmente, encontram-se nas Figuras 4, 5 e 6, adaptadas de ANTAL JR., informações mais específicas sobre o efeito da pressão e do processo utilizado. Para as respectivas figuras, os tratamentos são:

- Aquecimento rápido até 450 °C (dentro de 90 minutos), e depois mantendo-se a 450 °C por 10 minutos (0,1 MPa).
- Aquecimento lento até 450 °C (dentro de 240 minutos), e depois mantendo-se a 450 °C por 60 minutos (0,1 MPa).
- Aquecimento lento até 450 °C (dentro de 240 minutos), e depois mantendo-se a 450 °C por 240 minutos (0,1 MPa).
- Aquecimento lento até 550 °C (dentro de 300 minutos), e depois mantendo-se a 550 °C por 60 minutos (0,1 MPa).
- Para os valores de 1 MPa, aquecimento rápido até 450 °C (dentro de 70 minutos) e sem manutenção a 450 °C após atingir a temperatura.

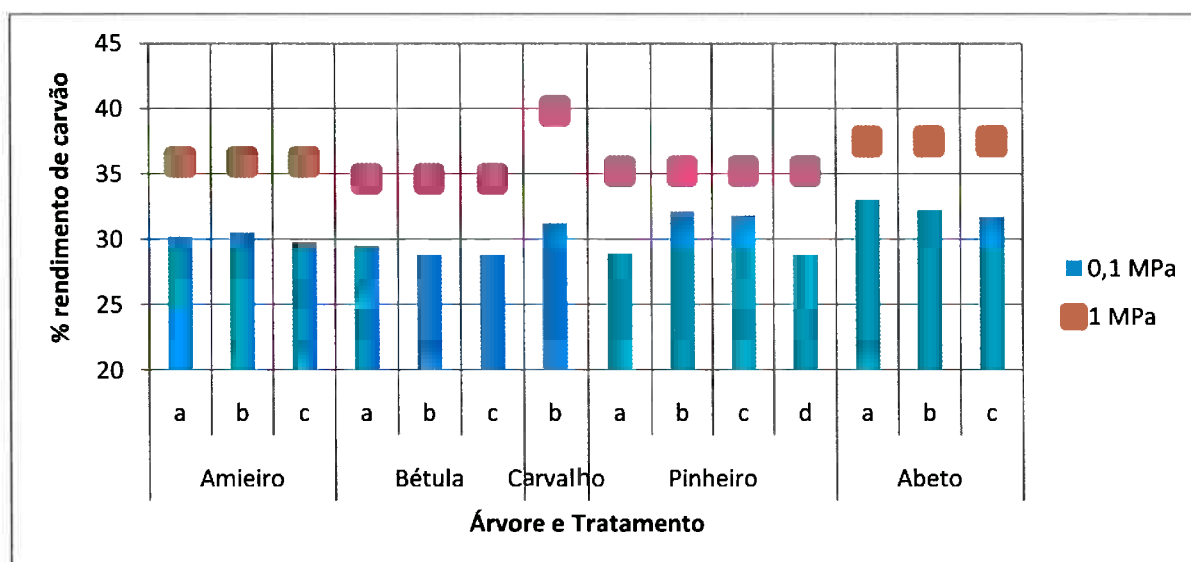


Figura 4. Porcentagem de rendimento de carvão em função da pressão e do processo utilizado, adaptado de ANTAL JR., 2003.

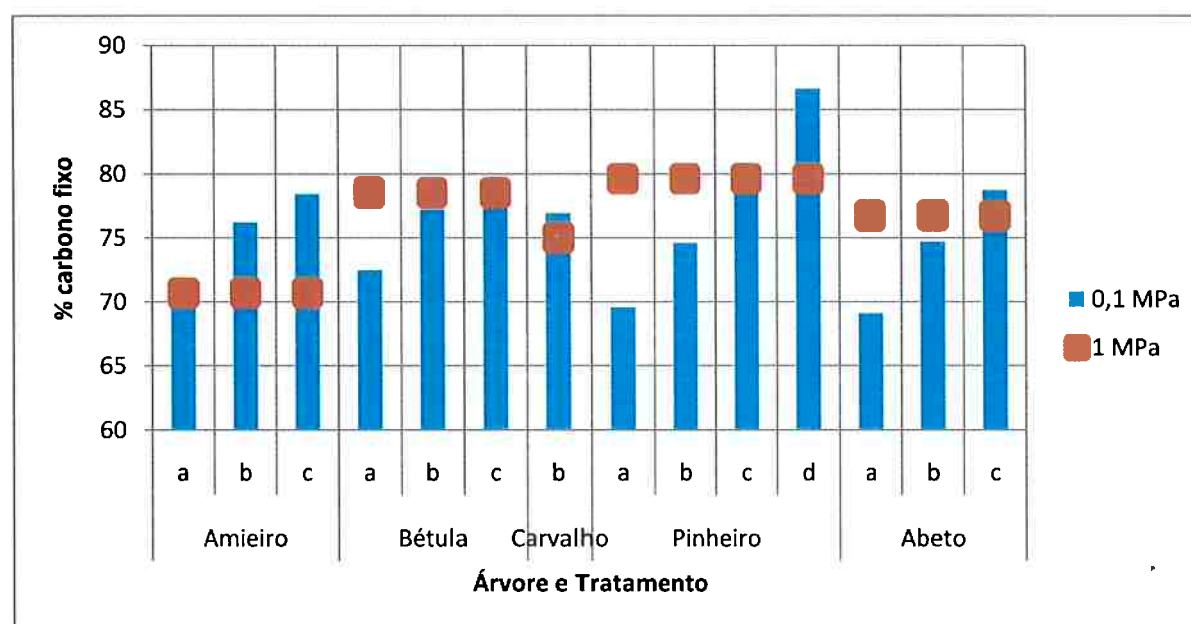


Figura 5. Porcentagem de carbono fixo em função da pressão e do processo utilizado, adaptado de ANTAL JR., 2003.

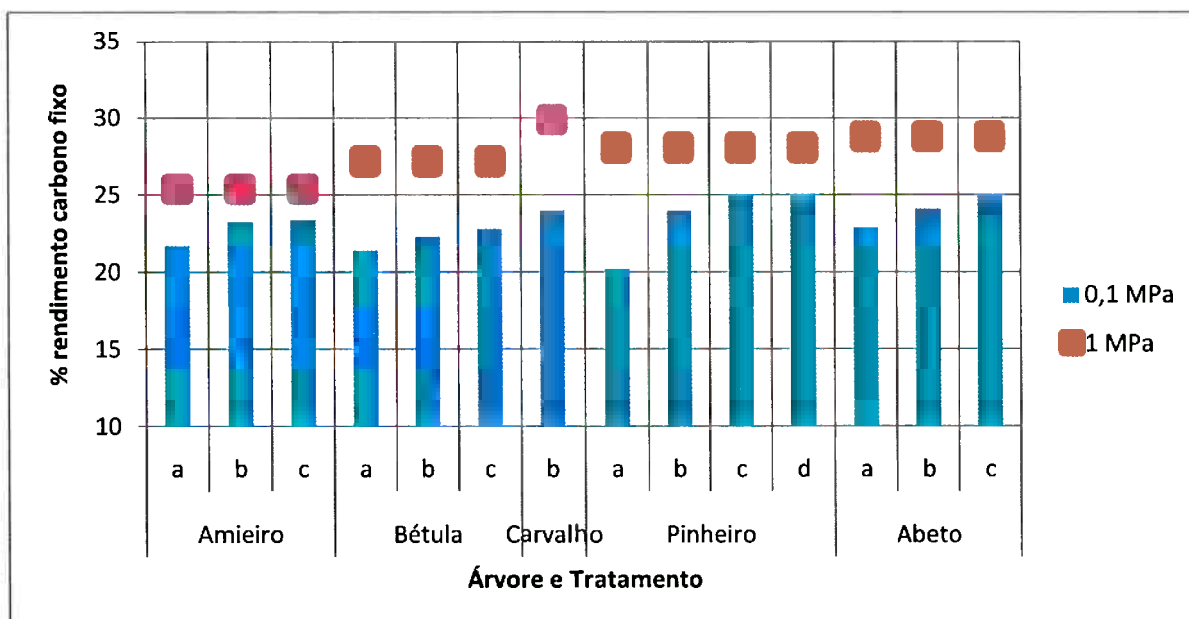


Figura 6. Porcentagem do rendimento de carbono fixo em função da pressão e do processo utilizado, adaptado de ANTAL JR., 2003.

O efeito do aumento da pressão é independente do tipo de árvore utilizada na fabricação do carvão, como é possível observar na Figura 4. Nesta mesma figura nota-se para o pinheiro que o aumento da temperatura do processo causa também uma ligeira diminuição no valor do rendimento de carvão e que este valor não é afetado de maneira significativa pelo tempo de residência no forno.

O efeito do tempo de residência, entretanto, aparece bem mais nítido na porcentagem de carbono fixo, como mostra a Figura 5. Como não houve variação significativa no rendimento de carvão e o teor de carbono fixo aumentou ao mesmo tempo, ocorre alguma transformação de material retido no carvão. De fato, ANTAL JR., 2003, afirma que o alcatrão presente no carvão se transforma em carbono fixo com reação favorecida por pressões mais altas. Ele afirma que termodinamicamente não há influência da pressão na reação química, mas sim que o controle é cinético. Com as pressões mais elevadas, os vapores de alcatrão possuem um volume específico menor, aumentando o seu tempo de residência dentro da estrutura do carvão e possibilitando uma maior extensão da reação de transformação.

O aumento da pressão também acarreta, entre outros fatores, o deslocamento do equilíbrio da água líquida e água vapor. A água atua como catalisador da reação de decomposição e extração da celulose e hemiceluloseⁱⁱⁱ, aumentando também o teor de carbono fixo como consequência (ANTAL JR., 2003).

A Figura 6 apresenta o rendimento de carbono fixo, que é dado por $r_{CF} = r_{carvão} \frac{\% CF}{100 - \% cinzas_{inicial}}$, onde r_{CF} é o rendimento de carbono fixo, $r_{carvão}$ é o rendimento de carvão, % CF é o teor de carbono fixo do carvão e % cinzas é a porcentagem de cinzas. Este valor indica a eficiência da conversão de matéria orgânica em carbono fixo. Com o aumento do tempo de residência, a porcentagem de carbono fixo tende a aumentar, como já comentado. Como o rendimento de carvão se mantém e o teor de carbono fixo aumenta, o rendimento de carbono fixo também aumenta. Isto significa que menos matéria orgânica é necessária para se formar a mesma quantidade de carbono fixo, o que se traduz em um processo mais eficiente.

A Figura 7 apresenta resultados experimentais obtidos na Escola Politécnica da USP utilizando-se métodos baseados na Norma ABNT NBR 8112:1986, com a utilização de eucalipto. Após a carbonização foi feita classificação granulométrica e secagem da amostra. Para a obtenção do teor de voláteis o ensaio foi realizado a 980 °C por 15 minutos em atmosfera de argônio; após os 15 minutos o forno foi desligado e a amostra deixada até o resfriamento completo. Para a obtenção do teor de cinzas, a queima do carvão foi realizada a 700 °C por 1h.

Observa-se a tendência já verificada nas Figuras 2, 3, 4, 5 e 6 do aumento do teor de carbono fixo e a diminuição do teor de voláteis com a temperatura e tempo de residência no forno. Já as cinzas praticamente não variam.

ⁱⁱⁱ ANDO, H., et. al., Decomposition behavior of plant biomass in hot-compressed water, Ind. Eng. Chem. Res. (2000), **39**, pp. 3688-3693.

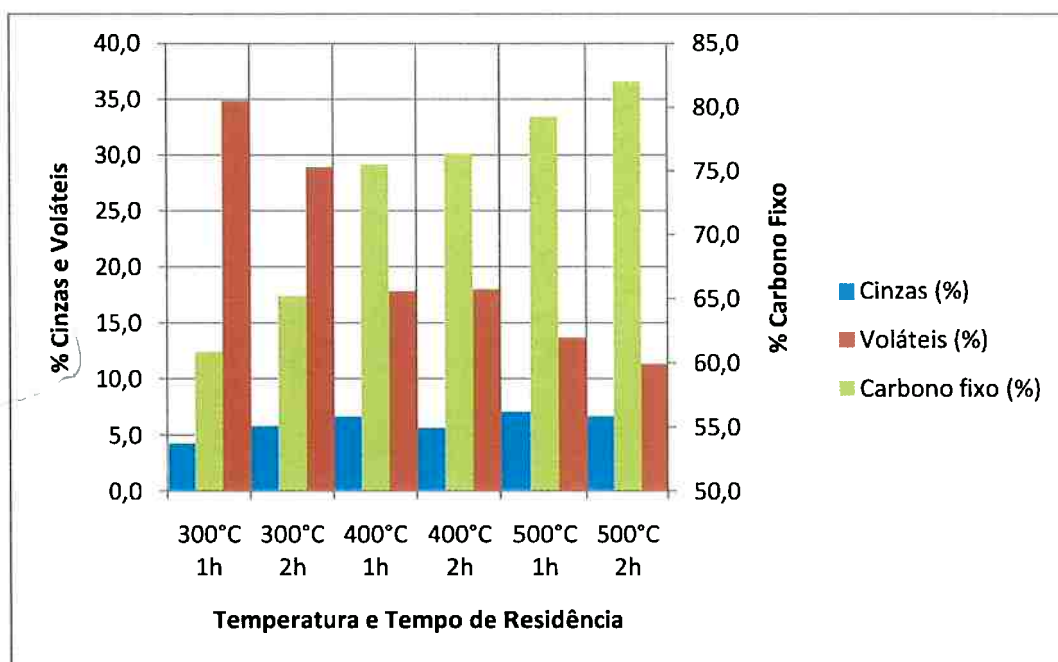


Figura 7. Variação dos teores de cinzas, voláteis e carbono fixo em função da temperatura e do tempo de processamento com utilização de madeira de *Eucalyptus sp.* seca por dois dias em estufa a 105 °C., adaptado de (NARITA, 2010).

Carbono fixo

O carbono fixo do carvão vegetal é muito importante para os processos metalúrgicos. Ao se utilizar carvão como redutor, o interesse está no carbono que ele irá disponibilizar ao processo para os processos de redução e combustão. Um baixo índice de carbono fixo indicará, então, que outros componentes como material volátil, alcatrão e cinzas estarão presentes em maior quantidade no processo, possivelmente prejudicando-o. Pelo contrário, quanto maior o teor de carbono fixo para uma mesma densidade, menor a massa de carvão que deve ser colocada no forno, aumentando então a produtividade, uma vez que mais matéria prima pode ser introduzida.

O teor de carbono fixo é obtido pela Norma ABNT NBR 8112:1986, como descrito na Tabela 4.

A faixa de teores de carbono fixo de um carvão é bem ampla, variando entre 50 a 95%. Embora, do ponto de vista puramente químico, um teor de carbono fixo próximo aos

100% seja considerado ótimo para a maioria dos processos metalúrgicos, é necessário também se levar em consideração que um teor elevado de carbono fixo reduz a resistência mecânica e aumenta a friabilidade do carvão (Industrial Charcoal Making, 1985).

Voláteis

Os voláteis de um carvão são todos os resíduos que nele permanecem após o processo de carvoejamento, mas se decompõem ou volatilizam com o aumento da temperatura a que o carvão é submetido. De acordo com o handbook Industrial Charcoal Making (Industrial Charcoal Making, 1985), carvões com alto teor de voláteis tendem a ter uma ignição mais fácil, mas ao mesmo tempo produzem uma chama com maior geração de fumaça. Já carvões com baixos teores de voláteis são mais difíceis para entrarem em ignição, mas queimam de forma mais limpa, isto é, sem geração de fumaça.

Altos teores de voláteis reduzem a friabilidade do carvão. Desta forma há menor geração de finos na sua manipulação e seu transporte. Entretanto, os voláteis são em geral higroscópicos e seu alto teor estará naturalmente vinculado com um maior teor de umidade do carvão (Industrial Charcoal Making, 1985).

A observação das Figuras 2 e 7 permite verificar que o teor de voláteis se reduz com o aumento da temperatura e do tempo de residência no forno. Na Figura 2 observa-se que as quantidades de hidrogênio e oxigênio presentes no carvão caem sensivelmente com a temperatura. Isto é um indicador de que os compostos orgânicos se decompõem em substâncias que saem na fase gasosa, como vapor de água, CO, CO₂ e H₂O. Outras substâncias orgânicas voláteis podem ser formadas, tais como benzeno, tolueno e aldeídos^{iv}.

Na Figura 7 observa-se a diminuição do teor de voláteis causada pelo aumento de temperatura e tempo de permanência no forno. Este comportamento ocorre para qualquer processo de carvoejamento, mas não é só dependente destes parâmetros. De

^{iv} Kabir, E., et. al., Barbecue charcoal combustion as a potential source of aromatic volatile organic compounds and carbonyls, *Journal of Hazardous Materials* (2010), Vol. 174, pp. 492-499.

fato, o controle de voláteis se encontra distribuído por inúmeras variáveis, como o tipo de madeira utilizado, a taxa de aquecimento, a umidade inicial, pressão e temperatura do forno e o tempo de residência.

Mesmo com uma alta temperatura de carvoejamento, o carvão vegetal pode continuar possuindo um alto teor de voláteis, caso o processo esteja em local com pouco ou nenhum controle. Devido à sua higroscopicidade, o carvão vegetal tende a reabsorver água, cuja fonte pode ser a chuva ou a umidade do ar. Caso a fabricação do carvão ocorra em processos rudimentares, em que possa ocorrer infiltração de água, o alcatrão e ácidos pirolenhosos presentes nos fornos podem ser reabsorvidos pelo carvão através da água e conferir novamente um teor de voláteis mais elevado (Industrial Charcoal Making, 1985).

Tabela 10. Composição dos gases provenientes da carbonização (ANTAL JR., et al., 2007).

	H ₂ (%)	H ₂ O (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	T _{pico} (°C)	Perda de massa (%)
Madeira de carvalho	1,4	9,6	9,7	5,2	554	27,4
CM demineralizado	1,8	3,8	7,6	2,9	593	22,1
CM meio	1,6	9,1	7,9	4,3	541	24,1
CM base	2,1	4,2	4,8	3,5	601	19,4
CM topo	1,0	2,9	3,8	3,0	739	12,4
Lignina	1,4	2,2	4,4	2,2	786	9,2
Frutose	1,6	1,7	4,9	1,8	667	10,5
Glucose	1,5	1,7	4,4	1,8	777	9,0
Inulina	0,8	0,7	2,4	1,4	795	5,0
Sucrose	0,7	0,8	1,5	1,2	740	4,3
*CM: Caroço de Milho						

A Tabela 10 apresenta a quantidade dos principais gases da matéria volátil presentes em algumas matérias orgânicas, determinada através de análise termogravimétrica. A porcentagem de cada um dos gases representa a fração destes na matéria orgânica (por exemplo, o H₂ gerado pela madeira de carvalho é 1,4% da massa da madeira). Utilizando a Tabela 10 pode-se estabelecer então a Tabela 11, considerando-se que:

- A perda de massa (última coluna da Tabela 10) é igual à massa dos gases gerados;
- Os outros gases gerados não contabilizados serão considerados como CH₄;
- A conversão de % massa para % volume é dada por:

$$\% \text{ volume} = \frac{\% \text{ massa}}{\sum \frac{\% \text{ massa}_i}{MM_i}} \times \frac{1}{MM}, \text{ onde } MM \text{ é a massa molar.}$$

Tabela 11. Composição dos gases não condensáveis gerados durante a carbonização (% volume). Fonte: o autor, utilizando dados de (ANTAL JR., et al., 2007).

	H ₂ (%)	H ₂ O (%)	CO (%)	CO ₂ (%)	Outros (%)	T _{pico} (°C)
Carvalho	39	30	19	7	5	554
CM* demineralizado	49	12	15	4	21	593
CM* meio	45	29	16	6	4	541
CM* base	57	13	9	4	16	601
CM* topo	51	17	14	7	11	739
Lignina	68	12	15	5	0	786
Frutose	70	8	15	4	3	667
Glucose	72	9	15	4	0	777
Inulina	72	7	15	6	0	795
Sucrose	73	9	11	6	1	740

*CM: Carço de Milho.

Cinzas

As cinzas do carvão vegetal são todos os elementos que sobram no carvão após a sua queima completa. Em geral, são misturas de óxidos contendo SiO₂, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, Al₂O₃ e outros. A origem das cinzas pode ser tanto da madeira em si quanto da contaminação proveniente de poeira, terra, etc.

Já foram vistas na Tabela 9 algumas composições químicas das cinzas de três partes de duas espécies de eucalipto. A Tabela 12 apresenta composições adicionais para os valores medidos por ANTAL JR., 2007.

Tabela 12. Composições das cinzas de alguns carvões, adaptado de (ANTAL JR., et al., 2007) e (MacPhee, Gransden, Giroux, & Price, 2009).

		Madeira de carvalho	CM ¹ demineralizado	CM ¹ topo	CV 1 ²	CV 2 ²
Al ₂ O ₃	%	0,19	1,39	0,28	1,17	4,82
BaO	%	N/D	N/D	N/D	1,03	0,42
CaO	%	48,39	0,77	1,34	53,04	38,45
Fe ₂ O ₃	%	0,49	3,48	0,96	1,14	4,4
K ₂ O	%	11,76	8,8	31,35	4,32	9,28
MgO	%	2,68	0,94	5,59	11,45	4,05
Na ₂ O	%	0,86	1,4	4,7	0,47	1,62
NiO	%	N/D	N/D	N/D	0,05	<0,007
P ₂ O ₅	%	0,96	2,6	6,15	4,04	2,58
SiO ₂	%	0,89	76,14	27,44	3,82	21,47
SO ₃	%	3,09	1,63	2,44	4,67	2,62
SrO	%	N/D	N/D	N/D	0,28	0,18
TiO ₂	%	0,01	0,24	0,03	0,15	0,28
V ₂ O ₅	%	N/D	N/D	N/D	0,2	<0,020
Perda ao Fogo	%	19,62	0,88	17,7	5,24	6,36

¹ CM: Carvão de Milho.

² CV 1 e CV 2 são carvões vegetais procedentes de uma mesma companhia, não citada no artigo original.
N/D: Não disponível.

Nota-se na Tabela 12 que há uma grande diferença nas composições químicas de cada carvão. Desta forma, é muito difícil se estabelecer correlações ou até generalizações, uma vez que cada carvão possuirá características únicas conforme a biomassa utilizada para sua fabricação e possivelmente o local onde foi plantada. Por exemplo, ao utilizar-se casca de arroz, o teor de sílica será da ordem de 95%, como já foi visto anteriormente. Entretanto, a grande maioria dos carvões possuirá um teor de sílica menor do que o de CaO, como no caso da madeira de carvalho ou dos carvões 1 e 2 (Colunas 1, 4 e 5 da Tabela 12).

A vantagem das cinzas de carvões vegetais se encontra então na maior basicidade das suas escórias. Isto significa que, em geral, o uso de fluxantes como calcário ou magnésia pode ser reduzido em aplicações como o alto forno.

Outra característica associada às cinzas de carvões vegetais é um teor de álcalis relativamente elevado. Os álcalis são prejudiciais aos processos metalúrgicos porque tendem a se acumular nos fornos fechados, como o alto forno, bloqueando as paredes e consumindo mais redutores. Os óxidos alcalinos (Na_2O e K_2O) são reduzidos em temperaturas próximas a 1000 °C. Já os pontos de ebulição do sódio e potássio são, a 1 atm, respectivamente, 883 °C^v e 759 °C^{vi}, o que significa que a vaporização segue a redução sem a necessidade do aumento de temperatura. Os vapores sobem dentro do forno, atingindo as regiões oxidantes e rapidamente reagem, formando novamente o óxido.

A solução para o problema dos álcalis está no seu controle desde a matéria prima. Assim, produzir carvão utilizando biomassa com menores teores de álcalis é desejável.

ANTAL JR. (2007) descreve alguns trabalhos já realizados sobre a influência das cinzas no rendimento de carvão. De acordo com a revisão feita pelo autor, maiores rendimentos de carvão são esperados para teores de cinzas maiores, até um limite por volta de 5%, quando o efeito é minimizado. Para outras fontes de biomassa, como cascas de arroz ou de amendoim, a diminuição do teor de cinzas pode causar diminuição no rendimento de carvão. De qualquer forma, os metais alcalinos e alcalino-terrosos são catalisadores para a formação de carvão, e sua remoção pode prejudicar as reações de fixação do carbono. A remoção das cinzas pode acarretar em um aumento da temperatura da pirólise em mais 50 °C. Não foram encontrados resultados com relação ao efeito causado no carvão de eucalipto.

ANTAL JR. (2007) ainda cita outras obras que reportam a diminuição do teor de cinzas apenas com a lavagem em água quente da biomassa. Entretanto, a lavagem a quente do carvão vegetal é menos efetiva para remover as cinzas.

^v Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Sodium>, acessado em 18/10/2010

^{vi} Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Potassium>, acessado em 18/10/2010

Umidade

A umidade é uma característica negativa do carvão vegetal, que é altamente higroscópico. A umidade irá consumir mais energia proveniente do carvão para ser evaporada, comprometendo os processos metalúrgicos e aumentando os custos de combustível.

Logo após sair do processo de carvoejamento, o carvão possui umidade em torno de 1%, que pode aumentar para 5 a 10% com o passar do tempo, ao absorver a umidade do ar, mesmo sem chuva. Quando o teor de voláteis é maior, a higroscopicidade do carvão aumenta, o que é consequência de um carvão processado em baixas temperaturas (Industrial Charcoal Making, 1985).

Como medidas práticas para conter um grande aumento do teor de umidade, o carvão deve estar preferencialmente em um local coberto e ser transportado desta mesma forma. Assim, pode-se fornecer o carvão dentro de uma especificação média adotada de 5 a 15% de umidade (Industrial Charcoal Making, 1985).

Há indícios de que umidades acima de 10% podem provocar a formação de mais finos (Industrial Charcoal Making, 1985). Por esta razão é importante secar o carvão antes de sua utilização, além do claro ganho energético dentro dos fornos.

Poder calorífico

O poder calorífico do carvão vegetal é dependente de sua composição química. Como visto até agora, não há uma única composição química do carvão vegetal, mas sim uma dependência dos processos de carvoejamento, da biomassa utilizada e do teor de umidade do carvão. Alguns valores de poder calorífico superiores são dados na Tabela 13.

Tabela 13. Poder calorífico superior (PCS) de alguns carvões secos (BRITO, TOMAZELLO FILHO, & SALGADO, Produção e caracterização do carvão vegetal de espécies e variedades de bambu, 1987).

Carvão	PCS (kJ/kg)
Eucalyptus urophylla	33114
Bambusa vulgaris	35363
Bambusa tuldoidea	32541
Bambusa vulgaris	36303
Dendrocalamus giganteus	33344
Guadua angustifolia	33808

A Tabela 13, embora pouco abrangente, ilustra a faixa de variação de PCS para os carvões vegetais. Tipicamente, estes valores serão em torno de 27 a 36 MJ/kg de carvão. O valor teórico para um carvão com 100% de carbono seria de 94.050 cal/mol^{vii} ou 32,8 MJ/kg (convertido), o que mostra que a presença de voláteis aumenta o PCS.

A Tabela 14 apresenta valores para as características químicas já citadas e valores de poderes caloríficos superiores para alguns carvões vegetais. Para carvões minerais existem equações para se prever o PCS com base na análise imediata. A fim de comparar as estimativas destas equações com os resultados experimentais já existentes, monta-se a Tabela 15 utilizando as seguintes equações:

1. $PCS (MJ/kg) = -0,03 Cz - 0,11 Um + 0,33 Vol + 0,35 Cf^{viii}$
2. $PCS (MJ/kg) = 0,3536 Cf + 0,1559 Vol - 0,0078 Cz^{viii}$
3. $PCS (MJ/kg) = 0,312 Cf + 0,1534 Vol^{ix}$

Onde:

PCS = poder calorífico superior, Cz = porcentagem de cinzas, Um = porcentagem de umidade, Vol = porcentagem de voláteis e Cf = porcentagem de carbono fixo.

^{vii} Mackowiak, J., Physical Chemistry for Metallurgists (1966), Londres: George Allen and Unwin Ltd., p. 39.

^{viii} Majumder, A. K., Jain, R., Banerjee, P. & Barnwal, J. P., Development of a new proximate analysis based correlation to predict calorific value of coal, *Fuel* 87 (2008), pp. 3077-3081.

^{ix} Dermibaş, A., Calculation of higher heating values of biomass fuels, *Fuel* 5 (1997), pp. 431-434.

Tabela 14. Características gerais de alguns carvões vegetais. Fontes indicadas abaixo e na tabela.

Madeira	Umidade (%)	Cinzas (%)	Voláteis (%)	Carbono fixo (%)	PCS em base seca (MJ/kg)	Fonte
Dimorfanda latifolia	7,5	1,4	16,9	74,2	32,4	A
Wallaba	6,9	1,3	14,7	77,1	35,6	A
Kautaballi	6,6	3	24,8	65,6	30,0	A
Mistura de madeiras de lei tropicais	5,4	8,9	17,1	68,6	-	A
Mistura de madeiras de lei tropicais	5,4	1,2	23,6	69,8	-	A
Wallaba	5,9	1,3	8,5	84,2	-	A
Wallaba	5,8	0,7	46	47,6	-	A
Carvalho	3,5	2,1	13,3	81,1	32,5	A
Casca de cocos	4	1,5	13,5	83	30,1	A
Eucalyptus Saligna	5,1	2,6	25,8	66,8	-	A
Eucalyptus sp.	-	1,29	23,3	75,4	32,0	B
Prosopis pallida	-	2,65	21,4	75,9	30,6	B
Leucaena sp.	-	2,85	14,4	82,8	32,8	B
Casca da fruta de nogueira de iguape	-	1,79	20,1	78,1	31,2	B
Casca de noz de macadâmia	-	0,81	28,7	70,5	31,4	B
Casca de noz de palmeiras	-	3,48	18,8	77,7	31,2	B

A: (Industrial Charcoal Making, 1985)

B: (ANTAL JR., CROSET, DAI, DE ALMEIDA, MOK, & NORBERG, 1996)

A Tabela 16 apresenta os desvios experimentais dos três modelos, a fim de compará-los. A equação 1 possui a melhor aproximação, mas também requer a entrada de valores de umidade. As equações 2 e 3 não necessitam destes dados, mas possuem maior erro. A equação 2 possui desvio bem menor que a 3, sendo mais recomendada.

Tabela 15. Comparação dos valores de PCS experimentais e teóricos obtidos por diferentes equações.

Fonte: o autor, adaptado de Industrial Charcoal Making, 1985 e ANTAL JR., CROISET, DAI, DE ALMEIDA, MOK, & NORBERG, 1996.

Madeira	Poder calorífico superior em base seca (MJ/kg)	Equação 1 (base úmida)	Equação 2	Equação 3
Dimorfanda latifolia	32,4	30,7	28,9	25,7
Wallaba	35,6	31,0	29,5	26,3
Kautaballi	30,0	30,3	27,0	24,3
Mistura de madeiras de lei tropicais		28,8	26,9	24,0
Mistura de madeiras de lei tropicais		31,6	28,4	25,4
Wallaba		31,6	31,1	27,6
Wallaba		31,2	24,0	21,9
Carvalho	32,5	32,3	30,7	27,3
Casca de cocos	30,1	33,0	31,4	28,0
Eucalyptus Saligna		31,3	27,6	24,8
Eucalyptus sp.	32,0	-	30,3	27,1
Prosopis pallida	30,6	-	30,2	27,0
Leucaena sp.	32,8	-	31,5	28,0
Casca da fruta de nogueira de iguape	31,2	-	30,7	27,5
Casca de noz de macadâmia	31,4	-	29,4	26,4
Casca de noz de palmeiras	31,2	-	30,4	27,1

A determinação do poder calorífico inferior é feita a partir da seguinte conversão^x:

$$PCI = PCS - h_v \times \frac{\%Um_{BU}}{100} - h_v \times \frac{\%H}{100} \times m_{H2O}, \text{ onde:}$$

- PCI é o poder calorífico inferior em MJ/kg;
- PCS é o poder calorífico superior em MJ/kg;
- h_v é o calor de vaporização da água, de 2,26 MJ/kg;
- $\%Um_{BU}$ é a porcentagem de umidade do carvão em base úmida

^x VAN DEN BROEK, R., FAALU, A. & VAN WIJK, A., Biomass combustion for power generation, *Biomass and Bioenergy* 11 (1996), pp. 271-281.

- %H é a porcentagem de hidrogênio presente no carvão em base úmida
- m_{H_2O} é a relação entre a massa de água e a massa de hidrogênio, que é de 8,9 kg água /kg H

Embora não seja a forma ideal, considera-se que a porcentagem de hidrogênio em um carvão vegetal será de 1,1%, conforme média tirada da Tabela 8.

Tabela 16. Desvios dos valores teóricos e experimentais das equações de determinação de PCS. Fonte: o autor.

Madeira	Desvio equação 1	Desvio equação 2	Desvio equação 3
Dimorfanda latifolia	5,3%	11,0%	20,6%
Wallaba	12,8%	17,0%	26,1%
Kautaballi	1,1%	9,8%	19,1%
Carvalho	0,5%	5,4%	15,9%
Casca de cocos	9,6%	4,3%	7,2%
Eucalyptus sp.		5,4%	15,3%
Prosopis pallida		1,5%	11,9%
Leucaena sp.		4,0%	14,5%
Casca da fruta de nogueira de iguape		1,5%	12,0%
Casca de noz de macadâmia		6,4%	15,9%
Casca de noz de palmeiras		2,6%	13,1%
Média	5,9%	6,3%	15,6%

Assim, tem-se:

$$PCI = PCS - 2,26 \left(\frac{\%Um_{BU}}{100} + \frac{1,1}{100} 8,9 \right) = PCS - 0,00226 \times \%Um_{BU} - 0,22,$$

cujos valores são expressos na Tabela 17. Comparando a Tabela 17 com a Tabela 15 verifica-se que para todos os casos a variação foi muito pequena. Isto ocorreu porque nestes casos a umidade estava em valores relativamente baixos, menores que 10%. Caso a

umidade atinja valores superiores a 10%, a componente resultante da multiplicação de 0,00226 pela umidade deixa de ser desprezível frente ao número 0,22, ou seja, atinge valor quase da mesma ordem de grandeza. Assim, para que o poder calorífico do carvão seja utilizado ao máximo, é recomendável controlar a umidade para que esteja abaixo de 10%. Acima disto, as perdas de calor começam a ficar mais relevantes.

Tabela 17. Poderes caloríficos inferiores (PCI) obtidos após conversão (MJ/kg). Fonte: o autor, adaptado de Industrial Charcoal Making, 1985 e ANTAL JR., CROSET, DAI, DE ALMEIDA, MOK, & NORBERG, 1996.

Madeira	Poder calorífico inferior (MJ/kg)	Equação 1	Equação 2	Equação 3
Dimorfanda latifolia	32,2	30,5	28,6	25,4
Wallaba	35,3	30,8	29,3	25,9
Kautaballi	29,8	30,1	26,8	23,9
Mistura de madeiras de lei tropicais		28,6	26,6	23,7
Mistura de madeiras de lei tropicais		31,4	28,1	25,0
Wallaba		31,4	30,8	27,2
Wallaba		31,0	23,7	21,6
Carvalho	32,3	32,1	30,5	26,9
Casca de cocos	29,9	32,8	31,2	27,6
Eucalyptus Saligna		31,0	27,3	24,4
Eucalyptus sp.			30,0	26,7
Prosopis pallida			29,9	26,6
Leucaena sp.			31,2	27,6
Casca da fruta de nogueira de iguape			30,5	27,1
Casca de noz de macadâmia			29,1	26,0
Casca de noz de palmeiras			30,1	26,7

Caracterização física

Densidade e porosidade

Define-se densidade como a massa que ocupa um determinado volume, ou seja, o quociente entre massa e volume. Dentro desta definição podem ser utilizadas algumas nomenclaturas. Densidade aparente é a densidade que considera também o volume “ocupado” pelos vazios, isto é, regiões não preenchidas inerentes ao material. Densidade real é a densidade que não leva em consideração os vazios. Chama-se então porosidade a fração entre a densidade aparente e a densidade real. Densidade a granel é a densidade que considera os vazios internos ao material e também os vazios entre partículas, que são resultado, por exemplo, do empilhamento de carvão vegetal dentro de um container.

A densidade do carvão é um parâmetro importante para a composição da carga no forno. Quanto mais denso o carvão, menor o volume ocupado por ele dentro do forno, o que acarreta em mais espaço para se carregar matérias primas como minério ou concentrados. O carvão vegetal possui uma densidade que é cerca de metade da densidade do coque. Assim, o mais conveniente seria utilizar carvão o mais denso o possível em fornos elétricos e no alto forno, mas tendo em vista outras modificações que possam ocorrer, como na reatividade (DE OLIVEIRA & DE ALMEIDA, 1980).

Durante o carvoejamento ocorre uma contração no tamanho das partículas de madeira, que contrabalanceia a perda de massa da madeira durante o carvoejamento (ANTAL JR. & GRØNLI, The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, 2003).

A Tabela 18 traz alguns resultados experimentais obtidos por BRITO & BARRICHELO para a verificação da correlação entre a densidade da madeira e a densidade do carvão.

Tabela 18. Densidade da madeira e de seu carvão após carvoejamento a 450 °C por 3h (BRITO & BARRICHELO, Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão: 2. Densidade da madeira x densidade do carvão, 1980).

Biomassa	Idade	Densidade aparente da madeira (g/cm ³)	Densidade aparente do carvão particulado (g/cm ³)
E .maculata	5	0,643	0,44
E. propinqua	9	0,623	0,42
E. saligna	9	0,569	0,346
E. grandis	9	0,564	0,36
E. microcorys	5	0,556	0,35
E. cloeziana	4	0,508	0,29
E. urophylla	4	0,461	0,271
E. camaldulensis	4	0,435	0,27
E. grandis	4	0,406	0,231

E.: *Eucalyptus*

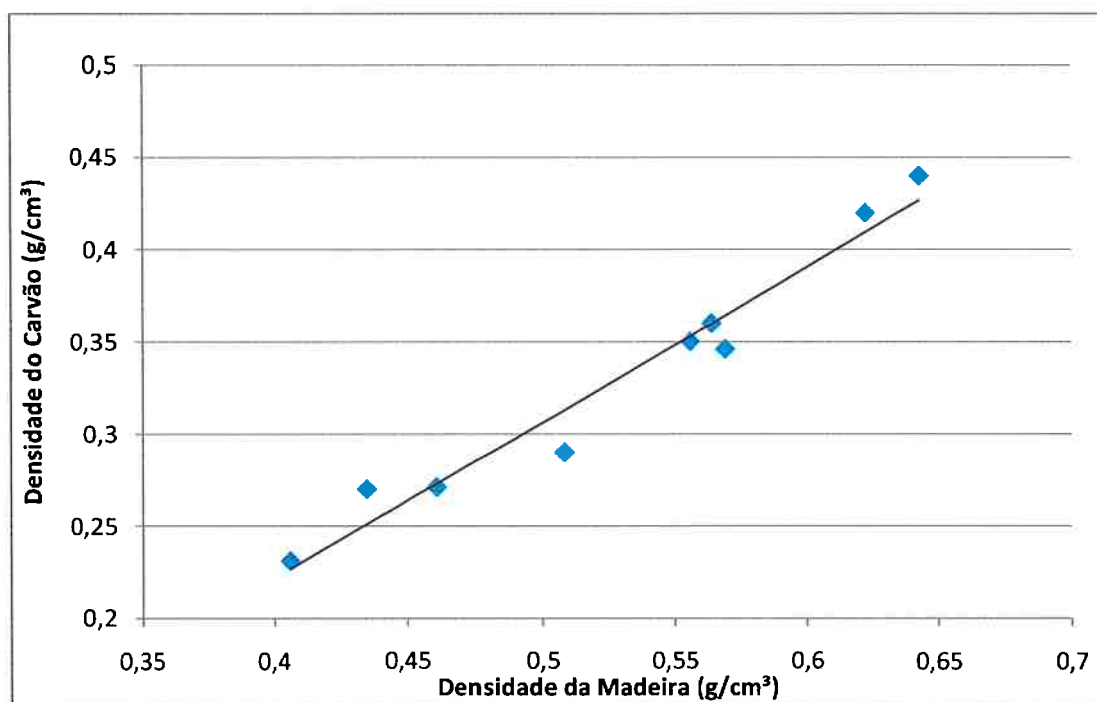


Figura 8. Variação da densidade aparente do carvão com a densidade básica da madeira após carvoejamento a 450 °C por 3h, adaptada de (BRITO & BARRICHELO, Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão: 2. Densidade da madeira x densidade do carvão, 1980).

A Figura 8 utiliza os dados da Tabela 18. Observa-se que há uma boa correlação entre as densidades, o que indica que o tipo de madeira é determinante na densidade final do carvão.

A densidade também é função da temperatura de carvoejamento. A Tabela 19 e a Figura 9 ilustram o comportamento da densidade e porosidade do carvão de *Prunus serotina* com a variação da temperatura. Observa-se que a densidade aparente cai com a temperatura até atingir um patamar relativamente constante, atingindo um mínimo em 600 °C e aumentando ligeiramente em torno de 800 °C. Também é observado que a partir de 300 °C a densidade se mantém praticamente constante. Ambas as observações podem estar relacionadas com mudanças internas na estrutura do carvão devido ao desaparecimento de lamelas e paredes celulares.

Tabela 19. Variação da densidade do carvão vegetal de *Prunus serotina* com a variação da temperatura.

Fonte: (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, 1982).

Temperatura de carbonização (°C)	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade verdadeira (g/cm ³)	Porosidade (%)
100	0,611	1,33	54,0
320	0,412	1,11	62,9
500	0,408	1,27	67,1
600	0,402	1,30	69,0
700	0,415	1,34	70,0
800	0,489	1,29	60,5
900	0,414	1,27	66,3

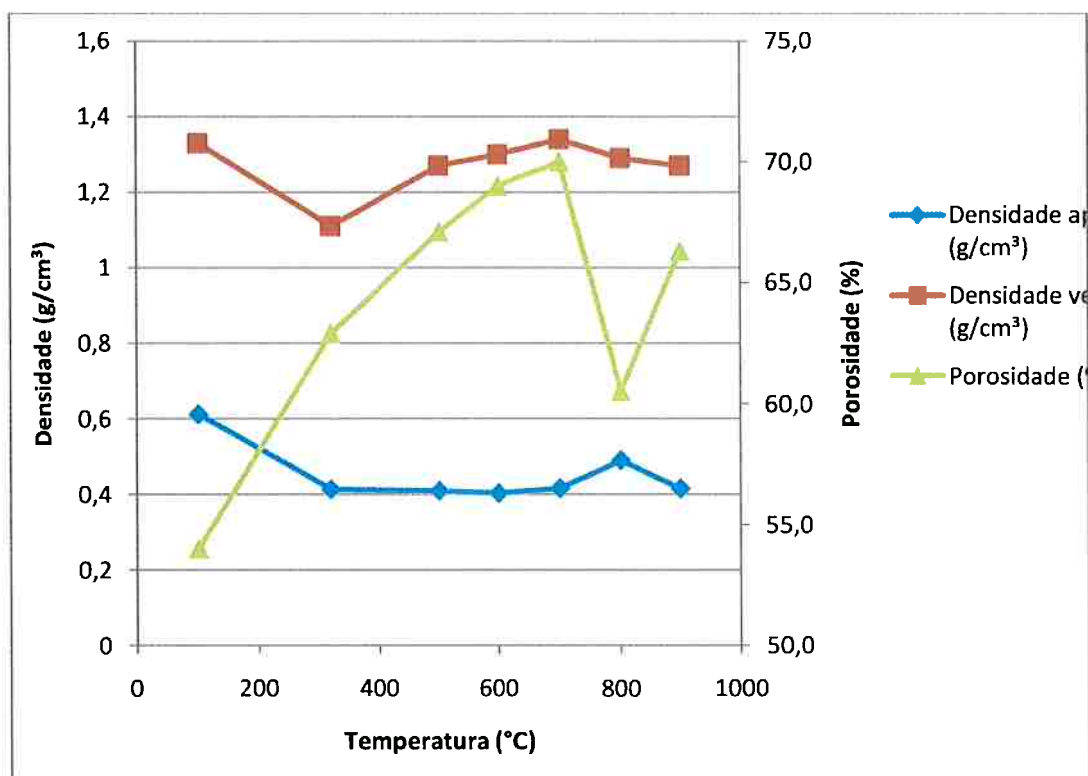


Figura 9. Variação da densidade do carvão vegetal de *Prunus serotina* em função da temperatura de carvoejamento. Adaptado de: (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, 1982).

Pela Tabela 19 e Figura 9 é possível observar que a porosidade do carvão de *Prunus serotina* atinge um máximo em 700 °C. Em temperaturas próximas a 900 °C, McKay e Roberts^{xi} observaram uma diminuição da estrutura de microporos, levando a uma diminuição da quantidade de poros abertos, independente da composição química e da taxa de aquecimento (ANTAL JR. & GRØNLI, The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, 2003).

^{xi} MACKAY, D. M. & ROBERTS, P. V., The Influence of Pyrolysis Conditions on Yield and Microporosity of Lignocellulosic Chars. *Carbon* 20 (1982), p. 95

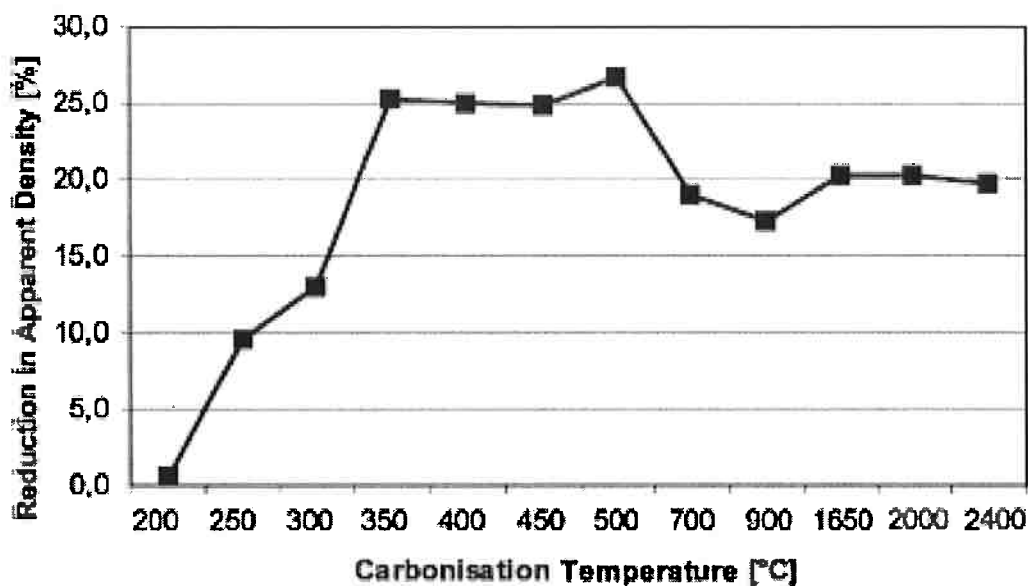


Figura 10. Diminuição da densidade aparente em função da temperatura de carvoejamento. Fonte: (TREUSCH, HOFENAUER, TRÖGER, FROMM, & WEGENER, 2004).

A Figura 10 corrobora o observado na Figura 9 com relação ao aumento da densidade aparente entre 600 e 800 °C, uma vez que há uma diminuição relativa da redução da densidade aparente nesta faixa de temperaturas. Segundo os autores, isto ocorre porque o encolhimento da estrutura ocorre de forma mais rápida que a perda de massa para estas temperaturas.

As cinzas ocupam em geral as áreas porosas. Uma lavagem do carvão vegetal, a fim de removê-las, irá aumentar a porosidade do carvão, aumentando também a área superficial para fins de adsorção. A estrutura dos poros pode ainda ser afetada pela presença ou ausência de fluxo gasoso e pela exposição do carvão ao ar atmosférico (ANTAL JR. & GRØNLI, The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, 2003).

Resistência mecânica

A resistência mecânica é o principal entrave ao uso do carvão vegetal em processos metalúrgicos. Altos fornos a carvão vegetal devem ser mais baixos para evitar que o carvão frature e cause uma diminuição na permeabilidade do forno e outras consequências indesejáveis.

A resistência à compressão dos carvões é função da temperatura empregada no processo de carvoejamento, além da **estrutura** física da madeira. Madeiras mais densas podem possuir uma resistência mecânica mais elevada, o que se tornou uma linha de pesquisa da Arcelor Mittal, como noticiado pelo jornal Folha de São Paulo^{xii}. A correlação entre densidade aparente e resistência à compressão foi medida por KUMAR, VERMA & GUPTA, 1999, com resultados dispostos na Figura 11. A resistência mecânica também pode estar associada com a taxa de aquecimento empregada no processo de carvoejamento.

O procedimento experimental adotado por (KUMAR, VERMA, & GUPTA, Mechanical properties of acacia and eucalyptus wood chars, 1999) consistiu em utilizar corpos de prova com faces paralelas e planas para aplicar a carga, que foi aplicada no sentido das fibras. O teste de impacto foi realizado deixando a amostra cair por 20 vezes de uma altura de 30 cm e depois verificando a fração de finos gerada. A Tabela 20 mostra a variação da tensão de ruptura por compressão com a temperatura de carvoejamento. A partir da Tabela 20 obtém-se a Figura 12. Observa-se que a tensão de ruptura do carvão atinge um mínimo e depois torna a se elevar. Este comportamento foi observado também por KUMAR, VERMA & GUPTA, 1999 e o resultado se encontra disponível na Figura 13. Neste último caso, o mínimo se encontra em uma temperatura mais elevada, próximo de 600 °C, mas a tendência se mantém.

^{xii} Jornal Folha de São Paulo, 30/09/2010, Mercado, p. B7

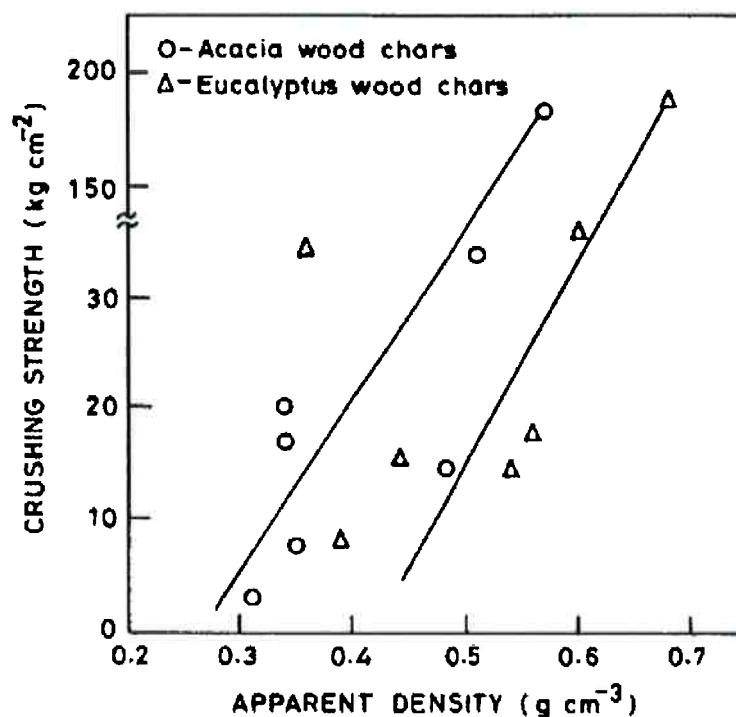


Figura 11. Variação da resistência à compressão (crushing strength) com a densidade aparente (apparent density) para carvões vegetais de acácia (acacia wood chars) e eucalipto (eucalyptus wood chars). Fonte: (KUMAR, VERMA, & GUPTA, 1999).

Tabela 20. Variação da tensão de ruptura por compressão com a temperatura de carvoejamento para *Eucalyptus grandis*. Fonte: (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, 1982), adaptado.

Temperatura (°C)	Tensão de ruptura (MPa)		Tensão de ruptura (kg/cm²)	
300	2,8	± 0,2	28,6	± 2,3
500	2,0	± 0,2	20,9	± 2,4
700	3,4	± 0,6	34,3	± 5,9
900	5,0	± 1,3	51,3	± 13,1

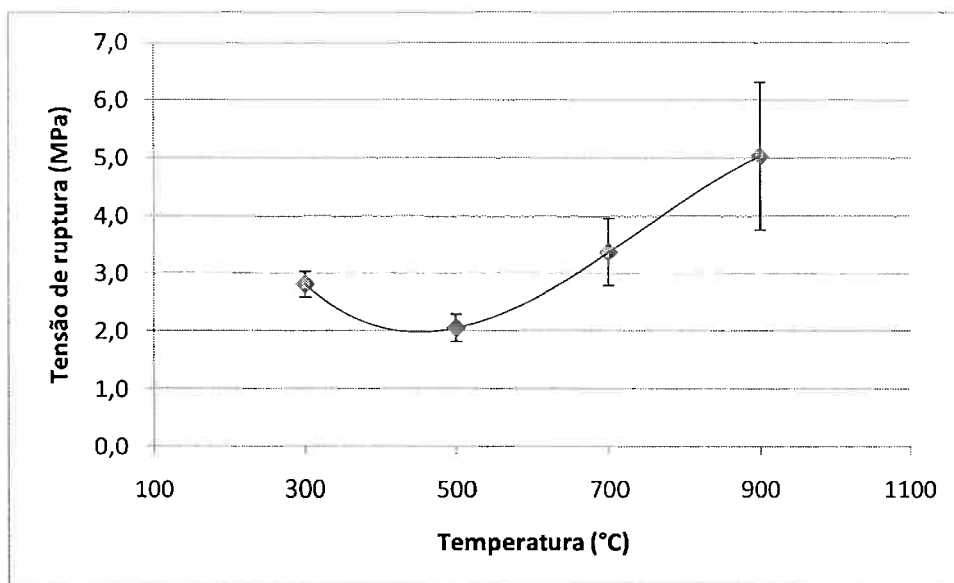


Figura 12. Variação da tensão de ruptura com a temperatura de carvoejamento. Fonte: (DE OLIVEIRA & DE ALMEIDA, 1980), adaptado.

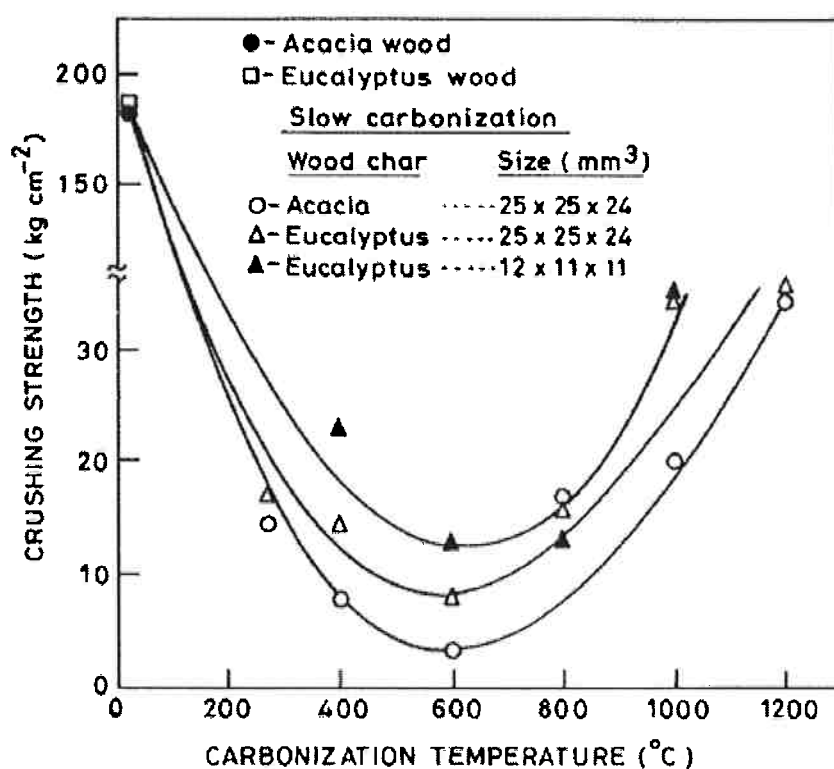


Figura 13. Variação da tensão de ruptura por compressão (crushing strength) de acácia (acacia wood) e eucalipto (eucalyptus wood) com a temperatura de carvoejamento (carbonization temperature) em baixa taxa de aquecimento. Fonte: (KUMAR, VERMA, & GUPTA, 1999).

Explica-se a diminuição da resistência pela decomposição dos componentes da madeira pela saída dos voláteis, diminuição da densidade (ver Figura 9) e quebra das ligações carbono-hidrogênio (DE OLIVEIRA & DE ALMEIDA, 1980; KUMAR, VERMA, & GUPTA, 1999). DE OLIVEIRA & DE ALMEIDA ainda descrevem que “normalmente se nota um decréscimo, em relação à resistência da madeira, da resistência do carvão produzido na faixa de 100 a 600 °C”, o que é compatível com o observado na Figura 13. A mesma figura ainda permite verificar que a resistência dos carvões diminui com o aumento do tamanho das amostras para ensaio.

Após passar a região de 600 °C, a resistência à compressão do carvão começa a se elevar novamente. KUMAR, VERMA, & GUPTA explicam que este aumento é devido à deposição de carbono dos voláteis, condensação da microestrutura de carbono e diminuição da porosidade, ou seja, o aumento da densidade aparente. De fato, com o aumento da temperatura o teor de carbono fixo aumenta até permanecer relativamente constante em torno de 600 °C, conforme mostrou a Figura 2. Na mesma figura é possível observar que a fração de hidrogênio no carvão cai subitamente entre 700 e 800 °C, o que é um indício de que a quantidade de voláteis do carvão diminui, ou seja, parte do carbono dos voláteis deve ter se depositado. E a densidade também aumenta relativamente a partir de 500 a 600 °C, como mostrou a Figura 10.

A Figura 14 mostra a relação entre a resistência ao impacto, o formato do carvão empregado nos ensaios e a temperatura de carvoejamento. Observa-se que formas granulares sem preparação apresentam menor resistência ao impacto do que amostras preparadas nas formas cúbicas. Na prática industrial serão formas naturais, sem preparo, as mais relevantes, uma vez que é impraticável produzir carvão em um formato específico.

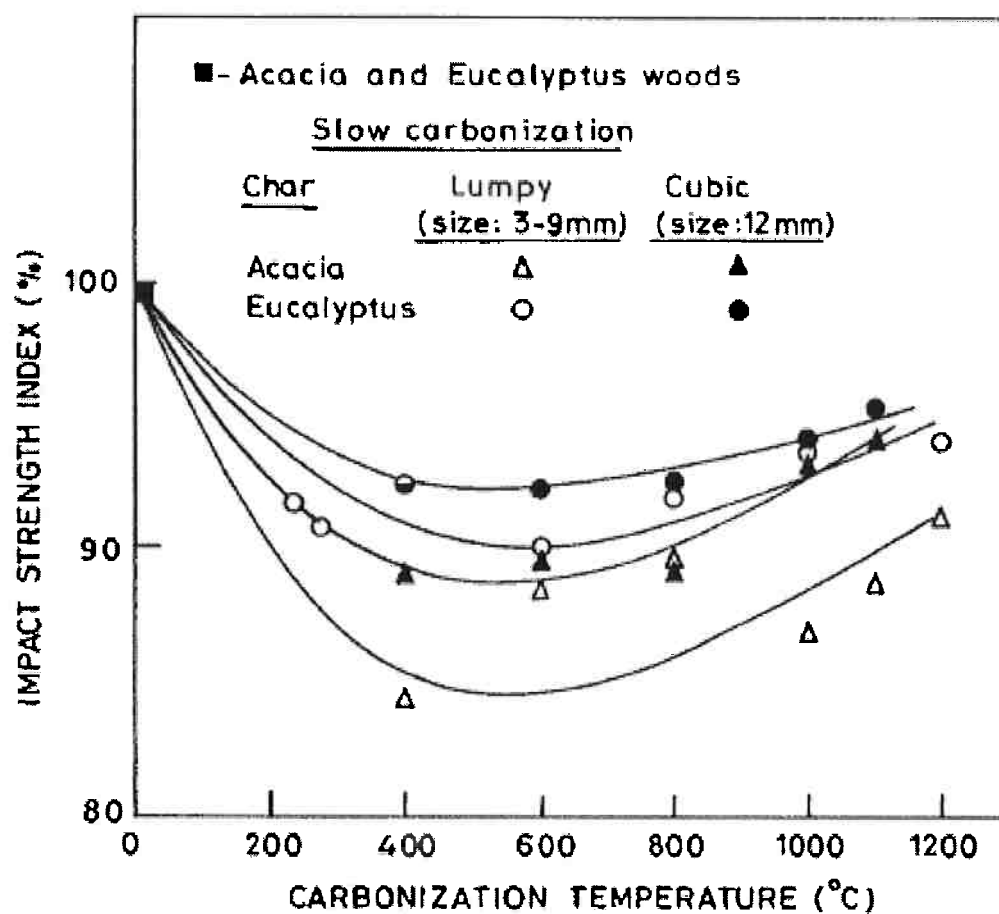


Figura 14. Variação da resistência ao impacto (impact strength index) de acácia e eucalipto em forma granulada (lumpy) e cúbica (cubic) em função da temperatura de carvoejamento (carbonization temperature). Fonte: (KUMAR, VERMA, & GUPTA, 1999).

O comportamento das curvas da Figura 14 se assemelha com o da Figura 13. De fato, ambas as curvas passam por um mínimo próximo de 600 °C e depois aumentam novamente. Assim, a relação entre os valores de resistência à compressão e ao impacto é dada pela Figura 15. Observa-se que as variáveis se correlacionam de maneira linear, o que é um indicador de que os mecanismos de aumento de ambas as resistências são os mesmos (KUMAR, VERMA, & GUPTA, 1999).

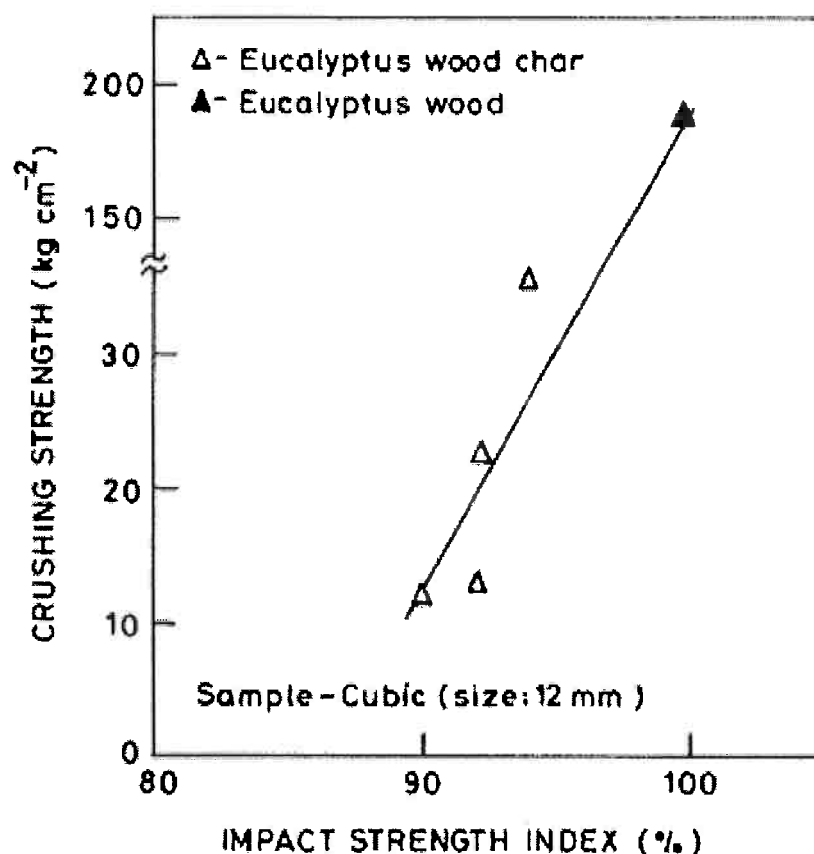


Figura 15. Relação entre o aumento da resistência à compressão (crushing strength) e o índice de resistência ao impacto (impact strength index). Fonte: (KUMAR, VERMA, & GUPTA, 1999).

KUMAR, VERMA & GUPTA também verificaram que a taxa de aquecimento influencia a resistência à compressão dos carvões vegetais. De acordo com os autores, as resistências de ambos os carvões de acácia e eucalipto foram maiores quando uma taxa de aquecimento de 4 °C por minuto (baixa) foi utilizada, em comparação com uma taxa de aquecimento de 30 °C por minuto (alta), sendo ambos os ensaios realizados com temperatura de carvoejamento de 1000 °C. Neste caso, as resistências à compressão obtidas pelos autores foram de 20 a 35 kg/cm² e 12 a 14 kg/cm² para as taxas menor e maior de aquecimento, respectivamente. As Figuras 16 e 17 ilustram os resultados experimentais obtidos.



Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) por elétrons secundários mostrando a estrutura do carvão de eucalipto carbonizado com taxa de aquecimento de 30 °C por minuto e temperatura de carvoejamento de 1000 °C. Sem informação de aumento utilizado. Fonte: (KUMAR, VERMA, & GUPTA, 1999).

Observando a Figura 16 verifica-se que a estrutura do carvão realizado com a taxa de aquecimento alta possui trincas e porosidade. Estes podem ser os responsáveis pela diminuição da resistência mecânica, em comparação com os resultados obtidos por taxa de aquecimento baixa, mostrados pela Figura 17. Com baixa taxa de aquecimento, foi possível produzir uma estrutura do carvão que manteve as fibras e não gerou muitas trincas e porosidades. A manutenção desta estrutura fibrosa melhora as propriedades mecânicas do carvão (KUMAR, VERMA, & GUPTA, 1999).

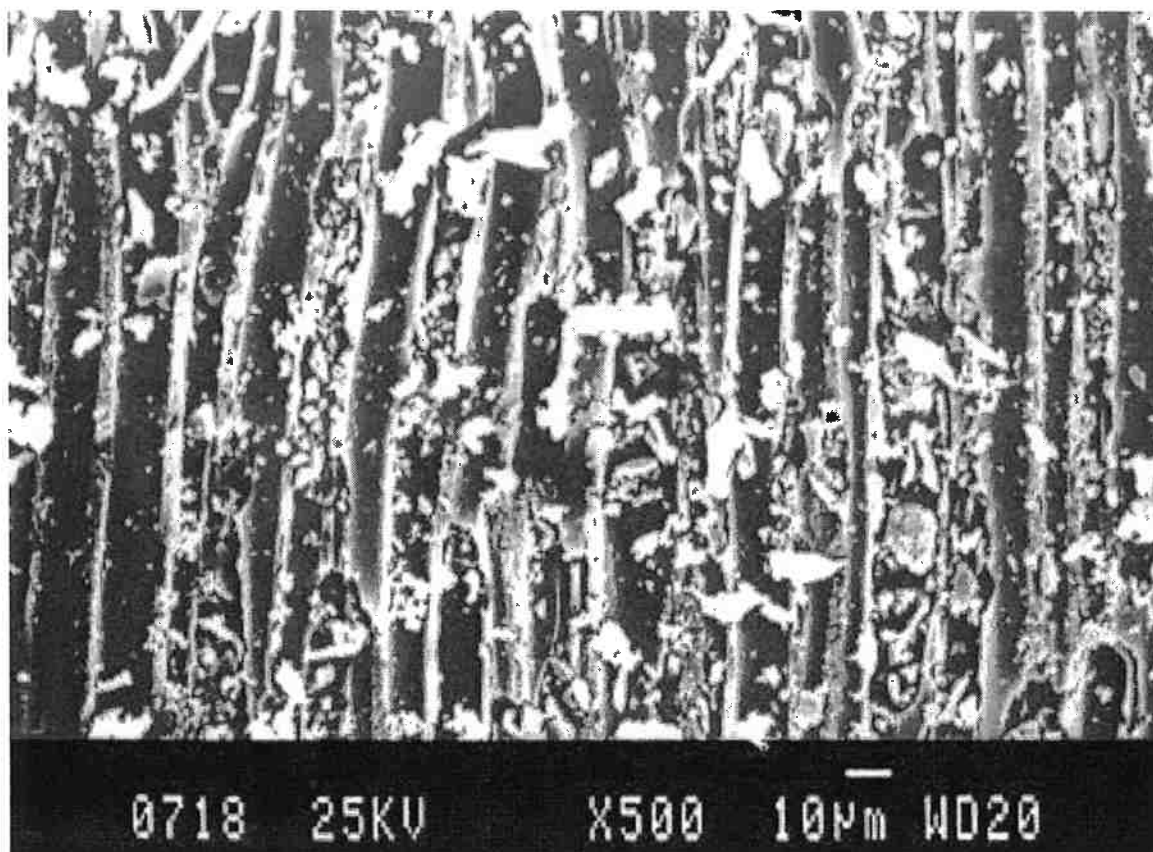


Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários mostrando a estrutura do carvão de acácia carbonizado com taxa de aquecimento de 4 °C por minuto e temperatura de carvoejamento de 1200 °C. Aumento de 500X. Fonte: (KUMAR, VERMA, & GUPTA, 1999).

Resistividade elétrica

O carvão vegetal é um condutor de eletricidade, fato observado já há dois séculos. Em 1830 o carvão vegetal prensado a partir de xarope de açúcar era utilizado como eletrodo para baterias primárias (ANTAL JR., et al., 2003).

A resistividade de alguns carvões vegetais – de casca de noz de macadâmia, casca de noz kukui, casca de coco, madeira do gênero leucaena –, além de carvão ativado e de grafite foram analisadas e comparadas na Tabela 21. Nas Figuras 19, 20 e 21 são mostrados os resultados experimentais obtidos por ANTAL JR., et al., 2003 utilizando o aparato da Figura 18. O experimento consistiu em pressionar um leito de carvão vegetal e

medir a sua resistência elétrica e a sua compactação em função da pressão, com base em vários carvões vegetais diferentes e a comparação com grafite.

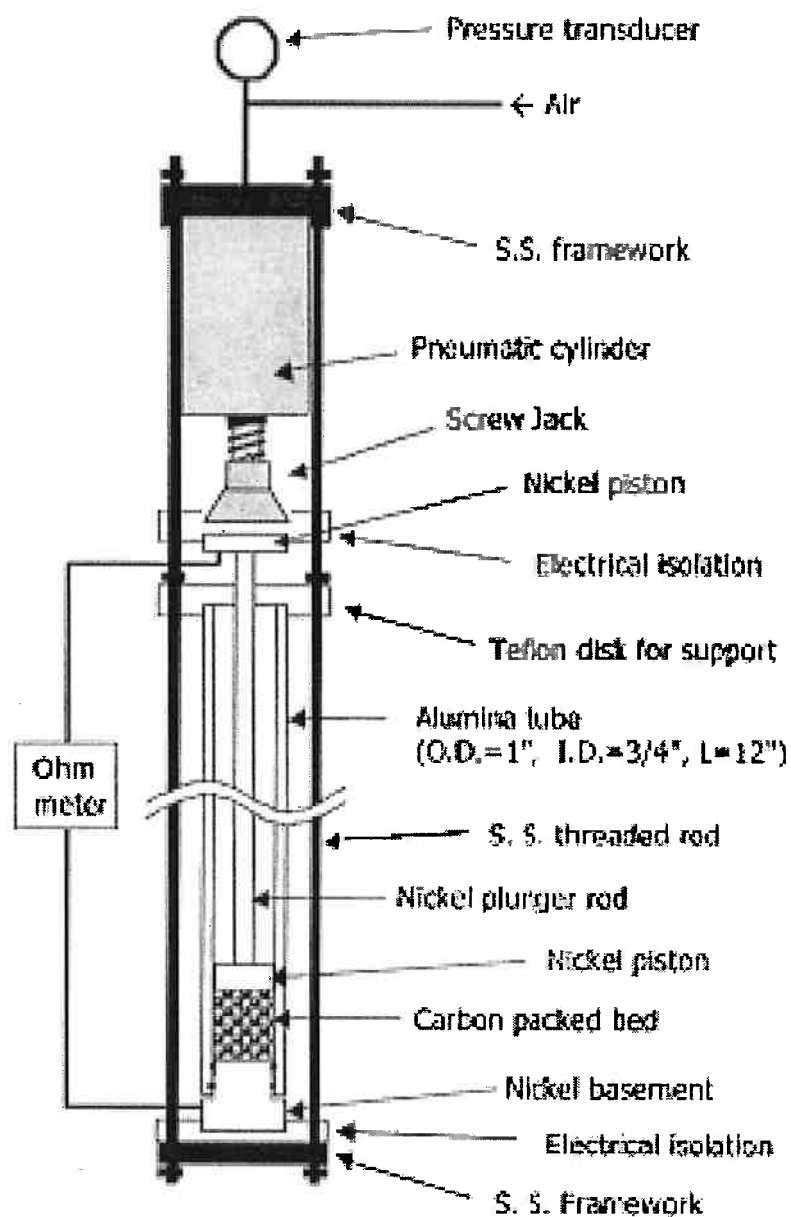


Figura 18. Aparelho utilizado para medir a resistência elétrica de um leito de carbono sob pressão, com destaque para o leito. Fonte: (ANTAL JR., et al., 2003).

Tabela 21. Resumo da resistividade e densidade aparente de leitos de carbono sob pressão de cerca de 7,6 MPa. Fonte: (ANTAL JR., et al., 2003), adaptado.

	Temperatura de carvoejamento (°C)	Tamanho das partículas, (mesh)	Peso da amostra (g)	Resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Densidade (g/cm^3)
Casca de noz de macadâmia	650	20-40	0.24	6.6×10^3	0.70
	750	20-40	0.37	2.9×10^1	0.65
	850	20-40	0.45	5.8×10^{-1}	0.65
	950	20-40	0.50	1.1×10^{-1}	0.58
	1050	20-40	0.51	5.9×10^{-2}	0.61
Casca de noz kukui	950	20-40	0.50	1.8×10^{-1}	0.82
Casca de coco	950	20-40	0.49	1.8×10^{-1}	0.46
Madeira do gênero leucaena	950	20-40	0.50	1.6×10^{-1}	0.44
Carvão ativado	950	<105 μm	0.50	1.1×10^{-1}	0.78
		20-40	0.51	4.2×10^{-1}	0.63
		20-40	1.00	4.3×10^{-1}	0.62
		20-40	1.50	4.3×10^{-1}	0.64
		<105 μm	0.50	3.3×10^{-1}	0.81
Carvão ativado carbonizado	950	20-40	1.00	2.3×10^{-1}	0.63
Pó de grafite		1-2 μm	2.00	2.9×10^{-2}	1.41

Pela Tabela 21 é possível observar que, em uma mesma temperatura, a ordem de grandeza da resistividade dos carvões é praticamente a mesma. É possível ver também que a densidade aparentemente não influencia tanto na resistividade, assim como o tamanho da partícula. O aumento da quantidade de amostra também não parece afetar o ensaio, como mostrado pelo carvão ativado. O aumento da temperatura de carvoejamento reduz a resistividade do carvão, de tal forma que esta chega na mesma ordem de grandeza da resistividade do pó de grafite em torno de 950 a 1050 °C, condições relativamente brandas.

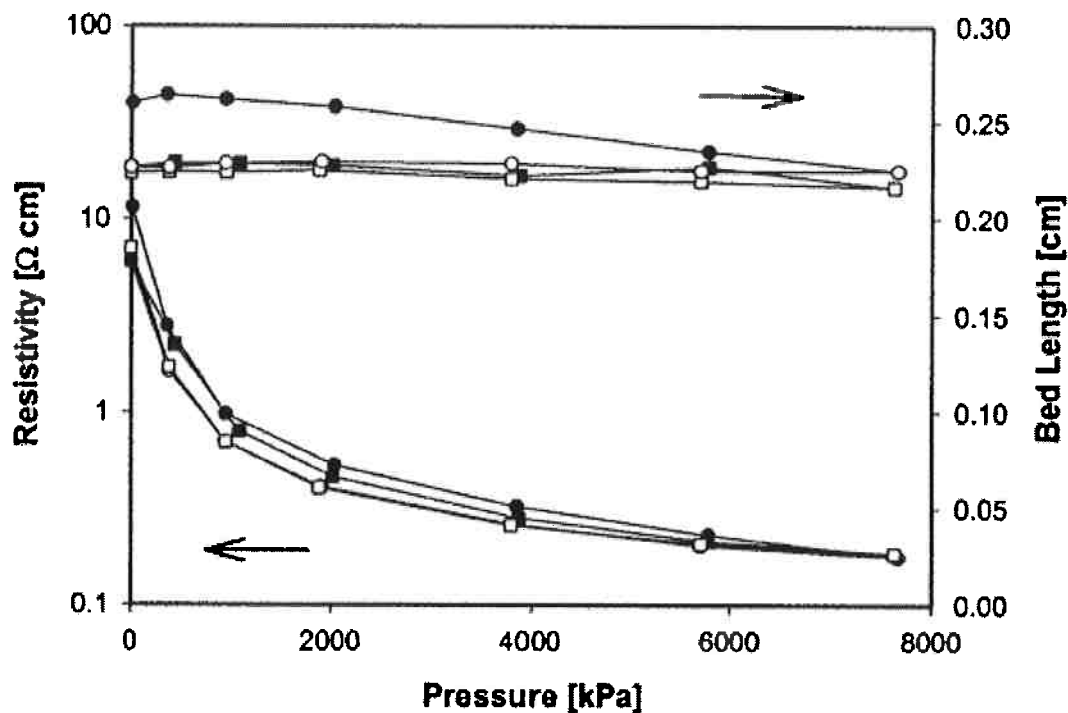


Figura 19. Resistividade (conjunto de curvas na parte de baixo) e tamanho do leito (curvas da parte de cima) em função da pressão de compressão para um leito de 0,5 g de casca de noz kukui carbonizada de 20-40 mesh. (●) Pressurização 1; (○) Depressurização 1; (■) Pressurização 2; (□) Depressurização 2.

Fonte: (ANTAL JR., et al., 2003).

A Figura 19 mostra que a pressão do leito influencia a resistividade de tal modo que as pressões mais altas geram valores menores de resistividade, uma vez que o contato entre as partículas se realiza de forma mais intensa e frequente, possibilitando melhor transporte elétrico. Não há muita diferença entre um ciclo de pressurização e dois ciclos para a resistividade, mas de fato altura do leito varia mais – em outras palavras, após o segundo ciclo de compressão, as partículas do leito estarão ainda mais compactadas que no final do primeiro ciclo. Embora a resistividade ilustrada pela Figura 19 ainda não tivesse atingido um patamar, aparentemente há esta tendência a partir de 7000, 8000 kPa.

A Figura 20 mostra os valores de resistividade medidos para carvões provenientes da mesma biomassa, mas com granulometrias diferentes. O resultado é que há uma mínima diferença entre as resistividades, com a granulometria fina sendo mais condutora

em altas pressões, possivelmente porque o contato entre partículas finas é melhor que o contato entre partículas grandes.

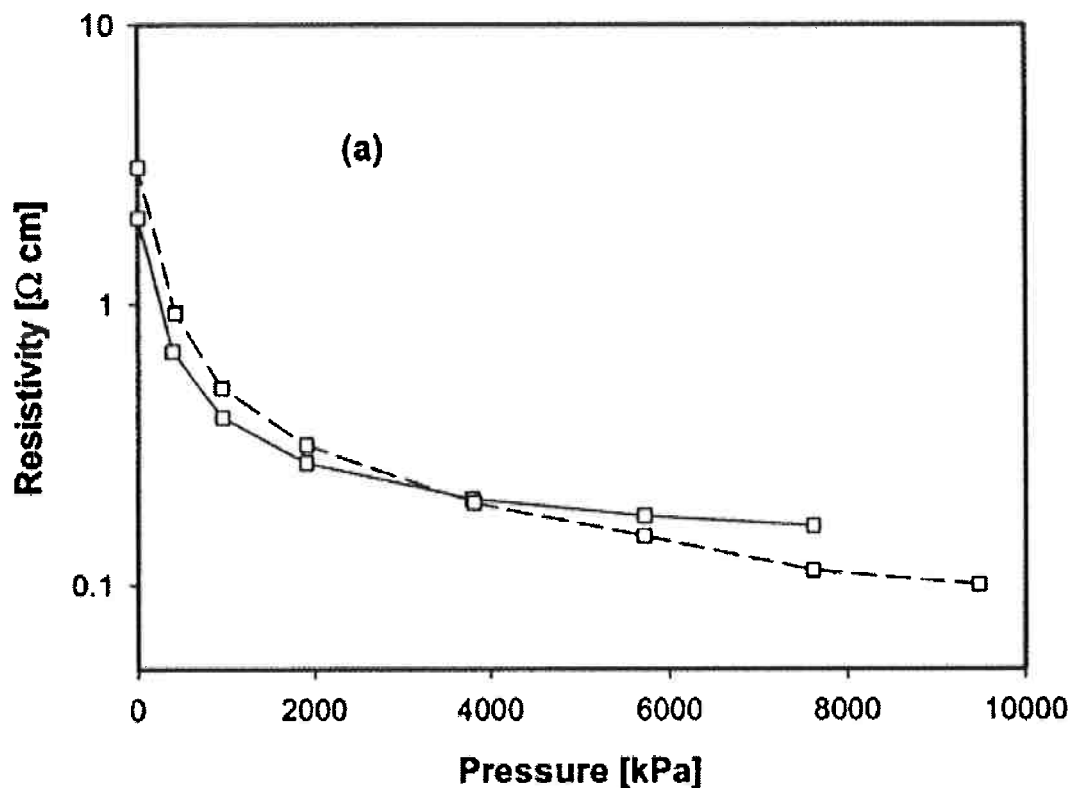


Figura 20. Resistividade em função da pressão de compressão de leitos de carvão de madeira *leucaena*.

Linha sólida: 20-40 mesh; linha tracejada: <105 μ m.

Fonte: (ANTAL JR., et al., 2003).

Observando-se a Figura 21 pode-se notar que a densidade não afeta significativamente a resistividade. Combinado com o resultado dado pela Figura 20, este é um indicador de que a resistividade não é muito dependente da quantidade de poros presentes no carvão, sendo mais dependente dos pontos de contato entre as partículas.

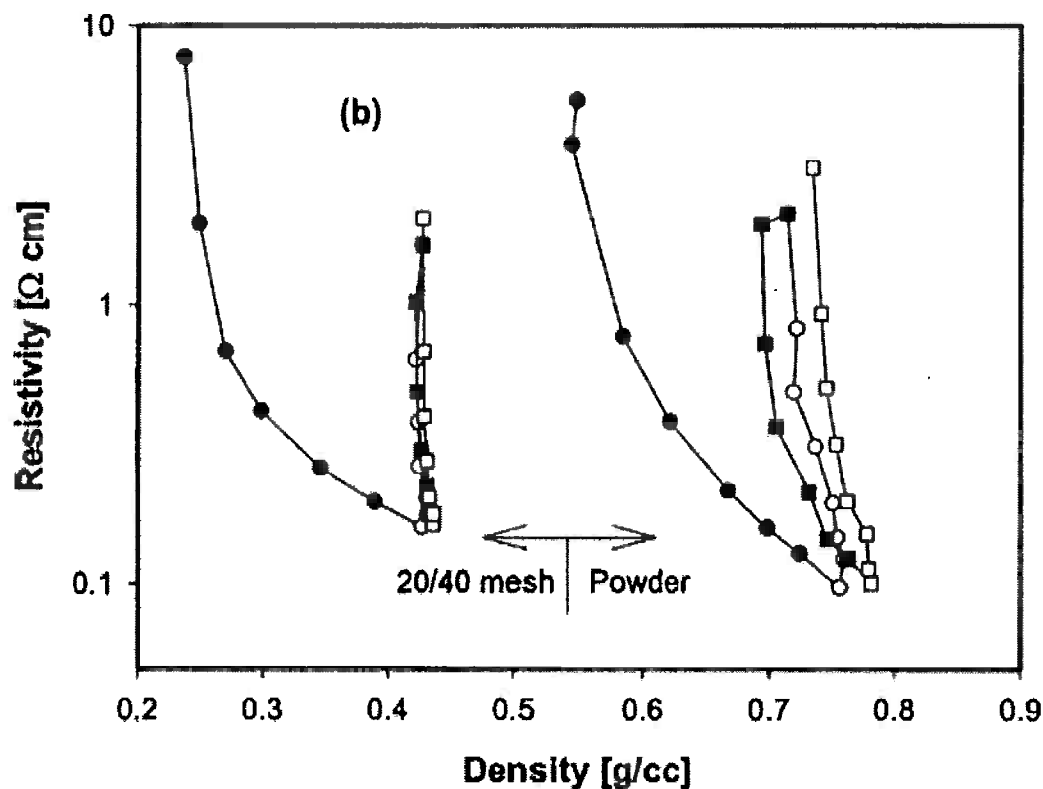


Figura 21. Resistividade em função da densidade aparente para leitos de carvão de madeira *leucaena*.

Lado esquerdo: 20-40 mesh; Lado direito: pó.

●) Pressurização 1; (○) Depressurização 1; (■) Pressurização 2; (□) Depressurização 2.

Fonte: (ANTAL JR., et al., 2003).

Adicionalmente, ANTAL JR., et al., 2003, obtém algumas outras conclusões a partir de seus resultados experimentais além das já descritas ao se comentar as figuras. Utilizando a composição química elementar do carvão e comparando os carvões feitos a 950 °C, concluiu-se que tanto as frações de carbono, hidrogênio, oxigênio e cinzas quanto as razões H/C e O/C não estão associadas com a condutividade elétrica do carvão. Os resultados obtidos por (ANTAL JR., et al., 2003) podem ser uma indicação da possibilidade de se fabricar eletrodos com carvão vegetal, ao menos com relação às características elétricas.

Caracterização metalúrgica

Reatividade

A reatividade é uma propriedade que pode ser definida como a velocidade com a qual o carbono reage com um gás contendo O₂, CO₂, H₂O e/ou suas misturas em uma camada de carvão de granulometria pré-fixada (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA). Estudos preliminares de normalização de testes de controle de qualidade do carvão vegetal, 1982). Em geral, para alto-fornos a mais importante é a reatividade ao CO₂, descrita na Tabela 1 pela reação $C + CO_2 = 2 CO$.

Carvões vegetais possuem reatividade maior que a do coque o do carvão mineral. Um dos motivos é sua grande área superficial. Outro é o seu teor de voláteis mais elevado, que facilita a ignição e combustão. O handbook *Industrial Charcoal Making* alerta que “massas compactas de finos de carvão vegetal e carvões com alto teor de voláteis são mais propensos à combustão espontânea que grandes pedaços de carvão”, o que é consequência da alta reatividade ao oxigênio.

Ao passar pelo processo de carvoejamento, a biomassa tem muitas de suas ligações químicas quebradas. Diferentemente do processo de coqueificação, o carvoejamento não possui nenhuma formação de um estado líquido ou parcialmente líquido, o que mantém várias ligações “em aberto”. Isto leva a uma maior adsorção química, em que o oxigênio da atmosfera pode reagir. Com o aumento da quantidade de oxigênio, o carvão torna-se então hidrofílico e sua resistividade aumenta. (ANTAL JR. & GRØNLI, *The Art, Science, and Technology of Charcoal Production*, 2003).

Os álcalis do carvão vegetal contribuem para um aumento da reatividade ao atuarem como catalisadores^{xiii}. Não há muitos dados na literatura além disto que correlacionam as características químicas e físicas dos carvões com suas reatividades. A

^{xiii} STRUISA, R. P. W. J., VON SCALA, C., STUCKIA, S. & PRINS, R. (2002). Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part I: Conversion and structural phenomena. *Chemical Engineering Science* 57, pp. 3581 – 3592.

Tabela 22 reporta valores obtidos por DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, Propriedades do carvão vegetal, 1982 para tentar correlacionar temperatura de carbonização, porcentagem de carbono fixo e reatividade ao CO₂. Infelizmente, com tão poucos dados experimentais não se pode tirar conclusões mais profundas.

Tabela 22. Variação da reatividade com a temperatura de carvoejamento. Fonte: (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, Propriedades do carvão vegetal, 1982).

Temperatura de carvoejamento (°C)	% Carbono fixo (base seca)	%CO ₂ no gás de saída a 830 °C	Aumento da reatividade em relação ao menor
300	68	56	-
500	85	48	14%
700	92	45	19%

Embora com poucos dados, pode-se perceber na Tabela 22 que o aumento da temperatura de carvoejamento leva a um aumento da reatividade, pelo menos na faixa verificada. Entretanto, há também resultados que indicam a redução da reatividade com o aumento da temperatura entre 1000 e 1200 °C (ANTAL JR. & GRØNLI, The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, 2003).

Ambas as observações podem estar corretas. Em temperaturas de carvoejamento na faixa dos 300 a 700 °C observa-se que há um aumento contínuo da quantidade de carbono fixo, ao mesmo tempo que matéria volátil deixa de estar presente no carvão e a quantidade de poros aumenta. Como observado pela Figura 10, a partir do carvoejamento a 700 °C, a densidade começa a aumentar devido ao encolhimento da estrutura. Com isto, espera-se que a superfície de contato comece a diminuir, causando então uma diminuição na reatividade em carvões feitos em altas temperaturas (acima de 1000 °C). Isto é muito especulativo, devendo ser realizados experimentos para compreender melhor os mecanismos governando a reatividade do carvão.

Geração de finos

Finos de carvão são um problema tanto para o alto-forno quanto para o rendimento total do processo. Muitos dos finos sequer chegam a ser utilizados no processo, se perdendo nas etapas de transporte e manuseio. No alto-forno, a geração de finos diminui a permeabilidade da carga, reduzindo a produtividade e comprometendo a operação adequada.

A umidade da madeira influencia a geração de finos. Quanto maior for, maior será a quantidade de finos gerados pelo seu carvão (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, Propriedades do carvão vegetal, 1982). Resultados obtidos em ensaio de tamboramento com tambor de 30 cm são mostrados na Tabela 23.

Tabela 23. Variação da quantidade de finos do carvão em função da umidade inicial da madeira. Fonte: (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, Propriedades do carvão vegetal, 1982).

Umidade (%)	Finos abaixo de 13 mm (%)	Variação em relação ao primeiro ensaio (%)
< 20	11,2	-
20-30	13,5	21%
> 30	15,9	42%

A influência da umidade se vê evidente na formação de trincas durante o processo de carvoejamento. As trincas fragilizam o carvão, que gera mais finos durante o ensaio de tamboramento (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, Propriedades do carvão vegetal, 1982). Neste sentido, reduzir a umidade da madeira antes do processo de carvoejamento é benéfico tanto para as propriedades mecânicas quanto para a diminuição da energia necessária para se fabricar o carvão, consequentemente aumentando o rendimento energético e diminuindo a necessidade de se queimar mais biomassa. Pode-se especular que a etapa de secagem durante o carvoejamento é importante para a qualidade do carvão.

Como já verificado na seção sobre resistência mecânica, a taxa de aquecimento influencia a formação de trincas no interior do carvão. Entretanto, não há resultados experimentais correlacionando os finos com a taxa de aquecimento.

O comprimento da madeira também parece influenciar a geração de finos, como constatam (DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, Propriedades do carvão vegetal, 1982), mas nenhuma explicação deste mecanismo se encontra presente. Pode-se especular que um maior comprimento está associado a um maior caminho para o vapor de água sair, o que pode localmente aumentar a pressão de água, após aquecimento, e forçar a formação de uma trinca para o escape do vapor. Após a formação da trinca viria então a formação de finos após impactos, devido à fragilidade do material.

(DE OLIVEIRA, GOMES, & DE ALMEIDA, Propriedades do carvão vegetal, 1982) explicam que o diâmetro da madeira também influencia a formação de trincas durante a carbonização. A região central da madeira é impermeabilizada por uma quantidade de resinas orgânicas maior que no seu entorno. Quando a madeira é aquecida, o entorno consegue secar mais rapidamente que o centro, tanto por causa do transporte de calor, que vai da periferia ao centro, quanto pela impermeabilidade do centro, que dificulta a saída de vapor. Nestas condições, com o aumento da temperatura ocorre o aumento da pressão do vapor até o rompimento das fibras da madeira e a formação de uma trinca. Os autores propõem a utilização de madeiras mais jovens para evitar a formação de um centro impermeabilizado muito grande.

Caracterização microestrutural

O objetivo da caracterização microestrutural é comparar visualmente os vários tipos de carvão vegetal existentes e relacionar suas propriedades com a microestrutura observada. Este campo possui uma área muito grande a ser ainda explorada, tendo em vista que carvões provenientes de diferentes fontes de biomassa podem divergir muito uns dos outros, mesmo possuindo características químicas e físicas semelhantes.

Nesta seção será utilizada a terminologia de alta e baixa taxa de aquecimento. Uma ilustração da diferença entre as duas é dada pela Figura 22.

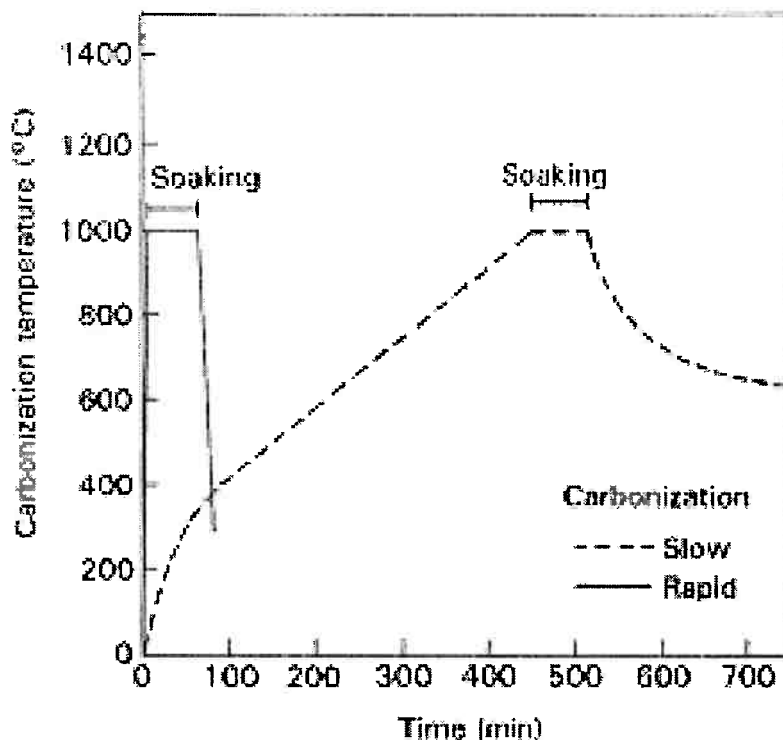


Figura 22. Perfil de temperatura ilustrando alta (rapid) e baixa (slow) taxa de aquecimento. Fonte: (KUMAR & GUPTA, Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars, 1995).

A morfologia do carvão vegetal seguirá a forma básica da madeira, com os poros e canais e fibras mantendo-se presentes em condições que não “prejudiquem” o material (como alta taxa de aquecimento, combustão e umidade excessiva) (TREUSCH, HOFENAUER, TRÖGER, FROMM, & WEGENER, 2004 e KUMAR, VERMA, & GUPTA, 1999). Diferente do coque, que passa por uma etapa de fusão localizada, o carvão vegetal não apresenta esta reação durante o carvoejamento, o que em certos casos permite até a identificação da madeira que o deu origem.

A Figura 23 ilustra as diferenças de microestrutura em função da biomassa utilizada.

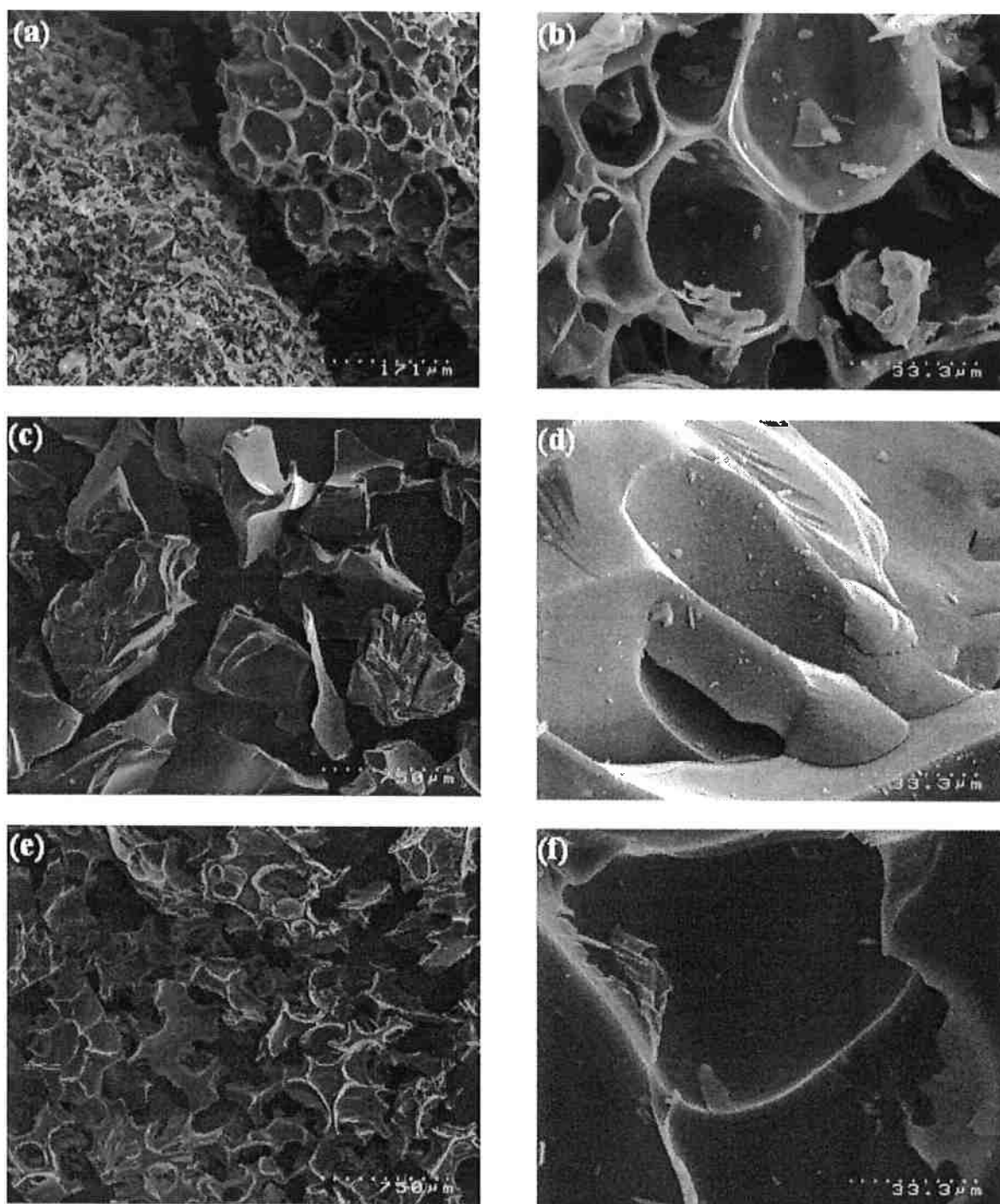


Figura 23. Microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários de vários carvões vegetais. (a) e (b): carvão de caroço de milho de 20 a 40 mesh; (c) e (d): carvão de frutose de 20 a 40 mesh; (e) e (f): carvão de lignina Kraft de 20 a 40 mesh. Fonte: (ANTAL JR., BOURKE, MANLEY-HARRIS, FUSHIMI, DOWAKI, & NUNOURA, 2007).

A Figura 24 mostra um esquema que representa a maior parte das madeiras de lei, dentre as quais constam as espécies de eucalipto, bétula, pau-brasil e carvalho. É possível identificar principalmente a estrutura fibrosa na Figura 25. Este tipo de estrutura irá causar propriedades mecânicas diferentes na seção longitudinal e transversal (anisotropia), assim como ocorre em materiais compósitos ou metais deformados em uma só direção.

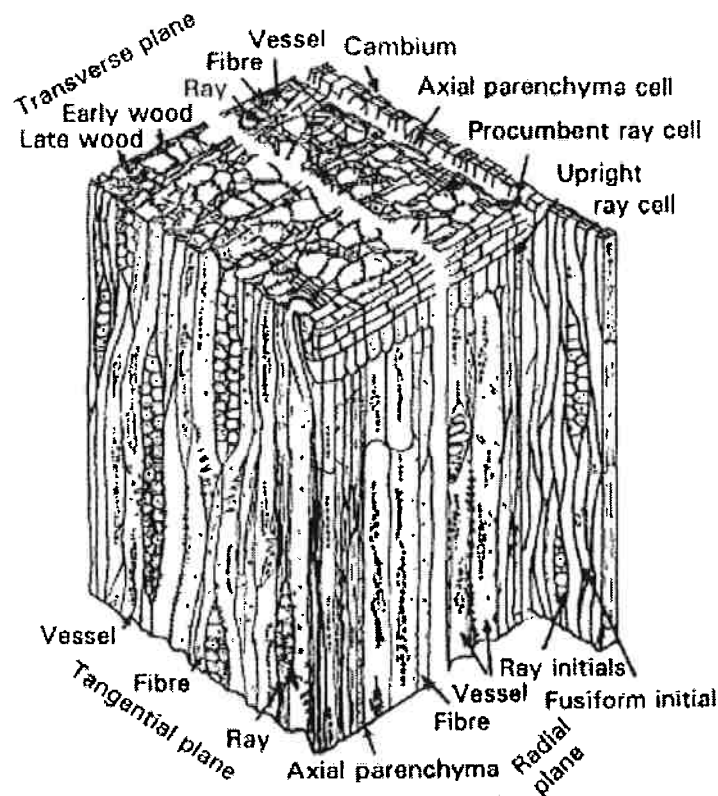


Figura 24. Esquema do câmbio vascular e da madeira de *Liriodendron tulipifera*. representativo para a maior parte das madeiras de lei. Fonte: (KUMAR & GUPTA, Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars, 1995).

Comparando as Figuras 25 e 26 é possível visualizar que a estrutura inicial da madeira se mantém mesmo em temperaturas acima de 1000 °C. A visualização é mais fácil para a seção transversal, mas na seção tangencial é possível observar que as fibras continuam seguindo uma orientação preferencial. Por este motivo, uma das formas de controlar as propriedades do carvão é controlando a qualidade da madeira antes do processo de carvoejamento.

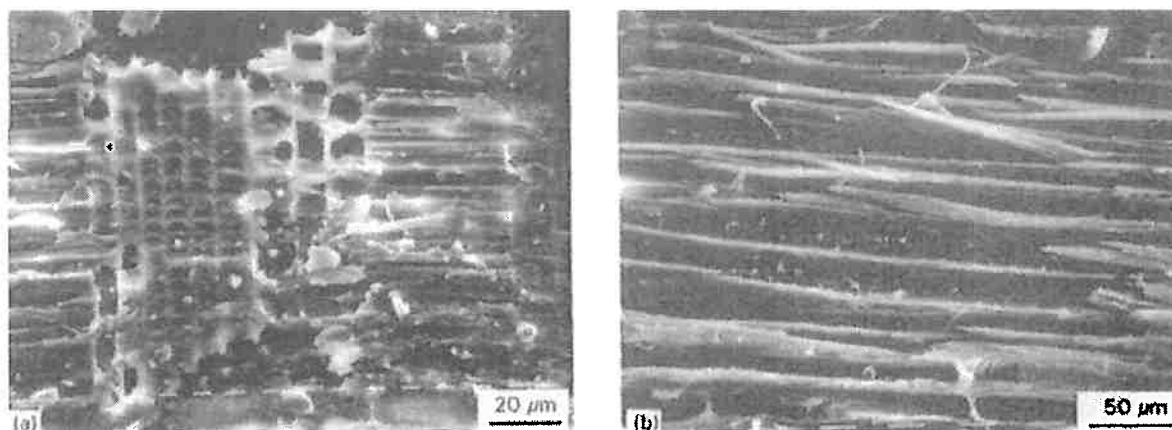


Figura 25. Microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários de eucalipto, vista em (a) seção transversal e (b) seção tangencial às fibras. Fonte: (KUMAR & GUPTA, Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars, 1995).

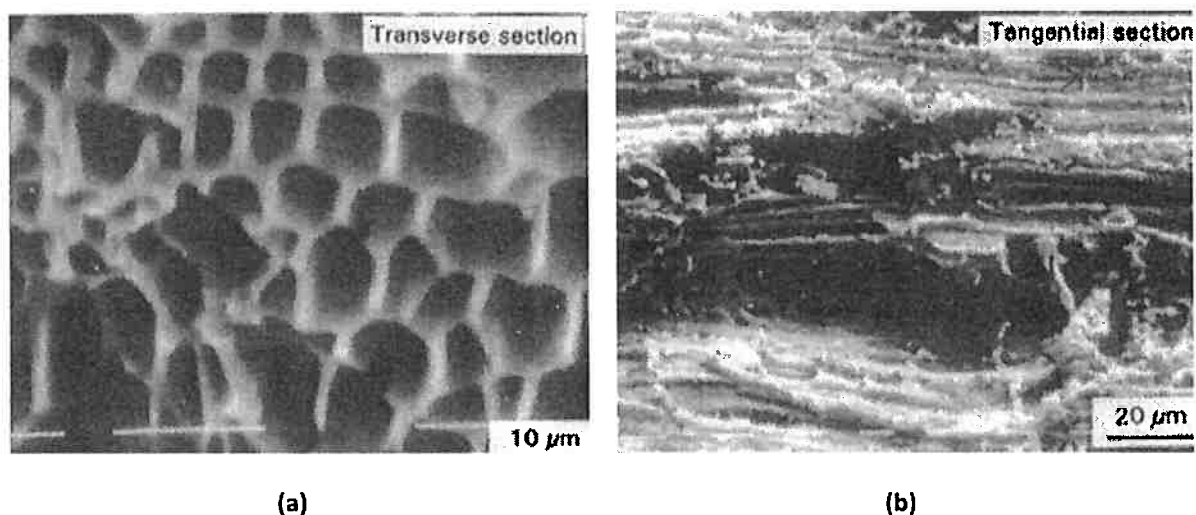


Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários de carvão de eucalipto feito em 1h a 1050 °C com alta taxa de aquecimento, vista em (a) seção transversal e (b) seção tangencial às fibras. Fonte: (KUMAR & GUPTA, Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars, 1995).

Nota-se que todas as imagens de carvão vegetal que a presença de poros é uma constante. Os poros sempre irão existir, pois ocorre perda de massa sem que ocorra contração proporcional a esta perda, como já visto na seção sobre densidade. A quantidade e o volume dos poros são dependentes da temperatura de carvoejamento. Imagens para ilustrar as porosidades são dadas nas Figuras 27 e 28.

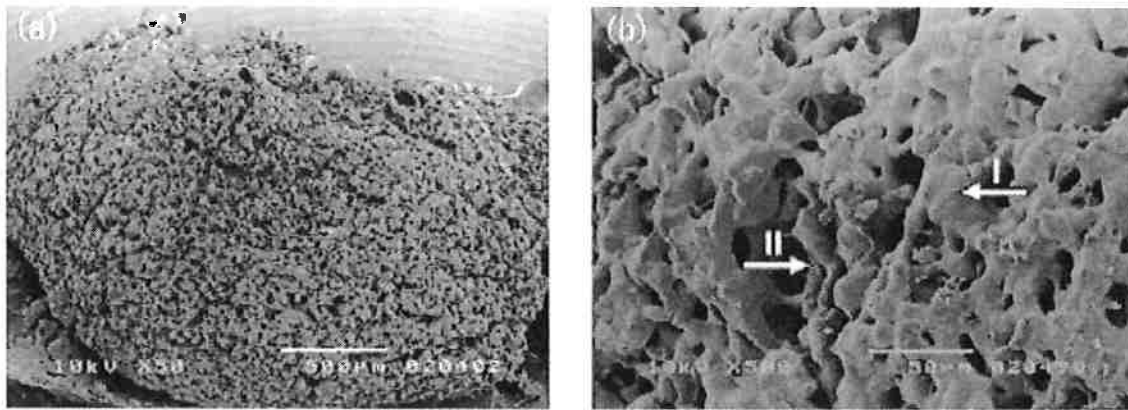


Figura 27. Microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários de poros de carvão vegetal com aquecimento flash, mostrando (a) imagem de pouca ampliação e (b) estrutura porosa contendo grãos (I) e (II) suportes. Fonte: (KUROSAKI, ISHIMARU, HATA, BRONSVELD, KOBAYASHI, & IMAMURA, 2003).

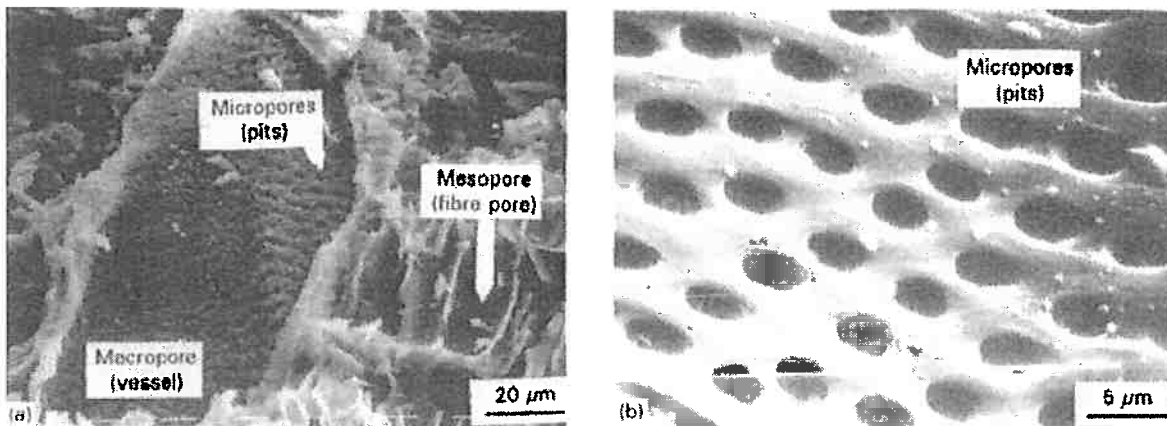


Figura 28. Microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários de carvão de acácia feito por 1h a 600 °C com alta taxa de aquecimento. Fonte: (KUMAR & GUPTA, Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars, 1995).

A temperatura de carvoejamento pode ter efeito na microestrutura quando associada com a taxa de aquecimento. A Figura 29 mostra o efeito da variação da temperatura de carvoejamento na microestrutura do carvão utilizando baixa taxa de aquecimento. Neste caso é possível perceber que ocorreu manutenção da estrutura fibrosa, mesmo em temperaturas de 1000 a 1200 °C. A estrutura fibrosa também é observada em situações de aquecimento rápido, como mostra a Figura 30.

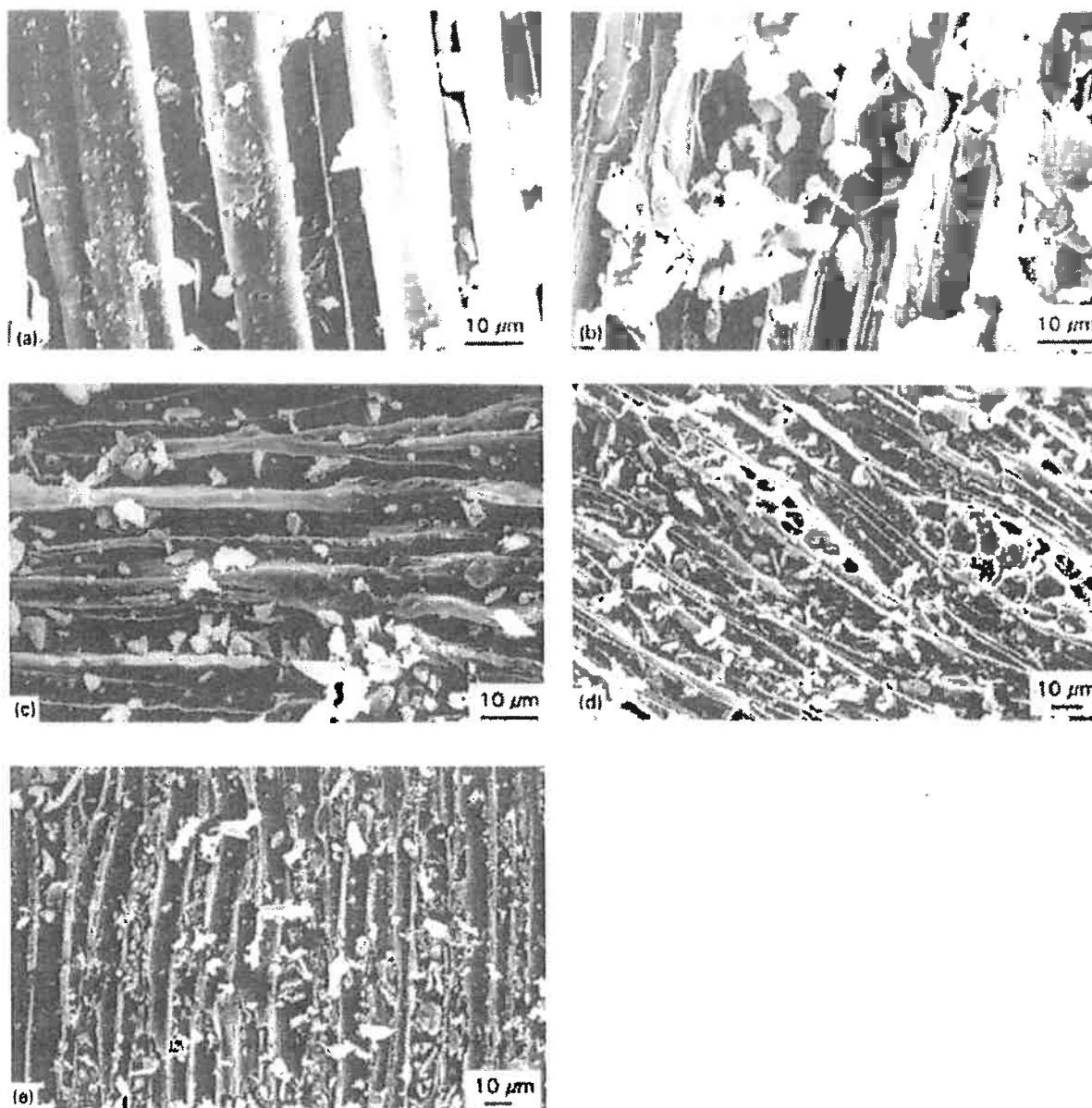


Figura 29. Microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários de carvões vegetais de acácia com carvoejamento por 1h a (a) 260 °C, (b) 400 °C, (c) 600 °C, (d) 1000 °C e (e) 1200 °C, todos com baixa taxa de aquecimento. Fonte: (KUMAR & GUPTA, Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars, 1995)

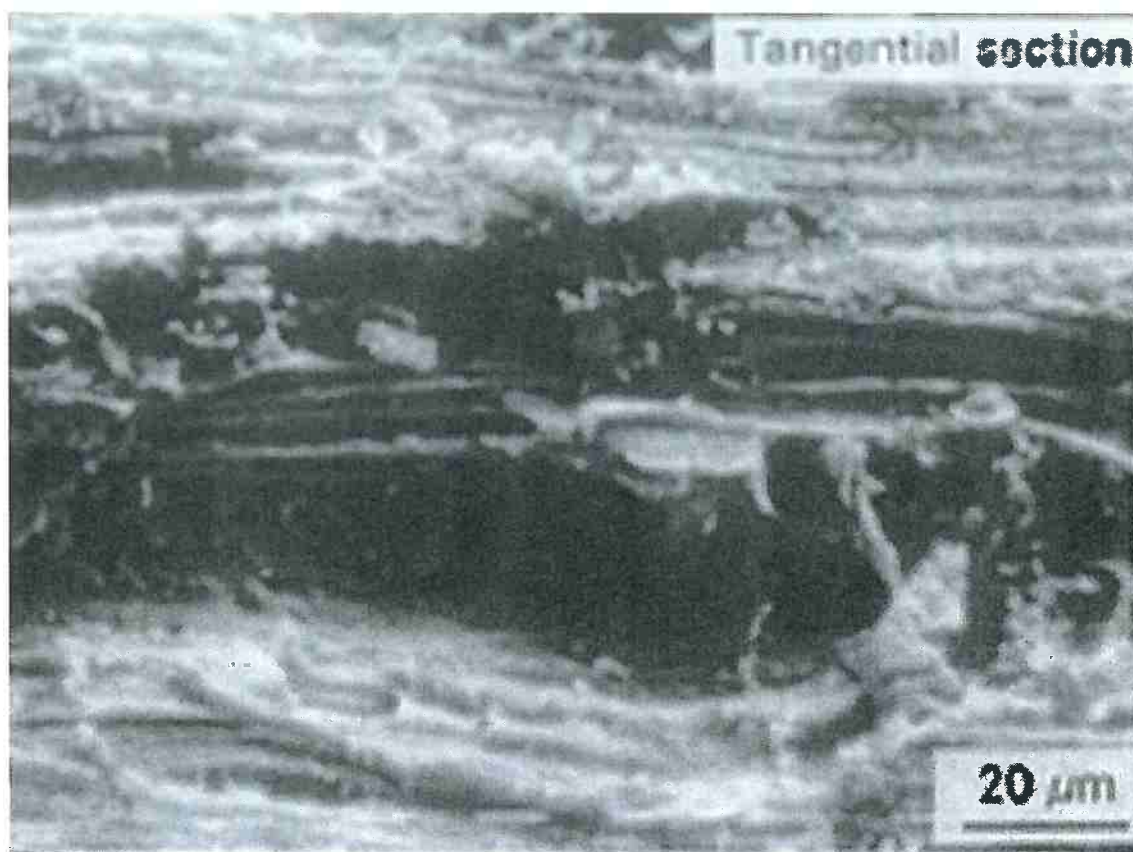


Figura 30. Microscopia eletrônica de varredura de elétrons secundários de carvão vegetal de eucalipto com carvoejamento por 1h a 1050 °C com alta taxa de aquecimento. Fonte: (KUMAR & GUPTA, Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars, 1995)

A diferença microestrutural entre os carvões produzidos com baixa e alta taxa de aquecimento não se encontra na disposição das fibras, que se mantém em posição. O que ocorre é que as fibras tendem a se romper com aquecimentos mais abruptos no carvoejamento por causa da evolução mais intensa dos voláteis (KUMAR & GUPTA, Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars, 1995). O aquecimento abrupto pode inclusive desfazer a estrutura fibrosa, como mostrou a Figura 27.

Conclusões

Com os resultados dados na literatura é possível estabelecer que os principais controladores conhecidos do processo de carvoejamento e seus principais efeitos diretos são:

- Temperatura de carvoejamento – variação da composição química, densidade e resistências mecânica e elétrica;
 - A temperatura de carvoejamento é um dos mais importantes parâmetros de controle do processo de carvoejamento e é quem influencia a maior parte das propriedades dos carvões vegetais. Um resumo de sua influência pode ser visto na Figura 31;
 - Carbono fixo varia entre 30% a 96%, com o aumento da temperatura de carvoejamento. Atinge-se uma região assintótica por volta de 600 °C; para temperaturas de 500 °C, o carbono fixo tende a estar entre 75% a 85% da composição;
 - Teor de voláteis varia entre 70% a 1,7% com o aumento da temperatura de carvoejamento. Atinge-se uma região assintótica por volta de 800 °C, com súbita alteração em temperaturas em torno de 600 a 700 °C; para temperaturas de 500 °C, o teor de voláteis tende a estar entre 15% a 20%;
 - Teor de cinzas varia entre 1% a 50%, mas tipicamente é menor que 5% quando a biomassa é uma árvore, aumentando ligeiramente com o aumento da temperatura, em função da diminuição do teor de voláteis; para temperaturas de 500 °C, o teor de cinzas tende a estar entre 1,5% a 5%;
 - Densidade aparente inicialmente cai para torno de 55% a 70% da densidade da biomassa com o aumento da temperatura de carvoejamento e depois se mantém em um patamar constante, em torno de 60% da densidade da biomassa, aumentando ligeiramente até cerca de 80% da densidade original em torno de 800 °C;

tipicamente, a densidade aparente será menor que 1 g/cm^3 , da ordem de 0,4 a $0,6 \text{ g/cm}^3$;

- Densidade real inicialmente cai com o aumento da temperatura, mas aumenta após cerca de 400°C , permanecendo em um patamar relativamente constante após 600°C ; tipicamente, a densidade real será da ordem de 1,2 a $1,4 \text{ g/cm}^3$;
- Porosidade, tipicamente entre 50% a 70%, aumenta com o aumento da temperatura de carvoejamento até 700°C até cerca de 70%. Após isto, próximo a 800°C , ocorre uma diminuição da porosidade até 60%, que volta a aumentar próximo a 900°C em direção aos 70% novamente;
- Resistência mecânica cai para menos de 15% da resistência inicial da madeira com o aumento da temperatura de carvoejamento até cerca de 500 a 600°C . A partir desta faixa de temperaturas, a resistência começa a aumentar novamente, mas nunca atingindo a mesma ordem de grandeza da resistência mecânica da madeira e chegando a valores até 15% da resistência inicial da madeira; tipicamente a resistência mecânica estará entre 10 até 100 kg/cm^2 ;
- Resistência elétrica diminui com o aumento da temperatura de carvoejamento, mas os resultados existem apenas para carvões fabricados em temperaturas acima de 600°C . A esta temperatura, a resistividade é da ordem de 6 a $7 \Omega\cdot\text{cm}$, decrescendo a $6 \times 10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$ a 1050°C .

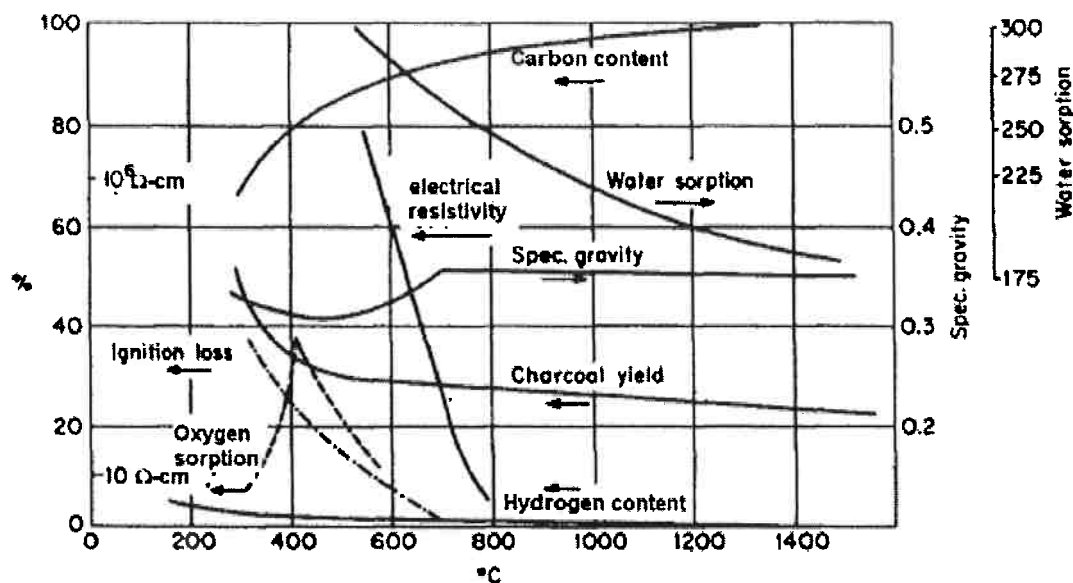


Figura 31. Efeito da temperatura de carvoejamento em diversas propriedades do carvão vegetal. Fonte: (ANTAL JR. & GRØNLI, The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, 2003).

- Taxa de aquecimento da biomassa – variação da resistência mecânica e estrutura do carvão;
 - A taxa de aquecimento influencia mais nas propriedades mecânicas que nas químicas;
 - A resistência mecânica diminui em altas taxas de aquecimento do carvão, devido à deterioração das fibras da madeira;
 - A estrutura do carvão pode ser alterada com a ruptura das fibras ou até de forma mais radical, com alteração na estrutura física após aquecimento flash (KUROSAKI, ISHIMARU, HATA, BRONSVELD, KOBAYASHI, & IMAMURA, 2003);
- Tempo de carvoejamento – variação da composição química;
 - O tempo de carvoejamento irá dar mais tempo para que a reação se mova no sentido do equilíbrio químico. Desta forma, a tendência é a decomposição e eliminação dos voláteis da estrutura e uma maior fixação de carbono;
 - O rendimento de carvão cai com o aumento do tempo de carvoejamento, pois mais voláteis tendem a sair do carvão;

- O teor de carbono fixo aumenta com maiores tempos de carvoejamento, pois os voláteis tendem a se decompor, aumentando o carbono fixado, e ao mesmo tempo deixam a estrutura, causando um aumento na fração de carbono fixo e cinzas.
- Tipo de biomassa utilizada – variação da composição química, densidade, resistência mecânica e estrutura do carvão;
 - A biomassa irá influenciar nas propriedades químicas, mas mais importante é a sua influência nas propriedades físicas;
 - As quantidades de carbono fixo e voláteis serão mais fortemente influenciadas pela temperatura e tempo de carvoejamento que pela biomassa em si. Entretanto, a biomassa irá alterar a fração e composição das cinzas do carvão. Uma compilação sobre a variação das cinzas da biomassa foi realizada por (VASSILEV, BAXTER, ANDERSEN, & VASSILEVA, 2010);
 - A densidade do carvão vegetal relaciona-se linearmente com a densidade original da biomassa;
 - A resistência mecânica do carvão depende da biomassa utilizada. Caso a resistência mecânica da biomassa já seja baixa, o carvão não possuirá alta resistência mecânica. Contudo, o contrário não necessariamente é válido, uma vez que a resistência mecânica é influenciada pelo processo de carvoejamento. Aparentemente, madeiras mais densas proporcionam melhor resistência mecânica ao seu carvão vegetal;
 - A estrutura do carvão é totalmente dependente da biomassa utilizada. É possível inclusive identificar qual madeira deu origem ao carvão apenas observando a estrutura do carvão vegetal.
- Umidade da biomassa – variação da composição química, resistência mecânica e estrutura do carvão.

- A umidade da biomassa afeta o processo de carvoejamento, forçando vapor que poderia ter sido retirado em processo de secagem a sair de uma só vez;
- A recuperação de carbono fixo pode aumentar ou diminuir em função da umidade (ANTAL JR. & GRØNLI, The Art, Science, and Technology of Charcoal Production, 2003). São necessários estudos para determinar o que de fato ocorre;
- A resistência mecânica tende a cair com o aumento da umidade inicial da biomassa, uma vez que a água presente na estrutura da madeira é forçada a sair com o aumento da temperatura, danificando a estrutura fibrosa dos carvões.

Alterando os controladores tem-se, como consequência, alterações na:

- Composição química, determinando o poder calorífico do carvão e influenciando a reatividade;
 - O poder calorífico do carvão é maior quando há uma maior quantidade de voláteis presentes;
 - A reatividade tende a aumentar com o aumento do teor de carbono fixo, mas é possível que o mecanismo seja também via aumento da porosidade do carvão, dado que ambos aumentam com o aumento da temperatura.
- Densidade, influenciando a resistência mecânica e a estrutura física do carvão;
 - Carvões com menor porosidade possuem maior resistência mecânica que carvões muito porosos;
 - Uma menor densidade do carvão resultará em maior presença de poros na estrutura física do carvão.
- Estrutura física do carvão, influenciando a resistência mecânica e a reatividade;

- A resistência mecânica é dependente da distribuição das fibras da biomassa e dos poros presentes em sua estrutura;
- A reatividade depende de como está organizada a estrutura do carvão vegetal. Caso haja muitos poros pequenos distribuídos, a reatividade pode ser maior do que um carvão com poucos poros grandes.
- Resistência mecânica do carvão, influenciando a geração de finos.
 - Quanto maior for a resistência mecânica do carvão, menor a sua tendência de gerar finos.

Para aplicações de injeção de carvão vegetal nas ventaneiras são interessantes as realizações de ensaios de caracterização da composição química e do poder calorífico inferior. Neste caso, ensaios de resistência mecânica e elétrica possuem menor relevância. Para utilização no alto forno, a caracterização química continua importante, mas o desafio se encontra na resistência mecânica do carvão. Assim, é necessário que exista uma padronização dos ensaios de resistência mecânica e também a aplicação dos ensaios de índice de quebra e impacto para a avaliação da geração de finos.

Embora o carvão vegetal seja um dos mais antigos materiais utilizados pelo homem, pouco foi pesquisado sobre ele. É necessária uma pesquisa que possa acompanhar o ciclo inteiro do carvão, desde a plantação da biomassa, passando pelo carvoejamento e finalizando com sua caracterização e utilização. Desta forma será possível entender melhor a interdependência das características dos carvões vegetais e de seus múltiplos parâmetros.

Bibliografia

ANTAL JR., M. J., & GRØNLI, M. (2003). The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* (42), 1619-1640.

ANTAL JR., M. J., BOURKE, J., MANLEY-HARRIS, M., FUSHIMI, C., DOWAKI, K., & NUNOURA, T. (2007). Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure? 2. A Model of the Chemical Structure of Carbonized Charcoal. *Ind. Eng. Chem. Res.* (46), 5954-5967.

ANTAL JR., M. J., CROISET, E., DAI, X., DE ALMEIDA, C., MOK, W., & NORBERG, N. (1996). High-yield biomass charcoal. *Energy & Fuels* 10, 652-658.

ANTAL JR., M. J., MÉSZÁROS, E., JAKAB, E., VÁRHEGYI, G., BOURKE, J., MANLEY-HARRIS, M., et al. (2007). Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure? 1. Implications of Thermogravimetry-Mass Spectrometry Measurements. *Ind. Eng. Chem. Res.* (46), 5943-5953.

ANTAL JR., M. J., MOCHIDZUKI, K., SOUTRIC, F., TADOKORO, K., TÓTH, M., ZELEI, B., et al. (2003). Electrical and physical properties of carbonized charcoals. *Ind. Eng. Chem. Res.* (42), 5140-5151.

BRITO, J. O. (1983). Análise da Produção Energética e de Carvão Vegetal de Espécies de Eucalipto. *IPEF* (23), 53-56.

BRITO, J. O., & BARRICHELO, L. E. (1980). Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão: 2. Densidade da madeira x densidade do carvão. *IPEF* (20), 101-113.

BRITO, J. O., TOMAZELLO FILHO, M., & SALGADO, A. L. (1987). Produção e caracterização do carvão vegetal de espécies e variedades de bambu. *IPEF* (36), 13-17.

CORDERO, T., MARQUEZ, F., RODRIGUEZ-MIRASOL, J., & RODRIGUEZ, J. J. (2001). Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. *Fuel* (80), 1567-1571.

DE OLIVEIRA, J. B., GOMES, P. A., & DE ALMEIDA, M. R. (1982). Caracterização e otimização do processo de fabricação de carvão vegetal em fornos de alvenaria. *Carvão vegetal: destilação, carvoejamento, propriedades, controle de qualidade* (pp. 63-102). Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais.

DE OLIVEIRA, J. B., GOMES, P. A., & DE ALMEIDA, M. R. (1982). Estudos preliminares de normalização de testes de controle de qualidade do carvão vegetal. *Carvão vegetal: destilação, carvoejamento, propriedades, controle de qualidade* (pp. 7-38). Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais.

DE OLIVEIRA, J. B., GOMES, P. A., & DE ALMEIDA, M. R. (1982). Propriedades do carvão vegetal. *Carvão vegetal: destilação, carvoejamento, propriedades, controle de qualidade* (pp. 39-62). Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais.

DE OLIVEIRA, L. T., & DE ALMEIDA, M. R. (1980). Avaliação de carvão vegetal. *Uso da madeira para fins energéticos* (pp. 43-54). Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais.

DÍEZ, M. A., ALVAREZ, R., & BARRIOCANAL, C. (2002). Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. *International Journal of Coal Geology* (50), 389-412.

EL GEASSY, A. A., SHEHATA, K. A., NASR, M. I., & FAKHOURY, S. S. (1986). Effects of Alkalis on the Performance of Blast Furnace. *ISIJ* (26), 866-874.

EMMERICH, F. G., & LUENGO, C. A. (1996). Babassu charcoal: a sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking. *Biomass and Bioenergy* (10), 41-44.

Food and Agriculture Organization of the United Nations – UN:FAO. (1985). *Industrial Charcoal Making*. Roma: FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS.

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. (1980). *Uso da madeira para fins energéticos*. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais.

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. (1982). *Carvão vegetal - destilação, carvoejamento, propriedades, controle de qualidade*. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais.

KUMAR, M., & GUPTA, R. (1995). Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars. *Journal of Materials Science* (30), 544-551.

KUMAR, M., VERMA, B. B., & GUPTA, R. C. (1999). Mechanical properties of acacia and eucalyptus wood chars. *Energy Sources* (21), 675-685.

KUROSAKI, F., ISHIMARU, K., HATA, T., BRONSVELD, P., KOBAYASHI, E., & IMAMURA, Y. (2003). Microstructure of wood charcoal prepared by flash heating. *Carbon* (41), 3057-3062.

MACPHEE, J. A., GRANDSEN, J. F., GIROUX, L., & PRICE, J. T. (2009). Possible CO₂ mitigation via addition of charcoal. *Fuel Processing Technology* (90), 16-20.

NARITA, C. Y. (2010). *Efeito das condições de carbonização da madeira nas características redutoras do carvão vegetal*. Trabalho de formatura. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

RIBEIRO, T. R. (2009). *Estudo da produção de carvão vegetal*. Trabalho de formatura. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

SUÁREZ, A. C., TANCREDI, N., PINHEIRO, P. C., & YOSHIDA, M. I. (2010). Thermal analysis of the combustion of charcoals from *Eucalyptus dunnii* obtained at different pyrolysis temperatures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (100), 1051-1054.

TAKANO, C., MOURÃO, M. B., CASTRO, J. A., & TOLEDO, N. N. (2010). Sustainable charcoal ironmaking in Brazil. *International Symposium on Ironmaking for Sustainable Development* (pp. 93-96). Osaka: The Iron and Steel Institute of Japan, Tóquio, Japão.

TREUSCH, O., HOFENAUER, A., TRÖGER, F., FROMM, J., & WEGENER, G. (2004). Basic properties of specific wood-based materials carbonised in a nitrogen atmosphere. *Wood Science and Technology* (38), 323-333.

VASSILEV, S. V., BAXTER, D., ANDERSEN, L. K., & VASSILEVA, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel* (89), 913-933.