

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**Avaliação da combustibilidade e combustão espontânea do carvão vegetal de
*Corymbia e Eucalyptus***

Bruna Duque Guirardi
Doctor Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

BRUNA DUQUE GUIRARDI

**Avaliação da combustibilidade e combustão espontânea do carvão vegetal de
*Corymbia e Eucalyptus***

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Benedito Rocha Vital

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

G965a
2024
Guirardi, Bruna Duque, 1993-
Avaliação da combustibilidade e combustão espontânea do
carvão vegetal de *Corymbia* e *Eucalyptus* / Bruna Duque
Guirardi. – Viçosa, MG, 2024.
1 tese eletrônica (111 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Benedito Rocha Vital.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Engenharia Florestal, 2024.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2025.151>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Carvão vegetal - Propriedades térmicas. 2. Carvão
vegetal - Transporte - Legislação. 3. Substâncias perigosas -
Combustão. 4. Aço - Indústria. I. Vital, Benedito Rocha, 1946-.
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia
Florestal. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal.
III. Título.

GFDC adapt. CDD 634.98675

BRUNA DUQUE GUIRARDI

**Avaliação da combustibilidade e combustão espontânea do carvão vegetal de
*Corymbia e Eucalyptus***

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 9 de dezembro de 2024.

Assentimento:

Bruna Duque Guirardi
Autora

Benedito Rocha Vital
Orientador

Essa tese foi assinada digitalmente pela autora em 21/03/2025 às 16:17:33 e pelo orientador em 24/03/2025 às 10:25:40. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **LXJ9.XM9H.YMWQ** e clique no botão 'Validar documento'.

Aos meus familiares, amigos e alunos. A todos vocês minha gratidão!

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e saúde para chegar até aqui e por toda a iluminação e proteção para alcançar esta conquista!

A toda a minha família pelo amor e incentivo para realização dos meus sonhos, em especial aos meus pais Anderson Luis e Marlene e irmãos Bianca e George Luiz. Aos meus avós Alceu João, Regina Maria, Aparecida (in memoriam) e Antônio (in memoriam) e tios e primos por toda torcida e carinho. Em especial ao tio José Duque da Silva (in memoriam), que me recebeu em Aquidauana com muito carinho para iniciar a graduação em Engenharia Florestal.

Ao meu colega de profissão e noivo Gustavo pelo carinho, amor, incentivo, apoio e ajuda no experimento dessa tese.

Agradeço também toda sua família pelo carinho e amizade.

Ao meu orientador, Benedito Rocha Vital, pelo apoio, orientação, confiança e oportunidade de realizar o doutorado na UFV.

À minha coorientadora Angélica de Cássia Oliveira Carneiro, por todo apoio, dedicação e auxílio para realização desse trabalho, e por toda torcida e amizade nessa etapa da minha trajetória.

Aos professores do departamento de engenharia florestal (DEF), pela disposição e dúvidas sanadas para realização da pesquisa e crescimento profissional. Em especial a professora Ana Márcia M. L. Carvalho por ser a primeira a me abrir as portas da UFV, por todo carinho e parceria desde o mestrado, a qual sou muito grata.

A família LAPEM, que sempre estavam dispostos a ajudar na realização desta pesquisa, por todo apoio e incentivo, principalmente, pelo maravilhoso ambiente tornando o trabalho mais leve e satisfatório. Em especial a Gabrielle F. Abranches por ser meu braço direito nessa pesquisa, e por todo carinho e amizade.

A Leticia Costa Peres por toda amizade e apoio durante a realização desse trabalho.

Ao Frances Alves Andrade por toda amizade e ajuda nas noites de medições das análises.

A todos os meus alunos e colegas da Universidade Federal de São João del-Rei (UFSJ) e Instituto Federal do Amapá (IFAP), por toda amizade, carinho e torcida para a finalização dessa tese.

Aos colegas e amigos da pós-graduação do departamento de Engenharia florestal, por toda amizade e auxílio durante esse período do mestrado.

Ao João Cancio Andrade por toda ajuda e pelas visitas na unidade de produção de carvão vegetal e na indústria siderúrgica, para visualizar na prática como é realizado o carregamento, transporte e armazenamento no

carvão vegetal. Sendo essencial para a realização desse trabalho.

Ao professor Thiago de Paula Protásio pela parceria com algumas análises e discussões relevantes sobre o assunto da tese.

Aos membros da banca, que aceitaram o convite de compor a banca.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal (DEF), por todo o auxílio e conhecimento transmitido.

E finalmente, agradeço a todos que me ajudaram direta ou indiretamente durante o desenvolvimento desta importante etapa de minha vida. Um MUITO OBRIGADA a todos!

NO RASTRO DA LUA CHEIA

No quintal lá de casa
Passava um pequeno rio
Que descia lá da serra
Ligeiro, escorregadio
A água era cristalina
Que dava pra ver o chão
la cortando a floresta
Na direção do sertão
Lembrança ainda me resta
Guardada no coração
E tudo era azul celeste
Brasileiro cor de anil
Nem bem começava o ano
Já era final de abril
E o vento pastoreando
Aquelas nuvens no céu
Fazia o mundo girar
Veloz como um carrossel
E levantava a poeira
E me arrancava o chapéu
Ah, o tempo faz
Tempo desfaz
E vai além sempre
A vida vem lá de longe
É como se fosse um rio
Pra rio pequeno, canoa
Pros grandes rios, navios
E bem lá no fim de tudo
Começo de outro lugar
Será como Deus quiser
Como o destino mandar
No rastro da lua cheia
Se chega em qualquer lugar

(Almir Sater)

RESUMO

GUIRARDI, Bruna Duque, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2024. **Avaliação da combustibilidade e combustão espontânea do carvão vegetal de *Corymbia* e *Eucalyptus***. Orientador: Benedito Rocha Vital.

O Brasil é líder mundial na produção de carvão vegetal, sendo boa parte destinado para a indústria siderúrgica, utilizado como termorreduzidor. Essa utilização do carvão vegetal nesse setor o torna destaque para a produção do “aço verde”. Logo, há diversos estudos e tecnologias que visam otimizar todos os processos desse sistema produtivo, elevando cada vez mais o rendimento e qualidade do produto. No entanto, ainda há muitos desafios a serem contornados pelo setor, sendo um deles o alto custo do transporte pela classificação do carvão vegetal como carga perigosa. A Agência Nacional de Transporte Terrestre na Resolução nº 5998/22 e suas instruções complementares, classifica o carvão vegetal como carga perigosa, na classe 4.2, sendo essa pertencentes os materiais com risco de combustão espontânea. Porém, ainda não há evidências científicas suficientes para entender se realmente o carvão vegetal é susceptível a combustão espontânea, sendo necessário estudos para suprir essas questões. Diante disso, o objetivo desse estudo é compreender a influência de diferentes carvões vegetais, com propriedades diferentes, utilizados no setor, na combustibilidade e susceptibilidade a combustão espontânea desses. E adicionalmente reunir informações sobre as atuais regulamentações vigentes para o transporte de carvão vegetal no país, facilitando o seu entendimento para o setor. Esse estudo foi dividido em três capítulos. O capítulo 1 teve como objetivo revisar sobre as regulamentações e informações inerentes ao transporte terrestre de carvão vegetal no Brasil, com o objetivo de facilitar o entendimento para contribuir em futuros questionamentos e resoluções para a simplificação do transporte de carvão vegetal a nível nacional. A principal legislação e regulamentação para transporte de carvão vegetal é a Resolução ANTT nº 5998/22 e suas instruções complementares. Que contém as regras para o transporte desse produto quando enquadrado como carga perigosa, em nível nacional. Ainda, no estado de Minas Gerais, estado com maior produção de carvão vegetal, encontra-se a Lei nº 22.805/2017, que estabelece medidas relativas ao transporte de produtos perigosos no estado, entre as medidas a obrigatoriedade de possuir um plano de Ação de emergência (PAE), podendo acarretar mais custos no transporte de carvão vegetal. O capítulo 2 teve como objetivo avaliar a ocorrência ou não da combustão espontânea de carvões vegetais de *Corymbia* e

Eucalyptus, com diferentes teores de umidade, de acordo com o Manual de Ensaio e Critérios (Recomendações Sobre o Transporte de Mercadorias Perigosas) pela ONU. Para os ensaios de combustão espontânea, tanto as umidades estudadas quanto o material genético utilizado para a produção do carvão vegetal, não influenciaram na susceptibilidade a combustão espontânea. O capítulo 3 teve como objetivo avaliar duas granulometrias diferentes das amostras de carvões vegetais de Eucalyptus sp., com diferentes teores de carbonos fixos, na combustibilidade e no teste de combustão espontânea. O ensaio de combustão espontânea foi influenciado pelo teor de carbono fixo do carvão vegetal e sua granulometria. O resultado positivo para esse ensaio foi encontrado apenas no carvão vegetal com teor de carbono fixo de 68% e granulometria menor de com aproximadamente 5x2,5x2,5 cm. Esses resultados evidenciam a importância de boas práticas no transporte de carvão vegetal, sendo esses transportados com teores de carbono fixo acima de 68%, para não ocorrer o risco da suscetibilidade na combustão espontânea nesse material.

Palavras-chave: Carga perigosa; Subclasse 4.2; Termorredutor; Combustão Espontânea; Siderurgia

ABSTRACT

GUIRARDI, Bruna Duque, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2024. **Evaluation of combustibility and spontaneous combustion of *Corymbia* and *Eucalyptus* charcoal.** Adviser: Benedito Rocha Vital.

Brazil is the world's leading producer of charcoal, much of which goes to the steel industry and is used as a thermo-reducer. The use of charcoal in this sector makes it a leading producer of "green steel". Therefore, there are several studies and technologies aimed at optimizing all the processes in this production system, increasing the yield and quality of the product. However, there are still many challenges to be overcome by the sector, one of which is the high cost of transportation due to the classification of charcoal as dangerous cargo. In Resolution 5998/22 and its supplementary instructions, the National Land Transport Agency classifies charcoal as hazardous cargo, in class 4.2, which includes materials with a risk of spontaneous combustion. However, there is still not enough scientific evidence to understand whether charcoal is susceptible to spontaneous combustion, and studies are needed to answer these questions. In view of this, the aim of this study is to understand the influence of different vegetable coals, with different properties, used in the sector, on their combustibility and susceptibility to spontaneous combustion. It also aims to gather information on the current regulations in force for the transportation of charcoal in the country, making it easier for the sector to understand them. This study was divided into three chapters. The objective of Chapter 1 was to review the regulations and information inherent to the overland transportation of charcoal in Brazil, with the aim of facilitating understanding and contributing to future questions and resolutions to simplify the transportation of charcoal at a national level. The main legislation and regulation for charcoal transportation is ANTT Resolution No. 5998/22 and its complementary instructions. This contains the rules for transporting this product when it is classified as dangerous cargo, at a national level. Also, in the state of Minas Gerais, the state with the highest charcoal production, there is Law No. 22.805/2017, which establishes measures relating to the transportation of dangerous products in the state, including the obligation to have an emergency action plan (PAE), which may lead to higher costs in the transportation of charcoal. The aim of Chapter 2 was to assess whether or not spontaneous combustion occurs in *Corymbia* and *Eucalyptus* charcoal at different moisture contents, in accordance with the UN Manual of Tests and Criteria (Recommendations on the Transport of Dangerous Goods). For the

spontaneous combustion tests, both the humidity levels studied and the genetic material used to produce the charcoal had no influence on susceptibility to spontaneous combustion. The aim of Chapter 3 was to evaluate two different grain sizes of Eucalyptus sp. charcoal samples, with different fixed carbon contents, in terms of combustibility and the spontaneous combustion test. The spontaneous combustion test was influenced by the fixed carbon content of the charcoal and its particle size. Positive results for this test were only found for charcoal with a fixed carbon content of 68% and a smaller grain size of approximately 5x2.5x2.5 cm. These results show that good practices are needed when transporting charcoal with fixed carbon contents above this level, so as not to run the risk of spontaneous combustion.

Keywords: Dangerous cargo; Subclass 4.2; Thermoreducer; Spontaneous combustion ; Steel industry

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	13
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16
CAPÍTULO 1	
1. INTRODUÇÃO.....	19
2. CARVÃO VEGETAL NO BRASIL.....	20
3. ESTOCAGEM E TRANSPORTE DE CARVÃO VEGETAL.....	24
4. REGULAMENTAÇÕES PARA O TRANSPORTE DE CARVÃO VEGETAL	26
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	34
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35
CAPÍTULO 2	
1. INTRODUÇÃO.....	43
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
2.1 MATERIAL.....	45
2.2 PROPRIEDADES DOS CARVÕES VEGETAIS.....	46
2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER.....	47
2.4 CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS (PYGC/MS)	48
2.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS CARVÕES VEGETAIS.....	48
2.7 ENSAIO DE COMBUSTÃO ESPONTÂNEA	49
2.8 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	52
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	73
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
CAPÍTULO 3	
1. INTRODUÇÃO.....	86

2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	88
2.1 MATERIAL.....	88
2.2 PROPRIEDADES DOS CARVÕES VEGETAIS.....	89
2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS CARVÕES VEGETAIS.....	89
2.4 ENSAIO DE COMBUSTÃO ESPONTÂNEA.....	90
2.5 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	91
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	92
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	105
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106

INTRODUÇÃO GERAL

A cadeia produtiva de carvão vegetal no Brasil é impulsionada principalmente pelas indústrias siderúrgicas do país, sendo assim, tem-se uma demanda considerável dessa matéria prima com qualidades específicas. De acordo com o relatório do IBÁ (2024), a produção de carvão vegetal no Brasil foi de 6,7 milhões de toneladas, em 2023. Dessa produção para 99,3% foram utilizadas madeiras de florestas plantadas, com destaque para as espécies de eucaliptos (IBGE, 2023). Devido a essa importância, do carvão vegetal para atender a essas necessidades, torna-se indispensável o uso de tecnologias e estudos científicos para suprir os desafios ainda enfrentados no setor. Entre esses desafios se tem a classificação do carvão vegetal como carga perigosa, na subclasse 4.2.

Para esse transporte do carvão vegetal é necessário custos adicionais para atender as exigências estabelecidas na Resolução ANTT nº 5998/22 e suas instruções complementares, elaborada pela Agência Nacional de Transporte Terrestre (ANTT), a qual enquadra o carvão vegetal como carga perigosa, classe 4.2, que considerada a possibilidade de combustão espontânea. No entanto, não foram realizados estudos científicos e comprobatórios suficientes para que o carvão vegetal fosse enquadrado como carga perigosa, o que salienta a importância de estudos para suprir esse gargalo e desmistificar a possibilidade de combustão espontânea para esse material.

O enquadramento do carvão vegetal como carga perigosa, sujeita a combustão espontânea, é bastante questionável e não aceita pelo setor produtivo e por vários pesquisadores de diversos centros de estudos do Brasil e do mundo. Então, fica o questionamento, do porquê o carvão vegetal ser enquadrado nessa classe. Adicionalmente, ocorre vários incidentes, tanto em pátios de estocagem e silos, quanto em seu transporte até os centros consumidores, onde várias cargas de carvão vegetal se incendiaram, acarretando a dúvida sobre a susceptibilidade ou não do carvão vegetal a combustão espontânea. Esses episódios, em sua maioria, podem estar relacionados a não estabilização da temperatura do carvão vegetal após sua produção, não sendo resfriado adequadamente, em consequência, quando são transportados ainda quentes, tendo uma grande quantidade de energia no interior das suas peças ou da carga, pode ocorrer a combustão desse material.

A combustão espontânea é um fenômeno de aumento de temperatura de uma material sob condições ambientais, onde ocorre um processo físico-químico, aquecendo um material, quando esse calor não dissipa para o ambiente e ocorre a combustão do material (Carras e Young, 1994). De acordo com Miura (2016), a combustão espontânea é decorrente a uma

interação entre oxigênio e material, sendo influenciado por fatores intrínsecos (propriedades do material) e fatores extrínsecos (condições ambientais de armazenamento e transporte). Sendo assim, salienta-se a importância de estudar as propriedades do material e sua relação com essas condições ambientais o quais são submetidos.

As propriedades do carvão vegetal, como composição elementar, teor de carbono fixo, teor de materiais voláteis, teor de cinzas, poder calorífico superior, densidade aparente, densidade a granel, entre outros, variam de acordo com a espécie utilizada e sistema produtivo. Em termos de propriedade e uso do carvão vegetal, as propriedades inerentes a madeira são cruciais tanto quanto os parâmetros do processo produtivo, principalmente a temperatura de carbonização final (Dufourny et al., 2019; Kluska et al., 2020). Como exemplo, quanto maior a temperatura final de carbonização maior será o teor de carbono fixo, menor será os teores de hidrogênio e oxigênio (Silva e Ataíde, 2019). Logo, ressalta-se a importância de estudar essa variação das propriedades do carvão vegetal em relação a sua combustibilidade, e consequentemente, a susceptibilidade a combustão espontânea.

Na literatura a diversas análises que são feitas para tentar prever sobre a combustão espontânea, como exemplo a calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise térmica diferencial (DTA), temperatura de inflamabilidade, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia infravermelha in situ (FTIR), e estudo das propriedades dos materiais como teor de materiais voláteis, teor de cinzas e carbono fixo, entre outras (Wang et al., 2016; Li et al., 2019; Janković et al., 2020; Zhao et al., 2020).

Adicionalmente, a partir das análises de TGA e DSC podemos obter resultados de propriedades de queima, como a temperatura de ignição (T_i), temperatura de Burnout (T_b), temperatura máxima de perda de massa ($T_{máx}$), taxa máxima de combustão $[(dm/dt)_{máx}]$, taxa média de combustão $[(dm/dt)_{média}]$ e o tempo de ignição (t_{ig}), índice de ignição (D_i), característico da combustão (S) e de inflamabilidade (C_i), auxiliando para comparar a reatividade e combustibilidade entre combustíveis (Moon et al., 2013; Zhu et al., 2024).

O índice de ignição (D_i) indica o desempenho da ignição enquanto o índice de inflamabilidade (C_i) indica o desempenho da queima de um combustível. Já o índice característico da combustão (S) indica a reatividade de combustão durante todo o processo, ou seja, quanto maior esse índice melhor será o desempenho de combustão do carvão (Qian et al., 2012; Moon et al., 2013; Wu et al., 2018; Zhu et al., 2024).

Todas essas análises podem servir de suporte para entender a combustibilidade de um material, consequentemente, a susceptibilidade ou não de um material para a combustão espontânea. Sendo assim, O presente estudo visou compreender a influência de diferentes

carvões vegetais, com propriedades diferentes, na combustibilidade e susceptibilidade a combustão espontânea desses materiais. E reunir informações sobre as atuais regulamentações vigentes para o transporte terrestre de carvão vegetal no país. Esse estudo foi dividido em três capítulos.

O capítulo 1 apresenta uma revisão de literatura, a qual aborda as regulamentações e informações sobre o transporte de carvão vegetal, com o objetivo de facilitar o entendimento para setor e poder contribuir para futuros questionamentos e resoluções para a simplificação do transporte de carvão vegetal a nível nacional.

O capítulo 2 apresenta um estudo para avaliar a ocorrência ou não da combustão espontânea de carvões vegetais, produzidos com madeira de florestas plantadas de clones de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis* e *Corymbia torrelliana* x *C. citriodora*, com diferentes teores de umidade, para vim a contribuir com as regulamentações e normativas relacionadas ao estoque e transporte do carvão vegetal no Brasil.

O capítulo 3 apresenta um estudo para avaliar duas granulometrias diferentes das amostras de carvões vegetais de *Eucalyptus sp.*, com diferentes teores de carbonos fixos, na combustibilidade e no teste de combustão espontânea preconizado pelo Manual de Ensaio e Critérios (Recomendações Sobre o Transporte de Mercadorias Perigosas) pela ONU.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES – ANTT. **Resolução N° 5.998, de 3 de novembro de 2022.** Atualiza o Regulamento para o Transporte Rodoviário de Produtos Perigosos e aprova as suas Instruções Complementares, e dá outras providências. Brasília: ANTT, 2022. Disponível em: https://anttlegis.antt.gov.br/action/ActionDatalegis.php?acao=detalharAto&tipo=RES&numeroAto=00005998&seqAto=000&valorAno=2022&orgao=DG/ANTT/MI&codTipo=&desItem=&desItemFim=&cod_menu=5408&cod_modulo=161&pesquisa=true. Acesso em: 26 maio 2024.

CARRAS, J. N.; YOUNG, B. C. Self-heating of coal and related materials: models, application, and test methods. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 20, n. 1, p. 1-15, 1994.

DUFOURNY, A.; VAN DE STEENE, L.; HUMBERT, G.; GUIBAL, D.; MARTIN, L.; BLIN, J. Influence of pyrolysis conditions and the nature of the wood on the quality of charcoal as a reducing agent. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 137, p. 1-13, 2019.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Relatório Anual Ibá 2024.** São Paulo. 2024. Disponível em: < <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio2024.pdf>> Acesso em: 10 novembro 2024.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura (PEVS - 2023).** Brasil, 2023. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pevs/quadros/brasil/2023>. Acesso em: maio de 2024.

JANKOVIĆ, B.; MANIĆ, N.; STOJILJKOVIĆ, D.; JOVANOVIĆ, V. The assessment of spontaneous ignition potential of coals using TGA–DTG technique. **Combustion and Flame**, v. 211, p. 32-43, 2020.

KLUSKA, J.; OCHNIO, M.; KARDAŚ, D. Carbonization of corncobs for the preparation of barbecue charcoal and combustion characteristics of corncob char. **Waste management**, v. 105, p. 560-565, 2020.

LI, Q. W.; XIAO, Y.; WANG, C. P.; DENG, J.; SHU, C. M. Thermokinetic characteristics of coal spontaneous combustion based on thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 250, p. 235-244, 2019.

MIURA, K. Adsorption of water vapor from ambient atmosphere onto coal fines leading to spontaneous heating of coal stockpile. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 1, p. 219-229, 2016.

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

QIAN, W, XIE.; Q, HUANG, Y.; DANG, J.; SUN, K.; YANG, Q.; WANG, J. Combustion characteristics of semicokes derived from pyrolysis of low rank bituminous coal. **International Journal of Mining Science and Technology**, v.22, n.5, p.645-650, 2012.

SILVA, F. T. M.; ATAÍDE, C. H. Valorization of *Eucalyptus urograndis* wood via carbonization: Product yields and characterization. **Energy**, v. 172, p. 509-516, 2019.

WANG, C.; YANG, Y.; TSAI, Y. T.; DENG, J.; SHU, C. M. Spontaneous combustion in six types of coal by using the simultaneous thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 126, p. 1591-1602, 2016.

WU, S.; ZHANG, S.; WANG, C.; MU, C.; HUANG, X. High-strength charcoal briquette preparation from hydrothermal pretreated biomass wastes. **Fuel Processing Technology**, v. 171, p. 293-300, 2018.

ZHAO, T.; YANG, S.; HU, X.; SONG, W.; CAI, J.; XU, Q. Restraining effect of nitrogen on coal oxidation in different stages: Non-isothermal TG-DSC and EPR research. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 30, n. 3, p. 387-395, 2020.

ZHU, G.; WEN, C.; LIU, T.; XU, M.; LING, P.; WEN, W.; LI, R. Combustion and co-combustion of biochar: Combustion performance and pollutant emissions. **Applied Energy**, v. 376, 124292, 2024.

CAPÍTULO 1

REGULAMENTAÇÕES PARA O TRANSPORTE TERRESTRE DE CARVÃO VEGETAL NO BRASIL: UMA REVISÃO

Resumo: O carvão vegetal é uma importante matéria prima renovável para a indústria siderúrgica, o qual é utilizado como agente termorreduzidor. Em sua cadeia produtiva, existe uma ampla gama de atividades, que vão desde a extração de madeira, produção nas unidades produtivas de carvão (UPC), estocagem e transporte até as siderurgias, entre outros. Em consequência, o setor está implantando diversas tecnologias para otimização do processo, para maximizar o rendimento e qualidade do produto. No entanto o setor ainda enfrenta um alto custo agregado no transporte de carvão vegetal, devido ao enquadramento desse material como carga perigosa, na subclasse 4.2 (substâncias sujeitas a combustão espontânea). Em decorrência dessa classificação, existem diversos regulamentos para o transporte desse produto, tanto em âmbito nacional como estadual, sendo assim, os produtos enfrentam dificuldades no entendimento para o devido comprimento desses regulamentos e suas várias exigências para o transporte desse material. O presente estudo tem como objetivo compilar as informações das regulamentações necessárias para o transporte de carvão vegetal, visando o melhor entendimento para eventuais questionamentos do setor sobre o enquadramento ou não desse produto como carga perigosa pela Agência Nacional de Transporte Terrestre (ANTT). Na literatura e legislação sobre a regulamentação do transporte de carvão vegetal, encontra-se a Resolução ANTT nº 5998/22 e suas instruções complementares. Que contém as regras para o transporte desse produto quando enquadrado como carga perigosa. Adicionalmente, em suas instruções complementares, há a possibilidade do não enquadramento do carvão vegetal como carga perigosa, caso seja realizado o teste de combustão espontânea, seguindo o manual de ensaio e critérios de cargas perigosas elaborado pela ONU. Ainda, no estado de minas gerais, estado com maior produção de carvão vegetal, encontra-se a Lei nº 22.805/2017, que estabelece medidas relativas ao transporte de produtos perigosos no estado, entre as medidas a obrigatoriedade de possuir um plano de Ação de emergência (PAE), podendo acarretar mais custos no transporte de carvão vegetal.

Palavras-chave: Carga perigosa, subclasse 4.2, combustão espontânea e siderurgia.

Abstract: Charcoal is an important renewable raw material for the steel industry and is used as a heat-reducing agent. In its production chain, there is a wide range of activities, ranging from wood extraction, production in charcoal production units (UPC), storage and transportation to the steel mills, among others. As a result, the sector is implementing various technologies to optimize the process, to maximize the yield and quality of the product. However, the sector still faces a high added cost in the transportation of charcoal, due to the classification of this material as hazardous cargo, in subclass 4.2 (substances subject to spontaneous combustion). As a result of this classification, there are various regulations for the transportation of this product, both at national and state level, and products therefore face difficulties in understanding how to comply with these regulations and their various requirements for the transportation of this material. The aim of this study is to compile information on the regulations required for the transportation of charcoal, with a view to better understanding any questions the sector may have about whether this product is classified as dangerous cargo by the National Land Transport Agency (ANTT). The literature and legislation on the regulation of charcoal transportation includes ANTT Resolution No. 5998/22 and its supplementary instructions. This contains the rules for transporting this product when it is classified as dangerous cargo. In addition, in its supplementary instructions, there is the possibility of charcoal not being classified as dangerous cargo, if the spontaneous combustion test is carried out, following the testing manual and criteria for dangerous cargo drawn up by the UN. Also, in the state of Minas Gerais, the state with the highest charcoal production, there is Law No. 22.805/2017, which establishes measures relating to the transportation of dangerous products in the state, including the obligation to have an emergency action plan (PAE), which may lead to higher costs in the transportation of charcoal.

Keywords: Dangerous cargo, subclass 4.2, spontaneous combustion and steel industry.

1. INTRODUÇÃO

A cadeia produtiva de carvão vegetal no Brasil é impulsionada principalmente pelas indústrias siderúrgicas do país. A produção total desse produto foi de 6,7 milhões de toneladas, sendo destinada quase em sua totalidade para o mercado interno, produzidas em 2023 (IBÁ, 2024). Para atender a essa demanda, é necessário o uso de tecnologias e estudos científicos para suprir algumas dificuldades ainda enfrentados no setor, principalmente em relação ao estoque madeireiro e processo produtivo.

Após sua produção o carvão vegetal precisa ser transportado, sendo na maioria das vezes a granel em gaiolas, baús, carretas com piso móvel ou em sacarias geralmente transportadas por caminhões truck. Nesta etapa da cadeia, de transporte, existem custos adicionais quando é necessário atender às exigências estabelecidas na Resolução ANTT nº 420/04, que foi elaborada pela Agência Nacional de Transporte Terrestre (ANTT), atualizada pela Resolução ANTT 5.947/21 e recentemente revogada pela Resolução ANTT Nº 5.998, de 3 de novembro de 2022. A citada resolução enquadra o carvão vegetal como carga perigosa, pertencente à subclasse 4.2, que considera a possibilidade de combustão espontânea. No entanto, não há evidências claras em estudos científicos e comprobatórios, para que o carvão vegetal seja enquadrado como carga perigosa. Logo, deve-se destacar a importância de estudos que comprovem ou não essa característica de susceptibilidade do carvão vegetal para combustão espontânea.

Essa exigência afeta o setor, principalmente devido aos custos adicionais para o transporte quando enquadrado nesta classe ou na realização da análise de combustão espontânea, seguindo o Manual de Ensaio e Critérios de Cargas Perigosas elaborado pela ONU (ONU, 2023). Na própria Resolução ANTT Nº 5.998/22, em suas partes complementares, cita-se que ao realizar a análise de combustão espontânea, sendo o resultado negativo, o carvão vegetal pode ser não classificado como carga perigosa, exigindo-se no transporte apenas o porte da declaração do expedidor.

A discussão dessas exigências é levantada pelo setor e por pesquisadores há muito tempo, a qual foi impulsionada após a exceção concedida a nível estadual aos produtores no estado do Rio Grande do Sul (RS) (FEPAM, 2010). Os quais foram dispensados da licença de operação para transporte de produtos perigosos. Outra questão a ser levantada é qual a justificativa dessa disparidade a nível estadual, considerando-se que as características de produção e matérias primas utilizadas a nível nacional são similares.

Diante o exposto, esse artigo tem como objetivo reunir as regulamentações e informações sobre o transporte de carvão vegetal, para facilitar o entendimento para setor e contribuir para futuros questionamentos e resoluções para a simplificação do transporte de carvão vegetal a nível nacional.

2. CARVÃO VEGETAL NO BRASIL

No ano de 2022, no Brasil foi produzido cerca de 21% do carvão vegetal produzido no mundo entre os principais países produtores, o que o posiciona na primeira colocação de países

produtores de carvão vegetal, seguido por Etiópia e Nigéria (IBÁ, 2024). Por mais que o Brasil ocupe a primeira posição no ranking global de produtores de carvão vegetal, o país possui potencial para ampliação de sua produção (Loureiro et al., 2021). O panorama atual da produção de carvão vegetal proveniente de florestas plantadas no Brasil evidencia uma elevada demanda por esse material e sua influência na economia do país.

Os dados estatísticos mais recentes do relatório da Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura (PEVS-IBGE), que contém informações até o ano de 2023, mostram um aumento significativo da produção e valor gerado pelo carvão vegetal de florestas plantadas, particularmente de espécies do gênero *Eucalyptus*. No ano de 2023, a madeira de eucalipto foi utilizada para a produção de 99,3% do carvão vegetal no país, sendo o restante oriundo de outras espécies arbóreas (IBGE, 2023).

Entre os anos de 2017 e 2023, observou-se um crescimento do setor de produção de carvão vegetal de florestas plantadas de eucalipto, sendo que nesse período houve aumento de 32,95% da produção. Além disso, o valor da produção aumentou significativamente durante esse período, com uma diferença de 178,2% entre 2017 e 2023. Nota-se ainda que nos dados do entre 2022 e 2023, que a produção de carvão vegetal de eucalipto diminuiu 4,9% (IBGE, 2023).

O crescimento da produção e valor gerado por florestas plantadas de eucalipto com fins energéticos, pode ser explicado pela substituição parcial do carvão vegetal proveniente de florestas nativas. No ano de 2017, o carvão vegetal oriundo do extrativismo vegetal representava 0,84% de todo o carvão vegetal produzido no Brasil. Contudo, em 2023, esse valor foi reduzido para 0,63% (IBGE, 2023).

Essa redução pode ser atribuída as regulamentações que coíbem a utilização de espécies florestais nativas de uso nobre, como matéria prima para a produção de carvão vegetal. Silva et al. (2021) apontam que entre as principais razões para essa redução da produção de carvão vegetal oriundo do extrativismo vegetal estão as legislações mais rigorosas. Esse maior rigor é observado no âmbito federal e estadual, onde as leis estão mais exigentes quanto aos aspectos ambientais e trabalhistas, em virtude das condições insalubres corriqueiras em unidades produtoras de carvão por meio do extrativismo vegetal. Assim, um novo nicho de mercado foi aberto, criando oportunidades para o setor de produção de carvão vegetal de florestas plantadas.

A produção de carvão vegetal no Brasil é principalmente destinada para o mercado interno, em especial aos setores de ferro gusa, aço, ferro ligas e silício metálico. Esses setores investem de forma intensa em tecnologia, visando obter maior qualidade, rendimento e homogeneidade em seus produtos. Isso justifica, em partes, a necessidade dessas empresas em

investir em florestas de eucalipto e outras espécies de rápido crescimento. A heterogeneidade da madeira utilizada para a produção do carvão vegetal pode gerar problemas para as empresas do setor, como desperdício de materiais e produtos de baixa qualidade e elevada variação em suas propriedades (Soares et al., 2015; Pereira et al., 2013). Sendo assim, a utilização dessas florestas plantadas é importante para o setor.

Dessa forma, a utilização de madeira mais homogênea oriunda de florestas, principalmente as clonais de eucalipto, em comparação às florestas nativas inequiâneas com maior diversidade de espécies arbóreas, proporciona carvão vegetal com maior homogeneidade, promovendo maior estabilidade dos processos de redução. Além disso, o melhoramento genético vem proporcionando a obtenção de clones de eucalipto com propriedades tecnológicas da madeira adequadas para a produção de carvão vegetal para uso na siderurgia, como a densidade da madeira acima de $0,5 \text{ g/cm}^3$ (Dias Júnior et al., 2019; Pereira et al., 2013). Essa característica da madeira, além da constituição química estrutural, relação cerne/alburno, relação S/G, poder calorífico e teor de umidade, são altamente relevantes para a obtenção de carvão vegetal com alto rendimento, baixo custo e elevada qualidade (Oliveira et al., 2010).

Vale ressaltar que a densidade da madeira de alguns clones de eucalipto é baixa, assim, alguns materiais genéticos alternativos estão sendo testados para suprir essa demanda. Nesse sentido, espécies do gênero *Corymbia* têm demonstrado boa capacidade de produção de madeira para carvão vegetal, como alta produtividade volumétrica e densidade básica adequada para esse fim (Loureiro et al., 2021).

O melhoramento genético e o desenvolvimento de clones híbridos de *C. torelliana* x *C. citriodora* merecem destaque em relação à busca por materiais genéticos com madeira de qualidade apreciável para a produção de carvão vegetal. O do melhoramento genético para a obtenção desses clones é importante, dado que diferenças consideráveis na qualidade da madeira podem ser encontradas entre genótipos teoricamente similares (Pereira et al., 2021).

O uso de madeira de maior densidade é vantajoso para a produção de carvão vegetal a ser utilizado na siderurgia, porque a madeira mais densa resultará em carvão de maior densidade, o qual é preferido para essa finalidade (Ramos et al., 2023). Isso ocorre porque o carvão vegetal mais denso pode elevar a capacidade de carga no alto-forno, reduzindo o consumo específico do reator e os custos de transporte (Carneiro et al., 2016; Neves et al., 2011).

Adicionalmente, o carvão vegetal mais denso proporciona maior resistência mecânica (Costa et al., 2024). A baixa resistência desse material pode acarretar perdas de carvão vegetal, devido a geração de finos. Essa geração de finos pode ser superior a 25%, os quais são

classificados como partículas entre 9 e 12 mm. Esses finos são originados por abrasão, fricção ou queda do carvão vegetal durante as operações de carga, descarga e transporte do produto (Assis et al., 2016). Por isso, a densidade do carvão vegetal pode ser um importante atributo para se diferenciar a qualidade da madeira de diferentes espécies para uso na siderurgia (Lima et al., 2022).

Além das características inerentes à madeira, o rendimento e qualidade do carvão vegetal é influenciado pelo processo de carbonização, principalmente pela temperatura utilizada nesse processo. É importante salientar que a maior parte do carvão vegetal produzido no Brasil é oriundo de pequenos e médios produtores rurais. Nota-se ainda que um elevado número desses produtores faz uso de fornos de baixo rendimento de conversão de madeira a carvão vegetal e sem controle da emissão de gases de efeito estufa (GEEs). Dentre esses, o mais comum são os fornos de alvenaria convencional, popularmente chamados de “rabo-quente”, forno de encosta e fornos circulares de superfície (modelo JG) (Costa et al., 2019; Oliveira et al., 2013).

Esses fornos rudimentares, normalmente, são controlados pelo conhecimento empírico de seus operadores (carbonizadores), o que pode resultar em carbonização ineficiente, baixo rendimento gravimétrico ou volumétrico e queda da qualidade do carvão vegetal. Um exemplo é a temperatura de carbonização, onde carvões produzidos acima de 380 °C são mais friáveis. Esta propriedade do carvão vegetal resultará em um produto menos resistente mecanicamente, que pode produzir grande quantidade de finos durante seu manuseio por toda a cadeia produtiva (descarga dos fornos, carregamento, transporte e manuseio na siderúrgica), resultando em perdas ao produtor (Machado et al., 2014).

Visando contornar esse problema, projetos vêm sendo realizados a fim de promover incrementos no rendimento e qualidade do carvão vegetal produzido, além da proteção ambiental por meio da menor emissão de GEE. Uma dessas iniciativas foi o projeto Siderurgia Sustentável, implementado pelo Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD) e coordenado pelo Ministério do Meio Ambiente, sendo executado por diversas instituições, como ministérios do governo federal, agências de pesquisa e universidades públicas, entre elas a Universidade Federal de Viçosa (UFV), além de empresas do setor siderúrgico (PNUD, 2022).

Essas preocupações com a atividade de produção de carvão vegetal são explicadas pela tendência de maior uso desse produto no Brasil no setor de siderurgia e silício metálico. O fato de o carvão vegetal ser um produto termorreduzidor renovável, sugere-se que maiores investimentos ocorram para que a sua produção se torne mais eficiente e menos poluente, visto que sua cadeia de produção irá contribuir para os programas de descarbonização ambiental,

conforme o planejamento estratégico de várias empresas. Alguns programas do governo federal, como o Programa Fundo Clima do BNDES, também estão investindo nessa temática. Por meio de seu subprograma “Carvão Vegetal”, o Programa Fundo Clima visa investir em tecnologias que melhorem a eficiência e sustentabilidade da produção de carvão vegetal, com vistas a suprir as demandas do mercado (Araújo, 2021).

Segundo a Sindifer (2024) no setor siderúrgico nacional foram produzidos 31.358.161 toneladas de ferro-gusa, sendo utilizado como termorredutor o carvão vegetal em 24,2% dessa produção. Já em relação ao estado de Minas Gerais onde se concentra um maior número de indústrias desse segmento foram produzidos 12.078.990 toneladas de ferro-gusa, sendo 46,7% utilizando o carvão vegetal como termorredutor. Ainda segundo esse sindicato em busca de uma produção mais sustentável as usinas dos estados de Minas Gerais e Espírito Santo mantêm um acompanhamento permanente e rigoroso em todo o seu processo produtivo, com destaque para eficiência operacional e aquisição de matéria prima, seguindo sempre a legislação ambiental.

Complementando, como diferencial essas indústrias vêm buscando inserir a descarbonização em sua atividade, utilizando exclusivamente carvão vegetal produzido a partir de floresta plantada, em um estudo de caso realizado um inventário seguindo o programa “GHG Protocol”, aplicando os “Escopos 1, 2 e 3”, abrangendo cadeia produtiva, foi observado que para cada tonelada produzida de ferro gusa teve um saldo de remoção de 1,8 tCO₂e, entre emissão e remoção (SINDIFER, 2024).

Por mais que existam muitos avanços na cadeia produtiva do carvão vegetal, algumas lacunas ainda existem, as quais merecem atenção, como é o caso do transporte. Na área de transporte do carvão vegetal há um relevante gargalo a ser superado, especialmente relacionado a estudos para a exclusão desse produto como carga perigosa. Visto que em alguns estados da federação brasileira, como do MS e RS, conseguiram comprovar, por meio de estudos científicos, que o carvão vegetal não se adequa à subclasse 4.2 de cargas perigosas, é possível que essa decisão possa ser expandida para os demais estados (FEPAM, 2010; SEMAC, 2010). Para isso, novos estudos devem ser realizados, a fim de se garantir o transporte seguro de cargas de carvão vegetal, de modo menos custoso.

3. ESTOCAGEM E TRANSPORTE DE CARVÃO VEGETAL

O armazenamento de um determinado material requer atenção, quando há risco a combustão ou até mesmo a autocombustão. Esse comportamento pode ser influenciado pela

temperatura do material armazenado, natureza química do material, ambiente de armazenamento, estabilidade química do produto, o tamanho dos estoques, dentre outros (Ceballos et al., 2015).

Sendo assim, na produção de carvão vegetal, a etapa de resfriamento requer um controle adequado para evitar a ocorrência de combustão, podendo causar a perda desse produto (Dias et al., 2002). O tempo de resfriamento da massa de carvão vegetal pode variar entre 3 e 12 dias, a depender do tamanho do forno, visto que o resfriamento é uma função exponencial, devido às paredes dos fornos serem isolantes, aumentando resistência térmica dos fornos (Santos, 2013). Desse modo, os fornos são abertos somente após atingirem temperatura inferiores a 45 °C (Oliveira Filho et al., 2010).

Após a abertura dos fornos, o carvão pode ser estocado em pátio até o transporte ou descarregado diretamente nos caminhões. Costa (2020) salienta a importância deste armazenamento em pilhas, no pátio da unidade produtora, por pelo menos 24 horas para se evitar riscos de combustão, devido a presença de brasas. Salienta-se que a maior parte das empresas trabalha com tempo de estabilização do carvão vegetal de, pelo menos, 72 horas.

O transporte de carvão vegetal geralmente é realizado por meio de rodovias em caminhões, geralmente a carga pode ser acondicionada em gaiolas, sacarias ou caminhões truck (Silva, 2017). A logística de transporte da cadeia produtiva de carvão vegetal evoluiu notavelmente com o uso de equipamentos de alta tecnologia. Para a expedição das cargas, o carvão vegetal pode ser armazenado em bigbags, gaiolas ou containers (Santos, 2017). De modo rudimentar, existe ainda o armazenamento em sacos de ráfia. A capacidade média de carga dos transportadores é de aproximadamente 115 m³ por viagem (Mota, 2013). Na prática, atualmente a capacidade média é de 120 m³ ou 30 t em caminhões gaiola baú ou piso móvel.

O controle de abastecimento e estocagem da cadeia produtiva de carvão vegetal é realizado tanto no pátio de carbonização, quanto na indústria que recebe esta matéria prima. Este controle duplicado é necessário porque durante o transporte do carvão vegetal pode ocorrer variações nas massas e principalmente na qualidade do carvão vegetal, no tange a geração de finos e alteração da densidade (Carvalho et al. 2021).

No armazenamento e no transporte de carvão vegetal é necessário boas práticas, como por exemplo o resfriamento à temperatura indicada, para que não seja atribuído o enquadramento do carvão vegetal na subclasse 4.2 de produtos perigosos, visto que quando expedido de forma adequada esse produto pode não entrar em combustão. Baseando no que foi discutido nessa revisão e de conhecimentos por meio de percepções práticas do setor, foi desenvolvida uma análise SWOT sobre transporte de carvão vegetal (Figura 1).

Figura 1. Matriz SWOT sobre transporte de carvão vegetal.

STRENGTHS (PONTOS FORTES)	WEAKNESSES (PONTOS FRACOS)
<ul style="list-style-type: none"> I. Vasta rede de transportes terrestre, que facilitam o transporte de carvão vegetal; II. Empresas especializadas em transportes de cargas pesadas; III. Possibilidade de realizar o transporte a granel, facilitando o carregamento e descarregamento do material transportado. IV. Disponibilidade de regulamentações, existem legislação que orienta o transporte seguro. 	<ul style="list-style-type: none"> I. Altos custos operacionais em relação ao transporte, como combustível, manutenção dos veículos e pedágios; II. Regulamentações diferentes para alguns estados do país, não tendo um padrão na burocracia e custo com o transporte de carvão vegetal; III. Logística complexa, armazenamento e transporte exigem condições específicas (ventilação, temperatura controlada). IV. Geração de finos a partir do carvão vegetal durante o transporte; V. Carga molhada em períodos chuvosos.
OPPORTUNITIES (OPORTUNIDADE)	THREATS (AMEAÇAS)
<ul style="list-style-type: none"> I. Inovações tecnológicas, como sistemas de monitoramento avançados (sensores de temperatura e gases), aumentando a segurança para o transporte; II. Expansão para mercados internacionais, aproveitando a crescente demanda por fontes de energia renováveis e mais sustentáveis III. Implementação de protocolos de boas práticas pelas empresas para um transporte mais seguro. IV. Incentivos fiscais e subsídios para empresas que adotar boas práticas para transporte mais sustentáveis. 	<ul style="list-style-type: none"> I. Impacto ambiental com a emissão de CO₂, quando utilizado combustíveis de origem fóssil; II. Volatilidades nos preços do carvão vegetal, combustível e outros insumos logísticos; III. Enquadramento do carvão vegetal como carga perigosa pela regulamentação nacional, restringindo e aumento o custo dessa operação. IV. Fiscalização insuficiente: Falhas na aplicação das regulamentações aumentam os riscos.

Fonte: Próprio autor, 2024.

4. REGULAMENTAÇÕES PARA O TRANSPORTE TERRESTRE DE CARVÃO VEGETAL NO BRASIL

A lei nº 10.233, de 5 de julho de 2001, dispõe sobre a reestruturação dos transportes por vias aquaviárias e terrestres, a qual criou a Agência Nacional de Transportes Terrestres (ANTT). Nesta lei, no art. 22 constituem a esfera de atuação da ANTT o transporte rodoviário de cargas, e o transporte de cargas especiais e perigosas em rodovias e ferrovias, entre outros. Ainda no art. 24 atribui a ANTT o estabelecimento de padrões e normas técnicas complementares relativos às operações de transporte terrestre de cargas especiais e perigosas (Brasil, 2001).

A ANTT foi regulamentada pelo Decreto nº 4.130, de 13 de fevereiro de 2002, atribuindo a mesma o objetivo da implementação de políticas, regulação ou supervisão das atividades de prestação de serviços de transportes exercidas por terceiros no âmbito de sua esfera de atuação e atribuições (SUFIS, 2021).

Por meio da Resolução nº 5.998, 3 de novembro de 2022, a ANTT atualizou o regulamento para o transporte rodoviário de produtos perigosos no território nacional, aprovando instruções complementares, e dando outras providências. Nessas instruções complementares consta a relação de produtos perigosos, onde o carvão vegetal de origem animal ou vegetal é pertencente à classe ou subclasse de risco 4.2 (Tabela 1). Nessa classe 4 são considerados os sólidos inflamáveis, substâncias sujeitas à combustão espontânea e substâncias que, em contato com água, emitem gases inflamáveis. Já a subclasse 4.2 é atribuída as substâncias sujeitas à combustão espontânea (ANTT, 2022).

De acordo com a Resolução nº 5.998, 3 de novembro de 2022 da ANTT, as substâncias sujeitas à combustão espontânea são aquelas, com exceção das substâncias pirofóricas, que ao entrarem em contato com o ar, sem fornecimento de energia externa podem se autoaquecer. Essas substâncias só se inflamam em grande quantidade (quilograma) e após longos períodos de estocagem (horas ou dias). Ainda segundo a citada resolução, o auto aquecimento pode ser definido como um processo no qual ocorre uma reação gradual da substância com o oxigênio gerando calor, sendo decorrente quando a taxa de produção de calor excede a taxa de perda de calor, aumentando assim a temperatura da substância, induzindo após um tempo a sua autoignição e combustão.

Entre as instruções complementares da Resolução nº 5.998, 3 de novembro de 2022, na parte 3, constam as definições contidas na Tabela 1 de relação de produtos perigosos, onde o N° de risco 40 é atribuído ao sólido inflamável, ou substância auto reagente, ou substância sujeita ao auto aquecimento. Já na parte 2 no item 2.4.3.2.3.1, consta que deve ser classificada como substância sujeita ao auto aquecimento na subclasse 4.2, aquela que apresentar resultados positivos em ensaios realizados de acordo com o método de ensaio do manual de ensaio e critérios elaborado pela Organizações das Nações Unidas (ONU) no ano de 2023, intitulado em "Recomendações Relativas ao Transporte de Produtos Perigosos, Manual de Ensaio e Critérios.

Tabela 1. Relação de produtos perigosos

Nº ONU (1)	Nome e Descrição (2)	Classe ou subclasse de Risco (3)	Risco Subsidiário (4)	Nº de Risco (5)	Grupo de Emb. (6)	Provisões Especiais (7)	Quant. Limitada por		Embalagens e IBCs		Tanques portáteis e contentores para Granéis	
							Veículo (Kg) (8)	Emb. Interna (9)	Instrução Para Emb. (10)	Provisões Especiais (11)	Instruções (12)	Provisões Especiais (13)
1361	CARVÃO, de origem animal ou vegetal	4.2		40	II		333	ZERO	P002 IBC06	PP12	T3	TP33
		4.2		40	III	223	ILIMITADA	ZERO	P002 IBC08	PP12 B3	T1	TP33

Fonte: ANTT, 2022.

No manual de ensaios e critérios elaborado pela ONU (2023), na seção 33, é descrito os procedimentos para classificação, métodos e critérios relacionados a sólidos inflamáveis, substâncias sujeitas a autocombustão e substâncias que em contato com a água, emitem gases inflamáveis. No item 33.4.6 está descrito o método de ensaio para substâncias sujeitas ao auto aquecimento, onde a amostra da substância em sua forma comercial deve ser submetida ao ensaio em um recipiente de 100 mm³, com uma malha específica para controlar o fluxo de ar. Esse recipiente com a amostra dentro deve ser colocado em uma estufa a 140 °C, 120 °C ou 100 °C por 24 horas. Se a temperatura exceder em 60 °C o teste é considerado positivo e a substância é classificada na subclasse 4.2. O tamanho do recipiente e a temperatura usada no teste vai depender da quantidade de material a ser transportado.

Na Figura 2, está de forma esquemática, demonstrando resumidamente os parâmetros do método de ensaio e suas respectivas classificações (ONU, 2023).

Segundo as instruções complementares da Resolução n° 5.998, 3 de novembro de 2022, seguindo os ensaios de métodos e critérios para substâncias perigosas da ONU, as substâncias pertencentes à divisão 4.2 são alocadas em dois grupos de embalagens II e III, sendo o grupo de embalagem II atribuído as substâncias sujeitas a auto aquecimento que tiverem resultados positivos no ensaio com a amostra no cubo de 25 mm a 140 °C. Já o grupo de embalagem III atribuído a substâncias sujeitas a auto aquecimento, nas seguintes ocasiões:

- No caso de resultado positivo no ensaio com a amostra em um cubo de 100 mm a 140 °C, e resultado negativo no ensaio com a amostra em cubo de 25 mm a 140 °C, caso a substância for transportada em volumes superior a 3 m³ (3000 L);
- Observando-se resultado positivo em ensaio com a amostra no cubo de 100 mm a 140 °C, e resultado negativo no ensaio com a amostra em cubo de 25 mm a 140 °C, e resultado positivo quando ensaiada em um cubo de 100 mm a 120 °C, sendo transportada em volumes acima de 450 L;
- E por fim, quando o resultado for positivo no ensaio em uma amostra no cubo de 100 mm a 140 °C, e resultado negativo no ensaio com a amostra em cubo de 25 mm a 140 °C, e resultado positivo quando ensaiada em um cubo de 100 mm a 100 °C.

De acordo com essa mesma regulamentação e o mesmo manual da ONU, as substâncias não pertencem a divisão 4.2 nos casos em que:

- O resultado obtido for negativo quando ensaiado uma amostra em um cubo de 100 mm a 140 °C;

- No caso de ser transportada em volume inferior a 3 m³ (3000 L), quando apresentarem resultado positivo quando ensaiada em um cubo de 100 mm a 140 °C, e resultado negativo quando ensaiada em um cubo de 100 mm a 120 °C;
- E por fim, quando for transportada em volume inferior a 450 L, no caso de obter-se resultado positivo no ensaio em um cubo de 100 mm a 140 °C, e resultado negativo ao ser ensaiada em um cubo de 100 mm a 100 °C.

O transporte dessas substâncias quando se enquadram como cargas perigosas, a exemplo o carvão vegetal listado na subclasse 4.2, implica-se em maior custo com transporte, devido às exigências de veículos e embalagens específicas, conjunto de equipamentos de emergência, entre outros. Segundo SUFIS (2021), entre estas exigências se tem a adequação da sinalização dos veículos e dos equipamentos de transporte, e da identificação dos volumes em relação aos produtos especificados no documento para o transporte de produtos perigosos, as características técnicas e operacionais e do estado de conservação dos veículos e equipamentos, porte e do estado de conservação do conjunto de equipamentos para emergências e de proteção individual (EPIs), entre outros. Outro ponto importante é a exigência que essas substâncias perigosas sejam transportadas por caminhões que possuam rótulo da Classe de Risco.

A sinalização do veículo deve estar de acordo ao disposto no capítulo 5.3 das instruções complementares da Resolução n° 5.998, 3 de novembro de 2022 e Norma ABNT 7500 de 2017. As embalagens utilizadas para as substâncias da divisão 4.2, devem ser as permitidas na Instrução para Embalagem P002 do item 4.1.4.1 contidas nas instruções complementares da citada resolução.

A Resolução n° 5.998, 3 de novembro de 2022, dispõe ainda que o transportador deve estar devidamente inscrito no Registro Nacional de Transportadores Rodoviários de Cargas – RNTRC em categoria específica. Adicionalmente esses transportadores tem a obrigatoriedade de comprovar sua inscrição prévia no Cadastro Técnico Federal de Atividade Potencialmente Poluidora (CTF/APP), quando exigido pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Assim como também avaliar a conformidade dos veículos e equipamentos de transportes perigosos, por meio de certificação ou inspeção, em casos de transporte a granel.

Além dessas adequações, no estado de Minas Gerais (MG), que é o maior produtor entre os demais estados do país, por meio do Decreto n° 47629, de 01 de abril de 2019 foi regulamentada a Lei n° 22.805, de 29 de dezembro de 2017, que estabelece medidas relativas ao transporte de produtos ou resíduos perigosos no estado. Nesta lei no art. 5°, consta que os

transportadores de produtos e resíduos perigosos ficam obrigados a manter, diretamente ou por meio de empresa especializada, serviço de atendimento a emergências capaz:

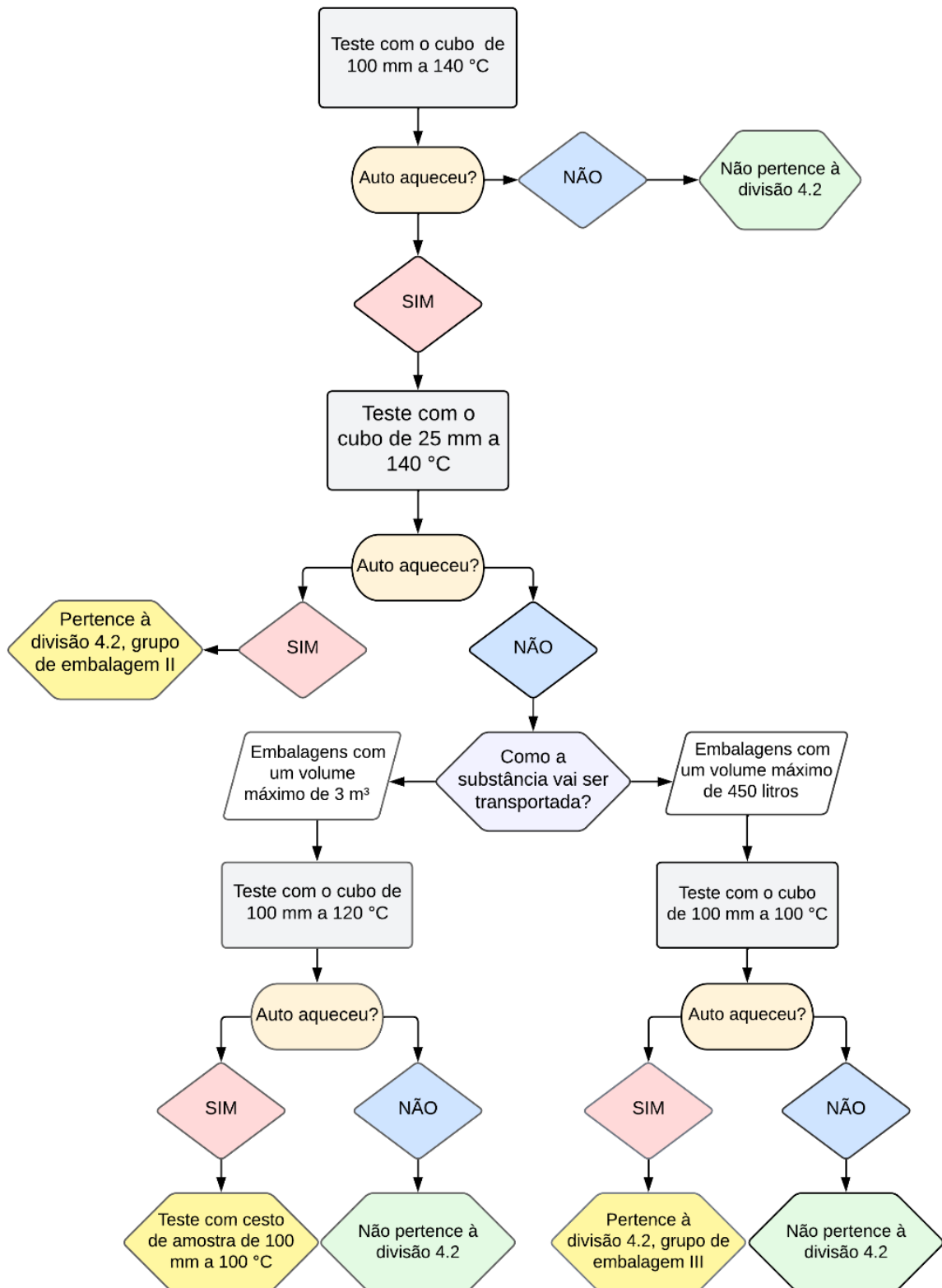
- I – Iniciar as primeiras ações emergenciais em até duas horas da ocorrência do acidente;
- II – Disponibilizar no local do sinistro os recursos apropriados para desobstrução da via e iniciar os procedimentos para transbordo, inertização, neutralização e demais métodos físicos, químicos e físico-químicos de mitigação, limpeza do local e remoção dos veículos sinistrados, em até quatro horas da ocorrência do acidente, caso ocorrido nas regiões metropolitanas, e em até oito horas nas demais localidades, salvo ocorrência de caso fortuito ou força maior;
- III – iniciar as ações de remoção dos resíduos e de descontaminação do ambiente do entorno do local do acidente em até vinte e quatro horas após a conclusão das atividades previstas no inciso II.

A empresa responsável pelo serviço de atendimento a emergências, deve estar regulamentada e cadastrada no órgão ambiental estadual. Deve manter um responsável técnico devidamente habilitado para exercer a função a esses atendimentos a emergências e acidentes. A empresa também deve dispor de recursos adequados para a atividade de atendimento emergencial proporcionais ao seu número de cliente.

Nessa Lei nº 22.805, de 29 de dezembro de 2017, no art. 6º dispõe que o transportador de produtos perigosos tem a obrigatoriedade de possuir um plano de Ação de emergência (PAE), de acordo com as diretrizes definidas em regulamento, e tem a obrigatoriedade de disponibilizar plantão de atendimento por 24h para o acionamento imediato na ocorrência de acidentes e emergências com produtos e resíduos perigosos.

O PAE segundo a Lei nº 22.805, de 29 de dezembro de 2017, tem que conter as responsabilidades, diretrizes e procedimentos técnicos e administrativos que devem ser adotados em casos de acidentes desses produtos ou resíduos perigosos. Adicionalmente também informações necessárias para obtenção de respostas rápidas em caso emergencial.

Figura 2. Diagrama do ensaio de autocombustão e classificação do grupo de embalagem utilizado no transporte de cargas perigosas segundo a ONU (2023).



Fonte: Próprio autor, adaptado de ONU, 2023

A fiscalização das exigências aplicáveis no transporte de cargas perigosas em rodovias, são realizadas tanto pela ANTT como pelas autoridades competentes com circunscrição sobre a via por onde transitar o veículo transportador (SUFIS, 2021). As infrações do regulamento nacional estão especificadas no Art. 42 da Resolução ANTT nº 5998/22.

Contradizendo as próprias indicações da regulamentação do transporte de cargas perigosas, na Resolução ANTT nº 5998/22, em suas instruções complementares, se o teste é realizado de acordo com o manual de critérios da ONU, e o resultado for negativo, esse produto não se enquadra na subclasse de risco 4.2 ou em qualquer outra classe ou subclasse. Sendo assim a regulamentação que rege o transporte terrestre de produtos perigosos não necessita ser aplicada. No entanto, faz-se necessário o porte de uma declaração do expedidor atestando que seu produto foi ensaiado e não foi considerado perigoso para fins de transporte.

Para a realização desse ensaio, de acordo com o manual de critérios da ONU demanda custos, e considerando ainda que a matéria prima e processo de obtenção dos produtos são semelhantes, ou seja, possui uma homogeneidade, não se justifica a execução do teste para cada produtor. Sendo assim a Superintendência de Serviços de Transporte de Cargas (SUCAR) publicou um Comunicado em 2010, o qual possibilita a realização do ensaio para expedição de carvão vegetal por terceiros, seguindo o Manual de Ensaio e Critérios da ONU (2009). Neste mesmo comunicado atribui a responsabilidade do expedidor de atestar, em declaração, a não periculosidade do carvão vegetal a ser transportado, respondendo pelas informações prestadas em todas as esferas administrativas e penais cabíveis.

Adicionalmente na Resolução ANTT nº 5998/22 em seu documento complementar parte 3, também estabelece a admissão da validade e abrangência de testes realizados para a classificação não pertencente a subclasse 4.2, em carvões vegetais que utilizem a mesma variedade de matéria-prima, ou seja, espécie, e mesmo processo de obtenção. Sendo de total responsabilidade do expedidor a emissão da declaração de que esse produto não se enquadra como carga perigosa. Ainda estabelece que o teste seja realizado na versão mais atualizada do Manual de Ensaio e Critérios, publicado pela ONU. A declaração emitida pelo expedidor deve ser única para cada expedição desse produto. Por fim, também determina que o carregamento do carvão vegetal no respectivo veículo de transporte só seja realizado após a sua estabilização térmica pós carbonização.

No estado do Rio Grande do Sul (RS), a Fundação Estadual de Proteção Ambiental (FEPAM), levou em consideração o estudo realizado pela Fundação de Ciência e Tecnologia (CIEN TEC-RS), que traz evidências da impossibilidade da combustão espontânea do carvão vegetal (Rohde, 2005), e publicou a Resolução N.º 004, de 19 de julho de 2010, dispensando a

licença ambiental para transporte de carvão vegetal dentro do estado do RS. Nessa Resolução no artigo art. 1º cita que o carvão vegetal, ensacado ou a granel, considerado como produto perigoso Classe 4.2, número da ONU 1361 pela resolução da ANTT nº 5998/22, fica dispensado de Licença de Operação para transporte de produtos perigosos no RS (FEPAM, 2010).

Já no estado de Mato Grosso do Sul (MS), a Resolução SEMAC nº 3 de 29 de março de 2010 dispõe sobre o cadastramento e o licenciamento ambiental simplificado para a atividade de transporte de carvão vegetal e estabelecendo todos os procedimentos necessários para esse licenciamento. Nessa simplificação de licenciamento de transporte no estado de Mato grosso do Sul não é necessário um plano de Ação de emergência (PAE) que deve ser adotado em caso de acidente de cargas perigosas. Nesse mesmo sentido, no estado de Mato Grosso Decreto nº 658, de 02 de setembro de 2011, também dispensa a necessidade do licenciamento ambiental junto a SEMA/MT para atividade de transporte de carvão vegetal. No entanto, mesmo sendo facilitado a licença ambiental para o transporte de carvão vegetal nesses estados, em ambos os casos o transporte deve seguir a Resolução ANTT nº 5998/22.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O setor de carvão vegetal vem sendo aquecido, principalmente, pela sua importância na indústria siderúrgica. Essa matéria prima de fonte renovável agrega valor para essas indústrias, devido as preocupações com as mudanças climáticas. Dessa forma, a demanda por processos produtivos mais sustentáveis, em especial relacionados à matéria prima utilizada nesses processos, aumentam a procura por produtos renováveis de qualidade apreciável para uso industrial.

Por conta dessa demanda, busca-se cada vez mais suprir obstáculos em diversas áreas do setor, entre essas, no transporte do carvão vegetal. A etapa de transporte enfrenta dificuldades no entendimento e nos custos para seguir as exigências da ANTT, decorrente a inclusão do carvão vegetal na subclasse 4.2, o qual é enquadrado como produto perigoso.

Fica evidente a necessidade de estudos científicos para o enquadramento ou não do carvão vegetal na subclasse 4.2 de produtos perigosos, visto que na própria Resolução ANTT nº 5998/22 o produto pode ser retirado dessa subclasse. Para que isso ocorra, deve-se obter resultado negativo de autocombustão, quando feito o teste de acordo com manual de critérios da ONU. Assim, esses custos com o teste ou a adequação do transporte de carga perigosas torna difícil, ou até mesmo inviável, a atividade.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES – ANTT. **Resolução N° 5.947, de 1° de junho de 2021.** Atualiza o Regulamento para o Transporte Rodoviário de Produtos Perigosos e aprova as suas Instruções Complementares, e dá outras providências. Brasília: ANTT, 2021. Disponível em: https://anttlegis.antt.gov.br/action/ActionDatalegis.php?acao=abrirTextoAto&link=S&tipo=RES&numeroAto=00005947&seqAto=000&valorAno=2021&orgao=DG/ANTT/MI&codTipo=&desItem=&desItemFim=&cod_modulo=161&cod_menu=5408. Acesso em: 26 maio 2024.

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES – ANTT. **Resolução N° 5.998, de 3 de novembro de 2022.** Atualiza o Regulamento para o Transporte Rodoviário de Produtos Perigosos e aprova as suas Instruções Complementares, e dá outras providências. Brasília: ANTT, 2022. Disponível em: https://anttlegis.antt.gov.br/action/ActionDatalegis.php?acao=detalharAto&tipo=RES&numeroAto=00005998&seqAto=000&valorAno=2022&orgao=DG/ANTT/MI&codTipo=&desItem=&desItemFim=&cod_menu=5408&cod_modulo=161&pesquisa=true. Acesso em: 26 maio 2024.

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES – ANTT. **Resolução N° 420/04, de 12 de fevereiro de 2004.** Aprova as Instruções Complementares ao Regulamento do Transporte Terrestre de Produtos Perigosos. Disponível em: <http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/transporte/documentos/Resolucao-ANTT-420.pdf>. Acesso em: 26 maio 2024.

ARAÚJO, J. B. C. N. **Análise do mercado brasileiro de carvão vegetal.** Tese (Doutorado em Ciências Florestais). Universidade de Brasília. Brasília, 2021.

ASSEMBLEIA LEGISLATIVA DE MINAS GERAIS. **Lei 22.805 de 29 de dezembro de 2017.** Belo Horizonte: 2017. Disponível em: <https://www.almg.gov.br/consulte/legislacao/completa/completa.html?tipo=DEC&num=47629&comp=&ano=2019>. Acesso em: 26 maio 2024.

ASSIS, M. R.; BRANCHIAU, L.; NAPOLI, A.; TRUGILHO, P. F. Factors affecting the mechanics of carbonized wood: literature review. **Wood Science and Technology**, v. 1, p. 519-536, 2016. <https://doi.org/10.1007/s00226-016-0812-6>

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 7500: 2017 Identificação para o transporte terrestre, manuseio, movimentação e armazenamento de produtos**. Rio de Janeiro, 2017.

BRASIL. **Lei nº 10.233, de 5 de junho de 2001**. Dispõe sobre a reestruturação dos transportes aquaviário e terrestre, cria o Conselho Nacional de Integração de Políticas de Transporte, a Agência Nacional de Transportes Terrestres, a Agência Nacional de Transportes Aquaviários e o Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes, e dá outras providências. Brasília, DF: Presidência da República, 2001. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/leis_2001/L10233.htmcompilado.htm. Acesso em: 26 maio 2024.

CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; FREDERICO, P. G. U.; FIALHO, L. F.; FIGUEIRÓ, C. G.; SILVA, C. M. S. Efeito do material genético e do sítio na qualidade do carvão vegetal de madeira de curta rotação. **Floresta**, v. 46, p. 473-480, 2016. <https://revistas.ufpr.br/floresta/article/view/45704/30147>.

CARVALHO, L. M. E. D.; MELO, A.; UMBELINO, G. J. D. M.; MUND, J. P.; SANTOS, J. G. D.; ROSETTE, J.; SILVEIRA, D.; GORGENS, E. B. Charcoal heaps volume estimation based on unmanned aerial vehicles. **Southern Forests: a Journal of Forest Science**, v. 83, n. 4, p. 303-309, 2021.

CEBALLOS, D. C. C.; HAWBOLDT, K.; HELLEUR, R. Effect of production conditions on self-heating propensity of torrefied sawmill residues. **Fuel**, v.160, p. 227-237, 2015.

COSTA, A. C. P. R.; RAMALHO, F. M. G.; COSTA, L. R.; TRUGILHO, P. F.; HEIN, P. R. G. Classification of commercial charcoal for domestic use by near infrared

spectroscopy. **Biomass and Bioenergy**, v. 127, 105280, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105280>

COSTA, L. J.; CASTRO; V. R., TRUGILHO; P. F., LANA, A. Q.; OLIVEIRA, A. C.; LIMA, M. D. R., PROTÁSIO, T. P.; CARNEIRO, A. C. O.; PAULA, M. O. Physical–chemical properties and hygroscopicity of Brazilian metallurgical charcoal. **Wood Science and Technology**, v. 58, n. 2, p. 503-532, 2024.

COSTA, L. J. **Relação água-carvão vegetal de eucalipto produzido em diferentes temperaturas**. Tese (Doutorado em Ciências Florestais). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2020.

DIAS JÚNIOR, A. F.; OLIVEIRA, R. N.; DEGLISE, X.; SOUZA, N. D.; BRITO, J. O. Infrared spectroscopy analysis on charcoal generated by the pyrolysis of *Corymbia citriodora* wood. **Revista Matéria**, v. 24, e12387, 2019. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620190003.0700>

DIAS, E. C.; ASSUNÇÃO, A. Á.; GUERRA, C. B.; PRAIS, H. A. Processo de trabalho e saúde dos trabalhadores na produção artesanal de carvão vegetal em Minas Gerais, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 18, p. 269-277, 2002.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL – FEPAM. **Resolução N.º 004, de 19 de julho de 2010**. Dispensa o transporte de carvão vegetal, de licenciamento ambiental. Porto Alegre: FEPAM, 2010. Disponível em: https://ww3.fepam.rs.gov.br/licenciamento/area4/18_02.asp?tipo=6&num=04&ano=2010&status=&key=. Acesso em: 26 maio 2024.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Relatório Anual Ibá 2024**. São Paulo. 2024. Disponível em: < <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio2024.pdf> > Acesso em: 10 novembro 2024.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura (PEVS - 2023)**. Brasil, 2023. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pevs/quadros/brasil/2023>. Acesso em: maio de 2024.

LIMA, M. D. R.; MASSUQUE, J.; BUFALINO, L.; TRUGILHO, P. F.; RAMALHO, F. M. G.; PROTÁSIO, T. P.; HEIN, P. R. G. Clarifying the carbonization temperature effects on the production and apparent density of charcoal derived from Amazonia wood wastes. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 166, 105636, 2022.

LOUREIRO, B. A.; ASSIS, M. R.; MELO, I. C. N. A.; OLIVEIRA, A. F. C. F.; TRUGILHO, P. F. Rendimento gravimétrico da carbonização e caracterização qualitativa do carvão vegetal em clones de híbridos de *Corymbia* spp para uso industrial. **Ciência Florestal**, v. 31, p. 214-232, 2021. <https://doi.org/10.5902/1980509836120>

MACHADO, G. O.; VOGEL, F.; SILVA, M. M. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas, químicas e energéticas do carvão de cinamomo (*Melia azedarach* L.). **Ambiência**, v. 10, p. 83-96, 2014.

MOTA, F. C. **Análise da cadeia produtiva do carvão vegetal oriundo de *Eucalyptus* sp. no Brasil**. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Universidade de Brasília. Brasília, 2013.

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

OLIVEIRA FILHO, D.; TEIXEIRA, C. A.; SILVA, J. D. S.; REIS, H. O.; VOROBIEFF, C. L. Resfriamento rápido de fornos de carbonização. **Engenharia Agrícola**, v. 30, p. 1023-1032, 2010.

OLIVEIRA, A. C.; CARNEIRO, A. C. O.; PEREIRA, B. L. C.; VITAL, B. R.; CARVALHO, A. M. M. L.; TRUGILHO, P. F.; DAMÁSIO, R. A. P. Otimização da produção do carvão

vegetal por meio do controle de temperaturas de carbonização. **Revista Árvore**, v. 37, p. 557-566, 2013 <https://doi.org/10.1590/S0100-67622013000300019>

OLIVEIRA, A. C.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; ALMEIDA, W.; PEREIRA, B. L. C.; CARDOSO, M. T. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Scientia Forestalis**, v. 38, p. 431-439, 2010. <https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr87/cap10.pdf>

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CARVALHO, A. M. M. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, A. C.; FONTES, M. P. F. Influence of chemical composition of *Eucalyptus* wood on gravimetric yield and charcoal properties. **BioResources**, v. 8, 4574-4592, 2013.

PEREIRA, K. D.; CARNEIRO, A. P. S.; CARNEIRO, A. C. O.; SANTOS, G. R.; FIALHO, L. F. Função discriminante de Fisher para classificação do carvão vegetal de clones de *Corymbia* e *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, v. 49, e3474, 2021. <https://doi.org/10.18671/scifor.v49n130.07>

PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO - PNUD. **Projeto Siderurgia Sustentável**. Disponível em: <https://www.br.undp.org/content/brazil/pt/home/projects/SiderurgiaSustentvel.html>. Acesso em: maio de 2024.

RAMOS, D. C.; CARNEIRO, A. D. C. O.; SIQUEIRA, H. F. D.; OLIVEIRA, A. C.; PEREIRA, B. L. C. Qualidade da madeira e do carvão vegetal de quatro clones de *Eucalyptus* com idades entre 108 e 120 meses. **Ciência Florestal**, v. 33, n. 1, e48302, 2023.

ROHDE, G. M. **Evidências Científicas da Impossibilidade da Combustão Espontânea do Carvão Vegetal Produzido no Estado do Rio Grande do Sul**. Série Técnica Especial. CIENTEC, Porto Alegre, 2005.

SANTOS, I. D. S. D. **Resfriamento artificial de carvão vegetal em fornos de alvenaria**. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE, DO PLANEJAMENTO, DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA – SEMAC. **Resolução SEMAC n° 03, de 29 de março de 2010**. Dispõe sobre o cadastramento e o licenciamento ambiental simplificado para a atividade de transporte de carvão. Campo Grande: SEMAC, 2010. Disponível em: <https://www.imasul.ms.gov.br/legislacao-ambiental/resolucoes/>. Acesso em: 26 maio 2022.

SECRETARIA DE ESTADO DO MEIO AMBIENTE – SEMA. **Decreto N° 658, de 02 de setembro de 2011**. Dispõe sobre a dispensa de licenciamento ambiental para a atividade de transporte de carvão vegetal. Cuiabá: SEMA, 2011. Disponível em: <https://iframe.leisestaduais.com.br/mt/decreto-n-658-2011-mato-grosso-dispoe-sobre-a-dispen-sa-de-licenciamento-ambiental-para-a-atividade-de-transporte-de-carvao-vegetal?origin=instituicao> >. Acesso em: 26 maio 2022.

SILVA, R. L.; SEYE, O.; PATELLI JR., J. R. Carvão vegetal de madeiras nativas do Cerrado em aplicações siderúrgicas e energéticas. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, v. 14, p. 1-17, 2021. <https://doi.org/10.17765/2176-9168.2021v14n4e8364>

SILVA, W. A. S. **Avaliação da influência da densidade do carvão vegetal nos custos de transporte**. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.

SINDICATO DA INDÚSTRIA DO FERRO NO ESTADO DE MINAS GERAIS – SINDIFER. **Anuário estatísticos ano base: 2023**. Minas Gerais. 2024. Disponível em: <https://sindifer.com.br/sndfr/analise-estatistica/> Acesso em: 10 maio 2024

SOARES, V. C.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; HÖFLER, J.; PEREIRA, A. J. Análise das propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto em três idades. **Cerne**, v. 21, p. 191-197, 2015. <https://doi.org/10.1590/01047760201521021294>.

SUPERINTENDÊNCIA DE FISCALIZAÇÃO DE SERVIÇOS DE TRANSPORTE RODOVIÁRIO DE CARGAS E PASSAGEIROS - SUFIS. **Manual de Procedimentos de**

Fiscalização do Transporte Rodoviário de Produtos Perigosos—Brasília: ANTT, 2021. 114p.

SUPERINTENDÊNCIA DE SERVIÇOS DE TRANSPORTE DE CARGAS – SUCAR/
AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES – ANTT. **Comunicado SUCAR - Transporte de Carvão Vegetal**. Brasília: 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/antt/pt-br/assuntos/cargas/produtos-perigosos/comunicado-sucar-transporte-de-carvao-vegetal>. Acesso em: 26 maio 2024.

UNITED NATIONS – ONU. Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. **Manual of tests and criteria**. Eighth revised edition. New York and Geneva, 2023.

UNITED NATIONS – ONU. Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. **Manual of tests and criteria**. Fifth revised edition. New York and Geneva, 2009.

CAPÍTULO 2

AVALIAÇÃO DA COMBUSTIBILIDADE DO CARVÃO VEGETAL DE CLONES DE *CORYMBIA* E *EUCALYPTUS*

Resumo: O Brasil é líder mundial no setor de produção do carvão vegetal. Logo, o uso de tecnologias e criação de políticas públicas são necessárias para o crescimento e sucesso no setor. Entre os gargalos a serem superados no setor, tem-se as dificuldades e o custo do transporte do carvão vegetal até as siderurgias, ocasionadas pela obrigatoriedades de medidas de segurança imposta na Resolução ANTT N° 5.998, de 3 de novembro de 2022 da Agência Nacional de Transporte Terrestre (ANTT). Nessa resolução, o carvão vegetal é classificado como carga perigosa, na classe 4.2, material sujeito a combustão espontânea. O objetivo principal desse estudo foi avaliar se carvões vegetais produzidos a partir de clones de *Eucalyptus e Corymbia*, em diferentes teores de umidades, têm resultado positivo ou negativo no teste de combustão espontânea. Para tanto os carvões vegetais foram caracterizados quando as suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, sendo a densidades à granel, carbono fixo, teor de umidade, densidade relativa aparente e verdadeira, porosidade, análise química imediata e elementar, poder calorífico, F-TIR e análise termogravimétrica. Depois os carvões vegetais, provenientes de *Eucalyptus urophylla x E. grandis e Corymbia torreliana x C. citriodora*, foram testados quanto a combustão espontânea, conforme preconizado pela norma Manual de Ensaio e Critérios (Recomendações Sobre o Transporte de Mercadorias Perigosas), criada pela Organização das Nações Unidas, de 2023. O experimento foi instalado em delineamento inteiramente casualizado, e interpretada com o auxílio da análise de variância ANOVA e aplicou o teste Tukey a 5% de significância. A densidade do carvão vegetal de *Corymbia* é superior aos de *Eucalyptus*, conseqüentemente mais carbono, contribuindo com mais energia por unidade de volume. A faixa de temperatura do início da perda de massa foi próxima para ambos os carvões estudados, tendo as maiores taxas de degradações térmicas acima de 400 °C. O teste de combustão espontânea foi negativo para as duas espécies de carvões vegetais, independente do teor de umidade. Conclui-se com base nos resultados obtidos nesse estudo que os carvões vegetais tanto de *Eucalyptus* quanto de *Corymbia*, não apresentam combustão espontânea, apesar das características físicas, químicas e mecânicas serem distintas entre eles.

Palavras-chave: Transporte, cargas perigosas, Resolução n° 5.998/22.

Abstract: Brazil is the world leader in the charcoal production sector. Therefore, the use of technology and the creation of public policies are necessary for growth and success in the sector. Among the bottlenecks to be overcome in the sector are the difficulties and cost of transporting charcoal to the steel mills, caused by the mandatory safety measures imposed in ANTT Resolution No. 5,998, of November 3, 2022 by the National Land Transport Agency (ANTT). In this resolution, charcoal is classified as hazardous cargo, in class 4.2, material subject to spontaneous combustion. The main objective of this study was to assess whether charcoal produced from Eucalyptus and Corymbia clones, at different moisture contents, has a positive or negative result in the spontaneous combustion test. To this end, the charcoal was characterized in terms of its physical, chemical and mechanical properties, including bulk density, fixed carbon, moisture content, apparent and true relative density, porosity, immediate and elemental chemical analysis, calorific value, F-TIR and thermogravimetric analysis. Then the charcoal from Eucalyptus urophylla x E. grandis and Corymbia torreliana x C. citriodora was tested for spontaneous combustion, as recommended by the Manual of Tests and Criteria (Recommendations on the Transport of Dangerous Goods), created by the United Nations in 2023. The experiment was set up in a completely randomized design and interpreted using ANOVA analysis of variance and the Tukey test at 5% significance level. The density of Corymbia charcoal is higher than Eucalyptus charcoal, which means it contains more carbon and contributes more energy per unit volume. The temperature range for the onset of mass loss was close for both coals studied, with the highest rates of thermal degradation above 400 °C. The spontaneous combustion test was negative for both types of charcoal, regardless of moisture content. Based on the results obtained in this study, it can be concluded that both Eucalyptus and Corymbia charcoal do not exhibit spontaneous combustion, despite their different physical, chemical and mechanical differences between them.

Keywords: Transport, dangerous goods, Resolution No. 5.998/22.

1. INTRODUÇÃO

O carvão vegetal é um dos principais insumos utilizados no setor siderúrgico brasileiro como termorreductores, e por ser uma fonte renovável torna-se cada vez mais promissora. Principalmente, quando se fala em emissão de gases de efeito estufa (GEEs), visto que ele pode contribuir para a descarbonização do setor.

O Brasil se destaca como líder mundial na produção de carvão vegetal, entre os principais produtos, obteve uma participação de 21% na produção, no ano de 2023. No ano de

2023, foram produzidos 6,7 milhões de toneladas de carvão vegetal para atender a indústria de ferro gusa, ferro ligas, silício metálico e cocção, tendo quase na sua totalidade a destinação para o mercado interno (IBÁ, 2024). Desse total, aproximadamente 99,3% foram produzidos a partir de madeira provenientes de florestas plantadas, com destaque para o gênero *Eucalyptus* (IBGE, 2023).

Avanços tecnológicos recentes na produção de carvão vegetal, principalmente no que se refere à melhoria dos materiais genéticos, tipos de fornos, controle de processo, sistemas artificiais de resfriamento acoplados aos fornos, queimadores de gases e recuperadores de gases condensáveis, ocorreram nos últimos, colaborando com a redução das emissões, rendimento e qualidade do carvão vegetal. No entanto, ainda há gargalos a serem vencidos para que a cadeia produtiva se torne cada vez mais competitiva perante o carvão mineral.

Dentre esses, existe o enquadramento do carvão vegetal, como carga perigosa, pela Agência Nacional de Transporte (ANTT), na Resolução n° 420, atualizada pela Resolução n° 5.947, de 1° de junho de 2021, atualmente atualizada pela Resolução ANTT N° 5.998, de 3 de novembro de 2022, Classe 4.2, a qual classifica-o com risco de combustão espontânea. Segundo Castells et al. (2020), entende-se como combustão espontânea o processo em que um determinado material inicia sua combustão, sem a influência de uma fonte externa de energia para sua ignição.

Essa classificação, impacta e dificulta, além do transporte, o seu armazenamento em silos e pátios, e até mesmo sua exportação para outros países. Segundo Dias Júnior (2018), ao atender às medidas de segurança impostas por essa resolução, o custo de transporte do carvão vegetal pode aumentar em até 30%.

O enquadramento do carvão vegetal como carga perigosa, sujeita a combustão espontânea, é bastante questionável e não é aceita pelo setor produtivo e por vários pesquisadores de diversos centros de estudos do Brasil e do mundo. Assim, fica o questionamento do motivo pelo qual o carvão vegetal foi enquadrado nessa classe. Isso se deve a vários incidentes ocorridos, tanto em pátios de estocagem e silos, quanto em seu transporte até os centros consumidores, onde várias cargas de carvão vegetal entraram em combustão. Esses episódios, em sua maioria, estão relacionados à não estabilização do carvão vegetal após sua produção, não sendo resfriado adequadamente, ou seja, transportados ainda quentes, tendo uma grande quantidade de energia no interior das suas peças ou da carga.

Diante dessa questão, e mediante às reclamações, a Superintendência de Serviços e Transporte de Cargas (SUCAR) e a ANTT, que em 12 de março de 2010, estabeleceu por meio de uma regulamentação, onde caso fosse comprovado, que não houve resultado positivo no

ensaio de combustão espontânea, por meio de ensaios preconizadas pela norma do Manual de Ensaios e Critérios (Recomendações Sobre o Transporte de Mercadorias Perigosas) da Organizações das Nações Unidas (ONU, 2009), do ano de 2009, esse não seria classificado como carga perigosa. Assim, seu transporte se daria mediante apenas a obrigatoriedade do porte da declaração (laudo) do expedidor relacionado ao ensaio do carvão vegetal à não combustão espontânea.

Essa obrigatoriedade vem também sendo discutida no setor, em parte impulsionada pela exceção concedida, a nível estadual, no estado do Rio Grande do Sul (RS), onde foi dispensado para o transporte de carvão vegetal, disposto nas Resolução N.º 004, de 19 de julho de 2010. Nos demais estados, a obrigatoriedade continua e no caso específico de Minas Gerais, com mais resoluções e restrições a serem atendidas, descritas na Resolução n ANTT N° 5.998/2022.

Por outro lado, alguns ensaios de combustão espontânea do carvão vegetal, realizados por órgãos emissores de laudos, tem-se observados resultados negativos, indagando alguns pesquisadores, sobre a susceptibilidade do carvão vegetal a combustão espontânea. Isso evidencia a necessidade de mais estudos que correlacionem as características dos carvões vegetais com os ensaios de combustão espontânea, de modo, a elucidar a influência das propriedades dos carvões vegetais no ensaio de não combustão espontânea, visto que outros fatores, não inerentes ao material, pode influenciar no seu aquecimento durante o teste, como contaminações externas.

Assim, essa pesquisa teve como objetivo principal avaliar a ocorrência ou não da combustão espontânea de carvões vegetais, produzidos com madeira de florestas plantadas de clones de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis* e *Corymbia torrelliana* x *C. citriodora*, visando contribuir para regulamentações e normativas relacionadas ao estoque e transporte do carvão vegetal no Brasil.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

Os carvões vegetais utilizados, foram provenientes de carbonizações realizadas com madeiras do clone I144, híbrido de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis* e clone 043, híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*, com densidade básica de 475,9 e 621,44 kg/m³ e lignina total de 30,01 e 24,38%, respectivamente. As carbonizações foram realizadas no sistema fornos-fornalha, escala piloto, capacidade volumétrica de enformamento de 1 m³, rendimento

gravimétrico de 31,20% e 29,4%, respectivamente, instalado no sítio de pesquisa do Laboratório de Painéis e Energia da Madeira - LAPEM, pertencente à Universidade Federal de Viçosa - UFV. Foram produzidos, em média, 100 quilos de carvões vegetais, por material genético. Após a carbonização procedeu-se com a amostragem dos carvões vegetais, sendo os mesmo colocados em uma lona, para a homogeneização e quarteamento, sendo retirado um quarto para formar uma amostra de 20 litros NBR 6923 (ABNT, 1981). Após a amostragem procedeu-se com as análises estudadas.

Para o teste de combustão espontânea, foram utilizadas amostras de carvão vegetal com diferentes teores de umidades, sendo esses a 4, 6 e 8% ($\pm 0,25$), em base seca. Para adequação desses teores, quando necessário, foi utilizado uma câmara climática com umidificador de ar. Salienta que os carvões vegetais não foram caracterizados quanto aos diferentes teores de umidade, somente quanto ao teste de combustão espontânea, visto que se faz-se necessário secar as amostras para realização de caracterização e demais análises.

2.2 PROPRIEDADES DOS CARVÕES VEGETAIS

O teor de umidade do carvão vegetal foi determinado seguindo a metodologia descrita na norma NBR 8112 (ABNT, 1986).

A densidade a granel do carvão vegetal foi determinada de acordo com a norma NBR 6922 (ABNT, 1981).

A densidade relativa aparente e a densidade relativa verdadeira do carvão vegetal foram obtidas de acordo com a norma NBR 9165 (ABNT, 1985).

A porosidade do carvão vegetal foi calculada a partir da obtenção da densidade relativa aparente e verdadeira, seguindo a equação (1).

$$P = \left(1 - \left(\frac{DRA}{DRV} \right) \right) * 100 \quad \text{Equação (1).}$$

Em que: P = porosidade (%); DRA = densidade relativa aparente (g.cm^{-3}); DRV = densidade relativa verdadeira (g.cm^{-3}).

A friabilidade do carvão vegetal foi obtida por meio do método da prensa hidráulica, de acordo com Soares (2018). Utilizou-se uma prensa hidráulica de 15 toneladas acoplada a um recipiente cilíndrico, com tempo de prensagem de 1 minuto. As amostras de carvão vegetal foram pesadas antes do teste, perfazendo um total de, aproximadamente, 500 g. Posteriormente ao teste, foram retirados todos os resíduos de pó e fragmentos menores, e pesados novamente.

A friabilidade do carvão vegetal corresponde ao percentual de peso perdido nesse processo, conforme a equação (2).

$$\text{Friabilidade (\%)} = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100 \quad \text{Equação (2)}$$

Em que: P_i = peso inicial da amostra de carvão vegetal (g); e P_f = Peso final da amostra de carvão vegetal (g).

O poder calorífico superior (PCS) do carvão vegetal foi obtido seguindo a metodologia descrita pela norma da ABNT NBR 8633 (ABNT, 1984), com a utilização de uma bomba calorimétrica adiabática IKA300.

A composição química imediata do carvão vegetal (materiais voláteis, cinzas e carbono fixo) foi determinada de acordo a metodologia descrita na norma NBR 8112 (ABNT, 1986).

A composição química elementar foi realizada em amostras de carvão vegetal trituradas e peneiradas, sendo utilizada a classificação granulométrica de 200/270 mesh. Essa análise foi realizada utilizando o equipamento Vario Micro Cube CHNS, Elementar®. Foram utilizados aproximadamente 2 mg de cada amostra, as quais foram acondicionadas em cápsulas de estanho e completamente incineradas a 1.200 °C. Os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio elementar serão determinados conforme o método EN 15104 (DIN, 2011), o teor de enxofre a partir do analisador elementar e teor de oxigênio pela soma dos teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e cinzas, subtraído de 100, conforme EN 15296 (DIN, 2011).

2.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada nas amostras de carvão vegetal, em pastilhas de KBr, para verificar se há diferença entre a estrutura química básica desses materiais. Para essa análise, foram utilizadas 2 mg de

amostra moída selecionada na peneira, com classificação granulométrica de 200-270 mesh. Essas amostras foram analisadas na região do infravermelho médio, nas faixas de 500 a 4000 cm^{-1} , utilizando-se um espectrofotômetro VARIAN 660 IR, com acessório de refletância atenuada total (PIK Glande ATR).

2.4 CROMATOGRAFIA GASOSA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS (PYGC/MS)

A análise de pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PyGC/MS) foi realizada nas amostras de carvão vegetal, onde se injetou no equipamento cerca de 0,1 mg para determinar os componentes químicos dessas amostras. As amostras de carvão vegetal utilizadas foram moídas, peneiradas e classificadas na granulometria de 200/270 mesh. A pirólise procedeu-se em um pirolisador de micro forno (Frontier Laboratories Ltd., Fukushima, Japão) conectado a um aparelho GC/MS (Shimadzu, modelo QP2020), com o auxílio de uma coluna capilar Ultra-ALLOY® (UA5, 30 m x 0,25 mm ID, 0,25 μm de espessura de filme). Para a pirólise utilizou-se a temperatura de 550° C por 10 s, seguindo o que foi descrito anteriormente por Barbosa et al., 2008; Del Río et al., 2005; Schorr et al., 2014. A câmara de pirólise foi purgada com gás Hélio com pressão de 100 kPa, com o objetivo de transferir os produtos da pirólise mais rapidamente para a coluna do GC. No injetor a temperatura utilizada foi de 100 °C e já para o forno do cromatógrafo aumentou-se de 45 °C (4 minutos) para 240 °C a uma taxa de aquecimento de 4 °C min^{-1} . Sendo mantida a temperatura final por 10 minutos. No detector e na interface do CG/MS as temperaturas foram de 250 e 290 °C, respectivamente. O modo de operação do espectrômetro de massas foi o de ionização por impacto de elétrons a 70 eV e a faixa de varredura de massa foi de 50 a 350 (unidade). Foram identificados os compostos liberados com similaridade maior ou igual a 90% de confiança, comparando-se seus espectros de massa com a biblioteca espectral GC/MS (Willey e NIST).

2.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS CARVÕES VEGETAIS

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada em um aparelho DTG-60H, Shimadzu, sob em ar sintético (20 \pm 5% de oxigênio e 80 \pm 5% de nitrogênio), com um fluxo de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando-se aproximadamente 4 mg de amostra moída de carvão vegetal, a qual foi selecionada em peneiras na classificação granulométrica de 200/270 mesh. Para avaliar a perda de massa em função da temperatura, as curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas a partir de 50 °C até temperatura máxima de 750 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C. min^{-1} .

A partir da obtenção dos dados foi realizado uma análise conjunta das curvas de TGA, DTG e análise térmica diferencial (DTA). Posteriormente foram calculados alguns índices. Esses índices foram a temperatura de ignição (T_i), temperatura de Burnout (T_b), temperatura máxima de perda de massa ($T_{m\acute{a}x}$), taxa máxima de combustão $[(dm/dt)_{max}]$, taxa média de combustão $[(dm/dt)_{m\acute{e}dia}]$ e o tempo de ignição (t_{ig}), sendo esses os parâmetros de combustão avaliados. A taxa média de combustão foi obtida dividindo-se a perda de massa pelo tempo total da análise termogravimétrica. Já os índice de ignição (D_i), característico da combustão (S) e de inflamabilidade (C_i) foram calculados a partir das Equações 3, 4 e 5 (Wang, et al., 2011; Moon, et al., 2013; Zou et al., 2019).

$$D_i = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{max}}{t_p * t_{ig}} \quad \text{Equação (3)}$$

$$S = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{max} \left(\frac{dm}{dt}\right)_{m\acute{e}dia}}{T_{ig}^2 * T_b} \quad \text{Equação (4)}$$

$$C_i = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{max}}{T_{ig}^2} \quad \text{Equação (5)}$$

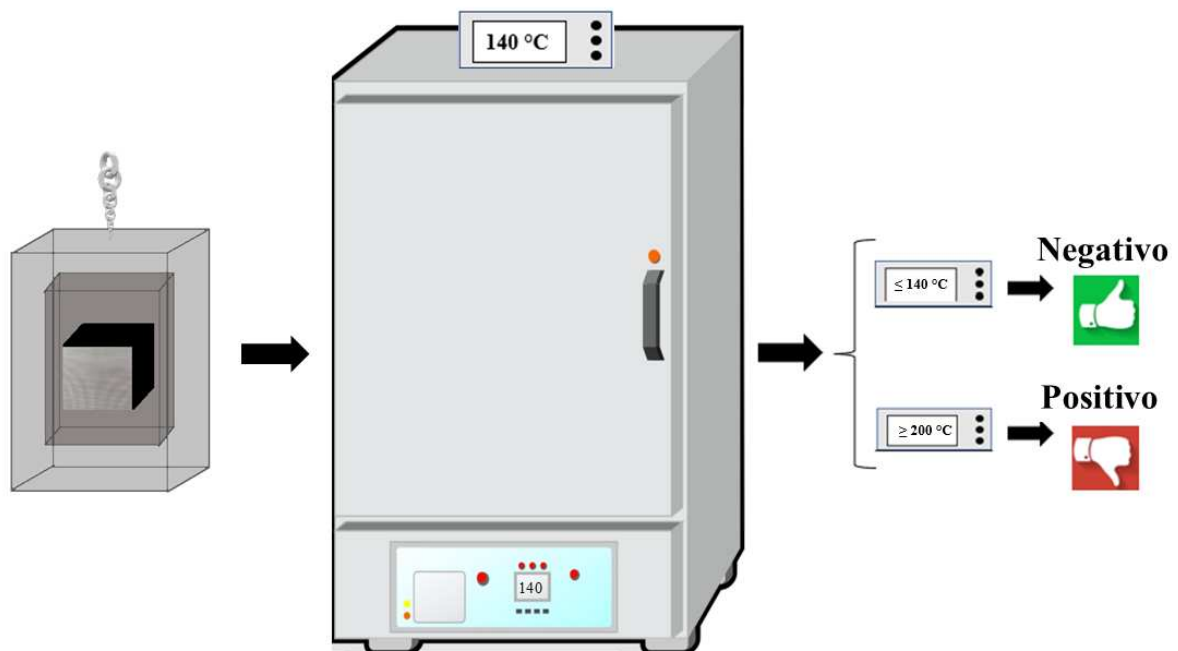
Em que: D_i é o índice de ignição ($\% \text{ min}^{-3}$); S é o índice característico da combustão ($\% ^2 \text{ min}^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-3}$); C_i é o índice de inflamabilidade ($\% \text{ min}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$); $(dm/dt)_{max}$ é a taxa máxima de combustão ($\% \text{ min}^{-1}$); $(dm/dt)_{m\acute{e}dia}$ é a taxa média de combustão ($\% \text{ min}^{-1}$); T_{ig} é a temperatura de ignição ($^\circ\text{C}$); T_b é a temperatura de burnout ($^\circ\text{C}$); t_p é o tempo correspondente para a taxa máxima de combustão (min); e, t_{ig} é o tempo de ignição (min).

2.6 ENSAIO DE COMBUSTÃO ESPONTÂNEA

A análise de combustão espontânea foi realizada seguindo a norma do Manual de Ensaios e Critérios (Recomendações Sobre o Transporte de Mercadorias Perigosas) da Organizações das Nações Unidas (ONU, 2023). As amostras utilizadas de carvão vegetal foram classificadas na granulometria de 19 e 25 mm padronizada, livre de contaminação por alcatrão e outros contaminantes.

Para essa análise, as amostras foram adicionadas em um recipiente, sendo esse o primeiro cesto, confeccionado com tela de aço inoxidável com malha de 0,05 mm, nas dimensões de 10 x 10 x 10 cm. Esse recipiente foi colocado dentro de um segundo cesto, também confeccionado com tela de aço inoxidável, porém com malha de 0,60 mm, nas dimensões ligeiramente superiores ao primeiro cesto. Por fim, com o objetivo de diminuir o efeito do ar circundante da estufa utilizada na análise, foi utilizado um terceiro cesto, confeccionado também de tela de aço inoxidável com a malha de 0,60 mm nas dimensões de 15 x 15 x 25 cm. Na Figura 1 é apresentado o fluxograma de ensaio para determinar a ocorrência de combustão espontânea no carvão vegetal.

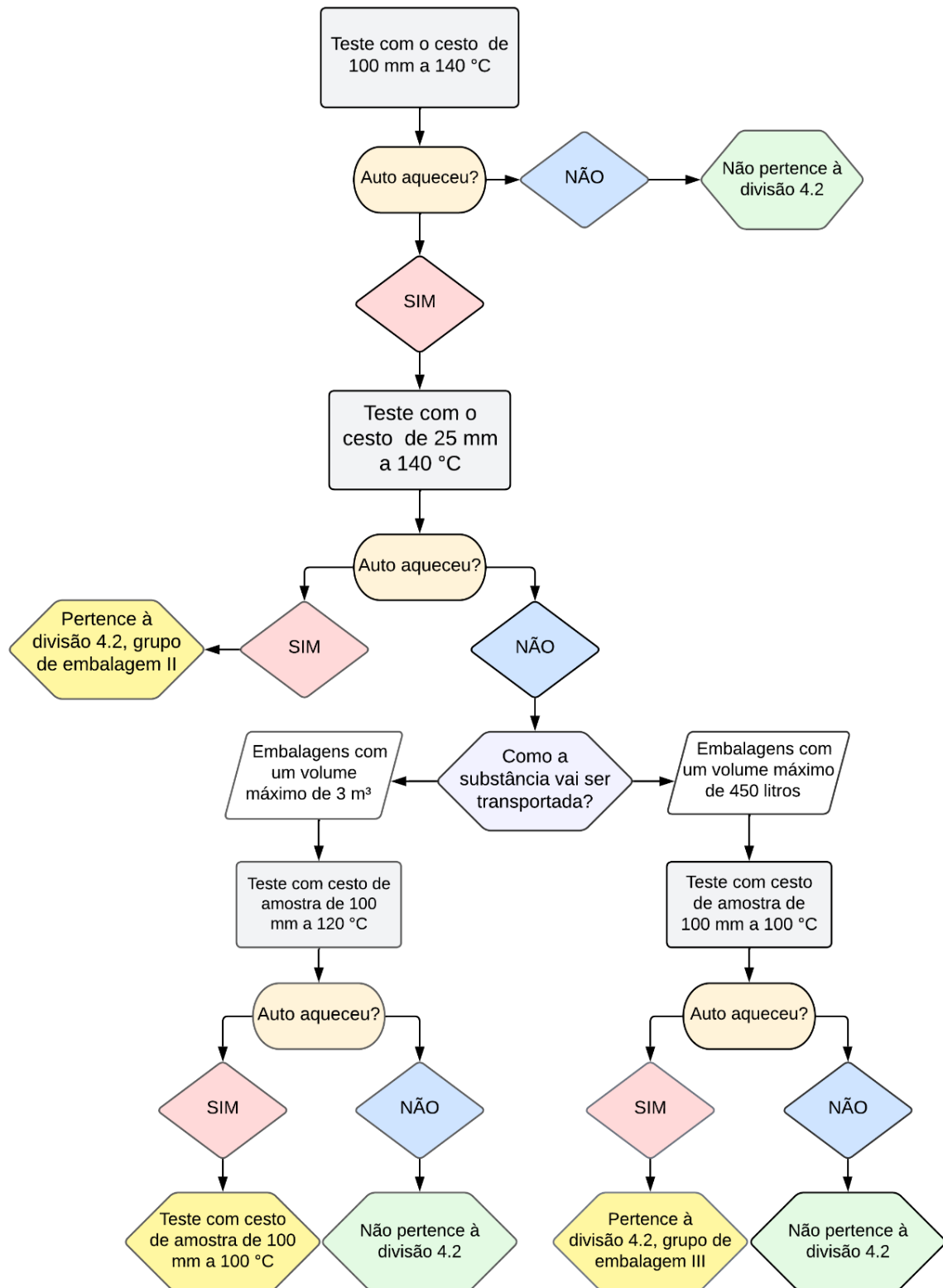
Figura 1. Fluxograma do ensaio de combustão espontânea.



Fonte: Próprio autor.

O teste foi realizado em uma estufa a 140 °C por 24 horas, sendo aferido a cada 1 hora a temperatura da amostra de carvão vegetal e da estufa, com o auxílio de três termopares de fio tipo K acoplados ao termômetro digital. O resultado é negativo quando a temperatura da amostra não excede 60 °C acima da temperatura da estufa (Figura 2). Neste caso o carvão vegetal ensaiado não tem combustão espontânea, sendo considerado não pertencente a divisão 4.2, de cargas perigosas.

Figura 2. Diagrama do ensaio de autocombustão e classificação do grupo de embalagem utilizado no transporte de cargas perigosas segundo a ONU.



Fonte: Próprio autor, adaptado de ONU, 2023.

2.7 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, com seis tratamentos, sendo dois clones e 3 teores de umidades, com três repetições, totalizando 12 unidades amostrais.

Os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors, para testar a normalidade, e Cochran, para testar a homogeneidade das variâncias. Em seguida os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), para verificação das diferenças existentes entre os tratamentos. Quando estabelecidas diferenças significativas entre eles, aplicou-se o teste Tukey em nível de 95% de significância. Utilizou-se o software Statistica Statsoft 7.0.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 são apresentadas as propriedades dos carvões vegetais dos dois clones avaliados.

Tabela 1. Propriedades dos carvões vegetais em função do clone

Propriedades	<i>Eucalyptus</i> I144	<i>C. citriodora</i> x <i>C. torelliana</i>
Umidade de Equilíbrio higroscópico (%)	3,89 a (\pm 0,87)	3,48 b (\pm 0,58)
Densidade a granel (Kg.m⁻³)	190,42 b (\pm 3,27)	231,66 a (\pm 0,26)
Densidade relativa aparente (Kg.m⁻³)	518,18 a (\pm 43,63)	559,30 a (\pm 15,58)
Densidade relativa verdadeira (Kg.m⁻³)	1227 a (\pm 180,62)	1098 a (\pm 138,10)
Porosidade (%)	56,56 a (\pm 10,99)	48,09 a (\pm 6,83)
Friabilidade (%)	11,87 a (\pm 2,25)	9,72 a (\pm 2,01)
Poder calorífico superior (Kcal.kg⁻¹)	7724,5 a (\pm 38,89)	7359 b (\pm 29,70)
Materiais voláteis (%)	18,44 b (\pm 0,45)	23,40 a (\pm 0,56)
Cinzas (%)	0,65 b (\pm 0,08)	0,83 a (\pm 0,05)
Carbono fixo (%)	81,12 a (\pm 0,60)	75,77 b (\pm 0,55)

(\pm) = desvio padrão. Valores médios seguidos de mesma letra, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p < 0,05).

A umidade de equilíbrio higroscópico dos carvões vegetais de *Corymbia* foram significativamente superiores aos obtidos para *Eucalyptus*. Quanto à umidade, é amplamente conhecido que seu teor no carvão deve ser o mais baixo possível para uso na indústria siderúrgica, uma vez que a geração de finos está diretamente associada com o teor de umidade do carvão (Silva e Ataíde, 2019). Além disso, um maior teor de umidade em combustíveis diminui seu poder calorífico útil (Demirbas, 2002). Essa propriedade é muito relevante para o uso de energético, quanto maior sua porcentagem em um combustível, maior será a energia gasta para a evaporação da mesma, reduzindo sua eficiência energética (Dias Júnior et al., 2021). Esse fato, pode influenciar na combustão do carvão vegetal, dificultando sua ignição.

A densidade a granel foi diferente entre as espécies estudadas, sendo a do *Corymbia* 21,7 % maior em relação ao *Eucalyptus*. Dessa forma, o transporte de carvão vegetal de *Corymbia* terá maior massa e energia por metro cúbico do caminhão. Na prática, seria transportado em um caminhão com capacidade de 120 m³, aproximadamente 27,8 t de massa de carvão vegetal de *Corymbia*, enquanto a mesma carga, porém ocupada por carvão vegetal de *Eucalyptus*, teria 22,9 t de massa por caminhão. Essa diferença destaca vantagem de otimização no transporte do carvão vegetal de *Corymbia*.

A densidade relativa aparente, densidade relativa verdadeira e porosidade não diferiram entre o carvão vegetal de *Eucalyptus* e *Corymbia*. No entanto houve tendência da densidade relativa aparente e porosidade serem inversamente proporcionais. O carvão vegetal de *Corymbia* possuiu densidade relativa aparente 7,94 % maior e porosidade 17,61 % menor, quando comparado ao carvão vegetal do *Eucalyptus*. Marchesan et al. (2020) observaram diferença nos valores médios da densidade relativa aparente entre os carvões vegetais da espécie *Corymbia Citriodora* e do híbrido *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*, a qual variou entre 0,472 e 0,446 g/cm³ e 0,305 e 0,297 g/cm³, respectivamente. Esse resultado de maior valor médio de densidade relativa aparente no carvão vegetal de espécie de *Corymbia*, ao comparar-se com carvão vegetal de espécie de *Eucalyptus*, corrobora com o presente estudo.

A friabilidade do carvão vegetal de *Eucalyptus* foi ligeiramente maior quando comparado ao carvão vegetal de *Corymbia*, provavelmente devido a sua maior porosidade e menor densidade. Esse fato demonstra que quanto maior a porosidade, ou seja, maior quantidade de espaços vazios, mais friável ele será. Segundo Figueiró et al. (2019), a natureza friável do carvão vegetal e sua maior movimentação influenciam na geração de finos. Os autores ainda afirmam que esses finos se referem à fração residual do carvão vegetal, com granulometria inferior a 9,52 mm. Sendo assim, maiores quantidades de finos resultam em maior geração de resíduos por tonelada de carvão vegetal.

Para o teor de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo do carvão vegetal, houve diferença entre o carvão vegetal de *Eucalyptus* e *Corymbia*. O carbono fixo foi maior no carvão vegetal de *Eucalyptus*, em relação ao obtido para *Corymbia*, provavelmente devido ao maior teor de lignina total do clone de *Eucalyptus* I144 em relação ao clone de *Corymbia*. Quanto maior a quantidade de materiais voláteis a ignição de um determinado combustível ocorre a uma temperatura mais baixa (Moon et al., 2013). Em relação ao teor de carbono fixo, quanto maior essa propriedade, maior será tempo e temperatura necessário para iniciar a combustão do carvão vegetal (Protásio et al., 2017). Sendo assim, esse fato pode influenciar a temperatura de ignição do carvão vegetal.

O poder calorífico superior foi significativamente diferente entre o carvão vegetal de *Eucalyptus* e *Corymbia*, devido ao seu maior teor de carbono fixo, com incremento médio de 365,5 Kcal por quilo de carvão vegetal. Santos et al. (2016), em um estudo de quatro clones de *Eucalyptus* na produção de carvão vegetal, encontraram valores altos de poder calorífico, quando comparado ao presente estudo, variando entre 8.210 e 8.515 kcal.kg⁻¹. Os mesmos autores, ao fazerem comparação com outros estudos, afirmaram que o maior poder calorífico superior observado pode ser explicado pelos altos teores de carbono fixo encontrados nesses carvões vegetais. O poder calorífico é definido como a quantidade de calor liberada durante a combustão completa de uma unidade de massa, sendo assim, em relação à materiais combustíveis são de grande importância (Lunguleasa et al., 2020).

Foi observada diferença na porcentagem de carbono elementar (C) entre os carvões vegetais de *Eucalyptus* e *Corymbia*, tendo o de *Eucalyptus* o maior percentual (Tabela 2). Por outro lado, o carvão vegetal de *Eucalyptus* obteve menor quantidade de oxigênio (O) em comparação ao carvão vegetal de *Corymbia*. Ressalta-se que porcentagem de carbono não é proporcional ao teor de carbono fixo do carvão vegetal, esses apenas podem apresentar correlações positivas (Soares et al., 2014). De acordo com Teixeira et al. (2024), os resultados em diferentes percentuais de carbono podem estar correlacionados ao teor de lignina total. O teor de lignina total no presente estudo foi de 30,01 e 24,38%, respectivamente, para a madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia*. Este fato pode explicar esse maior percentual de carbono encontrado no carvão vegetal de *Eucalyptus*.

Não foram notadas diferenças entre os carvões vegetais de *Eucalyptus* e *Corymbia* em relação aos teores de hidrogênio (H) e nitrogênio (N), havendo tendência de maior quantidade de H no carvão vegetal de *Corymbia* e maior quantidade de N no de *Eucalyptus*.

As relações O/C e H/C diferem entre os carvões vegetais estudados, sendo os maiores valores observados no carvão vegetal de *Corymbia*. Por mais que não foram detectadas diferenças significativas na relação N/C, houve tendência de maior valor no carvão vegetal de *Eucalyptus*.

Tabela 2. Composição química elementar do carvão vegetal de *Eucalyptus* clone I144 e do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia Torelliana*

Composição química elementar	<i>Eucalyptus</i> I144	<i>Corymbia citriodora</i> x <i>Corymbia torelliana</i>
Carbono (%)	91,70 a ($\pm 0,0717$)	82,30 b ($\pm 0,2828$)
Hidrogênio (%)	2,69 a ($\pm 0,0849$)	2,86 a ($\pm 0,0283$)
Nitrogênio (%)	0,16 a ($\pm 0,0148$)	0,13 a ($\pm 0,0064$)
Oxigênio (%)	11,18 b ($\pm 0,1676$)	20,81 a ($\pm 0,2531$)
Enxofre (%)	0,04 b ($\pm 0,0028$)	0,07 a ($\pm 0,0049$)
Relação N/C	0,0017 a ($\pm 0,0001$)	0,0016 a ($\pm 0,0002$)
Relação O/C	0,1220 b ($\pm 0,0031$)	0,2529 a ($\pm 0,0023$)
Relação H/C	0,0294 b ($\pm 0,0002$)	0,0348 a ($\pm 0,0011$)

Em que: (\pm) Desvio-padrão. Valores médios seguidos de mesma letra, dentro da mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Analisando-se as relações entre os constituintes químicos elementares, o ideal para a indústria siderúrgica, onde o carvão vegetal atua como termorredutor, é que o carvão vegetal possua baixas relações N/C e O/C. Isso indica que o carvão vegetal tem uma elevada concentração de C, em detrimento dos demais elementos. Salienta-se que o N não contribuem na energia liberada pela combustão de materiais vegetais (Huang et al., 2009). Além disso, elevações nos teores de nitrogênio (N) e enxofre (S) podem promover a formação de compostos nocivos ao ambiente e/ou tóxicos ao ser humano durante a combustão do carvão vegetal, enquanto acréscimos de oxigênio reduz o seu poder calorífico (Leite et al., 2015; Protásio et al., 2013; Assis et al., 2012). É importante citar que os teores de N (abaixo de 0,24 %) e S (abaixo de 0,5 %) encontrados no carvão vegetal avaliado no presente trabalho estão enquadrados como aceitáveis para uso siderúrgico, segundo Assis et al. (2012).

A caracterização química elementar do carvão vegetal é um ponto que merece grande atenção, dado que cada elemento químico possui uma característica em particular, interferindo de maneira positiva ou não na qualidade do produto. Como exemplo, os elementos carbono (C)

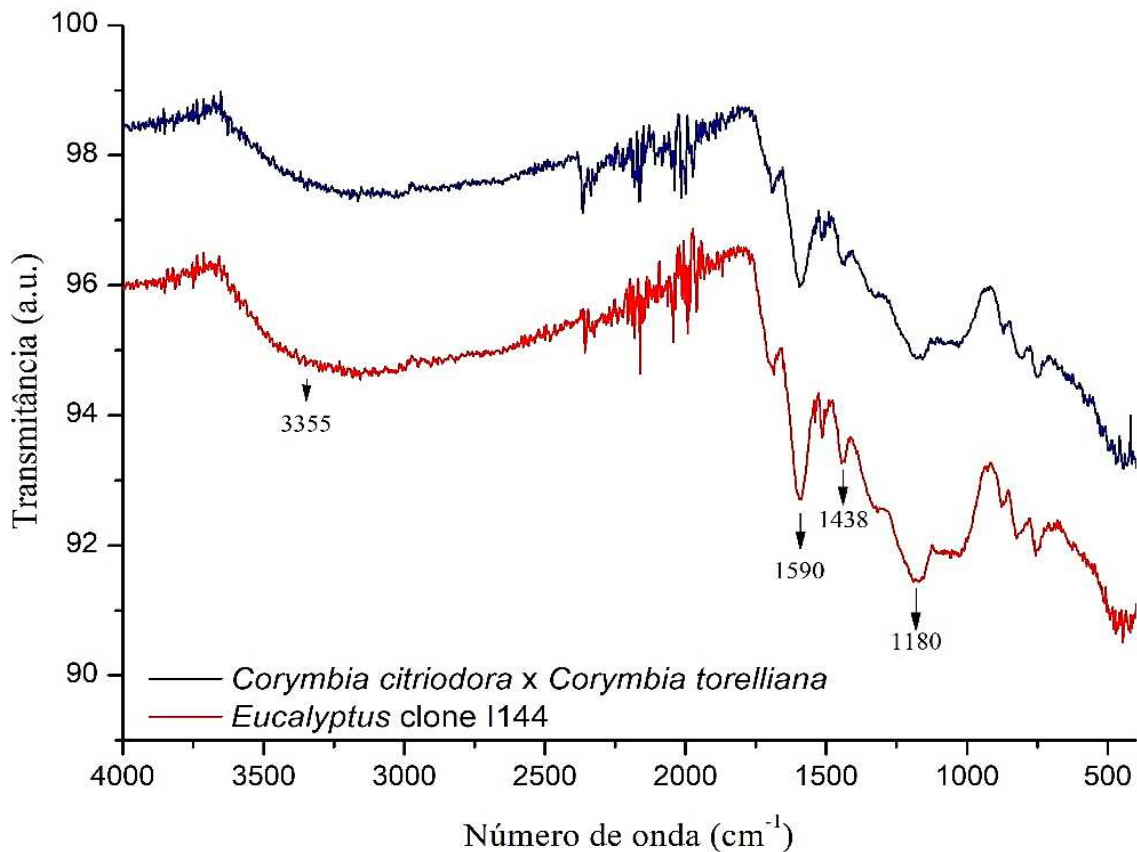
e hidrogênio (H) promovem maior poder calorífico ao carvão vegetal. Esses elementos são oxidados durante a combustão por reações exotérmicas, gerando intensa liberação de energia, o que promove a formação de CO₂ e H₂O (Bilgen e Kaygusuz, 2008). Por outro lado, o oxigênio tende a reduzir o poder calorífico do carvão vegetal, enquanto altos teores de N e S podem ser prejudiciais ao ambiente e à saúde humana durante a queima do carvão vegetal (Oberberger, 2005).

Soares et al. (2014) observaram que a relação H/C afetou positivamente o rendimento gravimétrico em carvão vegetal. Os teores de C e H são os principais componentes químicos dos materiais combustíveis, dado que a concentração desses define a entalpia de combustão total ou o poder calorífico da biomassa, sendo essa a quantidade de energia térmica liberada pela oxidação (Huang et al., 2009). Adicionalmente, a relação H/C é um indicativo do grau de carbonização de um material vegetal, onde baixas relações H/C sugerem que o carvão foi muito carbonizado, em função do hidrogênio perdido para a formação da água (Chun et al., 2014). De maneira geral, grandes quantidades de O e/ou H, em relação ao C, reduzem o valor da energia útil do carvão vegetal (Bilgen e Kaygusuz, 2008).

Na Figura 3 está disposto o gráfico da análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier para ambos os carvões vegetais estudados. Pode-se observar que houve maior intensidade de absorção no carvão vegetal de *Eucalyptus* na banda de 3355 cm⁻¹, quando comparada à mesma banda do carvão vegetal de *Corymbia*. Essa banda é atribuída ao estiramento dos grupos OH (Tintner et al., 2018; Kwon et al., 2013). Segundo Lubwama et al. (2021), o teor de umidade pode influenciar nas ligações de hidrogênio, nesse intervalo de comprimento de onda. Isso justifica o resultado encontrado, visto que o carvão vegetal de *Eucalyptus* estava com o teor de umidade maior que o de *Corymbia*.

A banda 1590 cm⁻¹ foi maior para o carvão vegetal de *Eucalyptus* em comparação com ao de *Corymbia*. Essa banda é atribuída à vibração dos grupos C=C dos anéis aromáticos (Barbosa, 2013). Segundo Dias Júnior et al. (2019), essas vibrações dos grupos C=C dos anéis aromáticos pode ser relacionada à presença de lignina, assim como também à formação de compostos aromáticos oriundos da eliminação de hidrogênio e oxigênio de compostos alifáticos durante a pirólise. A madeira de clones de *Eucalyptus* e de *Corymbia* apresentam diferenças em seus teores de lignina total, sendo maior em *Eucalyptus*, o que pode justificar a maior intensidade dessa banda no presente estudo.

Figura 3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (Ftir) do carvão vegetal de *Eucalyptus* clone I144 e do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*



A banda de 1460 cm^{-1} a 1425 cm^{-1} representa as cadeias alifáticas, incluindo os grupos CH_3 e CH_2 . Na Figura 3, está representada em seu pico máximo na banda 1438 cm^{-1} . No carvão vegetal essa baixa intensidade pode ser explicada pela perda de grupos metoxílicos (monômeros) da lignina, podendo ser atribuída à quebra de cadeias laterais alifáticas em reações de lignina e/ou condensação (Cheng et al., 2017; Windeisen et al. 2007).

Já a banda 1180 cm^{-1} pode ser relativa ao estiramento da ligação C-O de fenóis, ou seja, essa banda corresponde as vibrações de grupos fenólicos (Sales et al., 2015; Barbosa, 2013). Em carvão vegetal este estiramento da ligação C-O pode estar relacionado a clivagem e reorganização dessas ligações na lignina (Bi et al., 2020). Observa-se, que no carvão vegetal do clone de *Eucalyptus* o pico foi mais acentuado quando comparado com o do clone *Corymbia*, este fato pode ser atribuído pelo maior teor de lignina encontrado no citado clone em comparação com o do *Corymbia*.

A análise de pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PyGC/MS) foi realizada nas amostras de carvão vegetal dos clones de *Corymbia* e *Eucalyptus* para a identificação de seus respectivos compostos (Tabelas 3 e 4). Observa-se que tanto para o carvão vegetal de *Corymbia* quanto o de *Eucalyptus* foram identificados uma ampla gama de compostos, com diferentes classes químicas e área percentual.

Os compostos que foram identificados nas amostras estudadas abrangem as classes químicas de Ácidos graxos, Álcoois, Aldeídos, Cetonas, Compostos aromáticos, Compostos nitrogenados, Compostos organofosforados, Ésteres, Ftalatos, Haletos de alquila, Hidrocarbonetos saturados, Hidrocarbonetos insaturados, Óxidos e Siloxanos. Essa variabilidade de compostos identificados pode ser justificada pela complexidade do processo de carbonização e degradação térmica dos componentes químicos da madeira utilizada para a produção do carvão vegetal.

A análise identificou 36 compostos no carvão vegetal do clone de *Corymbia* e 41 compostos no carvão vegetal de *Eucalyptus*, para ambas as amostras se considerou apenas os compostos identificados acima de 90% de confiança de similaridade (Tabela 3 e 4). Na amostra de carvão vegetal de *Corymbia* os compostos identificados com maiores áreas percentuais foram o Diethyl Phthalate, n-Hexadecanoic acid, Bis(2-ethylhexyl) phthalate, Octadecanoic acid e Triphenylphosphine oxide, com área percentual de 38,60, 15,8, 6,07, 5,19 e 3,19 %, respectivamente, pertencentes aos grupos químicos Ftalato, Ácidos graxos, Ésteres e Compostos organofosforados (Tabela 3).

Tabela 3. Resultados Py-GC/MS do carvão vegetal de *Corymbia*, com a porcentagem de área dos compostos.

NÚMERO DO PICO	COMPOSTO	CLASSE	ÁREA (%)
1	Sulfur dioxide	Óxidos	0,94
2	Benzene	Compostos aromáticos	0,42
3	Toluene	Compostos aromáticos	2,59
4	Cyclopentanone	Cetonas	0,24
5	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	Siloxanos	0,85
6	Styrene	Compostos aromáticos	1,82
7	Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	Siloxanos	0,17

8	1-Hexanol, 2-ethyl-	Álcoois	0,12
9	E-11,13-Tetradecadien-1-ol	Álcoois	0,16
10	Nonanal	Aldeídos	0,21
11	1-Dodecene	Hidrocarbonetos insaturados	0,19
12	Decanal	Aldeídos	0,18
13	1-Tetradecene	Hidrocarbonetos insaturados	0,30
14	1-Tridecene	Hidrocarbonetos insaturados	0,19
15	Pentadecane	Hidrocarbonetos saturados	0,14
16	Diethyl Phthalate	Ésteres	38,60
17	Tetradecanal	Aldeídos	0,11
18	Azobenzene	Compostos nitrogenados	0,11
19	E-14-Hexadecenal	Aldeídos	0,16
20	Pentadecanal-	Aldeídos	0,15
21	Tetradecanoic acid	Ácidos graxos	1,02
22	E-15-Heptadecenal	Aldeídos	0,42
23	Nonadecane	Hidrocarboneto saturados	0,09
24	Pentadecanoic acid	Ácidos graxos	1,02
25	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	Ésteres	0,48
26	1-Hexadecanol	Álcoois	0,34
27	n-Hexadecanoic acid	Ácidos graxos	15,81
28	E-14-Hexadecenal	Aldeídos	0,32
29	n-Hexadecanoic acid	Ácidos graxos	0,67
30	n-Heptadecanol-1	Álcoois	1,23
31	Octadecanoic acid	Ácido graxos	5,19
32	1-Tricosene	Hidrocarbonetos insaturados	0,16
33	n-Heptadecanol-1	Álcoois	0,34
34	Triphenylphosphine oxide	Compostos organofosforados	3,19
35	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	Ésteres	6,07
36	Tetracosane, 1-iodo-	Haletos de alquila	0,49

Na amostra do carvão vegetal de *Eucalyptus* os compostos químicos que tiveram as maiores áreas percentuais foram os Diethyl Phthalate, n-Hexadecanoic acid, Bis(2-ethylhexyl) phthalate, Triphenylphosphine oxide e Toluene, com áreas percentuais de 40,56, 11,89, 6,25, 3,71 e 3,19 %, respectivamente, pertencentes aos grupos químicos Ésteres, Ácidos graxos e Compostos organofosforados e Compostos aromáticos. Observa-se que os três compostos identificados com maiores áreas percentuais tanto no carvão vegetal de *Corymbia* quanto de *Eucalyptus* foram os mesmos.

Tabela 4. Resultados Py-GC/MS do carvão vegetal de *Eucalyptus*, com a porcentagem de área dos compostos.

NÚMERO DO PICO	COMPOSTO	CLASSE	ÁREA (%)
1	Benzene	Compostos aromáticos	0,95
2	Toluene	Compostos aromáticos	3,19
3	Cyclopentanone	Cetonas	0,42
4	Cyclotrisiloxane, hexamethyl-	Siloxanos	0,54
5	Styrene	Compostos aromáticos	2,15
6	1-Hexanol, 2-ethyl-	Álcoois	0,22
7	Cyclopropane, nonyl-	Hidrocarbonetos saturados	0,21
8	Undecane	Hidrocarbonetos saturados	0,10
9	Azulene	Compostos aromáticos	0,18
10	1-Dodecene	Hidrocarbonetos insaturados	0,32
11	Decanal	Aldeídos	0,11
12	1-Dodecanol	Álcoois	0,27
13	Tridecane	Hidrocarbonetos saturados	0,10
14	Biphenyl	Compostos aromáticos	0,08
15	1-Tridecene	Hidrocarbonetos insaturados	0,43
16	Tetradecane	Hidrocarbonetos saturados	0,11
17	Cyclododecane	Hidrocarbonetos saturados	0,15
18	1-Tridecene	Hidrocarbonetos insaturados	0,47
19	Hexadecane	Hidrocarbonetos saturados	0,29
20	Pentadecane	Hidrocarbonetos saturados	0,23
21	Dodecanoic acid	Ácidos graxos	0,18
22	Diethyl Phthalate	Ésteres	40,56

23	3-Eicosene, (E)-	Hidrocarbonetos insaturados	0,20
24	Pentadecanal-	Aldeídos	0,16
25	Tetradecanoic acid	Ácidos graxos	1,63
26	1-Heptadecene	Hidrocarbonetos insaturados	0,47
27	Octadecane	Hidrocarbonetos saturados	0,16
28	Tetradecanal	Aldeídos	0,35
29	Pentadecanoic acid	Ácidos graxos	0,96
30	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-methylpropyl) ester	Ésteres	0,92
31	Tetradecyl trifluoroacetate	Ésteres	0,40
32	Hexadecanoic acid, methyl ester	Ésteres	0,76
33	n-Hexadecanoic acid	Ácidos graxos	11,89
34	Octadecanal	Aldeídos	0,38
35	n-Heptadecanol-1	Álcoois	0,78
36	Methyl stearate	Ésteres	0,22
37	Octadecanoic acid	Ácidos graxos	2,28
38	Heneicosane	Hidrocarbonetos saturados	0,38
39	Triphenylphosphine oxide	Compostos organofosforados	3,71
40	Bis(2-ethylhexyl) phthalate	Ésteres	6,25
41	Heneicosane	Hidrocarbonetos saturados	0,40

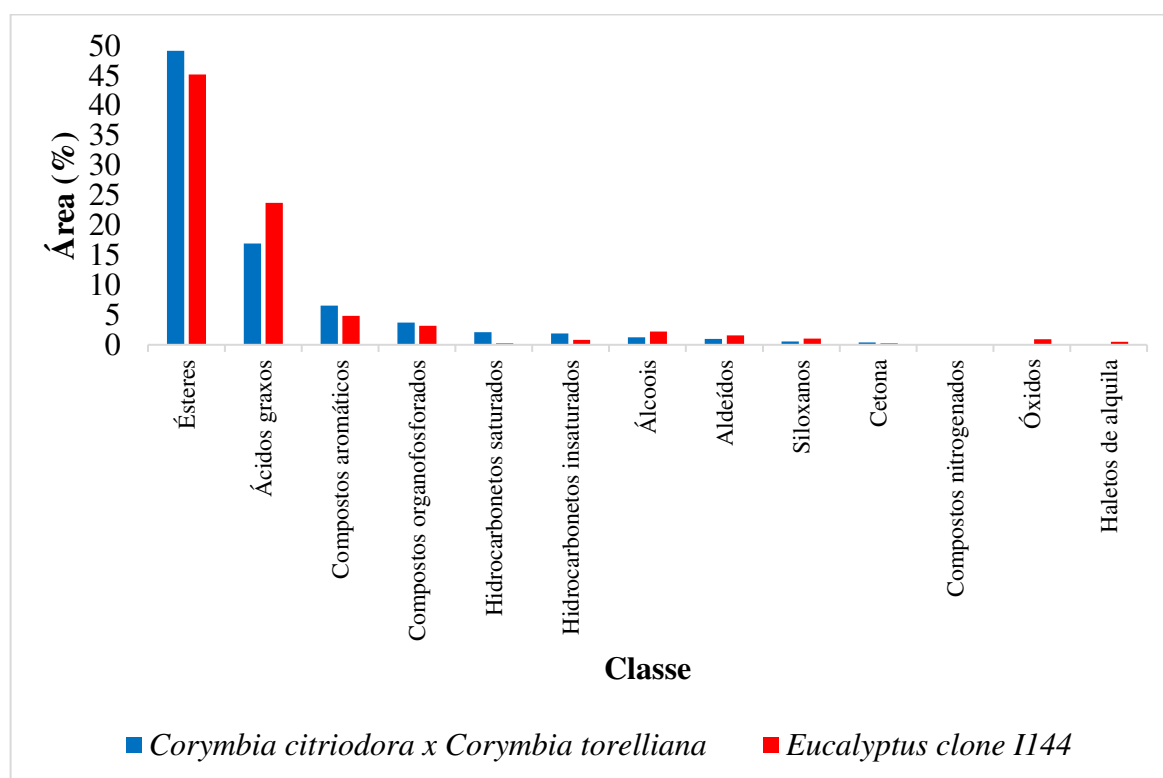
Os compostos de Diethyl Phthalate e Bis(2-ethylhexyl) phthalate são ésteres de ácido ftálico, os quais são amplamente utilizados em brinquedos, materiais de embalagem de alimentos, produtos médicos, detergentes e cosméticos, com a finalidade de estender a vida útil dos produtos, assim como também melhorar sua elasticidade, propriedades mecânicas e flexibilidade (Fan et al., 2022; He et al, 2019; Xang et al. 2021). Xu et al. (2015) identificaram esses compostos na madeira de um clone do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*. Segundo a CETESB (2024) e ILO (2021) a temperatura de ignição do composto Diethyl Phthalate é de aproximadamente 457,6 °C e seu ponto de fulgor de 151,8 °C. Já para o composto Bis(2-ethylhexyl) phthalate de a temperatura de autoignição 393 °C é de aproximadamente e seu ponto de fulgor de 227 °C (Ilo, 2021; Yaws et al. 1997)

O composto n-Hexadecanoic acid é pertencente a classe química dos ácidos graxos. Os ácidos graxos podem ser derivados de extrativos lipofílicos, esses extrativos lipofílicos são mais estáveis termicamente quando se compara com os extrativos hidrofílicos. (Oasmaa et al., 2002;

Ohra-aho et al., 2022). A temperatura autoignição do composto n-Hexadecanoic acid é de aproximadamente 376,66 °C e a temperatura de fulgor é de 180 °C (Yaws et al. 1997).

Na Figura 4 estão dispostas as áreas percentuais relativas das classes químicas em que os compostos identificado pertencem, tanto para o carvão vegetal de *Corymbia* quanto de *Eucalyptus*. Observa-se que a classe com maior área percentual foi os Ésteres, em ambos os carvões vegetais. Pode-se notar também que o carvão vegetal de *Corymbia* teve maior quantidade ésteres, em relação ao *Eucalyptus*. A segunda classe química com maior área percentual foi a dos Ácidos Graxos, sendo estes mais abundantes no carvão vegetal de *Eucalyptus*.

Figura 4. Variação da área percentual relativa das classes químicas dos compostos identificados no carvões vegetais de *Corymbia* e *Eucalyptus*.



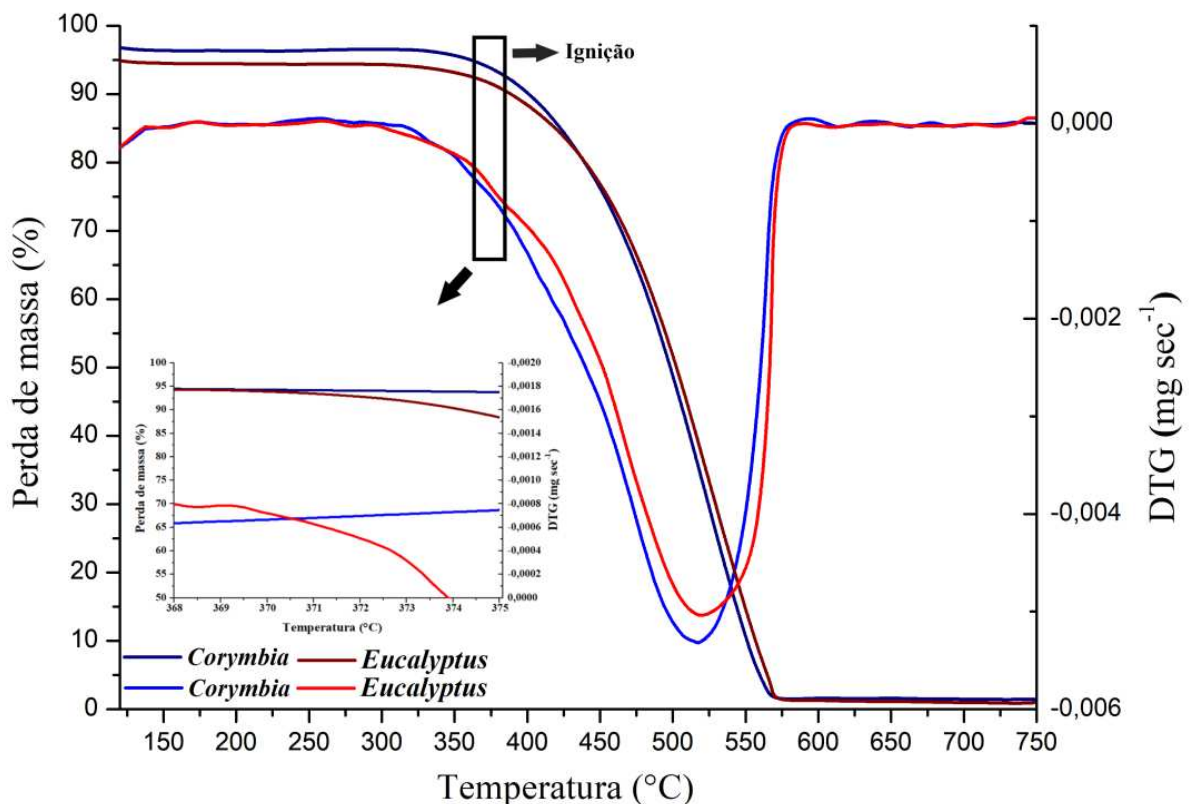
As curvas das análises de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) do carvão vegetal de *Eucalyptus* e de *Corymbia* estão dispostos na Figura 5. No geral, observa-se que a maior perda de massa aproximadamente na temperatura de 400 °C, para ambos os carvões vegetais. Missio et al. (2014), em estudo do carvão vegetal de *Eucalyptus*, observaram também o início da maior degradação térmica em massa a partir de 400 °C. Em comparação a

biomassa *in natura* salienta que o carvão vegetal tem uma maior estabilidade térmica (Protásio et al., 2017).

A maior estabilidade térmica do carvão vegetal em relação a biomassa *in natura*, pode ser atribuída a predominância das ligações do carbono com carbono (C-C e C=C) na estrutura química do carvão vegetal, quando se compara como por exemplo com as ligações carbono com oxigênio C-O (Zhao et al., 2016). A energia de ligação entre dois carbonos é de 348 kJ.mol⁻¹ quando em ligações simples (C-C) e 518 kJ.mol⁻¹ para ligações duplas (C=C) em compostos aromáticos). Sendo assim, as ligações químicas que possuem maior energia de ligação, liberam mais energia quando rompidas (Soares et al, 2014; Atkins e Jones, 2006).

Quanto maior a temperatura de combustão, onde ocorre a maior taxa de perda de massa, maior sua eficiência e menor a emissão de gases poluentes (Liu e Balasubramanian, 2012). Na combustão de carvão vegetal pode ser gerados gases como dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), óxido de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos, metais e material particulado de diferentes tamanhos (Iqbal e Kim, 2016; Huang et al., 2016; Kabir et al., 2010).

Figura 5. Curvas termogravimétrica TG e DTG do carvão vegetal de *Eucalyptus* clone I144 e do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*



Segundo Lubwama et al. (2021), posterior à temperatura de 105 °C, a massa do carvão vegetal permanece quase que constante até cerca de 400 °C. Após essa faixa, inicia-se a maior decomposição térmica dos componentes químicos do carvão vegetal. Essa primeira etapa até 105 °C é atribuída à reação de desidratação. Posteriormente, tem-se a segunda etapa, a qual ocorre na faixa de temperatura entre 150 e 320 °C, a qual é atribuída à despolimerização dos materiais voláteis no carvão vegetal (Arauzo et al., 2020). Em seguida, a terceira etapa ocorre entre a faixa de temperatura de 400 °C e 500 °C. Nessa faixa de temperatura, ocorre a despolimerização dos materiais voláteis residuais, adicionalmente, ocorre a combustão e degradação carbono fixo do carvão vegetal (Peng et al., 2016). Após essa temperatura de 500 °C, ocorre perda acentuada de massa no carvão vegetal, onde quase todo material orgânico é consumido, restando apenas as cinzas (Massuque et al., 2021).

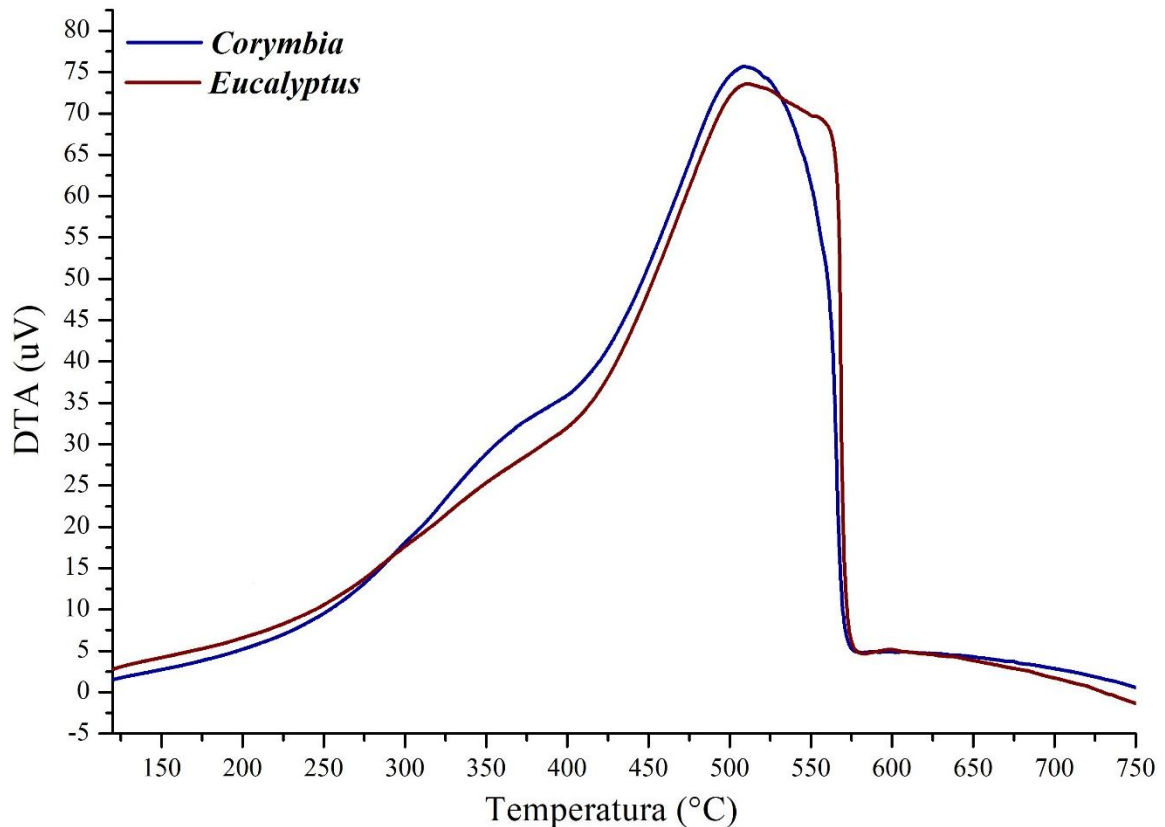
Em relação massa residual, observa-se que houve uma perda de massa até 15% no carvão vegetal de *Eucalyptus*, e menor que 10% para o de *Corymbia*. Este fato, pode estar relacionado com os diferentes teores de carbono fixo entre esse carvões vegetais. O teor de carbono fixo é oriundo principalmente das ligninas contida no material *in natura*, essas ligações entre carbono apresentam alta estabilidade térmica devido às fortes ligações que unem esses monômeros (Varol e Mutlu, 2023). Sendo assim, essa maior massa residual no carvão vegetal de *Eucalyptus* pode ser consequente a sua maior estabilidade térmica, que pode ser decorrente ao seu maior teor de carbono fixo, quando comparado com o de *Corymbia*.

Os perfis térmicos da análise térmica diferencial (DTA) do carvão vegetal de *Eucalyptus* I144 e do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* estão dispostos na Figura 6. Observa-se que houve um pico suave de liberação de calor na faixa de temperatura entre 350 e 375 °C. Já o maior pico ocorreu entre a temperatura de 475 e 500 °C, sendo mais acentuado para o carvão vegetal do clone de *Corymbia*, em relação ao de *Eucalyptus*. Essa diferença pode ser explicada pela diferença no teor de materiais voláteis entre esses carvões vegetais, sendo maior no de *Corymbia*, em comparação ao de *Eucalyptus*. Segundo Massuque et al. (2021), o primeiro pico de liberação de energia pode ser atribuído à liberação de materiais voláteis, e o segundo, é influenciado pela combustão do carbono fixo.

Em relação aos picos exotérmicos pode-se observar que o de carvão vegetal de *Corymbia* foi mais estreito em relação ao de *Eucalyptus*. Segundo Mureddu et al., 2018 os picos exotérmicos ocorrem em temperaturas mais baixas e se estreitam com o aumento no teor de oxigênio, esse fato ocorre porque com o aumento do teor de oxigênio ocorre a aceleração no processo de decomposição térmica. Esse fato, foi observado no presente estudo, visto que o carvão vegetal de *Corymbia* obteve maior teor de oxigênio em relação ao de *Eucalyptus*, o que

contribuiu para esse processo de decomposição térmica mais rápida representado pelo pico mais estreito observado no carvão de *Corymbia*.

Figura 6. Análise térmica diferencial da combustão do carvão vegetal de *Eucalyptus* I144 e do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*



Na Tabela 5 estão dispostos os valores médios da temperatura de ignição, temperatura de burnout, temperatura máxima, taxa de combustão máxima, taxa de combustão média e tempo de ignição identificado a partir da curva DTG.

A temperatura média de ignição do carvão vegetal de *Eucalyptus* foi maior em relação ao de *Corymbia*. Esse resultado corrobora com o encontrado por Massuque et al. (2022), onde os valores médios de temperatura de ignição para os carvões vegetais de *Eucalyptus* variaram entre 332 e 338 °C e para os carvões vegetais de *Corymbia* entre 330 e 336 °C. De acordo com Vieira et al. (2023) os materiais voláteis influenciam na ignição inicial dos materiais, e a duração da queima depende do teor de carbono fixo no material. Este fato, pode explicar por que o carvão vegetal de *Corymbia* entram em ignição em uma menor temperatura, visto, que esse apresenta um maior teor de materiais voláteis em relação ao de *Eucalyptus*.

A temperatura de ignição (T_{ig}) e temperatura de burnout (T_b) indica o desempenho de queima de um combustível, quanto maior esses parâmetros menor vai ser o índice característico de combustão (S) (Qian et al., 2012). A T_{ig} é definida quando a taxa de perda de peso de um combustível aumenta em 1% em $\text{peso}/\text{min}^{-1}$, já a T_b é quando a taxa de perda de peso diminui em 1% em $\text{peso}/\text{min}^{-1}$, e a temperatura máxima ($T_{m\acute{a}x}$) é definida quando um combustível atinge a taxa máxima de perda de peso (Qian et al., 2012; Zhu et al., 2024).

De acordo com Zhu et al., (2024), o valor de T_{ig} representa a dificuldade de ignição de combustível, quanto mais baixo esse parâmetro mais susceptível um combustível é a combustão espontânea. Nesse estudo observa-se que os valores encontrado de T_{ig} do carvão vegetal de *Eucalyptus* foi de 375 °C e 369° C para o de *Corymbia*, indicando que os carvões vegetais estudados precisam estar expostos a essas temperaturas mais elevadas para ocorrer o processo de combustão espontânea.

Para temperatura máxima ($T_{m\acute{a}x}$) não se observou diferença significativa, porém a temperatura média foi menor para o carvão vegetal de *Corymbia* em relação ao de *Eucalyptus*, sendo de 511,91 e 513,81 °C, respectivamente. A $T_{m\acute{a}x}$ é um parâmetro que indica a inflamabilidade e reatividade de um combustível, quanto menor esse valor mais reativo é o esse material (Kastanaki e Vamvuka, 2006). Ainda segundo esses autores, quanto menor é a relação entre teor de materiais voláteis/teor de carbono fixo mais reativo é um combustível, logo, menor é a $T_{m\acute{a}x}$. Esse fato foi observado no presente estudo onde o carvão vegetal de *Eucalyptus* teve menor teor de materiais voláteis em relação ao de *Corymbia*.

Tabela 5. Parâmetros da combustão do carvão vegetal de *Eucalyptus* clone I144 e do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*

Carvão vegetal	T_{ig} (°C)	T_b (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	$(\text{dm}/\text{dt})_{\text{max}}$ (% min^{-1})	$(\text{dm}/\text{dt})_{\text{m\acute{e}dio}}$ (% min^{-1})	t_p (min)	t_{ig} (min)
<i>Corymbia</i>							
<i>citriodora</i> x	369 b	574,66 a	511,91 a	7,69 a	1,017 a	71,76 a	57,99 b
<i>Corymbia</i>	(±0,6033)	(±1,2260)	(±3,2434)	(±0,2523)	(±0,0033)	(±0,3064)	(±0,0825)
<i>torelliana</i>							
<i>Eucalyptus</i>	375 a	577,28 a	513,81 a	7,87 a	1,015 a	71,70 a	58,74 a
I144	(±1,0459)	(±1,6690)	(±4,6573)	(±0,0010)	(±0,0051)	(±0,5185)	(±0,0825)

Em que: (±) Desvio-padrão. Valores médios seguidos de mesma letra, dentro da mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). T_{ig} = temperatura de ignição; T_b = temperatura de burnout; $T_{m\acute{a}x}$ = temperatura máxima; $(\text{dm}/\text{dt})_{\text{max}}$ = taxa de combustão máxima; $(\text{dm}/\text{dt})_{\text{m\acute{e}dia}}$ = taxa de combustão média; t_{ig} = tempo de ignição; t_p = é o tempo correspondente para a taxa máxima de combustão (min) .

O índice característico de combustão (S), índice de inflamabilidade (CI) e índice ignição (Di) estão dispostos na Tabela 6. O carvão vegetal de *Eucalyptus* teve menor índice de combustão e índice de ignição em comparação com o carvão vegetal de *Corymbia*.

Tabela 6. Índices da combustão do carvão vegetal de *Eucalyptus* clone I144 e do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*

Carvão vegetal	S x 10 ⁷ % ² / (min ² °C ³)	Ci x 10 ⁴ % min ⁻¹ /°C ²	Di x 10 ³ (% min ⁻³)
<i>Corymbia citriodora</i> x	1,02 a	0,58 a	1,89 a
<i>Corymbia torelliana</i>	(±0,0349)	(±0,0204)	(±0,0552)
<i>Eucalyptus</i> I144	0,93 a	0,53 a	1,77 a
	(±0,0070)	(±0,0029)	(±0,0105)

Em que: (±) Desvio-padrão. Valores médios seguidos de mesma letra, dentro da mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p < 0,05). S = índice característico de combustão; Ci = índice de inflamabilidade; Di = índice de ignição

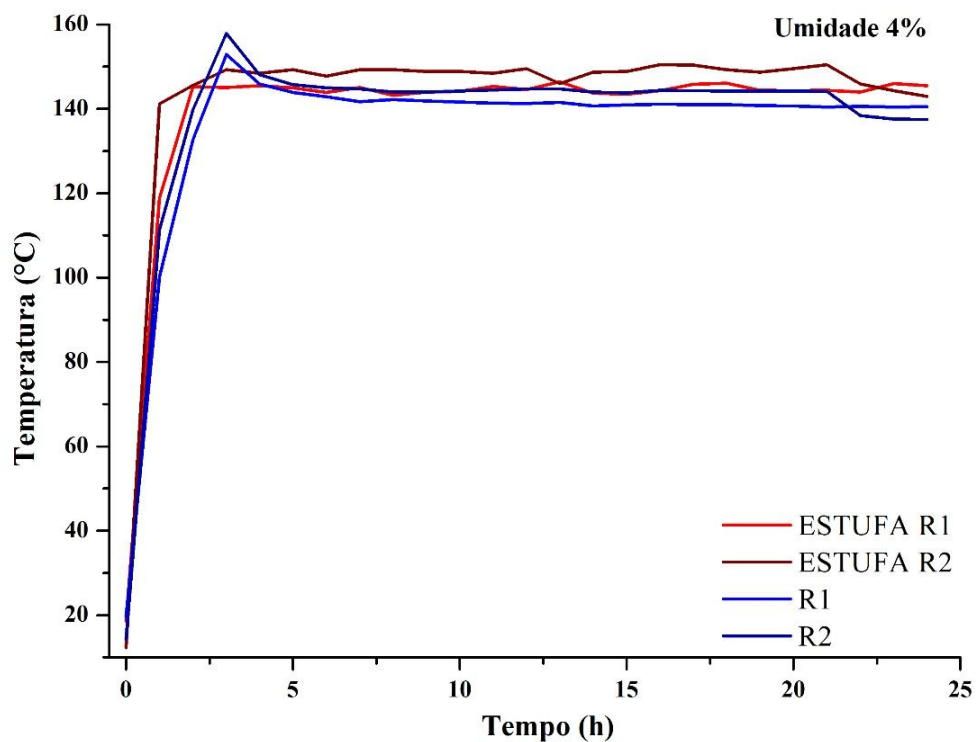
O índice característico de combustão (S) foi maior no carvão vegetal de *Corymbia* em relação ao de *Eucalyptus*, sendo de 1,02 e 0,93, respectivamente. Massuque et al., (2021) em estudo com carvões vegetais de diferentes espécies encontro valores de S entre 2,88 e 3,66, para o carvão vegetal de *E. grandis* os autores encontraram um valor médio de 2,96. Essa diferença entre esse índice do citado e presente estudo pode estar relacionado com a diferença entre a taxa de combustão média, sendo de 12,75 e 7,87 % min⁻¹, respectivamente. Um índice de combustão mais alto representa uma melhor reatividade de combustão para o combustível (Moon et al., 2013). Ao comparar os carvões vegetais de *Eucalyptus* e *Corymbia*, o que tem mais reatividade para combustão é o de *Corymbia*, no entanto ainda é um valor menor que o encontrado na literatura.

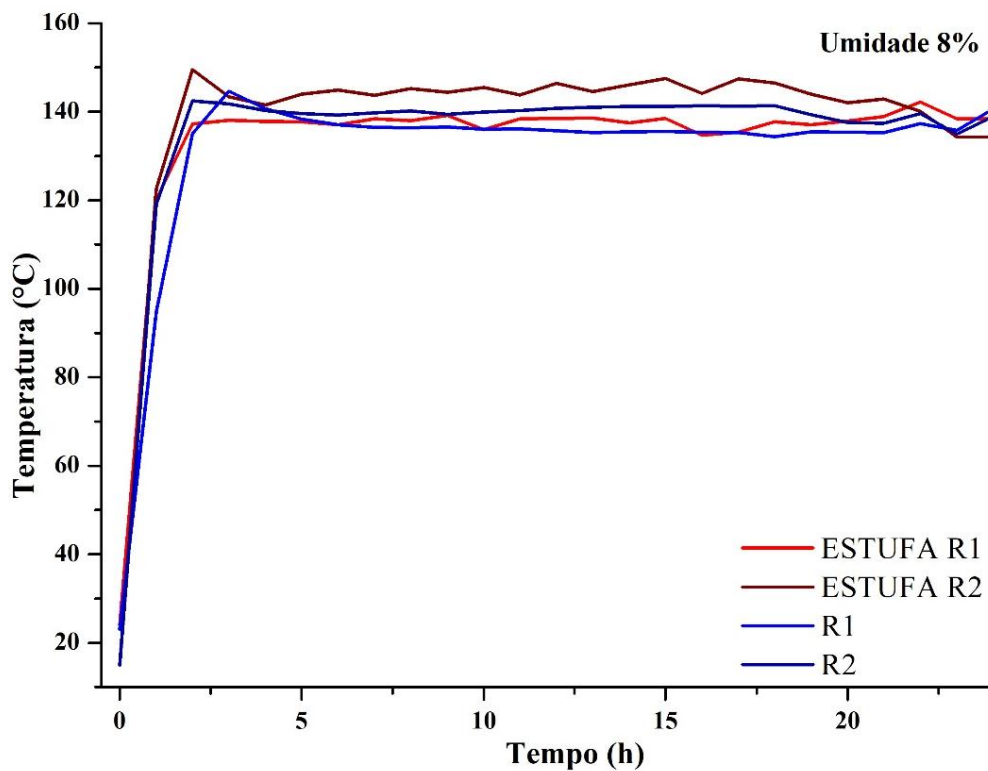
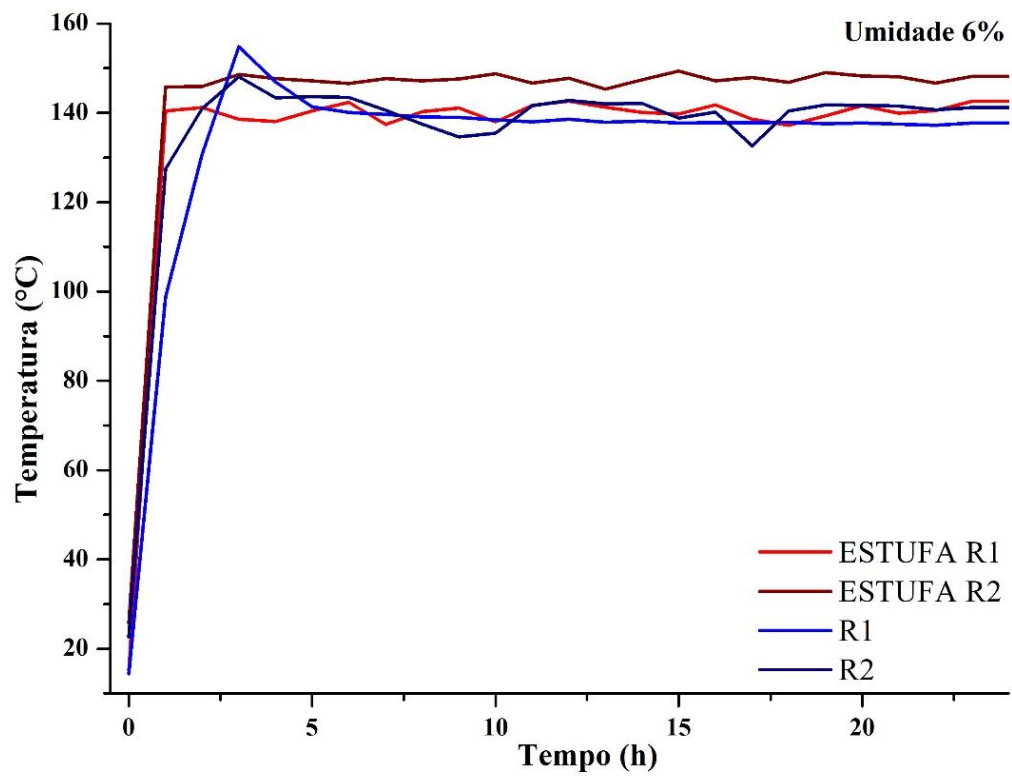
O índice de inflamabilidade (Ci) não estatisticamente diferente entre os carvões vegetais estudados, sendo o valor médio superior no carvão vegetal de *Corymbia* em relação ao de *Eucalyptus*, sendo de 0,58 e 0,53 x 10⁴% min⁻¹/°C², respectivamente. Barros em estudo com carvões vegetais de diferentes espécies nativas da Amazônia encontrou valores de Ci variando de 0,73 a 0,81 x 10⁴% min⁻¹/°C². Esses valores estão um pouco acima do encontrado no presente estudo, que pode ser explicado pelos maiores teores de materiais voláteis desses carvões vegetais em relação aos do presente estudo.

Em estudo com carvões vegetais de *Eucalyptus* e *Corymbia*, Massuque et al. (2023), constataram que menores valores médios desses índices podem estar associados a menor relação entre H/C. Fato esse que também foi observado no presente estudo, onde o carvão vegetal de *Eucalyptus* teve menor relação H/C em relação ao de *Corymbia*.

Os resultados dos ensaios de combustão espontânea para os carvões vegetais de *Corymbia* e *Eucalyptus*, com diferentes teores de umidades, estão dispostos na figura 7 e 8, respectivamente.

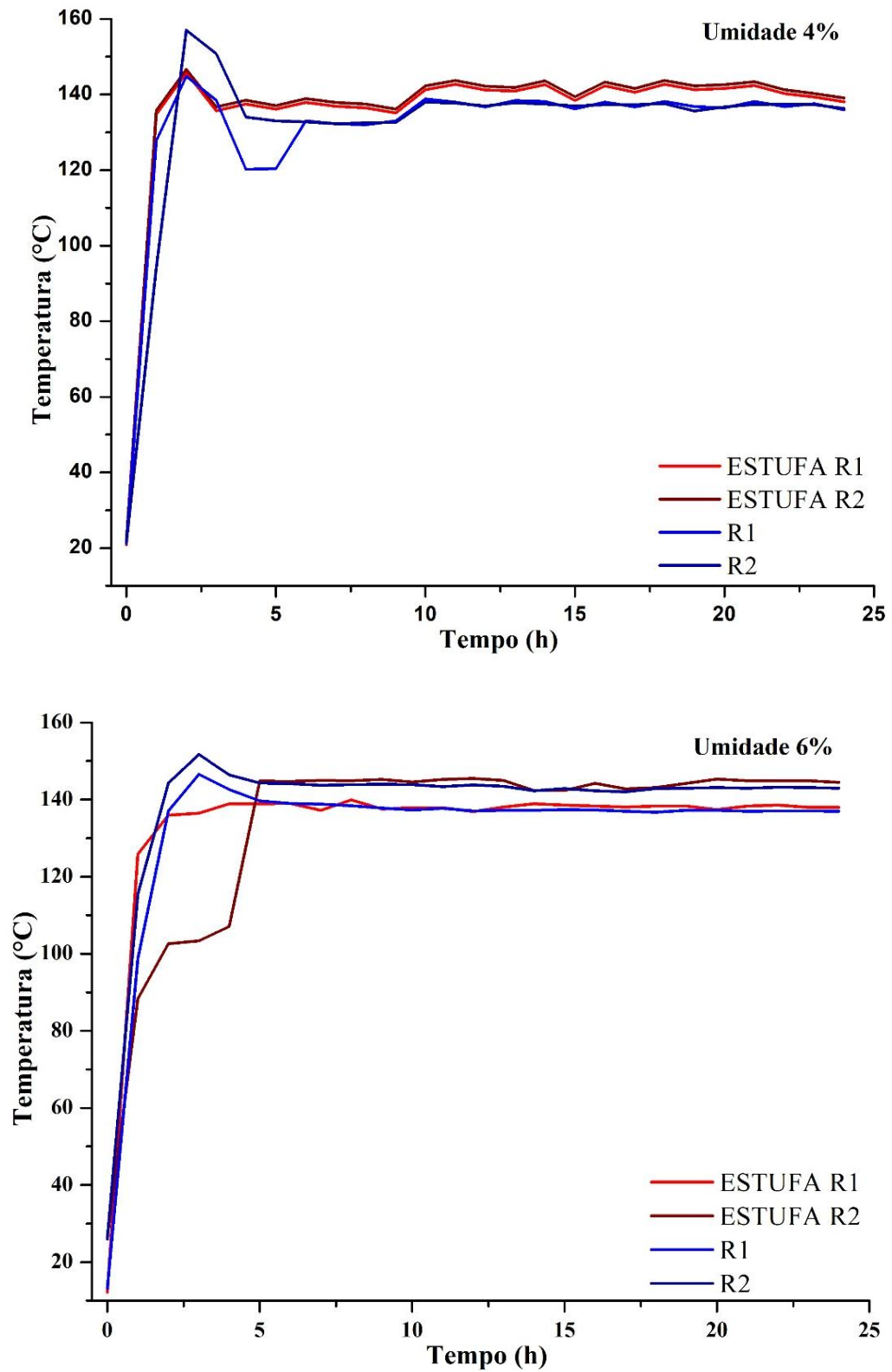
Figura 7. Teste de combustão espontânea do carvão vegetal do híbrido de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana*, com diferentes teores de umidades.

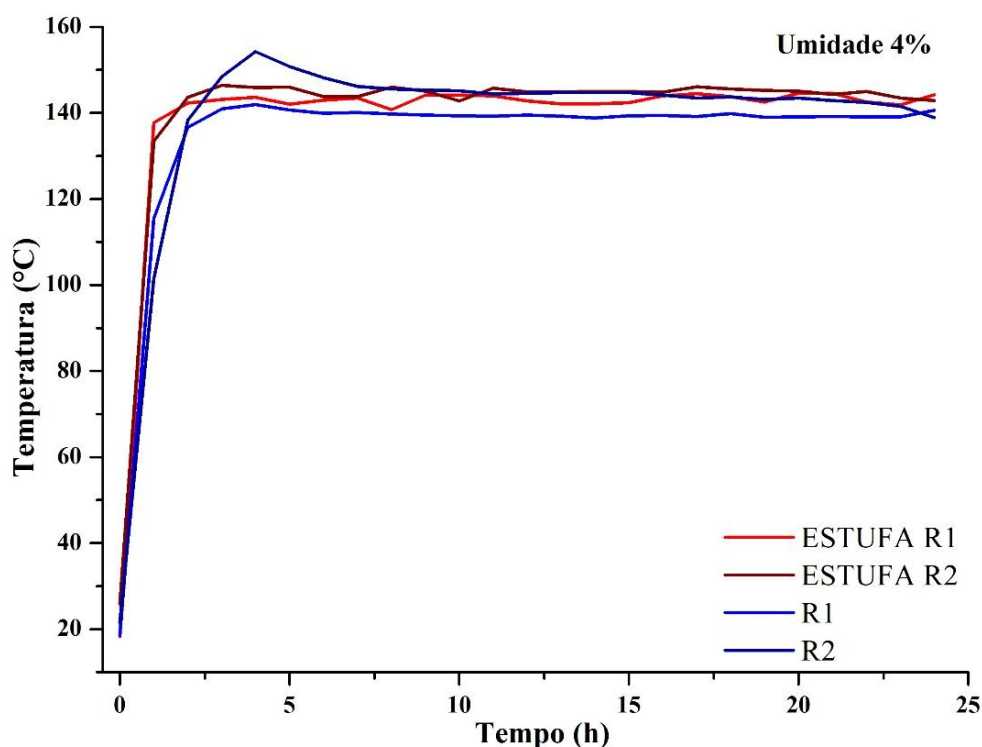




R1 = temperatura da repetição 1; R2 = temperatura da repetição 2; ESTUFA R1 = temperatura da estufa da repetição 1; ESTUFA R2 = temperatura da estufa da repetição 2.

Figura 8. Teste de combustão espontânea do carvão vegetal de *Eucalyptus* clone I144, com diferentes teores de umidades.





R1 = temperatura da repetição 1; R2 = temperatura da repetição 2; ESTUFA R1 = temperatura da estufa da repetição 1; ESTUFA R2 = temperatura da estufa da repetição 2.

Observa-se que não foram formados gradientes de temperatura no carvão vegetal quando exposto a temperatura de teste. Isto significa que o perfil térmico predominante no carvão vegetal é homogêneo, uniforme e linear aproximadamente em 140 °C, sendo este o maior indicativo que o sistema (estufa + carvão vegetal) mantêm-se em estado estacionário, ou seja, a autocombustão não é verificada.

Assim, para ambos os casos, o teste foi considerado negativo, ou seja, os carvões vegetais de *Corymbia* e *Eucalyptus* não entraram em combustão espontânea na temperatura do teste de 140 °C. Os teores de umidade, base seca, testado no presente estudo também não influenciaram na ocorrência da combustão espontânea. De acordo com o manual de ensaio e critérios de cargas perigosas elaborado pela ONU (2023), o teste de combustão espontânea só é considerado positivo, quando ocorre um aumento acima de 60 °C na da temperatura do teste na amostra, ou seja, quando a amostra atinge uma temperatura acima de 200 °C.

O resultado negativo encontrado no presente estudo pode ser explicado pela análise termogravimétrica, onde observou-se perda de massa mais significativas após a temperatura de 400 °C, para ambos os carvões vegetais estudados. Massuque et al. (2021), em estudo sobre a combustão de carvão vegetal de seis espécies, incluindo *Eucalyptus grandis*, obtiveram valores médios de temperatura de ignição entre 326,24 e 340,95 °C. A faixa de ignição dos carvões

estudados foi de 369 e 375 °C, respectivamente, para o carvão vegetal de *Corymbia* e *Eucalyptus*. Nesse estudo a temperatura de ignição para os carvões estudados foram na faixa de 370 a 374 °C. Sendo assim, para que o carvão vegetal entre em combustão espontânea é necessário temperatura muito mais elevada do que a aplicada no teste de combustão espontânea. Essa temperatura de ignição pode ter influenciado o resultado negativo para a susceptibilidade a combustão espontânea. Segundo Rohde (2005), para ocorrer o combustão espontânea de um material, esse tem que atingir temperaturas mais altas do que a ambiente, ocorrendo a ignição do material. Logo, foi visto que a temperatura necessária para os carvões vegetais estudados entrar em ignição é bem superior a temperatura ambiente do meio onde eles são transportados.

Testando a temperatura final de carbonização de madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia*, Couto et al. (2015) notaram que a elevação da temperatura final de carbonização reduz a quantidade de materiais voláteis, ao passo que eleva o teor de carbono fixo no carvão vegetal. Os citados autores encontraram, aproximadamente, 39, 27 e 15 % de materiais voláteis nas temperaturas finais de carbonização de 350, 450 e 550 °C, respectivamente. Para as mesmas temperaturas, o teor de carbono fixo foi de, aproximadamente, 60, 72 e 83%, respectivamente. Isso ocorre devido as altas temperaturas degradarem os constituintes químicos da madeira, o que reduz os materiais voláteis e, conseqüentemente, eleva o carbono fixo, dado que esses atributos do carvão vegetal são inversamente proporcionais (Oliveira et al., 2010). Sendo assim, no presente estudo foi analisado carvões vegetais com diferentes teores de carbono fixo e materiais voláteis, o que pode influenciar na temperatura de ignição.

Mohalik et al. (2022) utilizando as técnicas de TG e DSC para classificar carvões de acordo com a sua suscetibilidade a combustão espontânea chegaram a quatro grupos. O primeiro agrupamento foi de carvões com teores de materiais voláteis na faixa de 15 e 27% e temperatura de ignição maior que 320 °C, sendo considerado como pouco susceptível a combustão espontânea. O segundo agrupamento foi para carvões com teores de materiais voláteis na faixa de 26 e 33% e temperatura de ignição entre 290 e 320 °C, considerado como moderadamente susceptível a combustão espontânea. O terceiro agrupamento foi para carvões com teores de materiais voláteis na faixa de 28 e 38% e temperatura de ignição entre 260 e 290 °C, considerado como altamente susceptível a combustão espontânea. E por fim o quarto agrupamento sendo o de carvões com teores de materiais voláteis entre 35 e 38% com temperatura de ignição menor que 260 °C, sendo considerados altamente susceptível a combustão espontânea.

Em relação a essa classificação os carvões vegetais estudados dos clones de *Corymbia* e *Eucalyptus* se enquadram no primeiro agrupamento, ou seja, podendo ser considerados como

pouco susceptíveis a combustão espontânea, pois tiveram materiais voláteis inferiores a 23,4% e temperatura de ignição maior que 320°C. Esse fato pode explicar os resultados negativos para os testes de combustões espontâneas encontrados no presente estudo.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As propriedades físicas e químicas do carvão vegetal de *Corymbia* e o de *Eucalyptus* são diferentes, devido as propriedades inerentes das madeiras que lhe deram origem, principalmente no que tange a densidade básica e teor de lignina.

Na análise de pirólise acoplada a cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PyGC/MS) o composto Diethyl Phthalate, da classe dos Ésteres, apresentou maior área percentual em ambos os carvões avaliados

As análises de TG, DTG e DTA demonstrou que a perda de massa maior foi no carvão vegetal de *Corymbia*, sendo influenciada principalmente pelo teor de materiais voláteis. Logo, acarretou também em menor índices de combustão, inflamabilidade e ignição estão dispostos para carvão vegetal de *Eucalyptus*.

Em relação aos ensaios de combustão espontânea, tanto as umidades estudadas quanto o material genético utilizada para a produção do carvão vegetal, não influenciaram na obtenção de resultado positivo. Sendo assim, salienta-se a importância desse resultado, o qual pode ser usado de suporte para posteriores estudos, de modo a contribuir com a desclassificação desse material como carga perigosa.

É necessário também, mais estudos sobre o teste de combustão espontânea com outras variáveis, como exemplo, contaminação do carvão vegetal por alcatrão e outros compostos. Esses estudos serão necessários para atribuição de boas práticas na praça de carbonização, visando uma maior segurança no transporte de carvão vegetal. O resultado negativo para combustão espontânea para os materiais estudados.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES – ANTT. **Resolução N° 420, de 12 de fevereiro de 2004.** Aprova as Instruções Complementares ao Regulamento do Transporte Terrestre de Produtos Perigosos. Disponível em: <http://appasp.cnen.gov.br/seguranca/transporte/documentos/Resolucao-ANTT-420.pdf>. Acesso em: 26 maio 2024.

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES – ANTT. **Resolução N° 5.947, de 1º de junho de 2021.** Atualiza o Regulamento para o Transporte Rodoviário de Produtos Perigosos e aprova as suas Instruções Complementares, e dá outras providências. Brasília: ANTT, 2021. Disponível em: https://anttlegis.antt.gov.br/action/ActionDatalegis.php?acao=abrirTextoAto&link=S&tipo=RES&numeroAto=00005947&seqAto=000&valorAno=2021&orgao=DG/ANTT/MI&codTipo=&desItem=&desItemFim=&cod_modulo=161&cod_menu=5408. Acesso em: 26 maio 2024.

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES – ANTT. **Resolução N° 5.998, de 3 de novembro de 2022.** Atualiza o Regulamento para o Transporte Rodoviário de Produtos Perigosos e aprova as suas Instruções Complementares, e dá outras providências. Brasília: ANTT, 2022. Disponível em: https://anttlegis.antt.gov.br/action/ActionDatalegis.php?acao=detalharAto&tipo=RES&numeroAto=00005998&seqAto=000&valorAno=2022&orgao=DG/ANTT/MI&codTipo=&desItem=&desItemFim=&cod_menu=5408&cod_modulo=161&pesquisa=true. Acesso em: 26 maio 2024.

ARAUZO, P. J.; ATIENZA-MARTÍNEZ, M.; ÁBREGO, J.; OLSZEWSKI, M. P., CAO, Z.; KRUSE, A. Combustion characteristics of hydrochar and pyrochar derived from digested sewage sludge. **Energies**, v. 13, n. 16, 4164, 2020.

ASSIS, M. R.; PROTÁSIO, T. P.; ASSIS, C. O.; TRUGILHO, P. F.; SANTANA, W. M. S. Qualidade e rendimento do carvão vegetal de um clone híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v. 32, n. 71, p. 291-291, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 9165:** Carvão vegetal - Determinação da densidade relativa aparente, relativa verdadeira e porosidade. Rio de Janeiro: ABNT, 1985. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT. **NBR 6922:** Carvão vegetal – Ensaio físico determinação da massa específica (densidade à granel). 1981. 2p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT. **NBR 6923**: Carvão vegetal – Amostragem e preparação de amostra. 1981.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112**: Carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro, 1986. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633**: Carvão vegetal: determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984. 13 p.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 968p.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho**. 1 ed. Viçosa: Editora UFV, 2013. 189 P.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; COLODETTE, J. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PICG/EM). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2035–2041, 2008.

BI, H.; WANG, C.; LIN, Q.; JIANG, X.; JIANG, C.; BAO, L. Combustion behavior, kinetics, gas emission characteristics and artificial neural network modeling of coal gangue and biomass via TG-FTIR. **Energy**, v. 213, 118790, 2020.

BILGEN, S.; KAYGUSUZ, K. The calculation of the chemical exergies of coal-based fuels by using the higher heating values. **Applied Energy**, v. 85, n. 8, p. 776-785, 2008.

CASTELLS B.; AMEZ I.; MEDIC L; TORRENT J. G. Particle Size Influence on the Transport Classification Labels and Other Flammability Characteristics of Powders. **Applied Sciences**, v. 10, 8601, 2020.

CHENG, X. Y.; LI, X. J.; XU, K.; HUANG, Q. T.; SUN, H. N.; WU, Y. Q. Effect of thermal treatment on functional groups and degree of cellulose crystallinity of eucalyptus wood (*Eucalyptus grandis* × *Eucalyptus urophylla*). **Forest Products Journal**, v. 67, n. 1-2, p. 135-140, 2017.

CHUN, Y.; SHENG, G.; CHIOU, C. T.; XING, B. Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. **Environmental science & technology**, v. 38, n. 17, p. 4649-4655, 2014.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Ficha de Informação de Produto Químico**. São Paulo. 2024. Disponível em: https://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=DIETILFTALATO. Acesso em: 29 agosto de 2024.

COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; LIMA, J. T.; SILVA, J. R. M.; PROTÁSIO, T. P. Qualidade do carvão vegetal de *Eucalyptus* e *Corymbia* produzido em diferentes temperaturas finais de carbonização. **Scientia Forestalis**, v. 43, n. 108, p. 817-831, 2015.

DEL RÍO, J. C.; GUTIÉRREZ, A.; HERNANDO, M.; LANDÍN, P.; ROMERO, J.; MARTÍNEZ, Á. T. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, n. 1, p. 110–115, 2005.

DEMIRBAS, A. Relationships between heating value and lignin, moisture, ash, and extractive contents of biomass fuels. **Energy exploration & exploitation**, v. 20, n. 1, p. 105-111, 2002.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, D. I. N. DIN EN 15104: **Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen – Instrumental methods**. Berlim: CEN, 2011a. 15 p.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, D. I. N. DIN EN 15296: **Conversion of analytical results from one basis to another**. Berlim: CEN, 2011b. 15 p

DIAS JÚNIOR, A. F. **Carvão vegetal para cocção de alimentos: aspectos mercadológicos e de qualidade para o consumo**. 2018. 105 f. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) - / Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2018.

DIAS JÚNIOR, A. F.; BRITO, J. O.; ANDRADE, C. R. Granulometric influence on the combustion of charcoal for barbecue. **Revista Árvore**, v. 39, p. 1127-1133, 2015.

DIAS JÚNIOR, A. F.; OLIVEIRA, R. N.; DEGLISE, X.; SOUZA, N. D.; BRITO, J. O. Infrared spectroscopy analysis on charcoal generated by the pyrolysis of *Corymbia. citriodora* wood. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, n. 03, e-12387, 2019.

DIAS JÚNIOR, A. F.; SUUCHI, M. A.; SANT'ANNA NETO, A.; SILVA, J. G. M.; SILVA, Á. M.; SOUZA, N. D.; PROTÁSIO, T. P. BRITO, J. O. Blends of charcoal fines and wood improve the combustibility and quality of the solid biofuels. **BioEnergy Research**, v. 14, n. 1, p. 344-354, 2021.

FAN, X.; WANG, X.; ZHAO, B.; WAN, J.; TANG, J.; GUO, X. Sorption mechanisms of diethyl phthalate by nutshell biochar derived at different pyrolysis temperature. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 2, 107328, 2022.

FIGUEIRÓ, C. G.; CARNEIRO, A. C. O.; SANTOS, G. R.; CARNEIRO, A. P. S.; FIALHO, L. F., MAGALHÃES, M. A.; SILVA, C. M. S.; CASTRO, V. R. Caracterização do carvão vegetal produzido em fornos retangulares industriais. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 14, n. 3, p. 1-8, 2019.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL – FEPAM. **Resolução N.º 004, de 19 de julho de 2010**. Dispensa o transporte de carvão vegetal, de licenciamento ambiental. Porto Alegre: FEPAM, 2010. Disponível em: <http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/Resolucao004-2010.pdf>. Acesso em: 26 maio 2024.

HE, Y.; WANG, Q.; HE, W.; XU, F. The occurrence, composition, and partitioning of phthalate esters (PAEs) in the water-suspended particulate matter (SPM) system of Lake Chaohu, China. **Science of the Total Environment**, v. 661, p. 285-293, 2019.

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

HUANG, H. L.; LEE, W. M. G.; WU, F. S. Emissions of air pollutants from indoor charcoal barbecue. **Journal of Hazardous Materials**, v. 302, p. 198-207, 2016.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. **Relatório Anual Ibá 2024**. São Paulo, 2024. Disponível em: < <https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio2024.pdf>> Acesso em: 10 novembro 2024.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura (PEVS - 2023)**. Brasil, 2023. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pevs/quadros/brasil/2023>. Acesso em: 10 novembro de 2024.

INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION – ILO. **DIISOCTIL FTALATO**. Genebra, 2021. Disponível em: https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=en&p_card_id=0876&p_version=2. Acesso em: 29 agosto de 2024.

INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION – ILO. **FTALATO DE DIETILA**. Genebra, 2021. Disponível em: https://chemicalsafety.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0258&p_edit=&p_version=2&p_lang=en. Acesso em: 29 agosto de 2024.

IQBAL, M. A.; KIM, K. H. Sampling, pretreatment, and analysis of particulate matter and trace metals emitted through charcoal combustion in cooking activities. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 76, p. 52-59, 2016.

KABIR, E.; KIM, K. H.; AHN, J. W.; HONG, O. F.; SOHN, J. R. Barbecue charcoal combustion as a potential source of aromatic volatile organic compounds and carbonyls. **Journal of hazardous materials**, v. 174, n. 1-3, p. 492-499, 2010.

KASTANAKI, E.; VAMVUKA, D. A comparative reactivity and kinetic study on the combustion of coal–biomass char blends. **Fuel**, v. 85, n. 9, p. 1186-1193, 2006.

KWON, S. M.; JANG, J. H.; LEE, S. H.; PARK, S. B.; KIM, N. H. Change of heating value, pH, and FT-IR spectra of charcoal at different carbonization temperatures. **Journal of the Korean Wood Science and Technology**, v. 41, n. 5, p. 440-446, 2013.

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

LIU, Z.; BALASUBRAMANIAN, R. Hydrothermal carbonization of waste biomass for energy generation. **Procedia Environmental Sciences**, v. 16, p. 159-166, 2012.

LUBWAMA, M.; YIGA, V. A.; SSEMPIJJA, I.; LUBWAMA, H. N. Thermal and mechanical characteristics of local firewood species and resulting charcoal produced by slow pyrolysis. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-16, 2021.

LUNGULEASA, A.; SPIRCHEZ, C.; ZELENIUUC, O. Evaluation of the calorific values of wastes from some tropical wood species. **Maderas, Ciencia y tecnología**, v. 22, n. 3, p. 269-280, 2020.

MARCHESAN, R.; OLIVEIRA, D. N.; SILVA, R. C.; CARVALHO, L. A.; GOMES, R. T.; ALMEIDA, V. C. Quality of charcoal from three species of the *Eucalyptus* and the *Corymbia citriodora* species planted in the south of Tocantins. **Floresta**, v. 50, n. 3, p. 1643-1652, 2020.

MARINOV, S. P.; GONSALVES, L.; STEFANOVA, M.; YPERMAN, J.; CARLEER, R.; REGGERS, G.; GADJANOV, P. Combustion behaviour of some biodesulphurized coals assessed by TGA/DTA. **Thermochimica Acta**, v. 497, n. 1-2, p. 46-51, 2010.

MASSUQUE, J.; LIMA, M. D. R.; SILVA, P. H. M.; PAULA PROTÁSIO, T.; TRUGILHO, P. F. Potential of charcoal from non-commercial *Corymbia* and *Eucalyptus* wood for use in the steel industry. **Renewable Energy**, v. 211, p. 179-187, 2023.

MASSUQUE, J.; MATAVEL, C. E.; PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F. Combustion performance of charcoal: a comparative study on Miombo woodland native species and *Eucalyptus grandis*. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-10, 2021.

MISSIO, A. L.; MATTOS, B. D.; GATTO, D. A.; LIMA, E. A. Thermal analysis of charcoal from fast-growing eucalypt wood: influence of raw material moisture content. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 34, n. 3, p. 191-201, 2014.

MOHALIK, N. K.; MANDAL, S.; RAY, S. K.; KHAN, A. M.; MISHRA, D.; PANDEY, J. K. TGA/DSC study to characterise and classify coal seams conforming to susceptibility towards spontaneous combustion. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 32, n. 1, p. 75-88, 2022.

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

MUREDDU, M.; DESSÌ, F.; ORSINI, A.; FERRARA, F.; PETTINAU, A. Air-and oxygen-blown characterization of coal and biomass by thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 212, p. 626-637, 2018.

OASMAA, A.; KUOPPALA, E.; GUST, S.; SOLANTAUSTA, Y. Fast pyrolysis of forestry residue. 1. Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 1, p. 1-12, 2003.

OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BARNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels-significance and impact. **Biomass & Bioenergy**, v. 30, p. 973-982, 2005.

OHRA-AHO, T.; GHALIBAF, M.; ALÉN, R.; LINDFORS, C.; OASMAA, A. Analysis of Lipophilic Extractives from Fast Pyrolysis Bio-Oils. **Energy & Fuels**, v. 36, n. 11, p. 5797-5804, 2022.

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

PENG, C.; ZHAI, Y.; ZHU, Y.; XU, B.; WANG, T.; LI, C.; ZENG, G. Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: char properties, combustion behavior and thermal characteristics. **Fuel**, v. 176, p. 110-118, 2016.

PROTÁSIO, T. D. P.; GUIMARÃES, M.; MIRMEHDI, S.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; KNOVACK, K. M. Combustion of biomass and charcoal made from babassu nutshell. **Cerne**, v. 23, p. 1-10, 2017.

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

PROTÁSIO, T. P.; SCATOLINO, M. V.; LIMA, M. D. R.; ARAÚJO, A. C. C.; FIGUEIREDO, I. C. R.; BUFALINO, L.; TRUGILHO, P. F. Insights in quantitative indexes for better grouping and classification of Eucalyptus clones used in combustion and energy cogeneration processes in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, v. 143, 105835, 2020.

ROHDE, G. M. **Evidências Científicas da Impossibilidade da Combustão Espontânea do Carvão Vegetal Produzido no Estado do Rio Grande do Sul**. Série Técnica Especial. CIENTEC, Porto Alegre, 2005.

QIAN, W, XIE.; Q, HUANG, Y.; DANG, J.; SUN, K.; YANG, Q.; WANG, J. Combustion characteristics of semicokes derived from pyrolysis of low rank bituminous coal. **International Journal of Mining Science and Technology**, v.22, n.5, p.645-650, 2012.

SALES, P. F.; BERTOLI, A. C.; PINTO, F. M.; MAGRIOTIS, Z. M. Produção, caracterização e aplicação do carvão ativado obtido a partir do sabugo de milho: a busca pelo reaproveitamento de um resíduo agroindustrial. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1174-1188, 2015.

SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; CASTRO, R. V. O.; VIDAURRE, G. B.; TRUGILHO, P. F.; CASTRO, A. F. N. M. Influência das propriedades químicas e da relação siringil/guaiacil da madeira de eucalipto na produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**, v. 26, p. 657-669, 2016.

SCHORR, D.; DIOUF, P. N.; STEVANOVIC, T. Evaluation of industrial lignins for biocomposites production. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 65–73, 1 jan. 2014.

SECRETÁRIO DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE, DO PLANEJAMENTO, DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA – SEMAC. **Resolução SEMAC nº 03, de 29 de março de 2010**. Dispõe sobre o cadastramento e o licenciamento ambiental simplificado para a atividade de transporte de carvão. Campo Grande: SEMAC, 2010. Disponível em: <https://www.imasul.ms.gov.br/legislacao-ambiental/resolucoes/>. Acesso em: 26 maio 2024.

SILVA, F. T. M.; ATAÍDE, C. H. Valorization of Eucalyptus urograndis wood via carbonization: Product yields and characterization. **Energy**, v. 172, p. 509-516, 2019.

SOARES, J. D. **Parâmetros para determinar a resistência mecânica de carvão vegetal em prensa hidráulica**. 2018. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2018.

SOARES, V. C.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; PEREIRA, A. J.; HÖFLER, J. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 38, p. 543-549, 2014.

SUPERINTENDÊNCIA DE SERVIÇOS DE TRANSPORTE DE CARGAS – SUCAR/ AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES – ANTT. **Comunicado SUCAR - Transporte de Carvão Vegetal**. Brasília: 2010. Disponível em: <https://antt-hml.antt.gov.br/comunicado-sucar-transporte-de-carvao-vegetal>. Acesso em: 26 maio 2024.

TEIXEIRA, V.; CARNEIRO, A. C. O.; LEITE, H.; TRUGILHO, P.; CARVALHO, A.; CASTRO, R. Selection of eucalyptus genotypes for charcoal production based on using multivariate analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 179, 106444, 2024.

TINTNER, J.; PREIMESBERGER, C.; PFEIFER, C.; SOLDÓ, D.; OTTNER, F.; WRIESSNIG, K.; RENNHOFFER H.; LICHTENEGGER H. C.; NOVOTNY E. H.; SMIDT, E. Impact of pyrolysis temperature on charcoal characteristics. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 46, p. 15613-15619, 2018.

UNITED NATIONS – ONU. Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. **Manual of tests and criteria**. Eighth revised edition. New York and Geneva, 2023.

UNITED NATIONS, Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. **Manual of tests and criteria**. Fifth revised edition. New York and Geneva, 2009.

VAROL, E. A.; MUTLU, Ü. TGA-FTIR analysis of biomass samples based on the thermal decomposition behavior of hemicellulose, cellulose, and lignin. **Energies**, v. 16, n. 9, 3674, 2023.

VIEIRA, T. A.; TRUGILHO, P. F.; CARABINEIRO, S. A.; ZANUNCIO, A. J. V.; CARVALHO, A. G.; BRANCO-VIEIRA, M. Impact of Chemical Composition on Eucalyptus Wood Clones for Sustainable Energy Production. **Forests**, v. 14, n. 11, 2240, 2023.

WANG, C. A.; LIU, Y.; ZHANG, X.; CHE, D. A study on coal properties and combustion characteristics of blended coals in northwestern China. **Energy Fuels**, v. 25, p. 3634–3645, 2011.

WINDEISEN, E.; STROBEL, C.; WEGENER, G. Chemical changes during the production of thermo-treated beech wood. **Wood science and technology**, v. 41, n. 6, p. 523-536, 2007.

XU, K.; FENG, J.; ZHONG, T.; ZHENG, Z.; CHEN, T. XU. Effects of volatile chemical components of wood species on mould growth susceptibility and termite attack resistance of wood plastic composites. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 100, p 106-115, 2015.

YAWS, C. L.; SHETH, S. D.; HAN, M. Flash Point and Autoignition Temperatures. In **Handbook of Chemical Compound Data for Process Safety**. Gulf Professional Publishing, 1997. p. 81-108, 1997.

ZHANG, Y.; JIAO, Y., LI, Z.; TAO; YANG, Y. Hazards of phthalates (PAEs) exposure: A review of aquatic animal toxicology studies. **Science of the Total Environment**, v. 771, 145418, 2021.

ZHAO, Y.; FENG, D.; ZHANG, Y.; HUANG, Y.; SUN, S. Effect of pyrolysis temperature on char structure and chemical speciation of alkali and alkaline earth metallic species in biochar. **Fuel Processing Technology**, v. 141, p. 54-60, 2016.

ZHU, G.; WEN, C.; LIU, T.; XU, M.; LING, P.; WEN, W.; LI, R. Combustion and co-combustion of biochar: Combustion performance and pollutant emissions. **Applied Energy**, v. 376, 124292, 2024.

ZOU, H.; EVRENDILEK, F.; LIU, J.; BUYUKADA, M. Combustion behaviors of pileus and stipe parts of *Lentinus edodes* using thermogravimetric-mass spectrometry and Fourier transform infrared spectroscopy analyses: thermal conversion, kinetic, thermodynamic, gas emission and optimization analyses. **Bioresource Technology**, v. 288, p. 121481, 2019.

CAPÍTULO 3

EFITO DA GRANULOMETRIA E TEOR DE CARBONO FIXO NA AVALIAÇÃO DA COMBUSTÃO ESPONTÂNEA DO CARVÃO VEGETAL

Resumo: O carvão vegetal é uma matéria prima importante para o setor siderúrgico, pois é utilizado como termorreduzidor nos seus processos produtivos. Sendo assim, foi desenvolvido diversas tecnologias no sistema de produção do carvão vegetal, para melhorar sua qualidade, visto a importância econômica desse produto, principalmente para produções mais sustentáveis nesse setor. No entanto em relação ao transporte o setor enfrenta dificuldades devido a classificação do carvão vegetal como carga perigosa na classe de risco 4.2, pela Resolução da ANTT nº 5.998/22. Nessa classificação considera-se o carvão vegetal com risco de ocorrer a combustão espontânea. Sendo assim, que ajudam elucidar a existência ou não da combustão espontânea do carvão vegetal durante sua estocagem e transporte. Logo, o objetivo desse trabalho foi investigar a influência de diferentes teores de carbono fixo e granulometrias do carvão vegetal na sua combustibilidade. Para tanto, utilizou-se carvões vegetais com teores de carbono fixos de ± 80 , 77 e 68% e granulometrias de 9x5x5 cm e 5x2,5x2,5 cm. Foi realizado a caracterização desses materiais quanto o seu teor de umidade equilíbrio higroscópico, densidade a granel e aparente, poder calorífico superior, química imediata e elementar. A análise termogravimétrica também foi realizada para obtenção das curvas de TG, DTG e DTA, e a partir dessas, foi calculado os índices de ignição e combustibilidade, entre outros fatores. O ensaio de combustão espontânea foi realizado de acordo com manual de critérios do Manual de Ensaio e Critérios da ONU. Conduziu-se o experimento em delineamento inteiramente casualizado, onde procedeu-se à ANOVA e aplicou o teste Tukey a 5% de significância. Foi realizado método multivariado de análise de componentes principais (PCA), com o objetivo de extrair padrões entre as variáveis estudadas. A temperatura de ignição dos carvões vegetais se diferiu em função dos teores de carbono fixo, sendo menor para o carvão vegetal com carbono fixo de 68 %, em relação aos demais. Os carvões vegetais estudados obtiveram resultado negativo para a combustão espontânea, exceto, o carvão vegetal com menor teor de carbono fixo e menor granulometria. A análise de PCA indicou uma tendência de relação entre a composição química imediata e a suscetibilidade do carvão vegetal a combustão espontânea. Conclui-se que entre as variáveis estudadas, o teor de materiais voláteis e granulometria do carvão vegetal influenciou no resultado positivo ou negativo para o teste de combustão espontânea.

Palavras-chave: Transporte, Classe de risco 4.2, Resolução nº 5.998/22.

Abstract: Charcoal is an important raw material for the steel industry, as it is used as a thermo-reducer in its production processes. As such, various technologies have been developed in the charcoal production system to improve its quality, given the economic importance of this product, especially for more sustainable production in this sector. However, in relation to transportation, the sector faces difficulties due to the classification of charcoal as hazardous cargo in risk class 4.2, by ANTT Resolution No. 5.998/22. This classification considers charcoal to be at risk of spontaneous combustion. Therefore, the existence or not of spontaneous combustion of charcoal during storage and transportation should be clarified. The aim of this study was to investigate the influence of different fixed carbon contents and grain sizes of charcoal on its combustibility. To this end, charcoal with fixed carbon contents of ± 80 , 77 and 68% and grain sizes of 9x5x5 cm and 5x2.5x2.5 cm was used. These materials were characterized in terms of their moisture content, hygroscopic balance, bulk and apparent density, higher calorific value, immediate and elemental chemistry. Thermogravimetric analysis was also carried out to obtain TG, DTG and DTA curves, from which the ignition and combustibility indices, among other factors, were calculated. The spontaneous combustion test was carried out in accordance with the UN Manual of Tests and Criteria. The experiment was conducted in a completely randomized design, with ANOVA and the Tukey test applied at 5% significance. A multivariate principal component analysis (PCA) method was used to extract patterns between the variables studied. The charcoal studied was negative for spontaneous combustion, except for the charcoal with the lowest fixed carbon content and the smallest grain size. The PCA analysis indicated a trend towards a relationship between the immediate chemical composition and the susceptibility of charcoal to spontaneous combustion. It can be concluded that among the variables studied, the content of volatile materials and the granulometry of the charcoal influenced the positive or negative result of the spontaneous combustion test.

Keywords: Transport, Risk Class 4.2, Resolution No. 5.998/22.

1. INTRODUÇÃO

O transporte de carvão vegetal deve seguir regulamentações, como a Resolução da ANTT nº 5.998, de 3 de novembro de 2022, a qual aborda as diretrizes para o transporte terrestre de produtos perigosos. A classificação desses produtos como perigosos e a adoção das medidas adequadas para o seu transporte geram custos para essa atividade. A Resolução ANTT nº 5.998/22 classifica o carvão vegetal na Classe 4.2, a qual indica que o material sólido tem risco de ocorrer combustão espontânea. No entanto, na própria resolução na própria Resolução ANTT

nº 5998/22 em seu documento complementar parte 3, estabelece a admissão da validade e abrangência de testes realizados para a classificação não pertencente a subclasse 4.2, em carvões vegetais que utilizem a mesma variedade de matéria-prima, ou seja, espécie, e mesmo processo de obtenção. Sendo de total responsabilidade do expedidor a emissão da declaração de que esse produto não se enquadra como carga perigosa.

Esse teste de combustão espontânea no carvão vegetal segue a norma do Manual de Ensaio e Critérios (Recomendações Sobre o Transporte de Mercadorias Perigosas) da Organizações das Nações Unidas (ONU, 2023). Onde especifica-se que os testes para materiais sólidos classificados na categoria sujeito a combustão espontânea devem ser feitos em amostras com suas dimensões comerciais, ou seja, depende das dimensões de cada material, sendo assim não se tem uma padronização de granulometria pré-estabelecido para esse teste. No entanto, as dimensões comerciais do carvão vegetal, no Brasil, são geralmente superiores aos cestos utilizados para proceder com o teste de combustão espontânea em materiais sólidos.

A combustão espontânea do carvão é um processo físico-químico complexo, com várias reações físico-química para ocorrer a liberação de calor. Nesse fenômeno, ocorre o acúmulo de calor no material, o qual aumenta sua temperatura, e em contato com o oxigênio acelera as reações de oxidoredução e conseqüentemente pode ocorrer a combustão espontânea. Esse fenômeno ocorre quando o carvão atinge a temperatura de ignição (Deng et al., 2015). Sendo assim, o esclarecimentos de fatores que influenciam na ocorrência ou não da combustão espontânea é de extrema importância para o setor produtivo de carvão vegetal, principalmente o siderúrgico o qual utiliza a maior parte dessa produção brasileira.

A granulometria é parâmetro que pode influenciar na ignição de um material, quanto menor esse parâmetro maior é a área superficial de contato de um material, e o processo de reação de oxidação pode ser acelerado. No entanto, quando se discute sobre a influência da granulometria no processo de combustão espontânea os resultados ainda não são conclusivos, deve-se levar em consideração também a difusão do oxigênio em pilhas com maior compactação de material decorrente a sua menor granulometria dificultando essas reações de oxidações desses materiais, conseqüentemente o fenômeno da combustão espontânea (Castells et al., 2020).

O teor de carbono fixo é um dos parâmetros que mais são influenciados em decorrência a temperatura final de carbonização do carvão vegetal, quanto maior essa temperatura final maior será esse teor carbono fixo no material. Esse parâmetro influencia diretamente na combustibilidade do material, quanto maior o teor de carbono fixo maior será a temperatura de ignição do material (Wang et al., 2018). No processo produtivo siderúrgico, o teor de carbono

fixo é muito importante para o processo de redução do minério de ferro, pois afeta o consumo específico do alto forno, além de contribuir para aumento do poder calorífico superior do carvão vegetal.

Diante do exposto, o presente estudo teve como objetivo avaliar o efeito da granulometrias de carvões vegetais de *Eucalyptus* sp., com diferentes teores de carbonos fixos, na combustibilidade e no teste de combustão espontânea preconizado pelo Manual de Ensaio e Critérios (Recomendações Sobre o Transporte de Mercadorias Perigosas) pela ONU.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

Os carvões vegetais utilizados nesse estudo foram provenientes de diferentes unidades de produção (UPs), sendo utilizado para as carbonizações madeiras de clones de *Eucalyptus* sp. Após a coleta, as amostras foram homogeneizadas, quarteadas e selecionadas em quadrantes opostos para a realização das análises conforme a norma técnica NBR 6923 (ABNT, 1981).

Para o teste de combustão espontânea, foram utilizadas amostras de carvão vegetal de *Eucalyptus*, com diferentes teores de carbono fixo, sendo ± 80 , 77 e 68%, respectivamente, livre de alcatrão e outros contaminantes, com diferentes granulometrias, sendo uma granulometria maior com aproximadamente 9x5x5 cm e outra com uma granulometria menor com aproximadamente 5x2,5x2,5 cm (Figura 1).

Figura 1. Amostra de carvões vegetais com diferentes granulometrias.



2.2 PROPRIEDADES DO CARVÃO VEGETAL

O teor de umidade do carvão vegetal foi obtido seguindo a metodologia descrita pela norma NBR 8112 (ABNT, 1986).

A densidade a granel do carvão vegetal foi obtida seguindo a norma NBR 6922 (ABNT, 1981).

O poder calorífico superior (PCS) do carvão vegetal foi determinado de acordo com metodologia descrita pela norma da ABNT NBR 8633 (ABNT, 1984), com o auxílio de uma bomba calorimétrica adiabática IKA300.

A composição química imediata do carvão vegetal (materiais voláteis, cinzas e carbono fixo) foi obtida seguindo-se a metodologia descrita pela norma ABNT NBR 8112 (ABNT, 1986).

A composição química elementar foi realizada em amostras de carvão vegetal trituradas e peneiradas, sendo utilizada a classificação granulométrica de 200/270 mesh. Essa análise foi realizada utilizando o equipamento Vario Micro Cube CHNS, Elementar®. Foram utilizados aproximadamente 2 mg de cada amostra, as quais foram acondicionadas em cápsulas de estanho e completamente incineradas a 1.200 °C. Os teores de carbono, nitrogênio e hidrogênio elementar serão determinados conforme o método EN 15104 (DIN, 2011), o teor de enxofre a partir do analisador elementar e teor de oxigênio pela soma dos teores de carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e cinzas, subtraído de 100, conforme EN 15296 (DIN, 2011).

2.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada em um aparelho DTG-60H, Shimadzu, sob em ar sintético ($20 \pm 5\%$ de oxigênio e $80 \pm 5\%$ de nitrogênio), com um fluxo de 100 mL.min⁻¹, utilizando-se aproximadamente 4 mg de amostra moída de carvão vegetal, a qual foi selecionada em peneiras na classificação granulométrica de 200/270 mesh. Para avaliar a perda de massa em função da temperatura, as curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas a partir de 50 °C até temperatura máxima de 750 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

A partir da obtenção dos dados foi realizado uma análise conjunta das curvas de TGA, DTG e análise térmica diferencial (DTA), observando-se o número de etapas em que ocorreu a combustão do carvão.

A partir da análise termogravimétrica estimou-se a temperatura de ignição (Ti), temperatura de Burnout (Tb), temperatura máxima de perda de massa (Tmáx), taxa máxima de

combustão $[(dm/dt)_{max}]$, taxa média de combustão $[(dm/dt)_{média}]$ e o tempo de ignição (t_{ig}), sendo esses os parâmetros de combustão avaliados. A partir desses parâmetros foi calculada a taxa média de combustão dividindo-se a perda de massa pelo tempo total da análise termogravimétrica. Já os índices de ignição (D_i), característico da combustão (S) e de inflamabilidade (C_i) foram calculados a partir das Equações 1, 2 e 3 (Wang, et al., 2011; Moon, et al., 2013; Zou et al., 2019).

$$D_i = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{max}}{t_p * t_{ig}} \quad \text{Equação (1)}$$

$$S = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{max} \left(\frac{dm}{dt}\right)_{média}}{T_{ig}^2 * T_b} \quad \text{Equação (2)}$$

$$C_i = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{max}}{T_{ig}^2} \quad \text{Equação (3)}$$

Em que: D_i é o índice de ignição ($\% \text{ min}^{-3}$); S é o índice característico da combustão ($\%^2 \text{ min}^{-2} \text{ C}^{-3}$); C_i é o índice de inflamabilidade ($\% \text{ min}^{-1} \text{ C}^{-2}$); $(dm/dt)_{max}$ é a taxa máxima de combustão ($\% \text{ min}^{-1}$); $(dm/dt)_{média}$ é a taxa média de combustão ($\% \text{ min}^{-1}$); T_{ig} é a temperatura de ignição ($^{\circ}\text{C}$); T_b é a temperatura de burnout ($^{\circ}\text{C}$); t_p é o tempo correspondente para a taxa máxima de combustão (min); e, t_{ig} é o tempo de ignição (min).

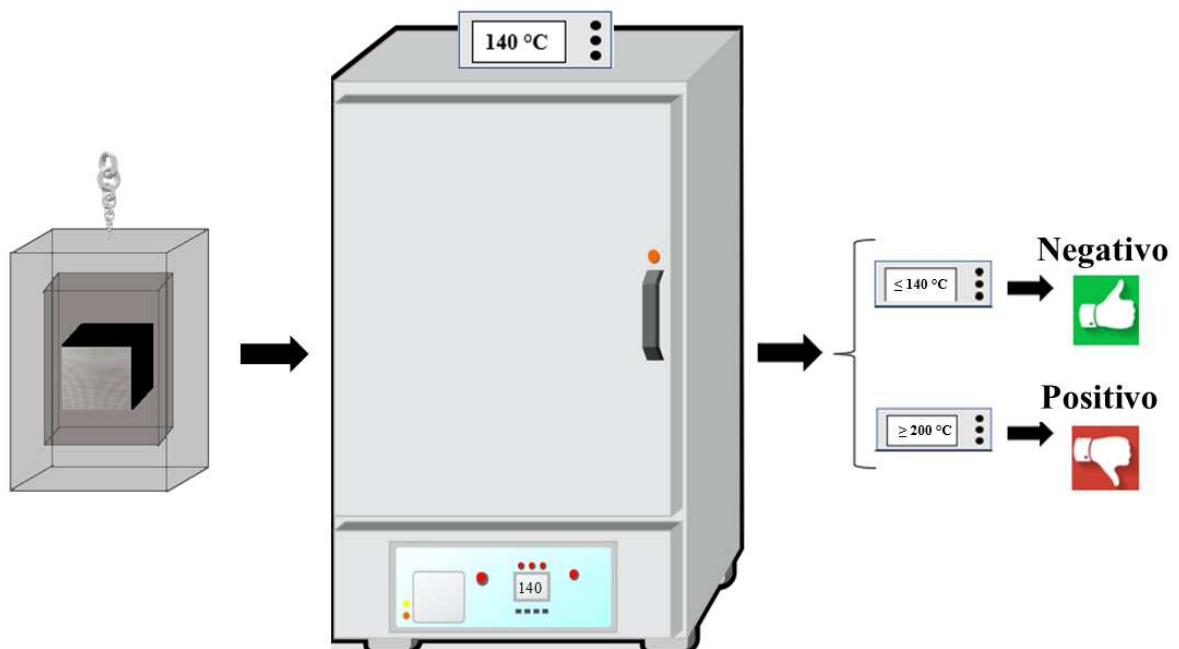
2.4 ENSAIO DE COMBUSTÃO ESPONTÂNEA

A análise de combustão espontânea foi realizada seguindo a norma do Manual de Ensaaios e Critérios (Recomendações Sobre o Transporte de Mercadorias Perigosas) da Organização das Nações Unidas (ONU, 2023). As amostras de carvão vegetal foram colocadas em um recipiente, confeccionado com tela de aço inoxidável na malha de 0,05 mm, nas dimensões de 10 x 10 x 10 cm. Esse recipiente foi colocado dentro de um segundo cesto, de aço inoxidável, com malha de 0,60 mm, nas dimensões ligeiramente superiores ao primeiro cesto. Por fim, foi utilizado um terceiro cesto, de tela de aço inoxidável com a malha de 0,60 mm nas dimensões de 15 x 15 x 25 cm.

Após procedeu-se com o teste em uma estufa, com a temperatura de 140 °C por 24 horas, aferindo-se a cada 1 hora a temperatura da amostra de carvão vegetal e da estufa, com o auxílio de três termopares de fio tipo K acoplados a um termômetro digital. Na Figura 2 é apresentado o fluxograma de ensaio para avaliar se o carvão vegetal tem combustão espontânea.

Nessa análise quando a temperatura da amostra excede a temperatura da estufa, acima de 60 °C, o resultado é considerado positivo, ou seja, a amostra sofre combustão espontânea. No entanto, quando não se excede essa temperatura, o teste é considerado negativo, ou seja, o carvão vegetal não entra em combustão espontânea. Para as amostras que se obteve resultado positivo foi realizado mais repetições para aumentar a confiabilidade do resultado

Figura 2. Fluxograma do ensaio de combustão espontânea.



Fonte: Próprio autor.

2.5 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, com seis tratamentos, sendo duas granulometrias e 3 teores de carbono fixo, realizando-se três repetições, totalizando 12 unidades amostrais.

Os dados obtidos foram submetidos aos testes de Lilliefors, com a finalidade de determinar a normalidade, e Cochran, para verificar a homogeneidade das variâncias. Em seguida, os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), para analisar-se as

diferenças existentes entre os tratamentos. Quando estabelecidas diferenças significativas entre esses, aplicou-se o teste Tukey em nível de 95% de significância. Os testes foram realizados com o software Statistica Statsoft 7.0.

Os dados, também, foram submetidos ao método multivariado de análise de componentes principais (PCA), a fim de extrair padrões entre as variáveis estudadas. Essa análise foi realizada no software de acesso livre R (R core team, 2021).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As propriedades dos carvões vegetais com diferentes teores de carbono fixo estão dispostas na Tabela 1. Na composição química imediata não foi observado diferença significativa para o teor de cinzas entre os carvões vegetais estudados. De acordo com Rousset et al. (2011), o ideal para a indústria siderúrgica é que o teor de cinzas não ultrapasse 1,5%, pois esse parâmetro pode reduzir o poder calorífico superior do carvão vegetal e gerar contaminação no ferro gusa produzido, e ainda pode causar desgaste estrutural dentro do alto forno. O teor de cinzas baixo no carvão vegetal em comparação com o mineral, o qual tem esse teor superior a 8%, é considerado como umas das vantagens para seu uso siderúrgico (Costa, 2020).

Os carvões vegetais estudados obtiveram baixo teor de cinzas, não sendo esse fator o que pode ter influenciado no poder calorífico superior desses materiais. No entanto, ressalta-se que os elementos químicos que compõem o teor de cinzas podem determinar a tendência de autoignição de um material. Esses componentes inorgânicos presentes nas cinzas de carvão podem ter efeito catalítico, podendo influenciar positivamente ou negativamente para combustão espontânea (Sujanti e Zhang, 1999; Rousser et al. 2017). Logo, é importante que para estudos futuros também seja feita a composição química dessas cinzas, para se obter mais respostas sobre o efeito catalítico desse teor de cinzas.

Houve diferença estatística para o poder calorífico superior entre os carvões vegetais estudados, sendo o menor valor médio no carvão vegetal com menor teor de carbono fixo de (68%). Hang et al., 2017, também observaram que carvões com menores teores de cinzas e maior teor de carbono fixo tiveram maior poder calorífico superior. De acordo com Protásio et al. (2015) há uma correlação positiva entre o poder calorífico superior e o teor de carbono fixo, o inverso foi observado para o teor de materiais voláteis. Fato esse, corroborando com os resultados encontrados no presentes estudo.

Tabela 1. Propriedades dos carvões vegetais em função dos diferentes teores de carbono fixo

Propriedades	Teor de carbono fixo (%)		
	80	77	68
Umidade de Equilíbrio	4,56 b	5,42 a	4,56 b
higroscópico (%)	(±0,05)	(±0,02)	(±0,05)
Densidade a granel (Kg.m⁻³)	183,2 a	188,7 a	189,8 a
	(±4,3)	(±7,9)	(±2,4)
Poder calorífico superior	6893,5 a	6867,5 a	6302,0 b
(Kcal.kg⁻¹)	(±67,0)	(±42,0)	(±47,0)
Teor de Materiais voláteis (%)	19,33 c	22,32 b	31,06 a
	(±0,65)	(±0,39)	(±0,23)
Teor de Cinzas (%)	0,64 a	0,64 a	0,62 a
	(±0,01)	(±0,06)	(±0,01)
Teor de Carbono fixo (%)	80,02 a	77,04 b	68,33 c
	(±0,65)	(±0,34)	(±0,22)

Em que: (±) = desvio padrão. Valores médios seguidos de mesma letra, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Na composição química elementar dos carvões vegetais com diferentes quantidade de carbono foi observado diferença significativa, com exceção do enxofre (S) (Tabela 2). A quantidade de carbono foi maior no carvão vegetal com maior teor de carbono fixo (80%). Em contrapartida, a maior quantidade de hidrogênio e oxigênio foi superior no carvão vegetal com menor teor de carbono fixo (68%) em relação aos demais estudados. Segundo Costa et al. (2024) a quantidade de C pode ser inversamente proporcional a quantidade de hidrogênio e oxigênio. O poder calorífico superior é correlacionado positivamente com o teor de carbono, e negativamente com teores de oxigênio e nitrogênio (Assis et al., 2012). Esse fato, corrobora com os resultados encontrados, sendo o carvão vegetal que obteve maior poder calorífico superior foi o com maior teor de carbono e menores teores de oxigênio e nitrogênio.

Tabela 2. Composição química elementar do carvão vegetal com diferentes teores de carbono fixo

Composição química	Teor de carbono fixo (%)		
	80	77	68
Carbono (%)	83,05 a ($\pm 0,21$)	82,10 a ($\pm 0,28$)	76,05 b ($\pm 0,21$)
Hidrogênio (%)	2,95 b ($\pm 0,04$)	2,84 b ($\pm 0,08$)	3,78 a ($\pm 0,05$)
Nitrogênio (%)	0,167 b ($\pm 0,013$)	0,223 a ($\pm 0,012$)	0,133 b ($\pm 0,008$)
Oxigênio (%)	13,83 b ($\pm 0,16$)	14,83 b ($\pm 0,38$)	20,04 a ($\pm 0,17$)
Enxofre (%)	0,007 a ($\pm 0,001$)	0,006 a ($\pm 0,001$)	0,004 a ($\pm 0,000$)
Relação N/C	0,0020 b ($\pm 0,0002$)	0,0027 a ($\pm 0,0001$)	0,0018 b ($\pm 0,0001$)
Relação O/C	0,165 b ($\pm 0,0023$)	0,180 b ($\pm 0,0052$)	0,265 a ($\pm 0,0030$)
Relação H/C	0,0355 b ($\pm 0,0006$)	0,0346 b ($\pm 0,0009$)	0,0497 a ($\pm 0,0008$)

Em que: (\pm) = desvio padrão. Valores médios seguidos de mesma letra, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

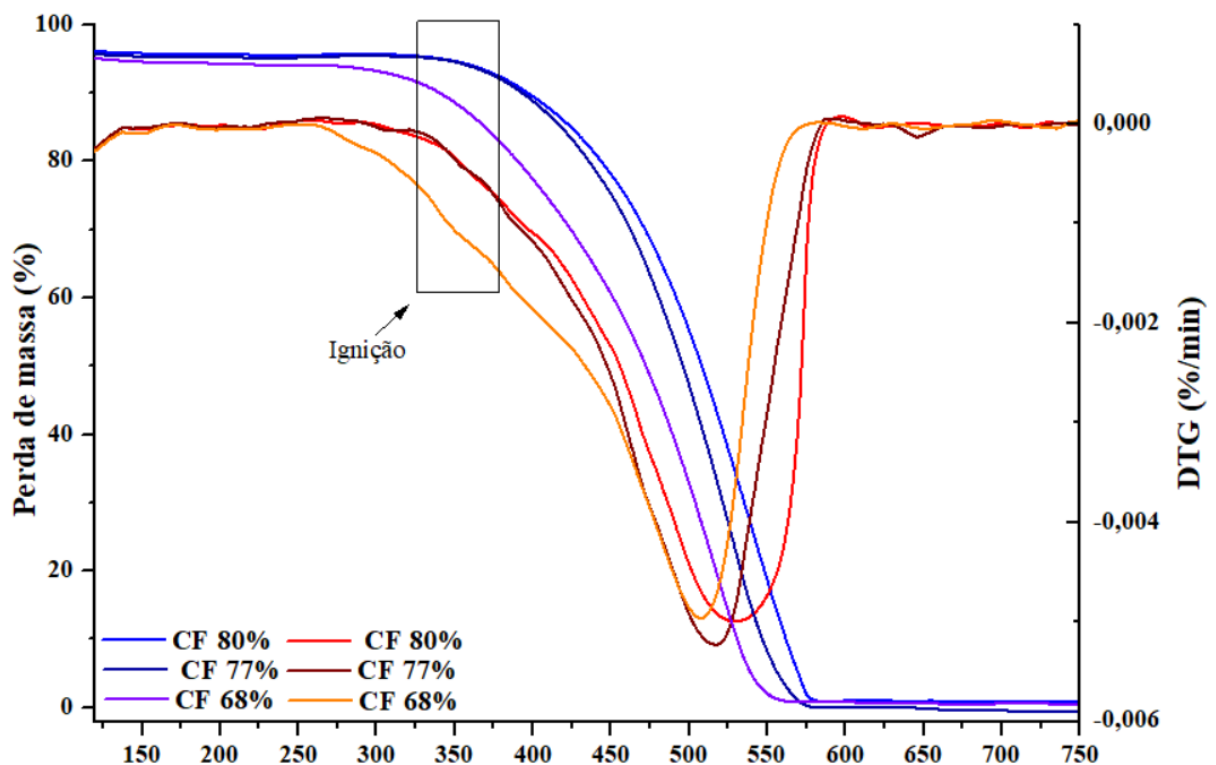
A relação H/C foi significativamente superior no carvão vegetal com menor teor de carbono fixo (68%) em comparação com os demais. Esse parâmetro pode ser um indicativo de aromaticidade de um material, ou seja, quanto maior essa relação maior será a quantidade de carbono de um material (Sbizzaro et al., 2021). Os mesmos autores observaram que quanto menor foi a relação H/C no biochar, menores foram as taxas de combustão e ignição. Sendo assim, esse parâmetro pode explicar a diferença entre a combustibilidade de carvões vegetais com diferentes composições químicas. As fortes ligações químicas entre carbonos influenciam em uma maior temperatura de ignição e maior liberação de energia no processo de combustão (Shanmugam et al., 2022).

Na Figura 3 estão dispostas as curvas das análises de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) dos carvões vegetais com diferentes teores de carbono fixo. Observa-se que para os carvões vegetais com teores de carbono fixo de 80 e 77% a curva de perda de massa ficou mais acentuada a partir dos 400 °C. Já para o carvão vegetal com teor de carbono fixo de 68% a perda de massa mais intensa iniciou-se próximo de 325 °C. Fato esse, que pode ser explicado pelo maior teor de materiais voláteis encontrado nesse material.

Segundo Massuque et al. 2023 a partir da curva de DTG pode-se observar as etapas envolvidas no processo de combustão, sendo a primeira etapa até 200 °C, onde ocorre a fase de secagem desse carvão vegetal. Posteriormente entre 200 e 330 °C ocorre a liberação de

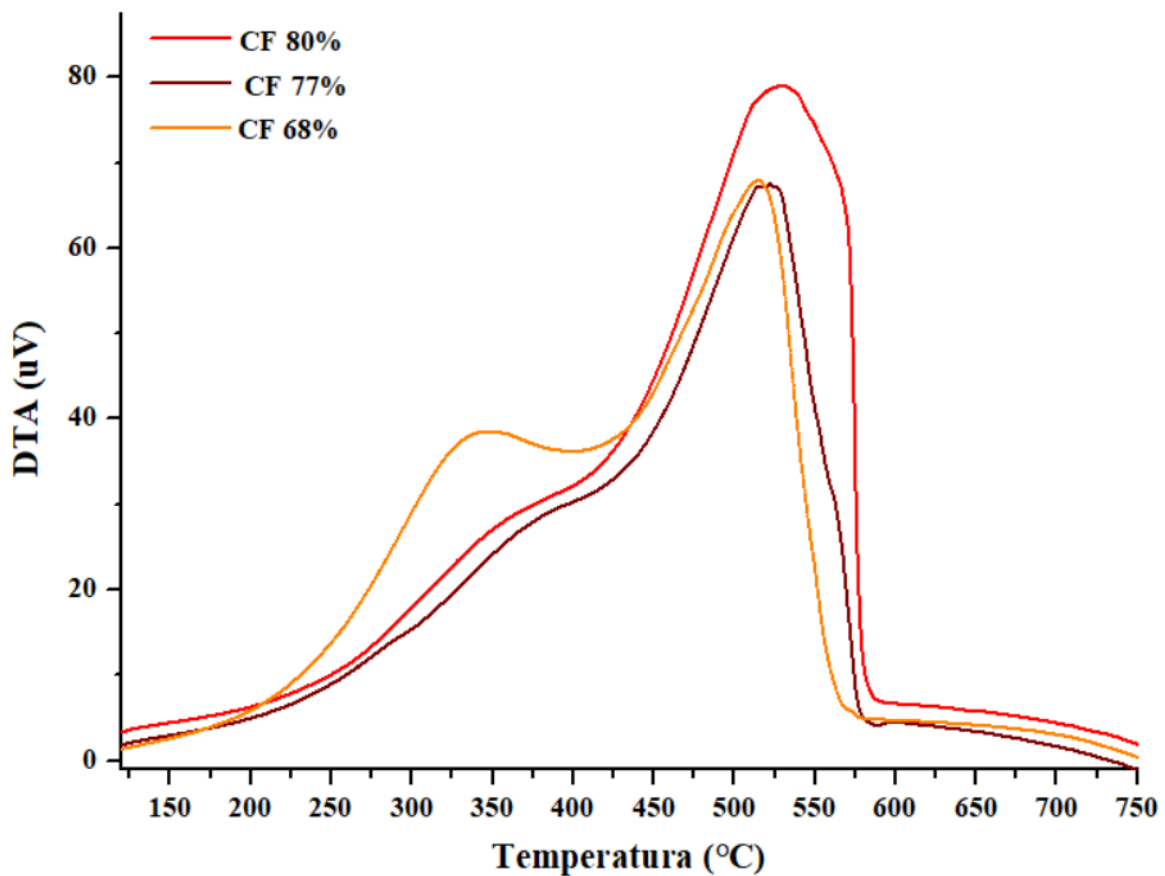
materiais voláteis e inicia-se uma oxidação lenta do carvão vegetal. Já na faixa de temperatura entre 330 e 340 °C, a curva de perda de massa mostra-se mais acentuadas, decorrente da temperatura de ignição, de combustão, e principalmente da liberação dos materiais voláteis. E por fim, o pico mais íngreme na faixa entre 470 e 490 °C, oriundo da combustão, pela queima do carbono fixo. Esse comportamento descrito pelos autores também foi observado no presente estudo, conforme pode ser visto na Figura 3.

Figura 3. Curvas termogravimétrica TG e DTG do carvão vegetal com diferentes teores de carbono fixo.



As curvas da análise térmica diferencial (DTA) da combustão do carvão vegetal com diferentes teores de carbono fixo estão dispostas na Figura 4. Observa-se que as reações tiveram início desde a temperatura aproximada de 120 °C, porém com pouca liberação de energia, podendo ser observada pela pequena declividade da curva até aproximadamente 200 °C. Posteriormente, após 225 °C a curva já fica mais acentuada, contendo dois picos de liberação de energia.

Figura 4. Análise térmica diferencial (DTA) da combustão do carvão vegetal com diferentes teores de carbono fixo (CF).



No primeiro pico que ocorreu na faixa de temperatura entre 325 e 350 °C, observou-se uma maior liberação de energia no carvão vegetal com menor teor de carbono fixo em relação aos demais. Mohalik et al. (2022) também observaram um pico nessa mesma faixa de temperatura próxima de 350 °C, esse fato foi explicado pela possível remoção de grupos funcionais do carvão, consequente da perda de materiais voláteis. Esse fato corrobora com o encontrado nesse estudo, visto que, o carvão vegetal com esse pico mais acentuado foi o com carbono fixo de 68%, que tem maior teor de materiais voláteis, em relação aos demais.

O segundo pico ocorreu entre 475 e 560 °C. Esse pico pode ser atribuído a queima do carbono fixo, sendo um pico mais acentuado devida a intensidade dessa combustão (Massuque et al. 2021). Observa-se que o para esse pico houve uma maior liberação de energia para o carvão vegetal com maior teor de carbono fixo. Barros (2021) analisando diversos carvões vegetais de espécies nativas da Amazônia, constatou que o grupo que apresentou maior liberação de energia nesse pico entre 450 e 550 °C, foram os com maiores teores de carbono

fixo e poder calorífico superior, em relação aos demais estudados. Esse fato, pode explicar a mesma tendência encontrada nesse estudo.

De acordo Mureddu et al. (2018), os principais picos na curva de DTA são exotérmicos, sendo o primeiro oriundo da combustão dos materiais voláteis, e o segundo pela combustão de carbono fixo. Esses autores observaram que quanto maior o teor de oxigênio no material mais estreita é esse pico de máxima liberação de energia. Esse fato também foi observado no presente estudo, onde o pico mais largo foi no carvão vegetal com teor de carbono fixo de 80%, o qual teve menor teor de oxigênio, em comparação com os demais.

Na Tabela 3 estão dispostos os valores médios dos parâmetros de combustão, sendo a temperatura de ignição, temperatura de burnout, temperatura máxima, taxa de combustão máxima, taxa de combustão média, tempo correspondente para a taxa máxima de combustão e tempo de ignição.

A temperatura de ignição dos carvões vegetais difere em função dos teores de carbono fixo, sendo menor para o carvão vegetal com carbono fixo de 68 %, em relação aos demais. A ignição dos materiais pode ser explicada pela quantidade de materiais voláteis, enquanto a queima prolongada pode estar relacionada ao teor de carbono fixo no material. Sendo assim, quanto maior a razão entre o teor de material volátil e carbono fixo, conseqüentemente, maior será a intensidade da combustão, menor a temperatura de ignição, menor o tempo de oxidação, ou seja, maior a combustibilidade do material (Vieira et al. 2023). Este fato também foi observado no presente estudo, onde o carvão vegetal com teor de carbono fixo de 68%, que teve maior teor de materiais voláteis, teve menor temperatura de ignição de 380 °C, em relação aos demais.

Em estudo Xiong et al. (2014) discutem que quando um material tem um valor mais alto de T_{ig} o mesmo se inflama mais facilmente em relação aos demais. Adicionalmente, os autores também discutem que quanto menor o valor de T_b maior é a eficiência de queima desse material. Chandrasekaran et al. (2021) ao analisarem carvões vegetais com diferentes temperaturas de carbonização finais, observaram para as maiores temperatura de T_{ig} houve um o deslocamento do pico de maior liberação de energia da curva DTG para temperaturas maiores. Esse mesmo fato foi observado no presente estudo, o carvão vegetal com teor de carbono fixo de 80%, teve maior temperatura de T_{ig} de 373 °C, e conseqüentemente, o pico na curva do DTG em uma faixa mais alta de temperatura entre 525 e 550 °C, em comparação com os demais.

Tabela 3. Parâmetros de combustão do carvão vegetal com diferentes teores de carbono fixo.

Teor de carbono fixo (%)	T _{ig} (°C)	T _b (°C)	T _{máx} (°C)	(dm/dt) _{max} (% min ⁻¹)	(dm/dt) _{médio} (% min ⁻¹)	t _{ig} (min)
80	373,57 a (±1,61)	600,16 a (±17,13)	529,22 a (±2,26)	7,53 ab (±0,07)	1,02 a (±0,00)	58,56 a (±0,27)
77	369,55 a (±2,56)	583,15 a (±1,21)	516,34 b (±0,19)	8,23 a (±0,12)	1,03 a (±0,01)	58,07 a (±0,26)
68	328,06 b (±1,11)	569,28 a (±5,57)	506,81 c (±1,53)	7,33 b (±0,32)	1,01 a (±0,01)	56,01 a (±2,89)

Em que: (±) Desvio-padrão. Valores médios seguidos de mesma letra, dentro da mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). Tig = temperatura de ignição; Tb = temperatura de burnout; T_{máx} = temperatura máxima; (dm/dt)_{max} = taxa de combustão máxima; (dm/dt)_{média} = taxa de combustão média; tig = tempo de ignição.

Os valores médios para os índices de combustão do carvão vegetal com diferentes teores de carbono fixo, sendo esses o índice de ignição, índice característicos da combustão e índice de inflamabilidade estão dispostos da Tabela 4. Houve efeito significativo nesses parâmetros em relação aos carvões vegetais com diferentes teores de carbono fixo. Observa-se que o índice de combustão e inflamabilidade foi maior no carvão vegetal com 68 % de teor de carbono fixo em relação aos demais estudados.

O índice de ignição foi superior no carvão vegetal com teor carbono fixo de 77 % em relação aos demais. Conforme a literatura (Qian et al., 2012; Xiong et al., 2014; Wu et al., 2018), esse índice característico de combustão (S) pode explicar a reatividade de combustão do carvão vegetal durante o processo de combustão, sendo menor quanto maior for o teor de carbono fixo. Esse mesmo fato, pode explicar por que o carvão vegetal com teor de carbono fixo de 80% teve um menor índice de ignição, quando comparado com os demais, sendo preferível para um processo de redução em siderurgias. De acordo com Machado et al., 2010, um carvão muito reativo fornece gases de redução em altas taxas, desperdiçando parte do gás que deveria ser utilizado durante todo o processo de redução, enquanto materiais menos reativos liberam esses gases em períodos mais longos, logo são mais efetivos até o final desse processo de redução.

O índice de inflamabilidade (Ci) foi diferente entre os carvões vegetais estudados, sendo superior no carvão vegetal com teor de carbono fixo de 68% com $0,68 \times 10^{40} \text{ min}^{-1}/\text{°C}^2$. O índice de inflamabilidade (Ci) indica o desempenho da ignição de um material, quanto maior esse índice mais fácil de um carvão se inflamar (Wang et al., 2010; Qian et al., 2012). Por se tratar da inflamabilidade de um material esse índice pode estar relacionado ao teor de materiais voláteis, porque quanto maior esse teor em um material esse se inflamará mais facilmente. Esse

fato, pode explicar o maior Ci encontrado no presente estudo no carvão vegetal com maior teor de materiais voláteis em relação aos demais.

O índice de ignição (Di) nos carvões vegetais estudados variou entre 1,75 e 1,97 x 10³ (% min⁻³). Massuque et al., (2024) em estudo com madeiras *in natura* de diferentes espécies de *Eucalyptus* encontrou valores de Di entre 3,26 e 4,30 x 10³ (% min⁻³), valores esses superiores ao encontrado no presente estudo. Este fato, pode ser explicado pelo maior teor de materiais voláteis encontrados na madeira *in natura* de *Eucalyptus* em relação aos dos carvões vegetais de *Eucalyptus* do presente estudo. De acordo com Massuque et al., (2023) o índice Di tem relação positiva com relação H/C, ou seja, quanto maior o teor de carbono no carvão vegetal menor será o índice de Di, o que foi observado no presente estudo.

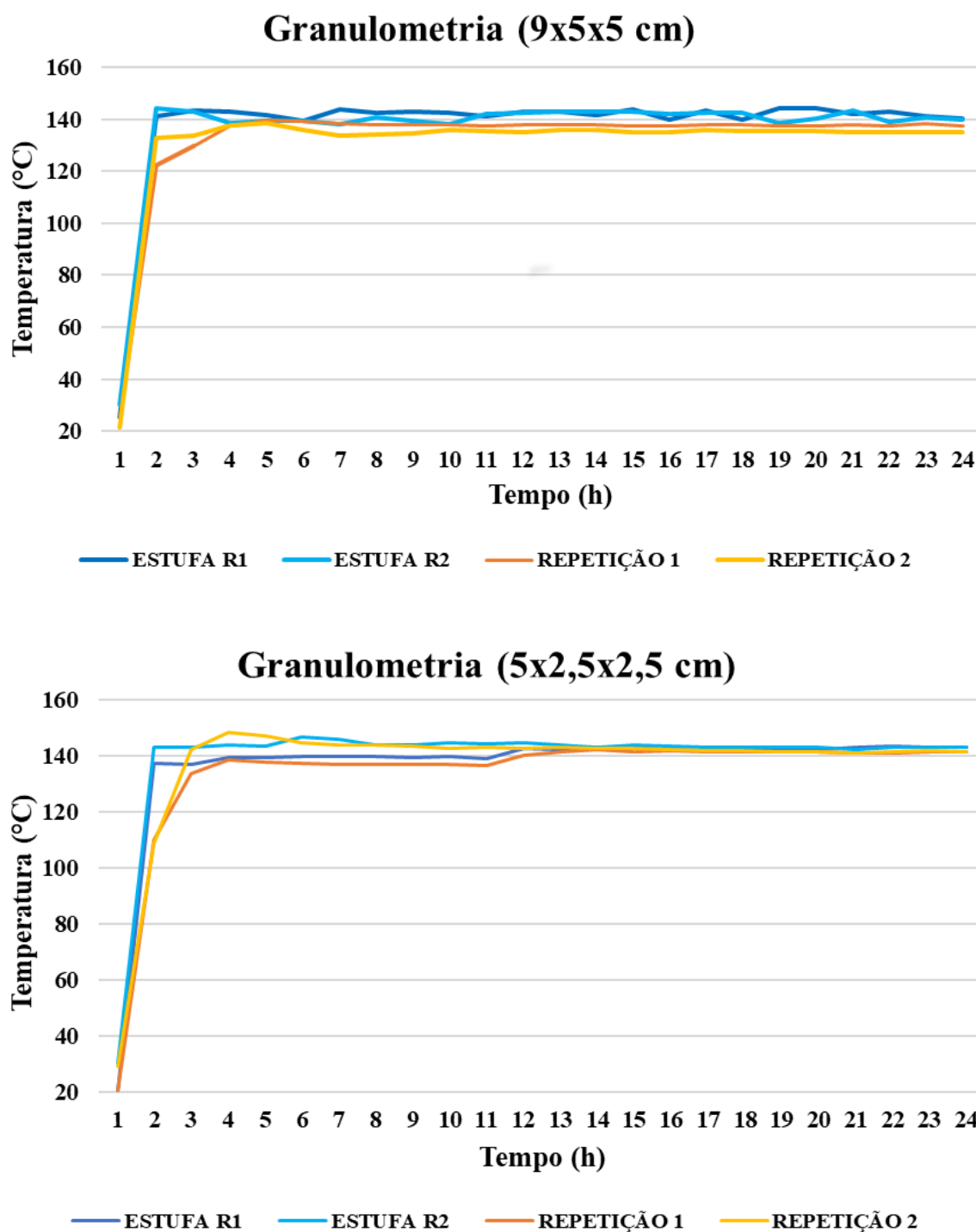
Tabela 4. Índices de combustão do carvão vegetal com diferentes teores de carbono fixo.

Teor de carbono fixo (%)	S x 10 ⁷ % ² / (min ² °C ³)	Ci x 10 ⁴ % min ⁻¹ /°C ²	Di x 10 ³ (% min ⁻³)
80	0,92 c (±0,03)	0,54 c (±0,00)	1,75 c (±0,01)
77	1,06 b (±0,01)	0,60 b (±0,00)	1,97 a (±0,02)
68	1,21 a (±0,04)	0,68 a (±0,02)	1,83 b (±0,02)

Em que: (±) Desvio-padrão. Valores médios seguidos de mesma letra, dentro da mesma coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey (p < 0,05). S = índice característico de combustão; Ci = índice de inflamabilidade; Di = índice de ignição.

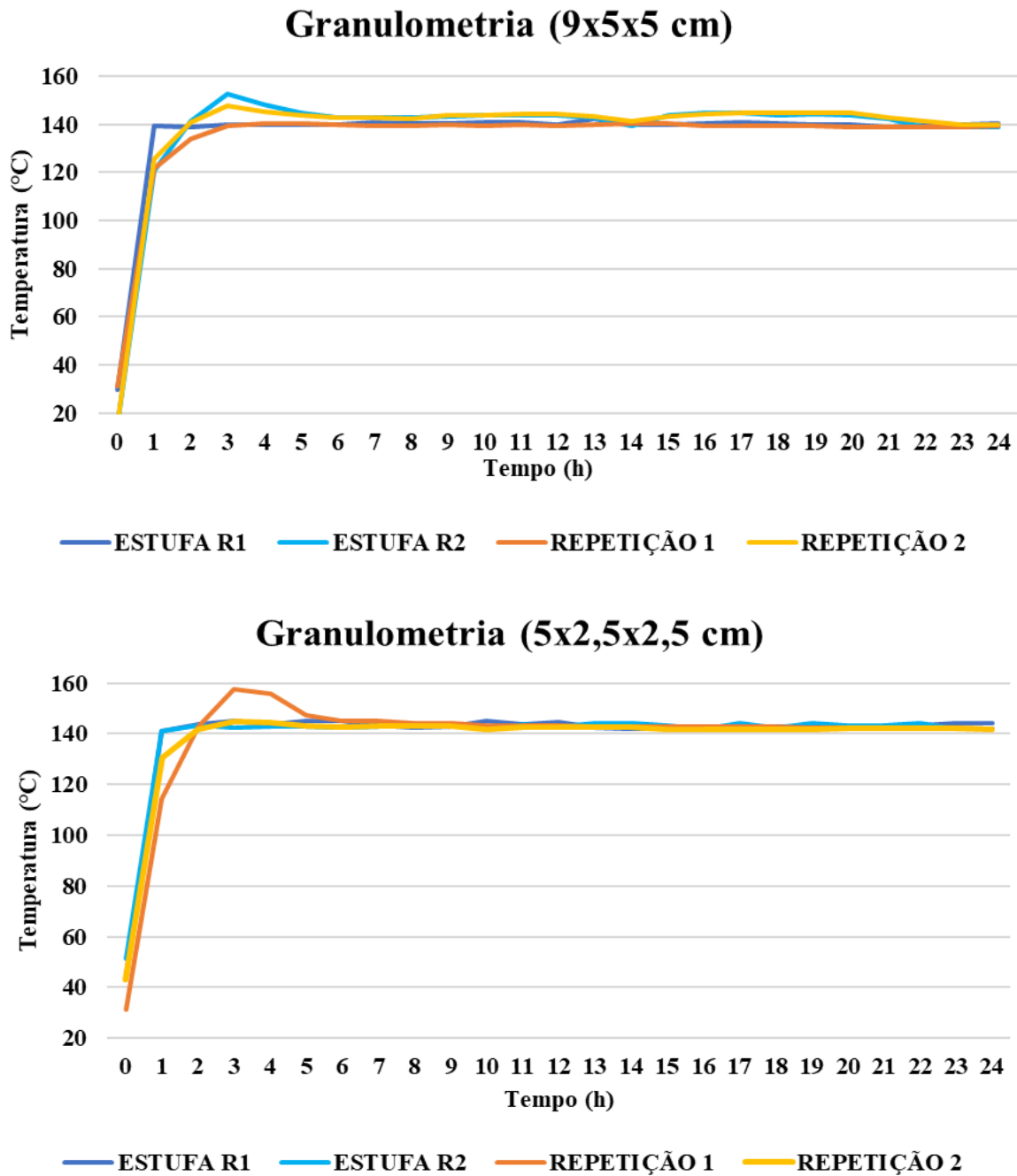
Os resultados dos ensaios de combustão espontânea para os carvões vegetais com teores de carbono fixo e granulometrias diferentes, estão dispostos nas figura 5, 6 e 7. Observa-se que os carvões vegetais com teor de carbono fixo de 77 e 68% e com maior granulometria teve um pico na faixa temperatura entre 140 e 160 °C, nas primeiras horas de teste, após esse período o calor foi dissipado e as amostras ficaram estáveis com temperaturas próximas as observadas na estufa, de 140 °C. Já o carvão vegetal com maior teor de carbono fixo de 80%, independente da granulometria, se demonstrou mais estável termicamente que os demais durante o ensaio de combustão espontânea.

Figura 5. Teste de combustão espontânea do carvão vegetal do híbrido de *Eucalyptus* sp., com teor de carbono fixo de 80%, com diferentes granulometrias.



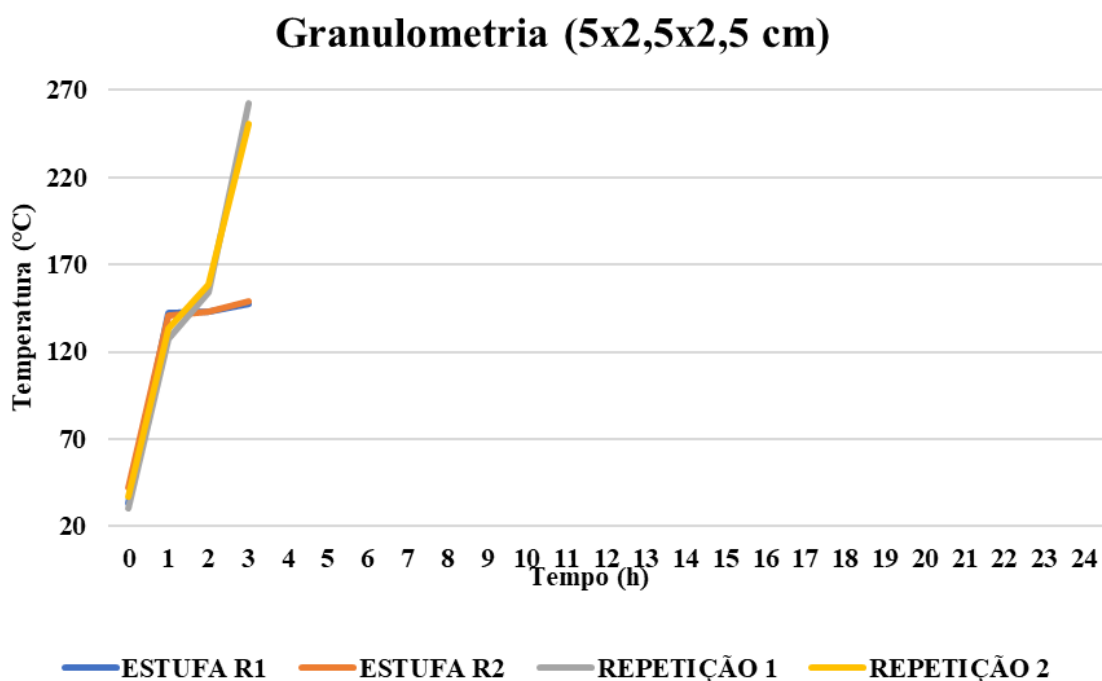
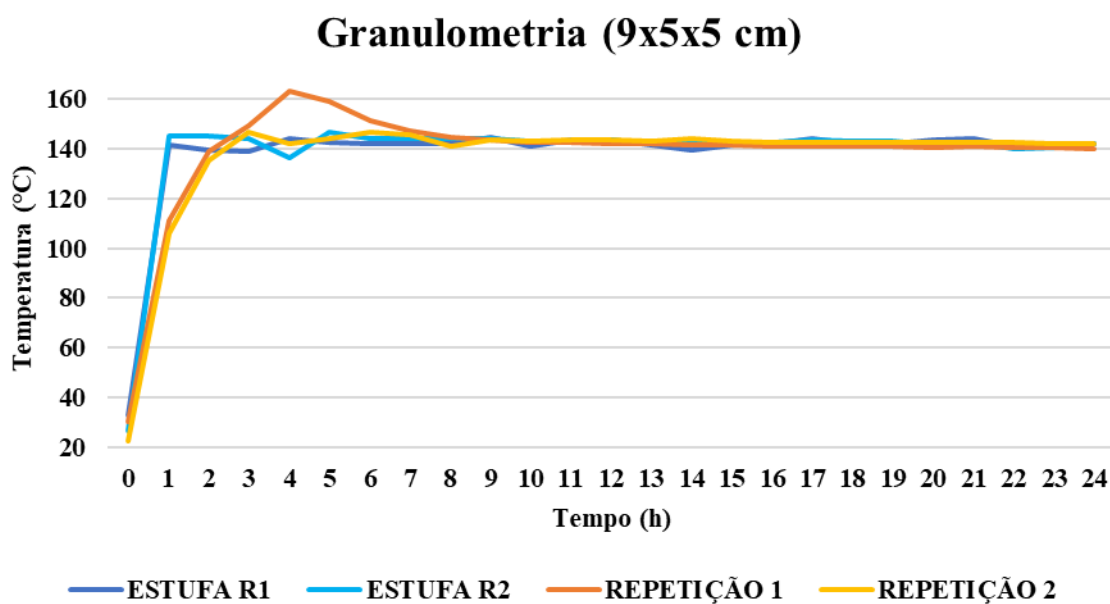
Em que: REPETIÇÃO 1 = temperatura da repetição 1; REPETIÇÃO 2 = temperatura da repetição 2; ESTUFA R1 = temperatura da estufa da repetição 1; ESTUFA R2 = temperatura da estufa da repetição 2.

Figura 6. Teste de combustão espontânea do carvão vegetal do híbrido de *Eucalyptus* sp., com teor de carbono fixo de 77%, com diferentes granulometrias.



Em que: REPETIÇÃO 1 = temperatura da repetição 1; REPETIÇÃO 2 = temperatura da repetição 2; ESTUFA R1 = temperatura da estufa da repetição 1; ESTUFA R2 = temperatura da estufa da repetição 2.

Figura 7. Teste de combustão espontânea do carvão vegetal do híbrido de *Eucalyptus* sp., com teor de carbono fixo de 68%, com diferentes granulometrias.



Em que: REPETIÇÃO 1 = temperatura da repetição 1; REPETIÇÃO 2 = temperatura da repetição 2; ESTUFA R1 = temperatura da estufa da repetição 1; ESTUFA R2 = temperatura da estufa da repetição 2.

Os resultados encontrados no presente estudo demonstraram que o teor de carbono fixo pode influenciar a susceptibilidade do carvão vegetal a combustão espontânea. As amostras com maior teor de carbono fixo de 80%, não entraram em combustão durante o ensaio, podendo

ser explicado pela maior temperatura de ignição de 373,57 °C e menor relação O/C, menos reativo. As relações O/C influenciam na temperatura de ignição, devido a menor energia de ligação entre carbono-oxigênio em relação a maior energia de ligação entre o carbono-carbono (Ahn et al., 2014). Logo, quanto menor essa relação O/C, maior a quantidade de carbono ligados entre si, e maior será a temperatura de ignição do carvão vegetal, atribuindo-se uma maior estabilidade térmica em relação aos demais.

Porém as amostras de carvões vegetais estudados tiveram resultados negativos no ensaio de combustão espontânea, com exceção do carvão vegetal com teor de carbono fixo 68% e granulometria menor tiveram resultados positivos quanto ao ensaio de combustão espontânea. Esse resultado pode estar relacionado ao maior teor de materiais voláteis, maior relação O/C e maior área superficial do referido carvão vegetal. Quanto maior o teor de oxigênio menor é a temperatura de ignição, e mais acelerado é o processo de decomposição do material (Ahn et al., 2014; Mureddu et al., 2018). Sendo assim, esse carvão teve maior reatividade em relação aos demais.

Barros (2021), em estudo sobre a segregação de resíduos madeireiros de planos de manejo da floresta amazônica para a produção de carvão vegetal, observou resultados positivos para teste de combustão espontânea nos grupos que apresentaram baixas temperaturas de ignição e burnout, sendo em média até uma temperatura de ignição de 362 °C. No presente estudo o carvão vegetal que obteve resultado positivo para o esse teste teve temperatura de ignição de 328,06 °C, ou seja, abaixo da faixa observado por esse mesmo autor. Em contrapartida, os demais carvões vegetais estudados nesse estudo ficaram acima dessa citada faixa a qual foi observado resultado negativo para combustão espontânea. Esse fato, pode explicar os resultados encontrados no presente estudo.

Mohalik et al. (2022) em estudo para classificar carvões de acordo com a sua suscetibilidade a combustão espontânea a partir da análise TG e DSC, concluíram que carvões com teores de materiais voláteis na faixa de 26 e 33% e temperatura de ignição entre 290 e 320 °C podem ser classificados como moderadamente suscetível a combustão espontânea. O carvão vegetal com teor de carbono fixo de 68% que obteve resultado positivo para combustão espontânea no presente estudo, apresentou características semelhantes ao mencionado acima, tendo o teor de materiais voláteis de 31,06 e temperatura de ignição de 328,06, o que pode justificar o resultado encontrado.

A granulometria pode ser outro fator que influencia na susceptibilidade a combustão espontânea, pois como observado, houve resultado positivo no citado ensaio no carvão vegetal com menor granulometria. Esse fato, pode ser decorrente a maior área superficial de contato

com oxigênio e facilidade de oxidação de amostras com granulometria menores. No entanto, vale salientar que o ensaio foi positivo somente para o carvão vegetal com baixo teor de carbono fixo e granulometria menos, ou seja, foi o conjunto de fatores entre a granulometria e carbono fixo que tornou o carvão vegetal mais susceptível a combustão espontânea.

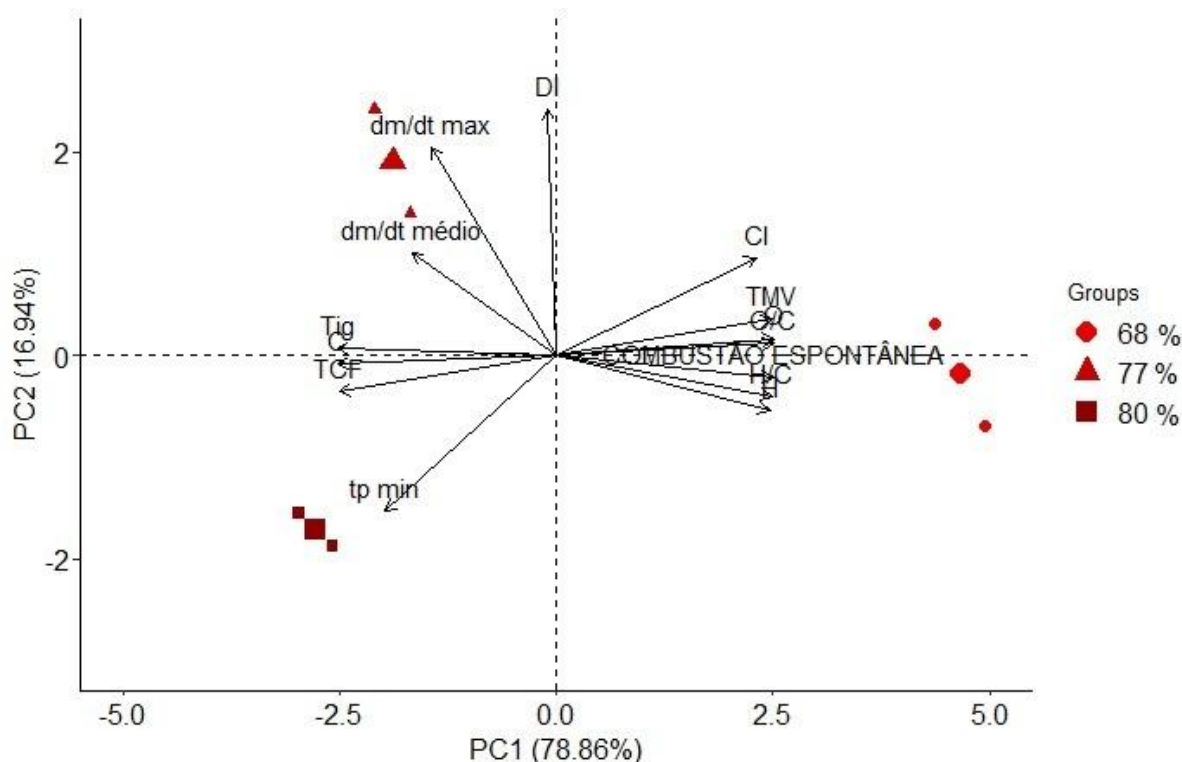
Na literatura (Wang et al. 2003; Rousset et al., 2017; Bustos-Vanegas et al., 2019; Lu et al., 2022; Rifella et al., 2022; Chen et al., 2023; Yan et al., 2023) as pesquisas vêm evidenciando que a combustão espontânea em diferentes materiais é um processo dinâmico e extremamente complexo, sendo afetado por múltiplos fatores, como exemplo a concentração de oxigênio, tamanho de partícula, teor de umidade e temperatura. Sendo assim, mais estudos desses efeitos na combustão espontânea do carvão vegetal precisam ser realizados.

A análise de componentes principais (PCA) foi realizada para agrupar e identificar correlações para auxiliar na explicação dos dados. Na figura 8 estão representados por pontos os carvões vegetais com diferentes carbonos fixos e as variáveis pelos seus respectivos vetores. Observa-se no gráfico que o eixo PC1 obteve 78 % da variância explicada, já o PC2 foi 16,94 %, sendo assim, esses dois componentes explicaram uma alta proporção da variabilidade, ou seja, o gráfico representa bem as relações entre as variáveis selecionadas na análise de PCA das amostras de carvões vegetais estudadas.

O carvão vegetal com teor de carbono fixo de 68% se destacou em relação a combustão espontânea. A combustão espontânea tem correlações positivas com o teor de materiais voláteis, relação H/C, relação O/C e índice de inflamabilidade. Já o carvão vegetal com teor de carbono fixo de 80% está posicionado distantes dos CP1 e CP2 na direção negativa, o que indica que esse grupo teve maior diferença nas variáveis estudadas em relação aos demais carvões vegetais.

O teor de materiais voláteis e teor de carbono fixo formou um ângulo de aproximadamente 180°, o que evidencia a relação inversa entre essas duas variáveis. Já em relação a combustão espontânea a variáveis temperatura de ignição, teor de carbono fixo e quantidade de C teve uma tendência de relação inversa, ou seja, quanto maior os valores médios dessas variáveis menor a suscetibilidade de ocorrer a combustão espontânea no carvão vegetal. No entanto, as variáveis de teor de materiais voláteis, relação H/C, relação O/C e índice de inflamabilidade teve uma tendência de relação positiva com o ensaio de combustão espontânea. Essas relações podem auxiliar para prever o risco de combustão espontânea no carvão vegetal, servindo de suporte para estudos de segurança para o armazenamento e transporte desse material.

Figura 8. Autovetores dos parâmetros em relação aos componentes principais CP1 e CP2 para os carvões vegetais com diferentes teores de carbono fixo.



Em que: TCF = teor de carbono fixo; TMV = teor de materiais voláteis; C = carbono; H hidrogênio; O= oxigênio; H/C = relação H/C; O/C = relação O/C; Tig = temperatura de ignição; (dm/dt)max = taxa de combustão máxima; (dm/dt)média = taxa de combustão média; Tp min = tempo correspondente para a taxa máxima de combustão (min); S = índice de combustão; Ci = índice de inflamabilidade; Di = índice de ignição.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O ensaio de combustão espontânea foi influenciado pelo teor de carbono fixo do carvão vegetal e sua granulometria. O resultado positivo para esse ensaio foi encontrado apenas no carvão vegetal com teor de carbono fixo de 68% e granulometria menor de com aproximadamente 5x2,5x2,5 cm. Esses resultados evidenciam que podem ser adotadas boas práticas de transporte de carvão vegetal com teores de carbono fixo acima desse citado, sem se ter o risco da suscetibilidade na combustão espontânea do carvão vegetal.

A temperatura de ignição dos carvões vegetais se diferiu em função dos teores de carbono fixo, sendo menor para o carvão vegetal com carbono fixo de 68 %, em relação aos demais. Quanto maior a temperatura de ignição, maior será a temperatura para que um carvão entre em combustão. Sendo assim, o carvão vegetal com maior teor de carbono fixo de 80% é o menos susceptível para a combustão espontânea, em relação aos demais estudados.

A análise termogravimétrica se mostrou um mecanismo importante para estudos desses materiais para a investigação das variáveis para entender o fenômeno de combustão espontânea. Pela análise de componentes principais (PCA), foi possível observar que a análise química imediata pode ser um indicativo para a suscetibilidade da combustão espontânea do carvão vegetal. Por se tratar de uma análise de mais fácil obtenção, talvez seria um caminho para o controle de qualidade na produção de carvão vegetal pela unidades de produção, com o objetivo de transportar carvão vegetal sem risco de ocorrer a combustão espontânea nessa etapa.

Salienta-se ainda a importância de mais estudos para investigar outras variáveis que podem influenciar nessa suscetibilidade do carvão vegetal a combustão espontânea. Sendo essas, influência do fluxo de oxigênio dentro do contêiner de transporte, quantidade de finos e contaminação por alcatrão no carvão vegetal no resultado do ensaio de combustão espontânea.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES – ANTT. **Resolução N° 5.998**, de 3 de novembro de 2022. Atualiza o Regulamento para o Transporte Rodoviário de Produtos Perigosos e aprova as suas Instruções Complementares, e dá outras providências. Brasília: ANTT, 2022. Disponível em: https://anttlegis.antt.gov.br/action/ActionDatalegis.php?acao=detalharAto&tipo=RES&numeroAto=00005998&seqAto=000&valorAno=2022&orgao=DG/ANTT/MI&codTipo=&desItem=&desItemFim=&cod_menu=5408&cod_modulo=161&pesquisa=true. Acesso em: 26 de agosto de 2024.

AHN, S.; CHOI, G.; KIM, D. The effect of wood biomass blending with pulverized coal on combustion characteristics under oxy-fuel condition. **Biomass and bioenergy**, v. 71, p. 144-154, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT. **NBR 6922**: Carvão vegetal – Ensaio físico determinação da massa específica (densidade à granel). 1981. 2p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT. **NBR 6923**: Carvão vegetal – Amostragem e preparação de amostra. 1981.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112**: Carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro, 1986. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633**: Carvão vegetal: determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984. 13 p.

ASSIS, M. R.; PROTÁSIO, T. P.; ASSIS, C. O.; TRUGILHO, P. F.; SANTANA, W. M. S. Qualidade e rendimentos do carvão vegetal de um clone híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 32, n. 71, p. 291-302, 2012.

BARROS, D. S. **Efeitos da segregação de resíduos lenhosos de planos de manejo florestal da Amazônia nas características do carvão vegetal siderúrgico**. 2021. 96 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém, 2021.

BUSTOS-VANEGAS, J. D.; MARTINS, M. A.; FREITAS, A. G.; MELLMANN, J. Experimental characterization of self-heating behavior of charcoal from eucalyptus wood. **Fuel**, v. 244, p. 412-418, 2019.

CASTELLS B.; AMEZ I.; MEDIC L; TORRENT J. G. Particle Size Influence on the Transport Classification Labels and Other Flammability Characteristics of Powders. **Applied Sciences**, v. 10, 8601, 2020.

CHANDRASEKARAN, A.; SUBBIAH, S.; BARTOCCI, P.; YANG, H.; FANTOZZI, F. Carbonization using an Improved Natural Draft Retort Reactor in India: Comparison between the performance of two woody biomasses, *Prosopis juliflora* and *Casuarina equisetifolia*. **Fuel**, v. 285, 119095, 2021.

CHEN, X.; YAN, H.; MA, L.; FANG, Q.; DENG, S.; WANG, X.; YIN, C. Moisture content effects on self-heating in stored biomass: An experimental study. **Energy**, v. 285, 129391, 2023.

COSTA, L. J. **Relação água-carvão vegetal de eucalipto produzido em diferentes temperaturas**. Tese (Doutorado em Ciências Florestais). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, 2020.

COSTA, L. J.; CASTRO, V. R.; TRUGILHO, P. F.; LANA, A. Q.; OLIVEIRA, A. C.; LIMA, M. D. R.; ... & PAULA, M. O. Physical–chemical properties and hygroscopicity of Brazilian metallurgical charcoal. **Wood Science and Technology**, v. 58, n. 2, p. 503-532, 2024.

DENG, J., XIAO; Y., LI, Q.; LU, J.; WEN, H. Experimental studies of spontaneous combustion and anaerobic cooling of coal. **Fuel**, v. 157, p. 261-269, 2015.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, D. I. N. DIN EN 15104: **Determination of total content of carbon, hydrogen and nitrogen – Instrumental methods**. Berlim: CEN, 2011a. 15 p.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, D. I. N. DIN EN 15296: **Conversion of analytical results from one basis to another**. Berlim: CEN, 2011b. 15 p

DIAS JÚNIOR, A. F.; BRITO, J. O.; ANDRADE, C. R. Granulometric influence on the combustion of charcoal for barbecue. **Revista Árvore**, v. 39, n. 6, 2015.

LU, X.; DENG, J.; XIAO, Y.; ZHAI, X.; WANG, C.; YI, X. Recent progress and perspective on thermal-kinetic, heat and mass transportation of coal spontaneous combustion hazard. **Fuel**, v. 308, 121234, 2022.

MACHADO, J. G. M. S.; OSÓRIO, E.; VILELA, A. C. F.; BABICH, A.; SENK, D.; GUDENAU, H. W. Reactivity and conversion behaviour of Brazilian and imported coals, charcoal and blends in view of their injection into blast furnaces. **Steel Research International**, v. 81, n. 1, p. 9-16, 2010.

MASSUQUE, J.; LIMA, M. D. R.; SILVA, P. H. M.; PAULA PROTÁSIO, T.; TRUGILHO, P. F. Potential of charcoal from non-commercial *Corymbia* and *Eucalyptus* wood for use in the steel industry. **Renewable Energy**, v. 211, p. 179-187, 2023.

MASSUQUE, J.; MANJATE, M. J.; SANTOS, E. V.; MATAVEL, C. E.; PROTÁSIO, T. P.; HEIN, P. R. G.; TRUGILHO, P. F. Combustão e desempenho energético de madeira não comercial de *Corymbia* e *Eucalyptus* para uso em sistemas de cogeração no Brasil. **Energy**, v. 360, n. 1, 100004, 2024.

MOHALIK, N. K.; MANDAL, S.; RAY, S. K.; KHAN, A. M.; MISHRA, D.; PANDEY, J. K. TGA/DSC study to characterise and classify coal seams conforming to susceptibility towards spontaneous combustion. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 32, n. 1, p. 75-88, 2022.

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

MUREDDU, M.; DESSÌ, F.; ORSINI, A.; FERRARA, F.; PETTINAU, A. Air-and oxygen-blown characterization of coal and biomass by thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 212, p. 626-637, 2018.

PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JUNIOR, J. B.; LIMA JUNIOR, P. H.; SILVA, M. M. O. (2015). Avaliação tecnológica do carvão vegetal da madeira de clones jovens de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*. **Scientia Forestalis**, v. 43, n. 108, p. 801-816, 2015.

PROTÁSIO, T. P.; LIMA, M. D. R.; SCATOLINO, M. V.; SILVA, A. B.; FIGUEIREDO, I. C. R.; HEIN, P. R. G.; TRUGILHO, P. F. Charcoal productivity and quality parameters for reliable classification of *Eucalyptus* clones from Brazilian energy forests. **Renewable Energy**, v. 164, p. 34-45, 2021.

QIAN, W.; XIE, Q.; HUANG, Y.; DANG, J.; SUN, K.; YANG, Q.; WANG, J. Combustion characteristics of semicokes derived from pyrolysis of low rank bituminous coal. **International Journal of Mining Science and Technology**, v. 22, n. 5, p. 645-650, 2012.

QUIRINO, W. F.; BRITO, J. O. **Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal**. Brasília: Laboratório de Produtos Florestais - LPF (Série Técnica 13), 1991. 14 p.

R CORE TEAM. **R: A Language and Environment for Statistical Computing R Foundation for Statistical Computing**. Vienna, Austria, 2021. Disponível em: <http://www.r-project.org>.

RIFELLA, A.; SETYAWAN, D.; CHUN, D. H.; YOO, J.; DO KIM, S.; RHIM, Y. J.; ... & RHEE, Y. The effects of coal particle size on spontaneous combustion characteristics. **International Journal of Coal Preparation and Utilization**, v. 42, n. 3, p. 499-523, 2022.

ROUSSET, P.; FIGUEIREDO, C.; SOUZA, M.; QUIRINO, W. Pressure effect on the quality of eucalyptus wood charcoal for the steel industry: A statistical analysis approach. **Fuel processing technology**, v. 92, n. 10, p. 1890-1897, 2011.

ROUSSET, P.; MONDHER, B.; CANDELLIER, K.; VOLLE, G.; DIBDIAKOVA, J.; & HUMBERT, G. Comparing four bio-reducers self-ignition propensity by applying heat-based methods derived from coal. **Thermochimica Acta**, v. 655, p. 13-20, 2017.

SBIZZARO, M.; SAMPAIO, S. C.; REIS, R. R.; ASSIS BERALDI, F.; ROSA, D. M.; MAIA, C. M. B. F.; ... & BORBA, C. E. Effect of production temperature in biochar properties from bamboo culm and its influences on atrazine adsorption from aqueous systems. **Journal of Molecular Liquids**, v. 343, 117667, 2021.

SHANMUGAM, V.; SREENIVASAN, S. N.; MENSAH, R. A.; FÖRSTH, M., SAS, G.; HEDENQVIST, M. S.; ... DAS, O. A review on combustion and mechanical behaviour of pyrolysis biochar. **Materials Today Communications**, v. 31, 103629, 2022.

SUJANTI, W.; ZHANG, D. K. A laboratory study of spontaneous combustion of coal: the influence of inorganic matter and reactor size. **Fuel**, v. 78, n. 5, p. 549-556, 1990.

UNITED NATIONS – ONU. Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. **Manual of tests and criteria**. Eighth revised edition. New York and Geneva, 2023.

VIEIRA, T. A.; TRUGILHO, P. F.; CARABINEIRO, S. A.; ZANUNCIO, A. J. V.; CARVALHO, A. G.; BRANCO-VIEIRA, M. Impact of Chemical Composition on Eucalyptus Wood Clones for Sustainable Energy Production. **Forests**, v. 14, n. 11, 2240, 2023.

WANG, C. A.; LIU, Y.; ZHANG, X.; CHE, D. A study on coal properties and combustion characteristics of blended coals in northwestern China. **Energy Fuels**, v. 25, p. 3634–3645, 2011.

WANG, H.; DLUGOGORSKI, B. Z.; KENNEDY, E. M. Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modelling. **Progress in energy and combustion science**, v. 29, n. 6, p. 487-513, 2003.

WANG, X.; ZHAI, M.; WANG, Z.; DONG, P.; LV, W.; LIU, R. Carbonization and combustion characteristics of palm fiber. **Fuel**, 227, 21-26, 2018.

WANG, J.; ZHANG, L.; PU, G. Characteristics of pyrolysis and combustion of low quality mixing coal. **J Chongqing Univ**, v. 33, n. 2, p. 83-6, 2010.

WU, S.; ZHANG, S.; WANG, C.; MU, C.; HUANG, X. High-strength charcoal briquette preparation from hydrothermal pretreated biomass wastes. **Fuel Processing Technology**, v. 171, p. 293-300, 2018.

XIONG, S.; ZHANG, S.; WU, Q.; GUO, X.; DONG, A.; CHEN, C. Investigation on cotton stalk and bamboo sawdust carbonization for barbecue charcoal preparation. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 86-92, 2014.

YAN, H.; NIE, B.; KONG, F.; LIU, Y.; LIU, P.; WANG, Y.; ... & HOU, Y. Experimental investigation of coal particle size on the kinetic properties of coal oxidation and spontaneous combustion limit parameters. **Energy**, v. 270, 126890, 2023.

YANG, X.; WANG, H.; STRONG, P. J.; XU, S.; LIU, S.; LU, K.; ... & CHEN, X. Thermal properties of biochars derived from waste biomass generated by agricultural and forestry sectors. **Energies**, v. 10, n. 4, p. 469, 2017.

ZOU, H.; EVRENDILEK, F.; LIU, J.; BUYUKADA, M. Combustion behaviors of pileus and stipe parts of *Lentinus edodes* using thermogravimetric-mass spectrometry and Fourier transform infrared spectroscopy analyses: thermal conversion, kinetic, thermodynamic, gas emission and optimization analyses. **Bioresource Technology**, v. 288, p. 121481, 2019.