

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA
DEPARTAMENTO DE SAÚDE AMBIENTAL**

Ligia Cristina Gonçalves de Siqueira

Relatório de Pós-doutorado

**ESTUDO DAS EMISSÕES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PERSISTENTES (POPs)
TÓXICOS DE FORMAÇÃO NÃO INTENCIONAL PROVENIENTES DA PRODUÇÃO
DE CARVÃO VEGETAL NO ESTADO DE SÃO PAULO**

Supervisor: Prof. Dr. João Vicente De ASSUNÇÃO

São Paulo

2015

RESUMO

O presente trabalho investigou os níveis de dioxinas e de furanos (PCDD/Fs) presentes nas emissões provenientes da produção de carvão vegetal a partir da carbonização da madeira em fornos rudimentares. Este projeto deu continuidade a outras pesquisas já desenvolvidas em que foram avaliados os níveis PCDD/Fs em vários pontos de unidades de produção de carvão vegetal, como no ar ambiente, no solo, na vegetação e no óleo pirolenhoso proveniente da condensação dos gases resultantes dessa queima. Além dos resultados que permitiram verificar a quantificação de PCDD/Fs emitidos para a atmosfera com essa prática, esta pesquisa também abrangeu a determinação de fatores de emissão para estimar a liberação dessas substâncias provenientes da operação dessas fontes de emissão para a atmosfera, assim como investigar as melhores práticas ambientais (BEP) e melhores tecnologias disponíveis (BAT).

AGRADECIMENTOS

Prof. Dr. João Vicente De ASSUNÇÃO

Eng. Valdemir Pereira Ramos

Técnico de amostragem: Anderson de Paula Ferrer

Técnico de amostragem: Fabio Rudinelli

CETESB:

Agência Ambiental de Atibaia:

Em especial: Eng. Luiz Augusto Fiori

IPAA – Setor de Avaliação de Impactos Atmosféricos

Em especial: Quim. Marcelo Souza dos Anjos

IPA – Divisão de Avaliação de Ar, Ruído e Vibração

Em especial: Eng. Maria Cristina Poli

SIGLAS E ABREVIações

ACGIH – (*American National Institute for Occupational Safety and Health*) – Instituto Nacional Americano para Segurança e Saúde Ocupacional

BAT – (*Best Available Technologies*) - Melhores Tecnologias Disponíveis

BEP - (*Best Environmental Practices*) – Melhores práticas ambientais

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COVs - Compostos orgânicos voláteis

FAO - (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) – Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação

FCESP – Federação e Centro do Comércio do Estado de São Paulo

HAPs - (*Hazardous Air Pollutants*) – Poluentes atmosféricos perigosos

HPAs - (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

IARC (*International Agency for Research on Cancer*) – Agência Internacional para Pesquisa de Cancer

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MTD - Melhores técnicas disponíveis

PAN – Nitrato de peroxiacila

PBN – Nitrato de peroxibenzila

PCDD/Fs - (*Polychlorinated dibenzo p-dioxins and polychlorinated dibenzo furans*) – dioxinas e furanos clorados

POPs – Poluentes orgânicos persistentes

SEBRAE-SP - Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas de São Paulo

SINCAL – Sindicato do Comércio Varejista de Carvão Vegetal e Lenha do Estado de São Paulo

TEQ - Toxicidade equivalente

FTEQ - Fator de toxicidade equivalente

UNEP (*United Nations Environment Programme*) – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

USEPA (*US Environmental Protection Agency*) - Agência Ambiental dos Estados Unidos

UV - ultravioleta

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE QUADROS	11
LISTA DE TABELAS	12
1. Plano de Trabalho	14
1.1. Contexto do desenvolvimento da pesquisa	22
2. Desenvolvimento do Plano de Trabalho	26
2.1. Revisão sistemática das emissões orgânicas tóxicas não intencionais em especial PCDD/Fs correlacionadas com a produção de carvão vegetal	26
2.1.1. Produção de carvão vegetal no Brasil	26
2.1.2. Impactos causados pela produção de carvão vegetal	29
2.1.2.1. Aspectos relacionados a saúde relativo às emissões atmosféricas	29
2.1.2.2. Aspectos relacionados ao meio ambiente	34
2.1.3. Matérias primas utilizadas na produção de carvão vegetal	38
2.1.4. Características do processo de carbonização da madeira (pirólise)	41
2.1.5. Frações condensáveis e não condensáveis dos efluentes gasosos	47
2.1.5.1. Gases condensáveis	48
2.1.5.2. Gases não condensáveis	49
2.1.6. Fornos para a fabricação de carvão vegetal	50
2.1.6.1. Fornos rudimentares	50
2.1.6.2. Fornos avançados	59

2.1.7.	Processo de fabricação de carvão vegetal (carbonização)	66
2.1.7.1.	Processo de produção de carvão vegetal	67
2.1.8.	Emissões atmosféricas	73
2.1.8.1.	Composição do efluente atmosférico	73
2.1.8.2.	Produtos de combustão e gases do efeito estufa	77
2.1.8.3.	Compostos policíclicos aromáticos (HPAs)	79
2.1.8.4.	Compostos carbonílicos	80
2.1.8.5.	Compostos fenólicos	81
2.1.8.6.	Dioxinas e furanos (PCDD/Fs)	83
2.1.8.7.	Fatores de emissão	
2.1.8.7.1.	Fatores de emissão para produção de carvão vegetal	86
2.2.	Determinação das emissões de dioxinas e furanos para a atmosfera oriundas da carbonização da madeira com base nos métodos da USEPA	95
2.2.1.	Caracterização da fonte	95
2.2.2.	Características da localização da fonte	96
2.2.3.	Materiais e métodos	99
2.2.3.1.	Metodologias de amostragem utilizadas	100
2.2.3.2.	Coleta e análise de material particulado	100
2.2.3.3.	Coleta e análise de dioxinas e furanos	101
2.2.3.4.	Estratégias de amostragem dos efluentes gasosos	102
2.2.4.	Fatores de toxicidade de dioxinas e furanos	104
2.2.5.	Resultados da amostragem	

2.2.6.	Determinação do fator de emissão para dioxinas e furanos	111
2.2.7.	Discussão dos resultados	112
2.3.	Levantamento de práticas ambientais para redução dos impactos decorrentes dessas unidades produtivas	115
2.3.1.	Reutilização dos gases de processo	115
2.3.2.	Produção de carvão vegetal para utilização de biomassa residual	116
2.3.3	Geração de energia elétrica	116
2.3.4.	Combustão multiestagiada	117
2.3.5.	Combustão em dois estágios	117
2.3.6.	Uso de dupla retorta	118
2.3.7.	Melhoria da extração do	118
2.3.8.	Recuperação de produtos químicos da produção do carvão vegetal a partir da fração condensável	121
2.3.9.	Recuperação do alcatrão	122
2.4.	Levantamento das tecnologias aplicáveis para abatimento das emissões de dioxinas e furanos decorrentes da carbonização da madeira	124
2.4.1.	Controle das emissões com recuperação de condensado	124
2.4.2.	Controle das emissões com pós-queimadores	128
2.5.	Avaliação dos resultados obtidos	135
2.5.1.	Resultados técnicos	135
2.5.2.	Resultados acadêmicos	135
3.	Considerações finais e conclusão	137
3.1.	Aspectos Técnicos	127
3.2.	Aspectos Acadêmicos	138

4.	Recomendações	139
4.1.	Aspectos Técnicos	139
4.2.	Aspectos Acadêmicos	139
5.	Referências	140
	ANEXOS	146
1.	Trabalho apresentado no 33° Simpósio Internacional sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), em Daegu (Coréia do Sul) (2013)	147
2.	Certificado de apresentação de trabalho no 34° Simpósio Internacional sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), em Madri (Espanha) (2014)	152
3.	Trabalho apresentado no 34° Simpósio Internacional sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), em Madri (Espanha) (2014)	154
4.	Certificado de apresentação de trabalho no SHEWC 2014 (Safety, Health and Environment World Congress), em Cubatão (SP-Brasil) (2014)	159
5.	Trabalho apresentado no SHEWC 2014 (Safety, Health and Environment World Congress), em Cubatão (SP-Brasil) (2014)	161
6.	Certificado de apresentação de trabalho no IV Seminário da Faculdade de Saúde Pública – USP (2013)	167
7.	Trabalho no IV Seminário da Faculdade de Saúde Pública – USP (2013)	169
8.	Certificado de apresentação de trabalho no V Seminário da Faculdade de Saúde Pública – USP (2014)	171
9.	Trabalho no V Seminário da Faculdade de Saúde Pública – USP (2014)	173
10.	Trabalho enviado para o 35° Simpósio Internacional sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), em São Paulo, Brasil (2015)	175
11.	Cursos ministrados sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) (2012 - 2015)	180

LISTA DE FIGURAS

1 - Método do processo de seleção dos artigos relevantes para o trabalho	17
2 - Os 10 maiores produtores mundiais de carvão vegetal	27
3 - Destino do carvão vegetal produzido no Estado de São Paulo	28
4 - Concentração de HPAs no carvão e nas cinzas de fornos rudimentares	36
5 - Moinha de carvão	38
6 - Madeiras empregadas para fabricação de carvão vegetal no Estado de São Paulo	39
7 - Forno tipo vala	51
8 - Forno de terra superficial	51
9 - Forno tipo barril (Tailândia)	52
10 - Forno tipo barril (Quênia)	52
11 - Carregamento de madeira no forno convencional	53
12 - Esquema do forno tipo Missouri	54
13 - Forno tipo Missouri (batelada)	55
14 - Fornos múltiplos de superfície	55
15 - Fornos tipo encosta	57
16 - Fornos tipo superfície	58
17 - Fornos tipo rabo quente	59
18 - Alimentação da madeira no forno container	60
19 - Forno tipo container	60
20 - Área de resfriamento do forno tipo container	61
21 - Esquema de um forno contínuo (múltiplos estágios)	62
22 - Forno contínuo (tipo soleira ou câmara)	63
23 - Processo de produção de carvão vegetal em forno de micro-ondas com geração de energia elétrica	64
24 - Produção de carvão vegetal a partir de cavaco (tolete)	64
25 - Forno de micro-ondas para produção de carvão vegetal	65
26 - Etapas de produção do carvão vegetal	68
27 - Secagem das toras ao ar livre	69
28 - Posicionamento das toras em fornos rudimentares	69

LISTA DE FIGURAS (CONTINUAÇÃO)

29 - Fechamento dos fornos rudimentares (rabo quente)	70
30 - Fumaça da carbonização em fornos rudimentares (rabo quente)	71
31 - Resfriamento do carvão vegetal dentro do forno	71
32 - Retirada do carvão vegetal do forno	72
33 - Ensaque do carvão vegetal	72
34 - Madeira utilizada para fabricação de carvão vegetal	95
35 - Forno de produção de carvão vegetal escolhido para amostragem	96
36 - Cobertura (telhado) em fornos de alvenaria	98
37 - Trem de coleta para amostragem em chaminé	101
38 - Concentração dos congêneres de PCDDs nos gases da pirólise	113
39 - Concentração dos congêneres de PCDFs nos gases da pirólise	113
40 - Fração de óleo pirolenhoso após decantação	120
41 - Tubo de concreto para captação do gases e tanque de condensado	124
42 - Forno de carvão provido de tanque de condensado	125
43 - Técnica para recuperação de condensado da produção de carvão vegetal	125
44 - Forno tipo poço com chaminés	126
45 - Forno tipo poço com recuperação de gases condensáveis	126
46 - Forno tipo Brochier proposto para redução de gases com recuperação de produtos	127
47 - Forno tipo Missouri com fornalha para queima de gases	129
48 - Sistema de forno rudimentar provido de fornalha e chaminé	129
49 - Vista frontal do sistema fornos – fornalha - chaminé	130
50 - Sistema de fornos múltiplos – fornalha- chaminé	131
51 - Sistema de tratamento dos gases de pirólise por incineração	132
52 - Fornalha do forno tipo container	133
53 - Chaminé do sistema	134

LISTA DE QUADROS

1 - Teor de água na madeira	41
2 - Efeito da temperatura sobre o rendimento da carbonização e a composição do carvão	42
3 - Temperatura no topo de fornos circulares durante o processo de carbonização	45
4 - Temperatura média de fornos circulares durante o processo de carbonização	45
5 - Produtos gerados na carbonização do eucalipto	47
6 - Produtos gerados na carbonização da madeira	48
7 - Emissão atmosférica de Municípios do Sul do Brasil	48
8 - Composição dos gases não-condensáveis do processo de carbonização da madeira	49
9 - Fases da carbonização de acordo com a temperatura do processo	66
10 - Estágios de temperatura e de composição da madeira	67
11 - Etapas de reações no processo de carbonização	67
12 - Emissões relacionadas à temperatura de processo	73
13 - Emissões relacionadas ao tempo de carbonização	74
14 - Emissão média da produção de carvão vegetal a partir de eucalipto de acordo com o tipo de forno	76
15 - Concentração média no ar ambiente da produção de carvão vegetal a partir de eucalipto de acordo com o tipo de forno	76
16 - Emissão de CO proveniente da produção de carvão vegetal em Municípios do Rio Grande do Sul	79
17 - Concentração de PCDD/Fs no ar ambiente de uma carvoaria	83
18 - Classificação da qualidade dos dados	85
19 - Classificação da representatividade dos dados	87
20 - Fatores de emissão estimados para a produção de carvão vegetal (fornos de batelada e contínuos)	88
21 - Fatores de emissão médios estimados para a produção de carvão vegetal de acordo com o tipo de forno	89
22 - Razão molar média de poluentes na fabricação de carvão vegetal na Costa do Marfim	91

LISTA DE QUADROS (CONTINUAÇÃO)

23 - Fatores de emissão de poluentes medidos na fabricação de carvão vegetal na Costa do Marfim	92
24 - Fatores de emissão de diversos poluentes provenientes da produção de carvão vegetal	94
25 - Fatores de emissão de diversos poluentes provenientes da produção de carvão vegetal	94
26 - Características das espécies de eucalipto e a qualidade do carvão vegetal	98
27 - Métodos de amostragem em chaminé utilizados	100
28 - Fatores de Equivalência de Toxicidade - FTEQ	105
29 - Resultados da amostragem de material particulado na chaminé do forno da carvoaria	107
30 - Condições de coleta de dioxinas e furanos	108
31 - Emissão atmosférica de fornos do tipo retorta	118
32 - Composição da solução pirolenhosa	121
33 - Emissão de compostos orgânicos da produção de carvão vegetal em Municípios do Sul do Brasil	122
34 - Emissões atmosféricas de alcatrão em Municípios do Sul do Brasil	123
35 - Resultados obtidos para as emissões atmosféricas do forno da ECOPIROL	127
36 - Resultados obtidos para as emissões atmosféricas dos fornos	128

LISTA DE TABELAS

1 - Estratégias de busca da revisão sistemática	16
2 - Análise estatística da base de dados SCOPUS	16
3 - Divisão dos artigos identificados por temas	17
4 - Concentração de dl-PCBs no carvão e nas cinzas de fornos rudimentares	36
5 - Concentração de PCDD/Fs no carvão e nas cinzas de fornos rudimentares da produção de carvão vegetal	37
6 - Quantificação das emissões geradas para a atmosfera (1988)	75
7 - Resultados do inventário de emissão da produção de carvão vegetal (Pará – 2008)	78
8 - Resultado da amostragem de dioxinas e furanos – Base LD	109
9 - Resultado da amostragem de dioxinas e furanos – Base LQ	110
10 - Fatores de emissão estimados com base na amostragem de dioxinas e furanos	112
11 - Componentes das emissões da incineração dos gases de pirólise	132

1. PLANO DE TRABALHO

O trabalho desenvolvido foi realizado para atender os objetivos propostos, divididos em objetivos gerais e objetivos específicos:

- OBJETIVOS GERAIS

O presente trabalho teve como objetivo geral dar continuidade às investigações realizadas dos níveis de dioxinas e furanos para a atmosfera principalmente nas emissões das fontes principais das unidades de produção de carvão, as quais são representadas pelos fornos onde ocorre a carbonização:

- a) Investigar as emissões de orgânicos tóxicos, em especial dioxinas e furanos, liberados na produção de carvão vegetal em fornos.
- b) Determinar os fatores de emissão de dioxinas e furanos decorrentes dessa prática.
- c) Pesquisar processos mais limpos e tecnologias de controle de poluição do ar aplicáveis (BAT) para a redução das emissões e boa prática ambientais para essa prática (BEP).

- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos foram desenvolvidos de modo a atingir os objetivos gerais, que são:

- Realizar a coleta e análise de dioxinas e furanos nos gases liberados pelo forno de carbonização.
- Verificar a correlação das emissões desses poluentes com a produção do forno,
- Determinar o respectivo fator de emissão.
- Fazer um levantamento das tecnologias de controle de poluição do ar existentes para essa prática.
- Propor medidas de boas práticas ambientais para essa atividade produtiva.

Com esse intuito, o plano de trabalho foi voltado para investigação das emissões de dioxinas e furanos liberados na produção de carvão vegetal em fornos rudimentares, das melhores práticas ambientais e de tecnologias de controle disponíveis, além de estabelecer um fator de emissão específico para essa prática, que seguiu as seguintes etapas:

(1) Revisão sistemática das emissões orgânicas tóxicas não intencionais em especial PCDD/Fs correlacionadas com a produção de carvão vegetal: A revisão sistemática realizada foi substituída por revisão sistematizada, pois não foi possível a realização da mesma na acepção da palavra, ou seja, embora fosse realizada com critérios metodológicos (busca em banco de dados, uso de operadores, booleanos, definição de palavras-chave, seleção de critérios de inclusão e exclusão explícitos, avaliação dos artigos selecionados a partir de técnicas estatísticas para ,entre outros) não foi realizada intervenção de revisores externos, típica desse tipo de metodologia. Dessa forma, a revisão sistemática foi substituída por uma revisão sistematizada.

Uma pesquisa para identificação dos artigos científicos foi realizada abrangendo um período de 20 anos, na base de dados *Scopus*. As palavras-chave utilizadas compreenderam os seguintes descritores: *charcoal production*, *dioxin* e *gaseous emissions*. Os operadores booleanos escolhidos foram *and* e *or*. A estratégia de busca foi realizada segundo a Tabela 1. Para a palavra-chave “charcoal production” foram encontrados 225 resultados e para a palavra-chave “charcoal production” e “dioxin” apenas foi encontrado um resultado, que foi considerado não-relevante. Para a palavra-chave “charcoal production” e “gases emissions” não foram encontrados resultados.

Segundo análise estatística realizada pela própria base dados, os artigos foram novamente selecionados dentro dos resultados encontrados em função das áreas correlacionadas aos tópicos, ficando divididos conforme Tabela 2

Dos 32 artigos selecionados, após uma nova revisão dos artigos a serem utilizados, apenas 21 tem relação ao assunto a ser desenvolvido nesse trabalho, os quais foram analisados conforme Figura 1. Dos 21 artigos identificados, os mesmos foram divididos por temas de acordo com a Tabela 3 e foi analisado o seu conteúdo de acordo com a pertinência ao trabalho desenvolvido.

Tabela 1 – Estratégia de busca da revisão sistemática

Base de dados	Palavras-chave	Estratégias de busca	Áreas correlatas	Resultados
Scopus	<i>Charcoal production</i>	TITLE-ABS-KEY("charcoal production") AND SUBJAREA(mult OR ceng OR CHEM OR comp OR eart OR ener OR engi OR envi OR mate OR math OR phys) AND PUBYEAR > 1992	Physical Sciences	225
Scopus	<i>Charcoal production and dioxin</i>	TITLE-ABS-KEY("charcoal production" AND "dioxin") AND SUBJAREA(mult OR ceng OR CHEM OR comp OR eart OR ener OR engi OR envi OR mate OR math OR phys) AND PUBYEAR > 1992	Physical Sciences	1
Scopus	<i>Charcoal production and gaseous emissions</i>	TITLE-ABS-KEY("charcoal production" AND "gaseous emissions") AND SUBJAREA(mult OR ceng OR CHEM OR comp OR eart OR ener OR engi OR envi OR mate OR math OR phys) AND PUBYEAR > 1992	Physical Sciences	0
			Total	226

Tabela 2 – Análise estatística da base de dados “SCOPUS”

Base de dados	Palavras-chave	Estratégias de busca	Tópicos	Resultados	Artigos selecionados
Scopus	<i>Charcoal production</i>	TITLE-ABS-KEY("charcoal production") AND SUBJAREA(mult OR ceng OR CHEM OR comp OR eart OR ener OR engi OR envi OR mate OR math OR phys) AND PUBYEAR > 1992 AND (LIMIT-TO(SUBJAREA, "CENG"))	Chemical Engineering	20	4
Scopus	<i>Charcoal production</i>	TITLE-ABS-KEY("charcoal production") AND SUBJAREA(mult OR ceng OR CHEM OR comp OR eart OR ener OR engi OR envi OR mate OR math OR phys) AND PUBYEAR > 1992 AND (LIMIT-TO(SUBJAREA, "ENVI"))	Environmental Sciences	129	16
Scopus	<i>Charcoal production</i>	TITLE-ABS-KEY("charcoal production") AND SUBJAREA(mult OR ceng OR CHEM OR comp OR eart OR ener OR engi OR envi OR mate OR math OR phys) AND PUBYEAR > 1992 AND (LIMIT-TO(AFFILCOUNTRY, "Brazil"))	Country (Brazil)	26	12
			Total	225	32

Figura 1 - Método do processo de seleção dos artigos relevantes para o trabalho

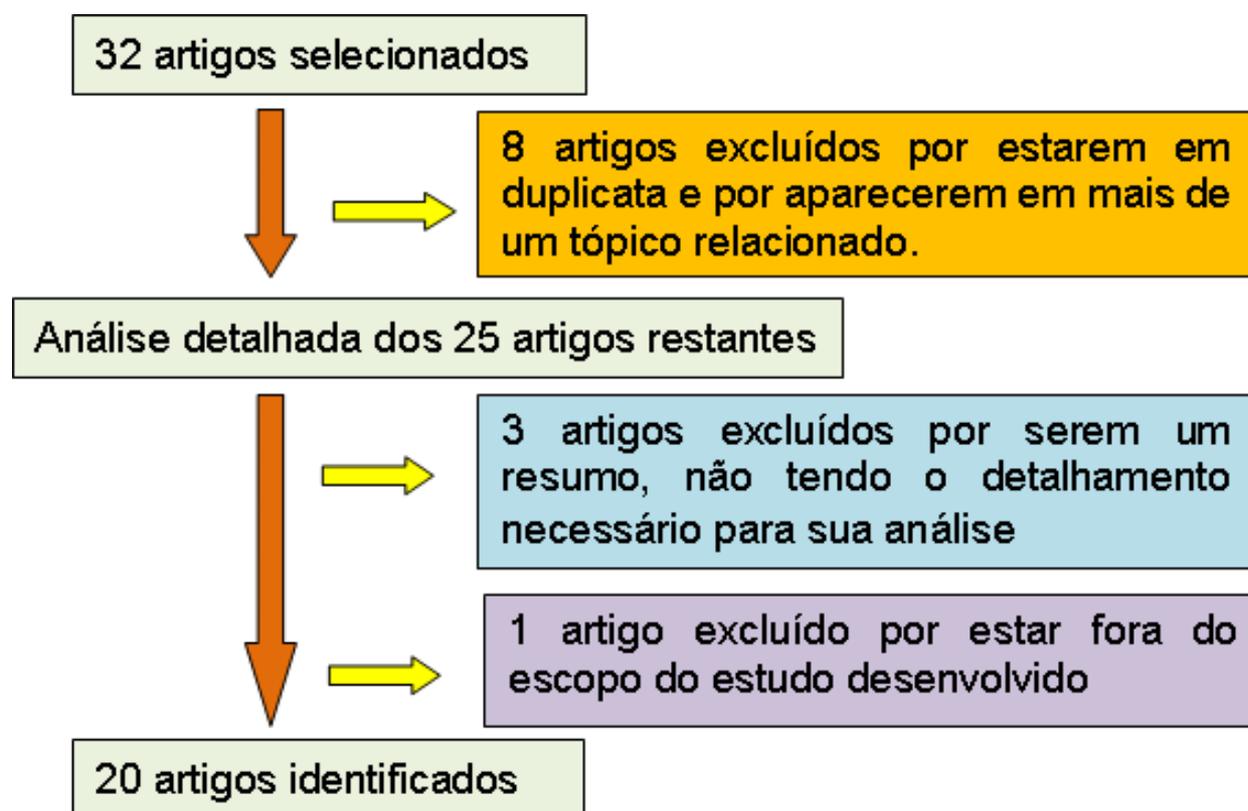


Tabela 3 – Divisão dos artigos identificados por temas

Temas dos artigos	Resultados
Produção de carvão vegetal	8
Emissões da produção de carvão vegetal	8
Determinação de fatores de emissão	1
Doenças ligadas a produção de carvão vegetal	1
Uso de combustíveis derivados da madeira	1
Outros usos dos gases de pirólise	1
Total	20

Sobre o tema **produção de carvão vegetal**, foram encontrados 8 artigos, que abrangem as seguintes aspectos técnicos:

- **HOSIER (1993)**: o artigo analisa o impacto ambiental do contínuo corte de árvores para produção de carvão vegetal para suprir as áreas urbanas da Tanzânia, bem como procedimentos para manter a viabilidade de obtenção dos recursos naturais e promover a recuperação das áreas, de modo que as mesmas continuem a fornecer madeira e evitando que outras após degradação sucessivas, tenham baixa produtividade.

- **MUYLAERT et al. (1999)**: o artigo analisa técnicas para implementação de novos métodos para produção de carvão vegetal no Brasil e os impactos ambientais decorrentes do uso do solo, bem como a utilização de subprodutos e o desenvolvimento de fornos com câmara de combustão externa.

- **ANTAL et al. (2003)**: é uma revisão de literatura que resume a produção e as propriedades do carvão vegetal que ocorrem há 38.000 anos no Havaí (EUA), além de abordar o processo de produção e aplicações do mesmo.

- **SWAMI et al. (2009)**: o artigo aborda características da produção de carvão na Amazônia Brasileira, principalmente do processo de corte-e-queima, que pode comprometer a fertilidade do solo, as aplicações, além dos procedimentos, custos, ganhos e eficiência da produção de carvão vegetal em comunidades rurais próximas a Manaus, Amazonas (BRASIL).

- **ELYOUNSSI, BLIN e HALIM (2010)**: O processo de pirólise pode ser resumido em duas fases distintas de temperature. A proposta do estudo é aumentar a temperatura assim que termina a primeira fase, mantendo o rendimento em carvão, sem que o mesmo decaia na fase de resfriamento, onde as temperaturas são mais baixas.

- **SANTOS e HATAKEYAMA (2012)**: analisa a viabilidade da produção de carvão vegetal em fornos cilíndricos metálicos verticais (contêiner), numa unidade localizada no Estado do Paraná (Brasil), e suas vantagens, comparando com os fornos artesanais para produção de carvão vegetal.

- **OYEDUN, LAM e HUI (2012)**: Como o processo de pirólise ocorre em muitos dias para aquecimento e resfriamento do forno, pois os componentes da madeira se decompõem em diferentes estágios de temperatura, a proposta do artigo é que a pirólise ocorra em estágios, reduzindo o tempo de pirólise e aumentando o rendimento em carvão.

- **BAILIS et al. (2013)**: O artigo faz uma análise comparativa entre 2 tipos de fornos: o tipo rabo quente, cujas emissões vão diretamente para atmosfera e o tipo container, no qual é possível a reutilização dos gases de pirólise, reduzindo os impactos ambientais de correntes das emissões.

Sobre o tema **emissões da produção de carvão vegetal**, foram encontrados 8 artigos, que abrangem:

- **GANH, REUTERGARDH e DUNG (1999)**: foram realizadas coletas da queima de madeira (eucalipto), carvão vegetal e briquetes de carvão para determinação das concentrações de material particulado e de HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), no sudeste da Ásia. Sendo observado que as maiores emissões tanto de material particulado quanto de HPAs foram obtidas da queima da madeira.

- **UVAROV (2000)**: para estudar o impacto da emissões atmosféricas da produção de carvão vegetal em florestas próximas a essas unidades, foram realizadas medições no laboratório de microcosmo, para teste das condições da respiração das comunidades do solo, taxa de decomposição de matéria orgânica no solo e germinação de sementes, entre duas situações solos contaminados e não contaminados com as emissões de forno de produção de carvão vegetal, no sudeste da Polônia, indicando que a fumaça oriunda dos fornos de produção de carvão vegetal causou alterações no regime de microclima estudado.

- **PENNISE et al. (2001)**: nesse trabalho foram determinados fatores de emissão para fornos rudimentares, tanto localizados no Quênia, quanto no Brasil, os quais foram também comparados com fatores de emissão de literatura, para os seguintes poluentes: CO₂, CH₄, N₂O, CO, THC (hidrocarbonetos totais), NO_x e TSP (partículas totais em suspensão no ar ambiente), além da eficiência de conversão e poder

calorífico do carvão vegetal. Foi concluído que as emissões decorrentes da produção de carvão vegetal são maiores para os fornos do Brasil, incluindo os gases do efeito estufa, com eficiências de conversão ligeiramente superiores também.

- **BARBOSA, RÉ-POPPI e SANTIAGO-SILVA (2006)**: o estudo apresenta medições de material particulado e HPAs no ar ambiente provenientes da produção de carvão vegetal em fornos rudimentares, sendo o material particulado coletado com filtro Fluropore politetrafluoroetileno e a fase gasosa em resina XAD-2, com análise por cromatografia gasosa e espectrometria de massa, determinados com fator equivalente de benzo[a]pireno. O resultado apontou que os HPAs estão presentes em concentrações maiores no material particulado do que na fase gasosa.

- **CARVALHO et al. (2008)**: apresenta um método de quantificação cromatográfica com duas diferentes fases móveis (eluição em 2 condições) : uma com as fases móveis juntas e a outra com as fases móveis separadas, as quais foram desenvolvidos para a determinação de compostos carbonílicos para a atmosfera nas amostras de ar coletadas na atmosfera no ambiente de trabalho da produção de carvão vegetal, concluindo que os dois métodos desenvolvidos são adequados para a determinação das concentrações pretendidas.

- **ANUNCIÇÃO et al. (2012)**: o trabalho visou determinar as concentrações na atmosfera de compostos carbonílicos durante a produção de carvão vegetal a partir da queima de eucalipto, sendo as amostras coletadas próximas ao forno e analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada espectômetro de massa. Dentre os compostos carbonílicos que mais se destacaram, podem ser citados o furfural/propanal e om acetaldeído, com as maiores concentrações.

- **GOMES e ENCARNAÇÃO (2012)**: o trabalho apresentou uma estimativa dos níveis de contaminação atmosférica na produção de carvão vegetal nas regiões de Lajeado/Estrela e Montenegro (RS), Brasil, para monóxido de carbono e testando uma alternativa de captura de parte dos gases condensáveis e produção de óleo pirolenhoso (modelo Brochier), chegando a conclusão que com essa técnica, é possível a redução das emissões.

- **CARVALHO, REZENDE e PEREIRA. (2013)**: o objetivo do trabalho foi a medição de compostos carbonílicos na atmosfera, a que estão expostos trabalhadores da produção de carvão vegetal, em duas plantas localizadas no norte de Salvador (BA), Brasil. As amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção UV (ultravioleta). Foram encontrados compostos como formaldeído, acetaldeído, propanona, furfural e isômeros de C-4 (n-butanal – isobutanal –butanona). Destes, o formaldeído estava acima do recomendado pela ACGIH, indicando risco à saúde dos trabalhadores.

Sobre o tema **determinação de fatores de emissão**, foi encontrado 1 artigo:

- **DELMAS, LACAUX e BROCARD (1995)**: que abrange a queima de biomassa, em diversos processos e oriunda de diversos tipos de vegetação e faz um levantamento geral de métodos e dados experimentais para determinação de fatores de emissão de poluentes decorrentes dessa prática.

Sobre o tema **doenças ligadas a produção de carvão vegetal**, foi encontrado 1 artigo:

- **DIAZ et al (2006)**: que apresenta o caso de um trabalhador da produção de carvão vegetal e o diagnóstico de uma doença chamada *hut lung*, que ele era portador, característica dessa ocupação, com seus sintomas associados.

Sobre o tema **uso de derivados da madeira como combustível**, foi encontrado 1 artigo:

- **BRITO (1997)**: que trata do uso da madeira como combustível, o que ainda é considerado uma forma de obtenção de energia primária. No entanto, para o fornecimento de madeira é necessário que seja sustentável em relação ao uso das florestas naturais. Em adição, as florestas também apresentam madeira disponível para a produção de carvão vegetal. O artigo propõe que este consumo seja gerenciado para sustentabilidade do fornecimento de energia proveniente da madeira.

Sobre o tema **outros usos dos gases de pirólise**, foi encontrado 1 artigo:

- **MIRANDA, BAILIS e VILELA (2013)**: que faz considerações sobre a cogeração de energia elétrica a partir dos gases quentes da carbonização, pois uma parte é condensável, que se transforma em óleo pirolenhoso que tem Poder Calorífico suficiente para ser queimado em caldeira e a parte não condensável, pode ser queimada em flares, porém, os produtos de combustão podem ser utilizados para gerar energia elétrica. No entanto, é uma tecnologia que precisa de enquadramento legal e desenvolvimento de um modelo de negócio específico para o país.

Na revisão sistematizada realizada, não foram encontrados estudos específicos referentes às emissões de PCDD/Fs na produção de carvão vegetal em fornos rudimentares. Dessa forma, foi realizada uma revisão que levou em consideração os aspectos relacionados à caracterização da fonte de emissão, como matérias - primas, características do processo carbonização, tipos de fornos, emissões atmosféricas características, entre outros, para dar suporte técnico ao estudo realizado.

O critério de busca para a revisão bibliográfica foi a seleção de palavras chaves (como emissões atmosféricas, matérias primas, processo de produção de carvão vegetal, entre outros) utilizando as ferramentas de busca da Internet, principalmente na base de dados do *google acadêmico*, onde foram encontrados artigos diversos, que possibilitaram o desenvolvimento desse trabalho. Dessa forma, a revisão bibliográfica abrangeu tanto os artigos da revisão sistemática, quanto da sistematizada.

1.1. CONTEXTO DO DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA

Este trabalho se insere na linha de pesquisa do Laboratório de Qualidade do Ar do Departamento de Saúde Ambiental da Faculdade de Saúde Pública da USP. A linha principal de pesquisa coordenada pelo Professor João Vicente De ASSUNÇÃO, está relacionado ao estudo de compostos orgânicos tóxicos presentes na atmosfera.

Estão em andamento pesquisas relacionadas com a presença de dioxinas e furanos e outros poluentes em unidades de produção de carvão vegetal no Estado de São Paulo. Os resultados obtidos no ar ambiente, no óleo pirolenhoso, nas cinzas e no carvão produzido foram objeto de alguns trabalhos, os quais já foram apresentados em:

- **PCDD/PCDF in air, in charcoal, and in ashes in the production of charcoal from eucalyptus, in rudimentary kilns (De ASSUNÇÃO et al., 2013)** - 33ª Simpósio Internacional sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), em Daegu (Coréia do Sul), na forma de apresentação oral e publicação na revista Halogen Compounds, Vol. 75, 2013, p. 840-852. (Anexos 1)

- **PCB and PAH content in charcoal and in ashes from charcoal production in rudimentary kilns (De ASSUNÇÃO et al., 2014)** - 34ª Simpósio Internacional sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), em Madrid (Espanha), na forma de pôster e publicação na revista Halogen Compounds, Vol. 76, 2014, p. 1553-1556. (Anexos 2 e 3).

- **Emissões de Dioxinas e furanos na produção de carvão vegetal, em fornos rudimentares (SIQUEIRA et al., 2014)** - SHEWC – 2014 (Safety, Health and Environment World Congress), em Cubatão (SP- Brasil), na forma de exposição oral (Anexos 4 e 5).

- **Dioxinas e furanos na produção de carvão vegetal, em fornos rudimentares (De ASSUNÇÃO et al., 2013)** - IV Seminário da Faculdade de Saúde Pública, na forma de poster (Anexos 6 e 7)

- **Conteúdo de Bifenilas policloradas (PCB) e Hidrocarbonetos policíclicos Aromáticos (HPA) no Carvão Vegetal e nas Cinzas da Produção de Carvão Vegetal em Fornos Rudimentares (De ASSUNÇÃO et al., 2014)** - V Seminário da Faculdade de Saúde Pública, na forma de apresentação oral (Anexos 8 e 9)

O artigo referente ao tema deste trabalho foi enviado para ser apresentado em evento:

- **PCDD/Fs emission factor for charcoal production in rudimentary kilns (SIQUEIRA e De ASSUNÇÃO, 2015)** - 35ª Simpósio Internacional sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), em São Paulo (Brasil) (Anexo 10)

Em relação a cursos, aulas tem sido ministradas sobre o tema poluentes orgânicos persistentes e tecnologias de controle e melhores prática ambientais, em treinamentos promovidos pela CETESB, pela Agência Brasileira de Cooperação (ABC) e pela Agência de Cooperação Internacional do Japão (JICA), cujos certificados se encontram no Anexo 11:

- I Curso Internacional para Capacitación Intensiva en la Gestión Ambiental de los Contaminantes Orgánicos Persistentes - COPs .
- II Curso Internacional para Capacitación Intensiva en la Gestión Ambiental de los Contaminantes Orgánicos Persistentes - COPs del Convenio de Estocolmo.
- III Programa Internacional para Capacitación Intensiva de la Gestión Ambiental de los Productos Químicos y sus desechos, en especial Poluentes Orgánicos Persistentes (COPs) e Mercúrio (Hg).
- IV Programa Internacional para Capacitación Intensiva para la Gestión Ambiental de los Productos Químicos y sus desechos, en especial Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) e Mercúrio (Hg).

Finalmente, resalta-se que a determinação de dados quantitativos da emissão de dioxinas e furanos em fontes de emissão atmosférica tanto no Brasil, e mais especificamente no Estado de São Paulo ainda é baixa. Em relação às emissões atmosféricas de dioxinas e furanos, praticamente não existem determinações para esses compostos provenientes da produção de carvão vegetal em fornos rudimentares, sendo que este trabalho contribuirá para preencher essa lacuna e incrementar a pesquisa no assunto, o que reforça a importância da execução deste projeto.

Além disso, conhecer os níveis de concentração de poluentes em uma dada região e a contribuição das emissões das fontes é de grande importância para a avaliação da exposição do meio ambiente e dos receptores, além de contribuir para o estabelecimento de políticas públicas de controle desses poluentes.

(2) Determinação das emissões de dioxinas e furanos para a atmosfera oriundas da carbonização da madeira com base nos métodos da USEPA: Foi realizada uma amostragem em chaminé de dioxinas e furanos e de material particulado, em um forno rudimentar de uma carvoaria localizada no Município de Pedra Bela – SP. Com os resultados obtidos, levando em consideração os limites de detecção da metodologia utilizada e a produção de carvão vegetal da fonte em questão, foi estabelecido um fator de emissão médio para essa fonte.

- (3) Levantamento de práticas ambientais para redução dos impactos decorrentes dessas unidades produtivas:** Em relação às práticas ambientais, foram encontradas poucas que pudessem ter relevância, uma vez que essa atividade, apesar de ser fonte licenciada pelo órgão ambiental, continua sem controles ambientais específicos para as emissões atmosféricas e subprodutos associados.
- (4) Levantamento das tecnologias aplicáveis para abatimento das emissões de dioxinas e furanos decorrentes da carbonização da madeira:** Foi constatado que há muitas técnicas de controle em desenvolvimento, porém nenhuma que ainda possa ser chamada de melhor tecnologia disponível para ser implantada nas carvoarias em geral.
- (5) Avaliação dos resultados obtidos:** Nessa etapa foram avaliados tanto os resultados técnicos, quanto os resultados acadêmicos, sendo que os mesmos se encontram satisfatórios uma vez que os objetivos do trabalho foram alcançados.

2. DESENVOLVIMENTO DO PLANO DE TRABALHO

2.1. REVISÃO SISTEMÁTICA/SISTEMATIZADA DAS EMISSÕES ORGÂNICAS TÓXICAS NÃO INTENCIONAIS EM ESPECIAL PCDD/FS CORRELACIONADAS COM A PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL.

2.1.1. Produção de carvão vegetal no Brasil

A importância da produção de carvão vegetal é abrangente, pois o uso da biomassa para fins energéticos é uma opção para a utilização de energias renováveis, sendo o maior destaque o uso da madeira, entre outros, como o álcool e o bagaço de cana, principalmente por causa da fabricação do carvão vegetal, sendo que o Brasil vem sendo apontado como o maior produtor mundial de carvão vegetal (BRITO, 1990).

Em relação ao uso, no Brasil grande parte da produção é destinada ao segmento industrial, principalmente a siderurgia, tendo outras participações bem menores no uso residencial urbano e rural (BRITO (1990), MUYLAERT et al. (1999), BRITO (1997)). O uso do carvão vegetal surgiu como uma alternativa para o segmento industrial em função do Brasil ter poucas reservas de coque. Embora economicamente viável, seu uso é controverso principalmente nas questões sociais e ambientais, comprometendo a questão da sustentabilidade (ROSILLO et al., 1996).

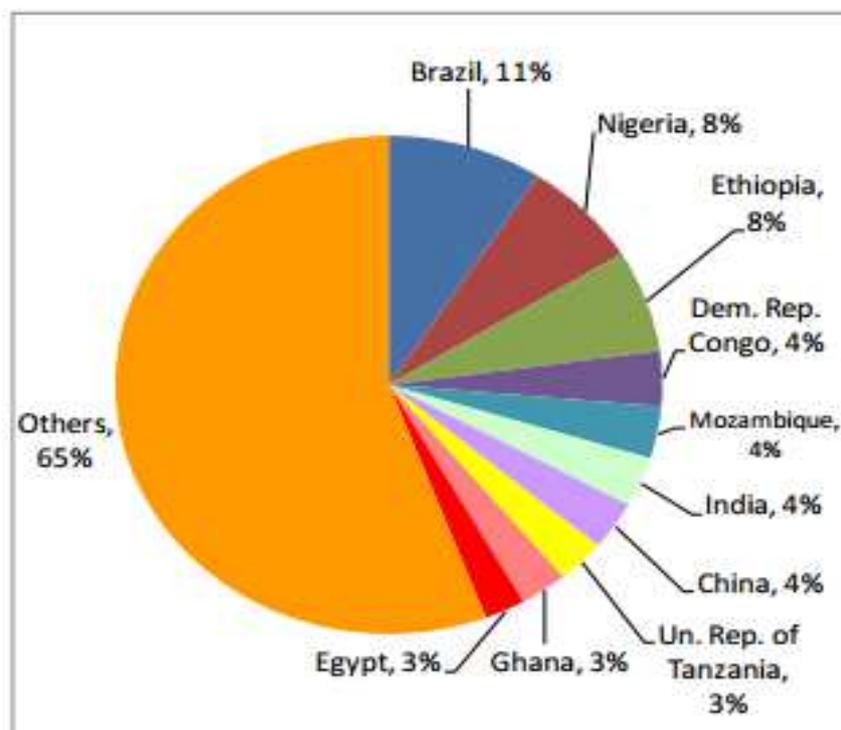
Embora a produção de carvão vegetal aumente ao redor do mundo para uso energético na indústria e doméstico, é apontada como uma prática relativamente insustentável e ligada com a agricultura. O carvão vem sendo utilizado na agricultura no Brasil e se espalhou pela Ásia, pois além da prática de usar o carvão vegetal para queima, ele também pode ser utilizado como condicionador de solos, quando os mesmos são muito ácidos ou sofrem alagamentos. A produção de carvão vegetal pode ser realizado tanto pela carbonização da biomassa lenhosa superficial ou de resíduos de culturas em sistemas de cultivos permanentes (SWAMI et al., 2009).

As principais regiões brasileiras de consumo de combustível oriundo da madeira são o nordeste, o sudeste e o sul, sendo o carvão vegetal o principal combustível originado da madeira (BRITO, 1997).

Embora haja benefícios econômicos, com aumento da demanda, também existe um aumento dos problemas relacionados a esses usos. O mais importante está ligado à origem da madeira, principalmente relacionado ao uso de mata nativa, em especial florestas, contribuindo com o desmatamento em função do atendimento dessa demanda em adição à finalidade agropecuária e outros usos (BRITO (1990), ROSILLO et al. (1996)).

Em relação à produção de carvão vegetal, o Brasil figura entre os 10 maiores produtores de carvão vegetal e é considerado um dos maiores produtores mundiais, junto com a China e a Índia (FAO, 2011) (Figura 2).

Figura 2 – Os 10 maiores produtores mundiais de carvão vegetal



Extraído de: FAO (2011)

Segundo o Ministério das Minas e Energia (BRASIL, 2013), a produção gira em torno de 7300 t/ano (dados de 2012), mas vem se tornando decrescente desde 2004.

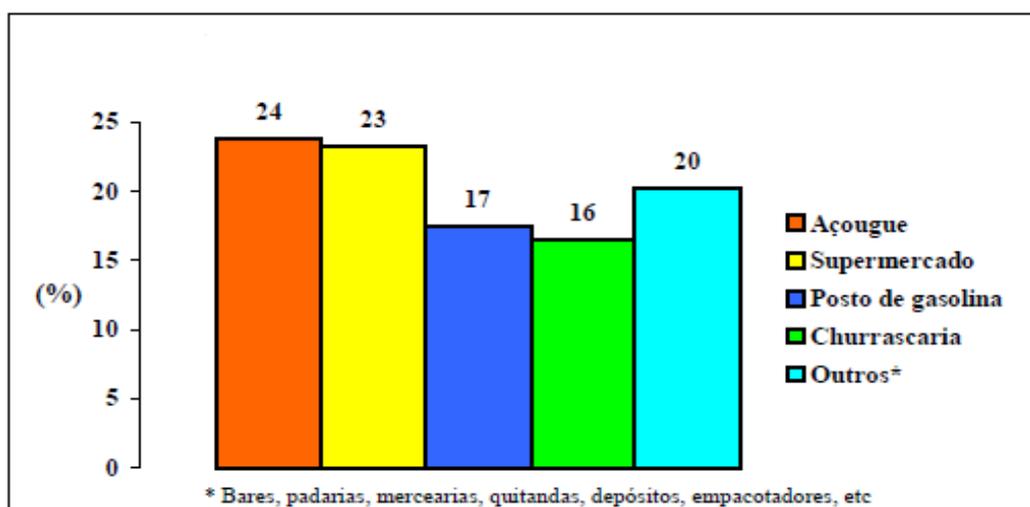
Porém, a queda no consumo desse Setor é explicada, pois o mesmo ainda não se refez da crise de 2008, pois a China e os Estados Unidos passaram a importar menos ferro-gusa, com reflexo no consumo de carvão vegetal, pois o Brasil é o único país que tem o ferro-gusa produzido com carvão vegetal.

Também pode ser verificado que o maior consumo é industrial e que a produção de ferro-gusa e aço é o maior consumidor, seguido de ferro-gusa e cimento, sendo que os outros setores tem uma contribuição pouco significativa.

Considerando que não foram encontrados dados de inventário em nível nacional para as emissões geradas por esse segmento, pode-se inferir que essas liberações ocorrem sem controle em todo o território nacional.

No Estado de São Paulo, a pesquisa realizada pelo SINICAL, FCESP & SEBRAE-SP (2000) apontou que a maior parte do carvão vegetal produzido é destinada ao setor de serviços, conforme apresentado na Figura 3, indicando que o carvão é utilizado principalmente como combustível para cozinhar (USEPA, 1995a) e não tendo destaque o fornecimento para o setor siderúrgico, em comparação com o uso nacional desse produto como combustível.

Figura 3 – Destino do carvão vegetal produzido no Estado de São Paulo



Extraído de: SINICAL, FCESP & SEBRAE-SP (2000)

A legislação estadual, Decreto Estadual 8468/76 e alterações (SÃO PAULO, 1976) aborda no licenciamento dessas fontes poucos aspectos em relação ao controle da poluição do ar, como a adoção de medidas para redução do incômodo às população do entorno desse tipo de empreendimento pela geração de odor característico e fumaça oriunda dos fornos de carbonização, e que ainda não incluem o controle específico das emissões, incluindo-se para dioxinas e furanos.

Por serem unidades de produção que muitas vezes se utilizam de práticas rudimentares, as tecnologias de controle que vem sendo desenvolvidas tem seguido também esse mesmo princípio, sem ter-se ainda uma definição para o tratamento eficiente dessas emissões, o que se torna um problema ambiental de certa complexidade.

2.1.2. Impactos causados pela produção de carvão vegetal

2.1.2.1. Aspectos relacionados a saúde relativos às emissões atmosféricas

Pode ser verificado nos estudos realizados que os gases que aparecem mais frequentemente durante a pirólise são os produtos de combustão, como CO₂ e CO, embora estejam presentes vários outros componentes orgânicos, sendo que outros componentes tóxicos também foram encontrados nesses gases (MUYLAERT et al.,1999). Dentre esses, os mais expressivos em relação aos impactos na saúde são as dioxinas e furanos o os HPAs (compostos policíclicos aromáticos).

As dioxinas e furanos são compostos orgânicos de origem não natural e de formação não intencional, persistentes no meio ambiente, tendo sido detectados em todas as matrizes ambientais – solo, sedimentos, água, animais e plantas. As emissões desses compostos para a atmosfera são provenientes, basicamente, de processos de combustão, sendo a presença de cloro e a faixa de temperatura adequada fatores principais para a formação desses compostos. Fontes de emissão potencial são a queima de biomassa e de combustíveis fósseis (De ASSUNÇÃO e PESQUERO, 1999).

Como são formados pela combustão incompleta de materiais contendo carbono, oxigênio e cloro e são comumente encontrados nos produtos de combustão. Uma vez formados são resistentes a decomposição térmica, formando misturas complexas nos efluentes de combustão. A quantidade de PCDD/Fs formada depende do material envolvido na queima (WAKEFELD, 2010).

Em relação às dioxinas, existem 75 congêneres e em relação aos furanos existem 135, mas somente 17 congêneres são de interesse devido à sua toxicidade, sendo a 2,3,7,8 – TCDD considerado o congênere mais tóxico e toda a concentração encontrada no ambiente é dada em função da toxicidade equivalente em relação à esse congênere. Os outros isômeros tem menos toxicidade. Também a toxicidade de misturas desses compostos pode ser dada na forma de toxicidade equivalente, em relação a 2,3,7,8-TCDD (De ASSUNÇÃO e PESQUERO (1999), WAKEFELD (2010)).

Muita da informação sobre a toxicidade destes produtos químicos é baseada em extensivos estudos experimentais em animais sobre o membro mais tóxico da família, 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD). A TCDD e compostos relacionados pode produzir uma grande variedade de efeitos em animais e pode produzir muitos dos mesmos efeitos nos seres humanos. O IARC identificou 2,3,7,8-TCDD como o mais tóxico de todos os compostos de dioxinas, e como cancerígeno para os seres humanos, com base principalmente em estudos de casos que envolveram forte exposição acidental ou ocupacional. Estudos em animais mostraram também um risco crescente de câncer por exposição em longo prazo para PCDD/Fs (UNEP, 2006).

A exposição a TCDD resulta em uma ampla variedade de efeitos reprodutivos e de desenvolvimento em uma série de espécies de animais experimentais, incluindo a viabilidade, alterações estruturais, retardo de crescimento e alterações funcionais reduzida. Existe também evidência de efeitos neurocomportamentais e também sobre as funções endócrinas e imunológicas diferentes, incluindo aquelas da tireóide. Devido a esta prova em animais, particularmente em doses elevadas, mas, em alguns casos, com doses próximas daquelas com relevância para os seres humanos, os cientistas estão preocupados com o potencial para esses mesmos efeitos ocorrerem em humanos, especialmente os efeitos da exposição pré-natal sobre as crianças em desenvolvimento (UNEP, 2006).

Dessa forma dos 17 congêneres, 16 são classificados pela IARC no grupo 3, ou seja, não são considerados como carcinogênico para humanos, mas somente para animais. Somente a 2,3,7,8 - tetrachlorodibenzo-para-dioxin está listada no grupo 1, ou seja, é considerada carcinógena para humanos (IARC, 2015).

Como todas as emissões gasosas sofrem dispersão atmosférica, com posterior deposição no meio (água, solo e alimentos), como consequência, pode haver acúmulo na cadeia alimentar, que pode ser a principal rota de exposição da população. Devido a suas características lipofílicas e persistência no meio ambiente, estes compostos se acumulam nos tecidos adiposos, sendo os alimentos de origem animal aqueles que apresentam as maiores concentrações (De ASSUNÇÃO e PESQUERO, 1999). Dessa forma, as emissões de dioxinas e furanos podem estão se acumulando no ambiente e, devido a localização da maior parte das unidades de produção de carvão vegetal, sendo que a maior parte da contaminação estaria em áreas rurais, aumentando o risco de comprometimento da cadeia alimentar.

Os produtos de combustão apresentam uma toxicidade resultante da inalação dos componentes presentes na fumaça, que pode ser oriunda tanto da injúria térmica quanto dos efeitos tóxicos das substâncias presentes. Esses componentes podem causar diversos efeitos na saúde devido a exposição aguda a esses compostos gerados em grande escala em função das condições de queima. Dentre os compostos tóxicos gerados oriundos da pirólise, podem ser citadas as dioxinas e furanos (PCDD/Fs), que são encontrados dentre os muitos produtos de combustão (WAKEFELD, 2010).

Além disso, o estudo de WAKEFELD (2010) ainda aponta que um dos efeitos adversos na saúde pela exposição às dioxinas é o sintoma de cloroacne, que pode aparecer dentro de dias ou após a exposição. A cloroacne é caracterizada por comedões, cistos epidérmicos e pápulas inflamadas com hiperpigmentação. Outros efeitos adicionais na saúde podem ocorrer pela exposição aguda às dioxinas, como hepatotoxicidade transiente, hipertensão, hiperlipidemia e possível neurotoxicidade periférica e central.

A TCDD e outras dioxinas não tem propriedades mutagênicas e uma exposição prolongada é necessária para produzir carcinogenicidade. Os riscos da simples exposição são considerados muito baixos (WAKEFELD, 2010).

Não foram reportadas fatalidades devidas somente a exposição aguda às dioxinas. Estudos realizados com bombeiros envolvidos em incêndios de transformadores não detectaram efeitos até 1 ano após a exposição, embora a concentração de PCDD/Fs fosse elevada. Estudos em animais apontam efeitos adversos no sistema reprodutivo, incluindo teratogenicidade no desenvolvimento do sistema reprodutivo dos machos (*offspring*) (WAKEFELD, 2010).

Em relação aos casos relacionados a doenças nos pulmões, uma em especial se destaca chamada de *hut lung*, que é caracterizada por uma afecção respiratória crônica, associada aos trabalhadores da produção de carvão vegetal, principalmente por não serem utilizadas máscaras ou outra proteção respiratória durante a atividade exercida. Essa doença foi primeiramente reportada em mulheres que cozinhavam com queima de biomassa, dentro de casa em ambiente fechado (DIAZ et al., 2006).

Salienta-se que essa queima de biomassa para gerar energia, cozimento e para aquecimento, predomina em áreas rurais e em países menos desenvolvidos. As mulheres e crianças podem estar expostas durante anos à fumaça diariamente. A fumaça contém material particulado, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, formaldeído e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Essa doença pode persistir ainda por vários anos depois de cessada a exposição (DIAZ et al., 2006).

Na Índia, a inalação das emissões atmosféricas pela queima da biomassa para essas atividades promove cerca de 4 milhões de mortes prematuras anualmente, causada pela poluição do ar (SUBRAMANIAN, 2014).

Outro poluente tóxico importante é o monóxido de carbono. Os gases produzidos pela carbonização tem um elevado teor de monóxido de carbono que é tóxico quando inalado. Portanto, durante a operação e quando o forno for aberto para a descarga, deve haver ventilação adequada para permitir que o monóxido de carbono, que também é produzido durante a descarga do forno pela ignição espontânea do carvão vegetal quente, possa se dispersar (FAO, 1987).

Também os alcatrões e fumaça produzidos a partir de carbonização podem ter efeitos nocivos em longo prazo sobre o sistema respiratório.

Áreas habitacionais deverão, sempre que possível, estar localizadas de modo que os ventos predominantes levem as emissões de carvoarias para longe delas e baterias de fornos não devem estar localizadas nas proximidades dessas áreas (FAO, 1987).

Em relação ao incomodo causado por essas emissões, os fatores que podem ser determinantes, são as condições meteorológicas (como a direção e velocidade dos ventos), a localização da fonte a quantidade de fornos em operação (LEVY, sd).

Em relação aos HPAs, segundo WAKEFELD (2010), os mesmos formam um grande grupo (em torno de 100), de compostos orgânicos que possuem no mínimo 2 anéis benzênicos fundidos, sendo os mais conhecidos o naftaleno, o antraceno e o benzo(a)pireno.

A emissão dos HPAs ocorre em todos os processos de combustão incompleta de material orgânico, aparecendo em misturas complexas mais do que em componentes individuais. Há pouca informação sobre efeitos adversos dos HPAs na saúde devido a exposição aguda, mas a maioria desses compostos são conhecidos pelo seu potencial de carcinogenicidade baseado em experimentos com animais ou dados de exposição ocupacional. Em muitos casos, onde há possibilidade de potencial mutagenicidade, são considerados genotóxicos carcinogênicos, mas nenhum é mutagênico em potencial. Como exemplo, a classificação do IARC (2015) aponta que:

- **Grupo 1:** benzo[a]pireno é carcinogênico para humanos.
- **Grupo 2 a:** dibenzo(a,h)antraceno é provável carcinogênicos para humanos.
- **Grupo 2b:** benz[a]antraceno, naftaleno, indeno[1,2,3,-cd] pireno e benzo[b] fluoranteno são possíveis carcinogênicos para humanos.
- **Grupo 3:** fluoreno e antraceno não são classificados como carcinogênicos para humanos.

Em relação aos HPAs (compostos policíclicos aromáticos), estudos toxicológicos em animais apontam que os mesmos estão associados a toxicidade no aparelho reprodutor, cardiovascular, causam supressão do sistema imunológico e câncer. Estudos epidemiológicos mostram evidencias de câncer, defeitos de nascimento, danos genéticos, imunodeficiência, danos ao sistema nervoso e respiratório estão associadas a exposição ocupacional.

Os padrões de qualidade do ar se referem a um componente individual, mas os HPAs são uma mistura complexa, sem composição constante. Os HPAs também são considerados carcinogênicos genotóxicos e não há um limite seguro de exposição. O estudo realizado apontou, entre outras observações, que os HPAs tem baixa concentração em ambientes internos e no ar ambiente, exceto quando houver tráfego de veículos. Também quando há queima de madeira e, apresentam concentrações mais altas (DELGADO-SABORIT et al., 2011).

2.1.2.2. Aspectos relacionados ao meio ambiente

Segundo UVALOV (2000), a produção de carvão vegetal em longo prazo em fornos rudimentares, em experimento realizado na Polônia, pode causar contaminação local pela fumaça no ambiente da floresta, principalmente em relação às mudanças da atividade biológica no solo, quando uma grande quantidade de partículas entra em contato com o ar, água e solo, ou causam problemas de saúde. Ainda, os efeitos na química do solo podem ocorrer em função de alteração do pH, dos teores de Carbono e de Cálcio, na capacidade de troca de cálcio com baixo teor de fósforo.

Outro estudo realizado por STEINER et al. (2009) aponta sobre a fertilidade do solo como sendo um fator limitante para a produção agrícola nos trópicos, pois embora esses solos sejam ricos em caolinita e ferro e óxidos de alumínio, são pobres em matéria orgânica, o que leva a uma baixa troca de íons, baixo pH, baixos teores de cálcio e fósforo, esse material orgânico do solo contém nitrogênio e enxofre, e de 20 a 75% em teor de fósforo. A fertilização com aplicação de uréia pode não ser eficiente, pois a tendência desse material é percolar com as chuvas, promovendo sua mobilidade pelo solo. Dessa forma, a prática de corte e queima tão comum, aumentaria o aquecimento global.

O trabalho de STEINER et al. (2009) estudou a terra preta da Amazônia, que em princípio seria infértil e não se transformaria sem aplicação de uma suplementação mineral, o que incentivou esses estudos, com a aplicação do carvão vegetal no solo, uma vez que o mesmo vem sendo utilizado no Japão para essa prática. Utilizando como referência uma plantação de bananas, os resultados mostraram que com a aplicação de carvão vegetal no solo houve aumento dos teores de cálcio, magnésio e

enxofre em níveis significativos. Além disso, outros elementos ficarem disponíveis para as plantas como ferro, zinco e cobre, além de uma correlação positiva entre fósforo, cálcio, magnésio e o pH. A água do solo (solução do solo) apresentou alta concentração de nutrientes, com aumento também da densidade do solo, a qual tem clara influência nos distúrbios encontrados, principalmente na retenção de água.

Embora as cinzas estejam sendo utilizadas como corretivo de solo, é importante ressaltar que, no estudo realizado por De ASSUNÇÃO et al. (2014) onde amostras do carvão e das cinzas de um forno rudimentar para a produção de carvão vegetal foram coletadas e enviadas para análise de dl-PCBs (PCBs que tem comportamento toxicológico semelhante a PCDD/Fs) e HPAs. Em termos técnicos a aplicação de cinzas de carvão no solo poderá levar a uma concentração desses elementos, embora individualmente, os mesmos estejam presentes em concentrações mínimas nas cinzas. Os resultados estão apresentados na Tabela 4 e Figura 4. Observa-se que as concentrações nas cinzas são menores do que no carvão em ambos os casos.

Outro estudo de De ASSUNÇÃO et al. (2013), apontou as concentrações existentes de dioxinas e furanos no carvão e nas cinzas. Embora as concentrações estivessem baixas, esses níveis podem se concentrar no solo, quando as cinzas são aplicadas no mesmo como condicionante. A concentração de PCDD/Fs nas cinzas é menor do que no carvão. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Além das emissões gasosas, o alcatrão e o óleo pirolenhoso proveniente da madeira podem ser irritantes para a pele, devendo-se evitar o contato prolongado, com adoção de procedimentos que minimizem a exposição a esses compostos. Esses elementos também podem contaminar os rios e afetar sistemas de abastecimento de água potável para seres humanos e animais, afetando também os peixes. Efluentes líquidos das operações de empresas de médio e grande porte devem ser encaminhados para tanques de decantação, para que essa água não passe para o sistema de drenagem local e contamine corpos d'água. Felizmente fornos e poços rudimentares, diferentemente das autoclaves e outros sistemas mais sofisticados, normalmente não produzem efluentes líquidos - os subprodutos são mais dispersos no ar ambiente, na forma gasosa. Precauções contra a contaminação do ar ambiente são de maior importância nesse caso (FAO, 1987).

Tabela 4 – Concentração de dl-PCBs no carvão e nas cinzas de fornos rudimentares

Congêneres	Carvão vegetal (pg-TEQ/g) ⁽¹⁾	Cinzas (pg-TEQ/g) ⁽²⁾
PCB 77	0,00142	0,00039
PCB 126	0,187	0,0157
PCB 169	0,0018	0,00162
PCB 81	0,000096	0,000054
PCB 105	0,00135	0,000141
PCB 114	0,0000825	0,0000162
PCB 118	0,0101	0,000885
PCB 123	0,000615	0,000069
PCB 156	0,00135	0,0000381
PCB 157	0,000125	0,0000054
PCB 167	0,000729	0,000028
PCB 189	0,00142	0,0000023
Total dl-PCB	0,20	0,019

Fonte: De ASSUNÇÃO et al.(2014)

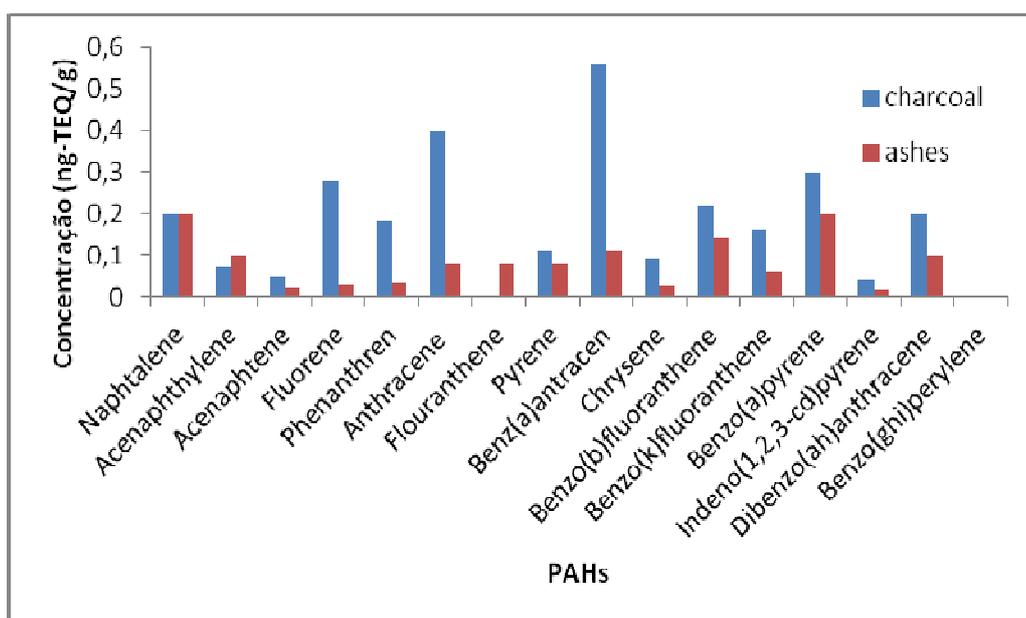
Nota:

⁽¹⁾ Limite de Detecção (pg WHO-PCBs-TEQ/g = 0.00863) (carvão vegetal)

⁽²⁾ Limite de Detecção (pg WHO-PCBs-TEQ/g = 0.00726) (cinzas)

Resultados abaixo do Limite de Detecção (LOD) estão marcados em negrito

Figura 4 – Concentração de HPAs no carvão e nas cinzas de fornos rudimentares



Extraído de : De ASSUNÇÃO et al.(2014)

Tabela 5 – Concentração de PCDD/Fs no carvão e nas cinzas de fornos rudimentar da produção de carvão vegetal

PCDD/F	Carvão vegetal (pg-TEQ/g)	Cinzas (pg-TEQ/g)
2378 – TCDD	0,022	0,022
12378- PeCDD	0,028	0,024
123478-HxCDD	0,0048	0,0031
123678-HxCDD	0,0032	0,002
123789-HxCDD	0,0035	0,0029
1234678-HeptaCDD	0,0012	0,0013
OctaCDD	0,000144	0,000273
2378 – TCDF	0,03	0,006
12378- PeCDF	0,00126	0,00105
23478- PeCDF	0,0183	0,0162
123478-HxCDF	0,0088	0,0084
123678-HxCDF	0,0067	0,0064
234678-HxCDF	0,0082	0,0069
123789-HxCDF	0,007	0,0058
1234678-HpCDF	0,00146	0,00148
1234789-HpCDF	0,00116	0,00105
OctaCDF	0,0000372	0,0000345
Total PCDD/F	0,15	0,11

Fonte: De ASSUNÇÃO et al.(2013)

Nota:

Resultados abaixo do Limite de Detecção (LOD) estão marcados em negrito

Em alguns casos, a fabricação de carvão vegetal pode ser considerada como uma técnica de disposição de resíduos sólidos, pois muitas matérias-primas são resíduos oriundos de madeira e vegetais, conforme citado. A fabricação de carvão vegetal também é usada no manejo florestal para a eliminação de resíduos (USEPA, 1995a). No entanto, essa carbonização gera resíduos, como as cinzas, conhecida como (moinha).

Foram encontrados depósitos de moinha, que é um resíduo, desses fornos em áreas de preservação permanente, com possível contaminação de recursos hídricos (SINCAL, FCESP & SEBRAE-SP, 2000), o que pode estar se tornando um problema ambiental recorrente dessas unidades produtivas (Figura 5).

Figura 5 – Moinha de carvão



Disponível em: <http://www.lippel.com.br/br/categorias/compactacao.html#.VSH5eNzF8hM> . Acessado em: 16.02.15 .

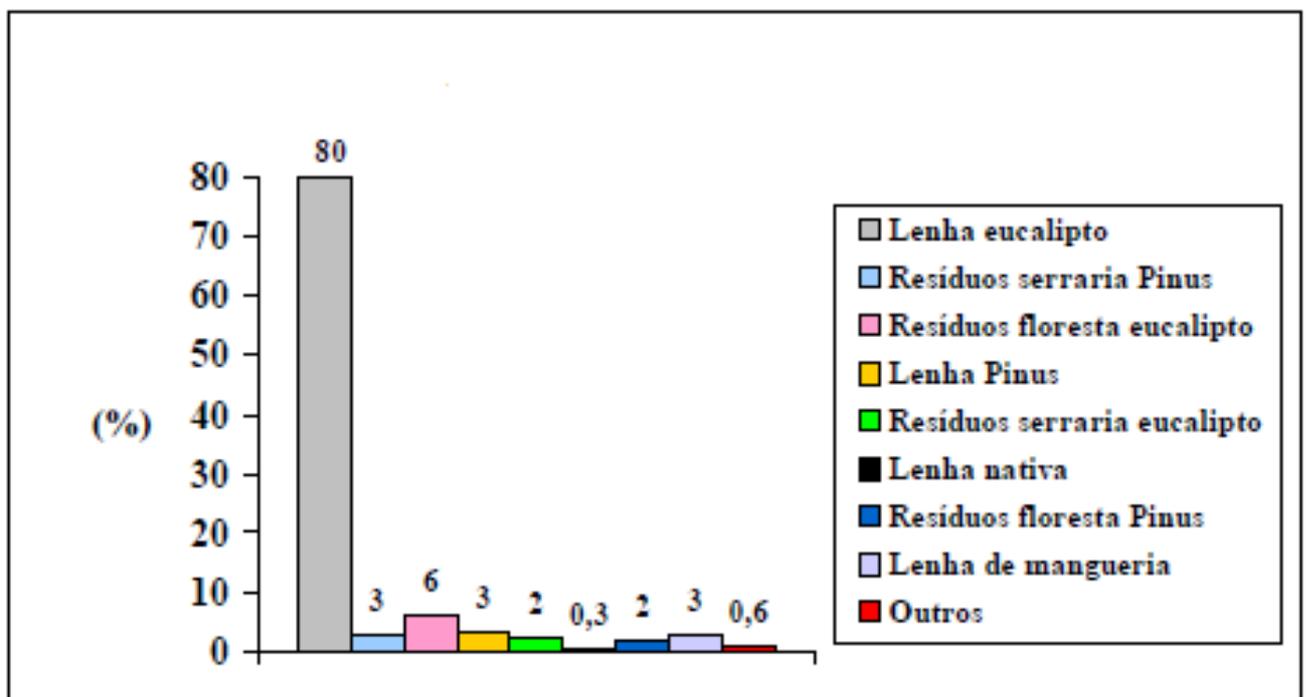
2.1.3. Matérias primas utilizadas na produção de carvão vegetal

O carvão vegetal é o resíduo de carbono sólido proveniente do processo de pirólise (carbonização ou destilação destrutiva), de matérias-primas carbonáceas. As matérias-primas principais são madeiras com média a alta densidade, tais como a faia, videira, cedro, noqueira e carvalho, as quais são mais utilizadas no hemisfério norte; outras podem ser resinosas (principalmente Pinus), mas também podem ser utilizadas cascas de nozes, caroços de frutas, carvão, resíduos vegetais e resíduos de fábricas de papel (USEPA, 1995a).

No entanto, o uso de outros resíduos de origem vegetal, como bagaço de cana, palha e casca de babaçu não tem sido incentivados para produção do carvão vegetal no Brasil.

Como exemplo, uma pesquisa feita pela SINCAL, FCESP & SEBRAE-SP (2000) apontou que no Estado de São Paulo, os tipos mais utilizados de madeira são o eucalipto e resíduos da mesma madeira, bem como são empregadas madeira de Pinus, de pomares, entre outros (Figura 6), ressaltando que um aspecto positivo é o uso elevado de madeira de reflorestamento, porém outros tipos de resíduos agrícolas não são apontados.

Figura 6 – Madeiras empregadas para fabricação de carvão vegetal no Estado de São Paulo



Extraído de: SINCAL, FCESP & SEBRAE-SP (2000) – adaptado

No Brasil, a contribuição das florestas nativas na produção de carvão vegetal compete com outros usos, variando com a região. A Mata Atlântica foi substituída por agricultura e pasto, sendo as serrarias outra forma de extração e, como suprimento de energia, é utilizada a fabricação do carvão vegetal.

Já o cerrado tem sua exploração do carvão vegetal ligada também ao fornecimento de energia para uso na siderurgia, sendo que a ocupação das terras serve como limitante ao fornecimento da madeira.

Na caatinga, é a principal fonte de madeira como combustível para a população, porém o fornecimento não é a longo prazo. A Floresta Amazônica, já tem sua área reduzida da área original, sendo a madeira serrada para exploração, principalmente nas bordas, devido a obstáculos naturais, mesmo com o aumento do monitoramento para eliminação de madeira serrada não sustentável, não sendo destaque no fornecimento de combustível de madeira devido a distância dos centros de consumo (BRITO,1997).

Porém algumas medidas foram tomadas para reduzir esse dano, como grupos que incentivam a eliminação de carvão vegetal proveniente de floresta nativa pela importação de carvão. Algumas indústrias substituíram o carvão vegetal por carvão mineral e ainda mantiveram o carvão vegetal de florestas plantadas para atingir objetivos de produção. Outras abandonaram o carvão vegetal de mata nativa e começaram o plantio de florestas com esse propósito para diminuir os impactos do uso do carvão vegetal de mata nativa (como geração de CO₂, chuva ácida, perda de empregos, diminuição da renda na área rural, etc). No sul e no sudeste, a maior parte do carvão vegetal é proveniente de florestas plantadas (BRITO, 1997).

No intuito de equalizar esses problemas, tornando a produção de carvão vegetal distante da mata nativa, surgiu a oportunidade de serem implementados os programas de reflorestamento com espécies de crescimento rápido, principalmente o eucalipto, aumentando a produção a partir desse tipo de insumo (BRITO, 1990).

O aumento das plantações de eucalipto visando a produção de carvão vegetal é uma prática permitida no Brasil, porém tem aceitação controversa, pois tem impactos relacionados com a contaminação do solo, drenagem do solo e crescimento às custas de outras espécies, além da interferência na conservação da diversidade (ROSILLO et al., 1996).

Em contrapartida um dos ganhos da produção de carvão vegetal é diminuir a prática de queimadas, pois nas queimadas a madeira sofre 100% de combustão, queimando totalmente e a geração de gases é concentrada e na produção de carvão vegetal a madeira só pode sofrer combustão de 30 a 40% e a geração de gases é dividida ao longo do ano (BRITO, 1990).

2.1.4. Características do processo de carbonização da madeira (pirólise)

Segundo a FAO (1987), a fase de carbonização é a mais importante para a produção de carvão vegetal e tem que ser realizada da forma mais eficiente possível. Quando isso não acontece, toda a produção pode ficar em risco, pois baixos rendimentos na carbonização se refletem em toda a cadeia de produção, com aumento de custos e desperdício de recursos.

A madeira é composta por três componentes principais: celulose, lignina e água. A celulose, a lignina e alguns outros materiais estão fortemente ligados, formando o material que chamamos de madeira (FAO, 1987).

Em relação à água, a mesma é adsorvida ou mantida como moléculas de água na estrutura de celulose/lignina. A água se apresenta adsorvida em madeiras secas ou antigas e no estado líquido em madeiras mais novas (FAO, 1987). O teor de água adsorvido na madeira está apresentado no Quadro 1.

Quadro 1 – Teor de água na madeira

Tipo de madeira	Teor de água (¹)
Seca ou antiga	12 a 18%
Madeira em crescimento, recém-cortada ou nova	40 a 100 %,.

Fonte: FAO (1987)

Nota:

(¹) Expresso como porcentagem em peso da madeira seca no forno

A água na madeira é liberada na forma de vapor antes da carbonização acontecer, o que requer uma grande quantidade de energia, de modo que a utilização do sol para a pré-secagem da madeira antes da carbonização melhora significativamente a eficiência.

A água que permanece na madeira a ser carbonizada deve ser evaporada num forno com energia fornecida pela queima de uma parcela da madeira, a qual não se converte em carvão (FAO, 1987). Se essa parcela for alta, compromete toda a produção do forno.

Dessa forma, o primeiro passo da carbonização no forno é a secagem da madeira a 100°C ou a um teor de umidade próximo de zero. A temperatura da madeira seca no forno é depois aumentada para cerca de 280 °C, com a energia proveniente da combustão parcial de parte da madeira carregada no forno, que é um absorvedor de energia, gerando uma reação endotérmica. Nessa temperatura, a madeira começa a se romper espontaneamente para produzir carvão e liberar o vapor contendo água, metanol, ácido acético e produtos químicos mais complexos, principalmente sob a forma de alcatrão e de gases não condensáveis (FAO, 1987).

Segundo a FAO (1987) os gases não condensáveis consistem principalmente em hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. No entanto, em estudos recentes realizados, foram encontrados outros tipos de emissões como HPAs (POPPI e SANTIAGO-SILVA, 2002 e BARBOSA et al., 2006), compostos fenólicos (PAKDEL et al., 1997), compostos carbonílicos (CARVALHO, 2005 e ANUNCIAÇÃO et al., 2012), bem como dioxinas e furanos (DE ASSUNÇÃO, 2013), entre outros. A USEPA (1995a) também faz referências quanto as emissões de COVs oriundas desse processo, bem como os estudos de PENNISE et al. (2001), entre outros gases.

O ar é admitido no forno de carbonização para permitir que alguma madeira seja queimada, de modo que o oxigênio do ar é consumido na queima de parte da madeira carregada para iniciar a carbonização e o nitrogênio formará compostos presentes nos gases emitidos (FAO, 1987). A formação de óxidos de nitrogênio na carbonização da madeira também é citada em vários estudos (USEPA, 1995 a; LEVY, sd; PENNISE et al., 2001).

A decomposição espontânea da madeira acima de uma temperatura de 280 °C libera energia, sendo essa reação exotérmica. Este processo de carbonização continua até que apenas o resíduo carbonizado chamado carvão vegetal permaneça. A menos que mais calor externo seja fornecido, o processo é interrompido e a temperatura atinge um máximo de cerca de 400 °C. Este carvão, no entanto, ainda contém quantidades apreciáveis de resíduo de alcatrão, em conjunto com as cinzas da madeira original. O teor de cinzas do carvão vegetal é de cerca de 3 a 5 %, o resíduo de alcatrão pode chegar a cerca de 30%, em peso, e o restante é carbono fixo, cerca de 70%.

Continuando o aquecimento por condução, aumenta o teor de carbono fixo e maior é a decomposição dos alcatrões. Uma temperatura de 500 °C leva a um conteúdo de carbono fixo de cerca de 90% e a um teor de voláteis de cerca de 10 %. O rendimento do carvão vegetal a esta temperatura é de cerca de 30% do peso da madeira seca carbonizada no forno - sem contar com a madeira que foi queimada para carbonizar o restante. Dessa forma, o rendimento teórico de carvão vegetal varia com a temperatura de carbonização, devido à alteração do seu conteúdo de material alcatroado volátil (FAO, 1987).

O Quadro 2 mostra o efeito da temperatura final de carbonização sobre o rendimento e a composição do carvão.

Quadro 2 - Efeito da temperatura sobre o rendimento da carbonização e a composição do carvão

Temperatura de carbonização (°C)	Análise química do carvão vegetal		Rendimento do carvão vegetal com base na madeira seca no forno (0% umidade)
	Carbono fixado (%)	Material volátil (%)	
300	68	31	42
500	86	13	33
700	92	7	30

Fonte: FAO (1987)

Baixas temperaturas de carbonização dão um maior rendimento em carvão, mas este carvão é de baixa qualidade, corrosivo devido ao seu conteúdo de alcatrões de ácidos, e não queima com uma chama limpa, livre de fumaça. Um bom carvão comercial deve ter um teor de carbono fixo de cerca de 75 % e isto exige uma temperatura final de carbonização de cerca de 500 °C (FAO, 1987). Embora em SWAMI et al.(2009) esteja citado que os fornos trabalham numa temperatura entre 400 a 600°C, o estudo conduzido por OLIVEIRA et al. (2013 b), apontou que fornos rudimentares de produção de carvão vegetal trabalham em temperaturas máximas em torno de 400°C, o que indica um baixo rendimento desse tipo de forno.

A temperatura do processo de carbonização influencia diretamente na qualidade do carvão vegetal. No entanto, não há um controle da temperatura de carbonização na maioria dos processos convencionais, o que impede o uso do carvão vegetal nos processos de redução, e o que torna o processo de produção contínuo mais satisfatório do que o por batelada, pois a temperatura pode ser controlada para obter uma composição química do carvão vegetal mais homogênea com as características desejadas (MUYLAERT et al. (1999).

OLIVEIRA et al. (2013a) realizou um estudo sobre a otimização da produção de carvão vegetal pelo controle da temperatura num forno do tipo Missouri para carbonização de eucalipto com casca. A temperatura do topo medida por sensores próximos a uma das portas chegou a 240°C, sendo a diferença entre as temperaturas, do topo e da base em torno de 50°C. Já os valores da tomada de temperatura no topo, em pontos mais próximos ao centro do forno, foram maiores do que próximo à porta, ficando em torno de 280°C e a diferença entre o topo e a base ficou em torno de 100°C. No processo de resfriamento foi constatado que as temperaturas se igualaram rapidamente. A temperatura dos gases na chaminé durante o período de carbonização ficou entre 150 a 200°C, ficando abaixo de 50°C no período de resfriamento. Pelo relatado nesse estudo, foi observado que as temperaturas não são uniformes dentro do forno, o que pode levar a formação de atijos (madeira parcialmente carbonizada) apontando um baixo rendimento do processo.

Em outro estudo realizado por OLIVEIRA et al. (2013b), foram realizadas medições de temperatura no topo, na parede e na saída dos gases de 3 fornos circulares de superfície para carbonização de eucalipto com casca durante as diferentes fases do processo. Os resultados encontrados estão apresentados no Quadros 3 e 4. Foi observado nesse estudo sobre os fornos circulares, que as temperaturas não são uniformes, sendo as diferenças entre o topo e a parede, em torno ou maiores do que 100°C em todas as fases da carbonização, o que não garante um rendimento satisfatório do processo. Foi encontrado um valor médio de 8,85% de atijos (madeira parcialmente queimada), que foi considerado alto, apontando que um controle melhor de tempo e temperatura de carbonização deve ser otimizado.

Quadro 3 – Temperatura no topo de fornos circulares durante o processo de carbonização

Fases	Temperatura (topo do forno)	Período	Características das reações
I	100 – 150 °C	15-16h	Ocorre a secagem da madeira. Liberação de vapor de água. Fase endotérmica.
II	150 – 275°C	11-12h	Degradação da hemicelulose. Liberação de gases. Fase endotérmica.
III	275 - 400°C	23-24h	Degradação da celulose. Liberação de grande quantidade de gases. Formação do carvão vegetal. Fase exotérmica.
IV	400 - 470°C	17-18h	Redução da emissão de gases. Aumento da concentração de carbono no carvão vegetal. Fase exotérmica.

Fonte: OLIVEIRA et al. (2013b) – adaptado

Quadro 4 – Temperatura média de fornos circulares durante o processo de carbonização

Fases	Temperatura (topo do forno)	Temperatura (parede do forno)	Temperatura (saída dos gases do forno)
I	145 °C	60 °C	30 °C
II	260 °C	80 °C	55 °C
III	375°C	170°C	160°C
IV	430°C	345°C	250°C

Fonte: OLIVEIRA et al. (2013b) – adaptado

O rendimento do carvão também varia com o tipo de madeira. Estudo conduzido por SUGUMARAN, SESHADRI (2009) para obtenção de carvão vegetal a partir de restos de agricultura (como bagaço de cana, cacho de palma, etc) mostrou que os rendimentos de carvão diferem de acordo com as características das moedas e da temperatura usada no processo de carbonização.

Também há evidências de que o teor de lignina da madeira tenha um efeito positivo sobre o rendimento do carvão.

Dessa forma, um elevado teor de lignina traz um alto rendimento de carvão. Portanto, a madeira antiga em boas condições é a preferida para a produção de carvão vegetal (FAO, 1987). Uma vez que na madeira antiga os teores de água são menores do que nas madeiras mais novas, conforme já indicado no Quadro 1.

Em relação à densidade, a madeira densa também tende a dar um carvão forte e denso (FAO, 1987) o que é também desejável, pois a densidade está relacionada com a quantidade de energia por volume (CORRADI et al., 2013). No entanto, madeiras muito densas, por vezes, podem produzir um carvão frio porque a madeira tende a quebrar durante a carbonização (FAO, 1987). Essas trincas e fissuras internas à madeira contribuem para maior formação de finos. Dessa forma, para menor geração de finos devem ser utilizadas árvores menores (COUTINHO e FERRAZ, 1988).

A friabilidade do carvão é a propriedade de formar finos quando submetido a abrasão e choques mecânicos (CORRADI et al., 2013). Tanto a densidade quanto a friabilidade estão relacionadas.

Trabalhos desenvolvidos com eucalipto mostraram que a menor friabilidade foi encontrada no carvão produzido com a madeira que apresentava a menor densidade aparente (CORRADI et al., 2013). Outro trabalho também demonstrou que a maior friabilidade (geração de finos) foi obtida em carvão produzido com madeira (eucalipto) de maior diâmetro e, portanto, de maior densidade e carbonizados a maior temperatura (COUTINHO e FERRAZ, 1988). Ainda, o trabalho de PINHEIRO (2013) apresentou resultados semelhantes para o eucalipto, demonstrando também que a maior densidade da madeira contribuiu para uma maior friabilidade.

A temperatura também influencia na friabilidade do carvão, sendo que a friabilidade aumenta com o aumento da temperatura de carbonização e o teor de carbono fixo aumenta quando o teor de matéria volátil cai. Uma temperatura de 450 a 500 °C apresenta um equilíbrio ótimo entre a friabilidade e um teor de carbono fixo elevado (FAO, 1987). Como muitas variáveis interferem no processo de carbonização, torna-se difícil especificar um procedimento para otimização do processo. Geralmente, os melhores resultados serão obtidos usando madeira sólida de média a alta densidade.

A madeira deve ser a mais seca possível, e, normalmente, ser dividida para eliminar pedaços com mais de 20 cm de espessura. A lenha, que será queimada dentro do forno para secagem e iniciar a carbonização da carga restante, pode ser de qualidade inferior e menor na seção transversal. Sua única função é produzir calor para secar e aquecer o restante da lenha até a temperatura de carbonização. Deve-se tentar atingir uma temperatura final de cerca de 500 °C através de toda a carga (FAO, 1987).

2.1.5. Frações condensáveis e não condensáveis dos efluentes gasosos

A origem dos componentes gasosos da carbonização, o que inclui uma grande variedade de compostos químicos, pode ser proveniente de duas parcelas existentes nos efluentes atmosféricos: condensáveis e incondensáveis.

Segundo FERREIRA (2008), a carbonização do *Eucalyptus Grandis* (a espécie adotada na maioria dos plantios nos anos 70 e 80) gera os produtos apresentados no Quadro 5.

Quadro 5 – Produtos gerados na carbonização do eucalipto

Produtos da carbonização	% em massa (base seca)	
Carvão com 86% de carbono fixo (CF)	33,0 ⁽¹⁾	33,0 ⁽²⁾
Líquido pirolenhoso	35,5 ⁽¹⁾	49,0 ⁽²⁾
Alcatrão insolúvel	6,5 ⁽¹⁾	
Gases não condensáveis	25,0 ⁽¹⁾	18 ⁽²⁾

Fontes: ⁽¹⁾ FERREIRA (2008); ⁽²⁾ LUENGO E EMMERICH (s.d.), citado em GALVAN et al. (2011)

Em comparação com GALVAN et al.(2011), pode se observar que os valores são próximos. Ressalta-se que o líquido pirolenhoso e o alcatrão insolúvel são derivados da fração condensável dos gases oriundos da carbonização.

Uma estimativa realizada em relação aos produtos gerados por esses fornos está apresentada no Quadro 6.

Quadro 6 – Produtos gerados na carbonização da madeira

Subprodutos	%
Líquido da pirólise	2,3
Resíduo e óleo residual	10,5
Gases não-condensáveis	20,8

Fonte: MUYLAERT et al. (1999)

Observa-se que a quantidade de gases não condensáveis é significativa e que a fração de gases não condensáveis ficou em torno do apresentado no Quadro 16.

No estudo de GOMES e ENCARNAÇÃO (2012), conduzido para alguns Municípios localizados no Rio Grande do Sul, foram estimadas as emissões de gases condensáveis, não condensáveis e monóxido de carbono, conforme Quadro 7. Observa-se que grande parte das emissões são de gases condensáveis, apontando que para redução dessa liberação, a condensação pode ser uma alternativa viável.

Quadro 7 – Emissões atmosféricas de municípios do Sul do Brasil

Municípios	Gases condensáveis (t/ano)	Gases não condensáveis (t/ano)
Brochier	8121	3086
Maratá	4463	1696
Paverama	10323	3923
Poço das Antas	5645	2145
Salvador do Sul	6813	2589
São José do Sul	1011	384
São Pedro da Serra	2576	979

Fonte: GOMES, ENCARNAÇÃO (2012) - adaptado

2.1.5.1. Gases condensáveis

Uma parte dos efluentes gasosos produzidos durante a carbonização pode ser condensada, para obtenção de uma fase líquida, a qual se compõe, basicamente, de duas frações, o licor pirolenhoso e o alcatrão (GALVAN et al., 2011).

Os produtos condensáveis são compostos por alcatrão, água, componentes ácidos, compostos de acetona, metanol ácido acético entre outros (MUYLAERT et al. (1999). Como essa fração é condensável, a obtenção desses produtos já evita a sua emissão para a atmosfera, reduzindo a presença desses compostos no ar ambiente. A maior preocupação está no controle dos gases não-condensáveis.

2.1.5.2. Gases não condensáveis

As quantidades relativas dos gases incondensáveis dependem da espécie de madeira, teor de umidade e da temperatura máxima atingida (GALVAN et al., 2011).

A fração de gás não condensável tem poder calorífico relativamente baixo, mas ainda assim são queimados para obtenção de energia térmica com reciclo no próprio processo de carbonização, que é sua principal utilização. Tem como componentes principais o gás carbônico e monóxido de carbono, além de hidrogênio e hidrocarbonetos (GALVAN et al., 2011). Porém, na prática se observa que na maior parte das carvoarias esses gases são emitidos para a atmosfera sem controle. Sua composição está apresentada no Quadro 8.

Quadro 8 – Composição dos gases não-condensáveis do processo de carbonização de madeira

Gases não condensáveis	% em massa	
H ₂	0,63 ⁽¹⁾	1 ⁽²⁾
CH ₄	2,43 ⁽¹⁾	8 ⁽²⁾
CO	34,0 ⁽¹⁾	22 ⁽²⁾
C ₂ H ₆	0,13 ⁽¹⁾	1 ⁽²⁾
CO ₂	62,0 ⁽¹⁾	30 ⁽²⁾
O ₂	-	6 ⁽²⁾
N ₂	-	31 ⁽²⁾
Outros hidrocarbonetos	-	1 ⁽²⁾

Fontes: ⁽¹⁾ CETEC (1982) citado em FERREIRA (2008); ⁽²⁾ LUENGO E EMMERICH (s.d.), citado em GALVAN et al. (2011)

2.1.6. Fornos para a fabricação de carvão vegetal

Os fornos para produção de carvão vegetal variam desde os mais rudimentares até os mais sofisticados. Tentando chegar a uma temperatura global final de 500 °C em um poço ou forno com a circulação de ar pobre e irregular, geralmente a queima de parte do carvão resulta em cinzas, deixando outras partes da carga apenas parcialmente carbonizadas. Daí a importância da utilização de fornos bem projetados e operados corretamente para uma produção de carvão eficiente (FAO, 1987).

As tecnologias mais conhecidas para fornos para fabricação de carvão vegetal serão discutidas a seguir.

2.1.6.1. Fornos rudimentares

Tecnologias mais rudimentares apontam vários tipos de fornos, como na Tailândia, com fornos construídos no solo, onde um buraco é aberto e preenchido com camadas de grama, folhas e madeira, outros preenchidos com camadas de casca de arroz e madeira (tipo vala), bem como o uso de tambores e também fornos de tijolo (USEPA, 1999).

No forno vala para produção de carvão vegetal, a madeira é depositada numa buraco escavado no solo, sendo preenchido com diversos materiais vegetais, coberto com terra, e queima acontece por vários dias (<http://ejsape.blogspot.com.br/2011/07/o-trago-das-carvoeiras-produzir-carvao.html>) (Figura 7).

Existe um outro tipo, onde a madeira é colocada no solo e coberta com terra e folhas, onde é carbonizada, como ocorre no Quênia (Figura 8). Essas tecnologias tem um rendimento em carvão que varia de 10 a 30% (MIRANDA ET AL., 2013).

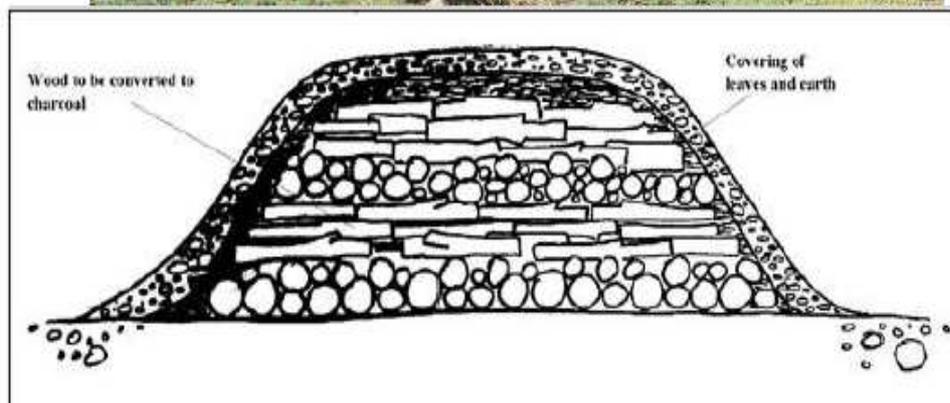
Conforme relatado no estudo comparativo de PENNISE et al. (2001) entre fornos do tipo vala também utilizados no Quênia e fornos de outros tipos (como rabo quente, de superfície e Missouri) existentes no Brasil, a emissão de gases é maior (principalmente o CO₂) e os rendimentos são menores do que outras configurações de fornos existentes no Brasil (como os retangulares).

Figura 7 – Forno do tipo vala



Extraído de: Disponível em <<http://ejsape.blogspot.com.br/2011/07/o-trago-das-carvoeiras-produzir-carvao.html>>. Acessado em 13.11.2014.

Figura 8 – Forno de terra superficial



Extraído de: KALENDA et al. (sd)

Outro estudo de USEPA (1999) aponta o uso de barris na Tailândia que tem a função de fornos (Figura 9), como também no Quênia foi desenvolvida essa tecnologia (Figura 10).

Figura 9 – Fornos tipo barril (Tailândia)



Extraído de: USEPA (1999)

Figura 10 – Fornos tipo barril (Quênia)



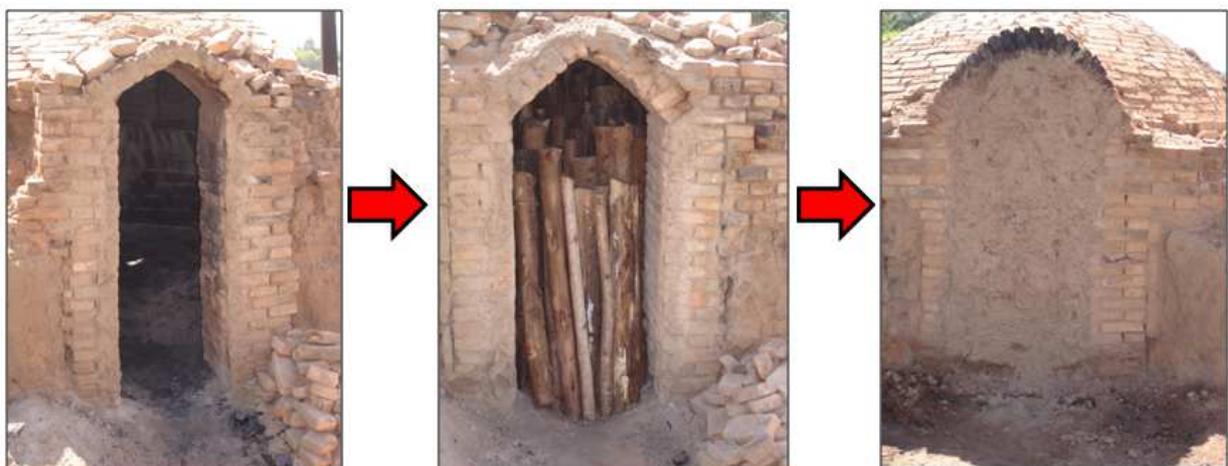
Extraído de: KALENDA et al. (sd)

No Brasil, a tecnologia e o controle operacional dos fornos ainda são rudimentares na sua maior parte, com baixa eficiência de carbonização e com grande emissão de gases, que poderiam ser reutilizados e outro problema com essa prática é devido ao tipo de forno utilizado (BRITO. 1990; MUYLAERT et al., 1999).

Segundo MUYLAERT et al. (1999) as tecnologias de produção incluem aquelas que se utilizam de fornos de batelada com circulação interna, que tem por características principais o aquecimento interno, onde madeira é queimada com uma indução inicial, operando em batelada, normalmente com forma cilíndrica e orifícios para entrada de ar. Esse tipo de tecnologia é o mais usado no Brasil. Os fornos mais rudimentares tem período médio de carbonização de 7 a 8 dias e quase 2 anos de vida útil. Nessa linha, com a evolução apareceram os fornos que são conhecidos como mufla (contêiner), equipamentos simples também, de fácil operação, porém ainda com baixa a média eficiência, com a produção chegando a 3 m³ de madeira para 1 m³ de carvão vegetal.

Nesse tipo de forno também não é possível o reaproveitamento dos gases, devido a característica particular do processo de carbonização que ocorre com a queima da madeira dentro do forno acabado para que seja gerado o calor necessário ao processo, no qual os gases gerados são oxidados dentro do próprio forno (MUYLAERT et al., 1999) (Figura 11).

Figura 11 – Carregamento de madeira no forno convencional

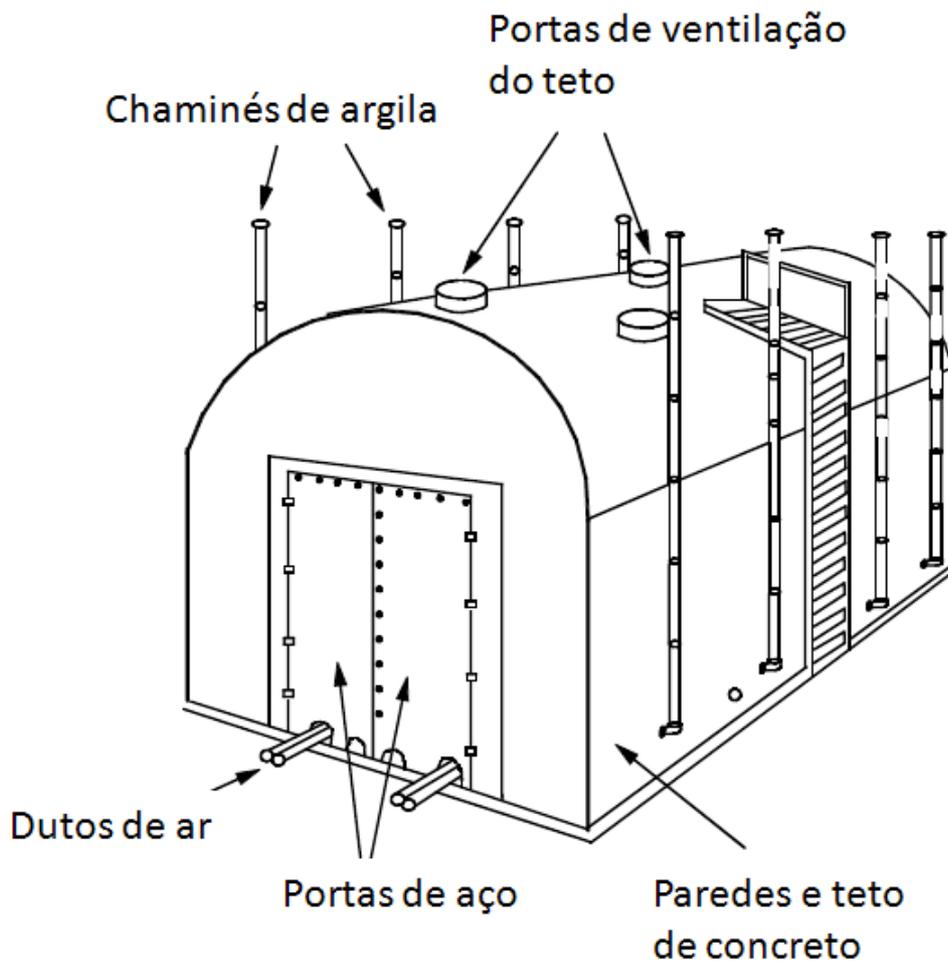


Extraído de: Arquivo pessoal

Numa versão mais moderna, esses fornos podem ter uma câmara externa de combustão, que permite a entrada dos gases quentes no forno e a eliminação dos orifícios dos fornos convencionais através de um sistema de entrada e saída de ar. Essa tecnologia pode estar associada a recuperação do alcatrão, chegando a uma eficiência alta: 1,6 m³ de madeira gerando 1 m³ de carvão vegetal produzido (MUYLEAERT et al., 1999)).

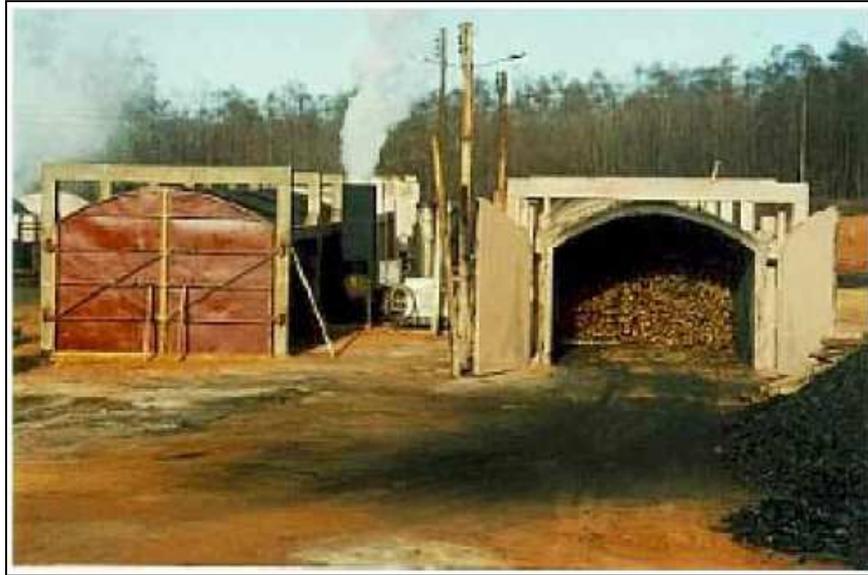
As unidades de batelada, que tem como exemplo o forno de carvão vegetal do tipo Missouri (retangular), são pequenas, carregadas e descarregadas manualmente e podem produzir até 17,6 toneladas de carvão vegetal durante um ciclo de 3 semanas (Figuras 12 e 13).

Figura 12 – Esquema do forno tipo Missouri



Extraído de: USEPA (1995b)

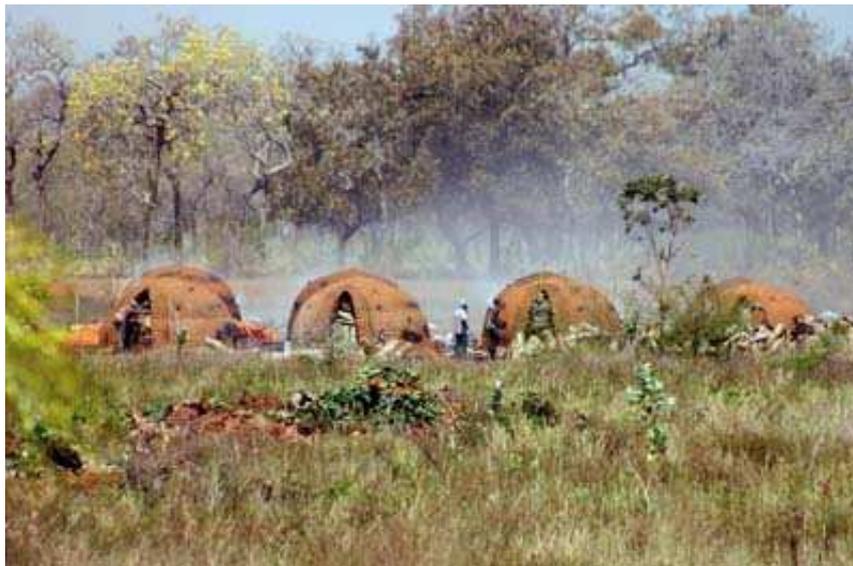
Figura 13 – Forno tipo Missouri (batelada)



Extraído de: Ferreira (2008)

Esses fornos são localizados na superfície e são múltiplos, operando simultaneamente. Os fornos múltiplos de superfície são os mais comumente usados no Brasil do que os fornos de batelada individuais. (Figura 14).

Figura 14 – Fornos múltiplos de superfície



Extraído de: http://www.jornalperspectiva.com.br/VisualizaNoticia.aspx?id_cha=2613&or=ei. Acessado em 14.11.2014.

Na Amazônia, é típico os fornos serem construídos com tijolo e terra, sendo muitos localizados na beira da floresta, o que facilita o acesso ao suprimento de madeira. Embora alguns produtores tenham conhecimento das espécies que produzem um bom carvão vegetal, simplesmente usam a madeira necessária para preencher o forno sem qualquer seleção das espécies. No entanto, existe uma preferência pela madeira de árvores secas, pois no forno convencional, o conteúdo de água afeta o tempo de reação e o rendimento da conversão do carvão vegetal. Como a umidade média contida na madeira é em torno de 17%, a madeira fresca cortada gera carvão vegetal quebradiço e aumenta a formação de pó, que é não vendável. Além disso, galhos finos e ramos não são usados, pois não são adequados para queima, pois produzem chama, sendo preferíveis troncos e galhos grandes e grossos (SWAMI et al., 2009).

Na Amazônia, depois que os fornos são preenchidos com a madeira, um fogo é iniciado na entrada do forno e, mais tarde, a porta é selada com argila e a madeira sofre uma combustão incompleta dentro do forno, formando o carvão vegetal, conforme anteriormente mostrado na Figura 14. A temperatura do forno fica entre 470 a 600°C, sendo o processo de combustão regulado por lacre e abertura de vents com argila na parte superior do forno, até que os vents sejam selados e cobertos para parar o processo de combustão. Após o resfriamento do forno, o mesmo é aberto e o carvão é retirado e embalado para venda (SWAMI et al., 2009).

A tecnologia é primitiva, com pouco controle operacional do forno e sem controle da produção (qualitativo e quantitativo). Também há produção de gases de diversos compostos químicos (>100). O processo aproveita cerca de 30-40% da madeira e o resto é liberado na forma de gases, além da perda de produtos químicos que poderiam ser recuperados economicamente e reduzindo os impactos ambientais (BRITO, 1990)

Em contrapartida, uma pesquisa feita pela SINICAL, FCESP & SEBRAE-SP (2000) apontou que no Estado de São Paulo as tecnologias variam desde as mais rudimentares até as mais avançadas e a maior parte dessas unidades se encontram em área rural (84%). Os tipos de fornos mais utilizados são: encosta, superfície e rabo quente (hot tail kiln).

Os fornos do tipo encosta, construídos em alvenaria, são encontrados em terrenos acidentados, o diâmetro pode variar e 2,5 a 2,8 m e ainda pode ter de 1 a 3 chaminés. A cúpula do forno é apoiada no desnível do terreno, que faz o papel de parede do forno. O rendimento chega a 32% de carvão vegetal, considerado alto, porque o solo atua como material de construção do forno (parede) diminuindo as perdas térmicas, porém tornando o resfriamento lento. O controle da carbonização é realizado pela coloração da fumaça (CARNEIRO, 2012) (Figura 15).

Figura 15– Fornos do tipo encosta



Extraído de: Arquivo pessoal

Os fornos do tipo superfície tem estrutura cilíndrica com cúpula que varia de 3 a 8 m (3,5 m mais comum), com altura central que varia de 2,3 a 5 m, construídos em alvenaria. São providos de chaminé com tiragem dos gases, o que melhora as condições térmicas e a distribuição de gases dentro do forno, com menos aberturas na estrutura do forno. Sua configuração apresenta melhores condições para a carbonização, que é mais homogênea, com maior controle operacional. O rendimento chega de 28 a 34% de carvão vegetal. O controle operacional pode ser realizado pelo controle da temperatura externa e pelas aberturas para entrada de ar (CARNEIRO, 2012) (Figura 16).

Figura 16 – Fornos tipo superfície



Extraído de: Disponível em: <<http://carvaopavecarbo.blogspot.com.br/>>. Acessado em 16.02.2015.

Os fornos de superfície ainda podem ter uma câmara de combustão externa, a qual queima materiais residuais da madeira (lenha, cascas, galhos e atiços) e os gases quentes são conduzidos ao forno por meio de dutos, provendo o calor necessário para a produção de carvão vegetal. Tem maior rendimento, pois o aproveitamento do espaço interno é melhor (CARNEIRO, 2012).

O forno do tipo rabo quente (hot tail kiln) é o modelo mais simples, construído em alvenaria, encontrado em áreas planas, no formato de meia laranja, sendo provido de orifícios nas paredes para entrada de ar e saída dos gases gerados na carbonização. Possui o mais baixo rendimento de carvão vegetal (de 20 a 27%), devido a suas características rudimentares. O processo de carbonização dura 7 dias, divididos em 3 dias para carbonizar, 3 dias para resfriar e 1 dia para descarga e novo carregamento do forno. O controle da carbonização é realizado pelo controle da coloração dos gases. Como não é possível o controle da temperatura, leva a formação de atiço (madeira semicarbonizada), que compromete seu rendimento (CARNEIRO, 2012) (Figura 17).

Figura 17 – Fornos tipo rabo quente (hot tail kiln)



Extraído de: Disponível em:< http://www.mecatronica.eesc.usp.br/wiki/index.php/Sem0532#GRUPO:_Carv.C3.A3o>. Acessado em 14.11.2014.

2.1.6.2. Fornos avançados

Nos fornos tipo container, em relação aos outros fornos encontrados, a concepção foi desenvolvida de modo que a madeira pré-seca é colocada dentro de um forno cilíndrico vertical, fechado na parte inferior por uma grelha, a qual permite o aquecimento do interior do mesmo e a circulação dos gases quentes (Figura 18).

O processo de carbonização se inicia quando o forno é colocado dentro de uma câmara, que é fechada e onde o aquecimento é realizado pela queima de madeira na parte inferior do cilindro (BRICARBRÁS, s;d.) (Figura 19). A carbonização ocorre entre 8 a 10 horas com o cilindro encapsulado dentro da câmara.

Figura 18 – Alimentação de madeira no forno container



Extraído de: Disponível: <<http://www.agrosoft.com/br/empresa-paranaense-cria-tecnologia-nao-poluente-de-producao-de-carvao-vegetal/tecnologia/>>. Acessado em 12.01.2015.

Figura 19– Forno tipo container



Extraído de: Arquivo pessoal

O controle da carbonização é feito com um sistema supervisorio de temperatura, com uso de termopares, não sendo possível a utilização da coloração da fumaça como indicador, permitindo um controle maior da produção. O rendimento em carvão vegetal é de 35 a 38%, sendo maior do que em fornos rudimentares. Esse tipo de forno desenvolvido no Brasil (forno contêiner) tem também a possibilidade de reutilizar os gases de destilação da madeira. O calor é gerado numa câmara localizada abaixo do forno que queima madeira e os gases quentes da combustão dentro da câmara promovem a destilação da madeira dentro do forno. Além disso, os gases produzidos após a condensação são uma excelente alternativa para aumentar a eficiência global do processo, por meio de sua queima.

O calor gerado ainda pode ser usado dentro do forno ou em outro processo, como na etapa de secagem da madeira. Esse forno com combustão externa ainda depende de investimentos financeiros no setor e a mudança pode representar uma economia de aproximadamente 50% no consumo da madeira devido a eficiência do processo, além da redução das emissões (MUYLAERT et al.,1999; OLIVEIRA et al., sd; SANTOS e HATAKEYAMA, 2012). Ao término, o cilindro é retirado, para resfriamento no ambiente, por exemplo, em caixa de areia (OLIVEIRA et al., sd) (Figura 20). Após essa etapa, o carvão é descarregado, classificado e ensacado.

Figura 20 – Área de resfriamento do forno do tipo container

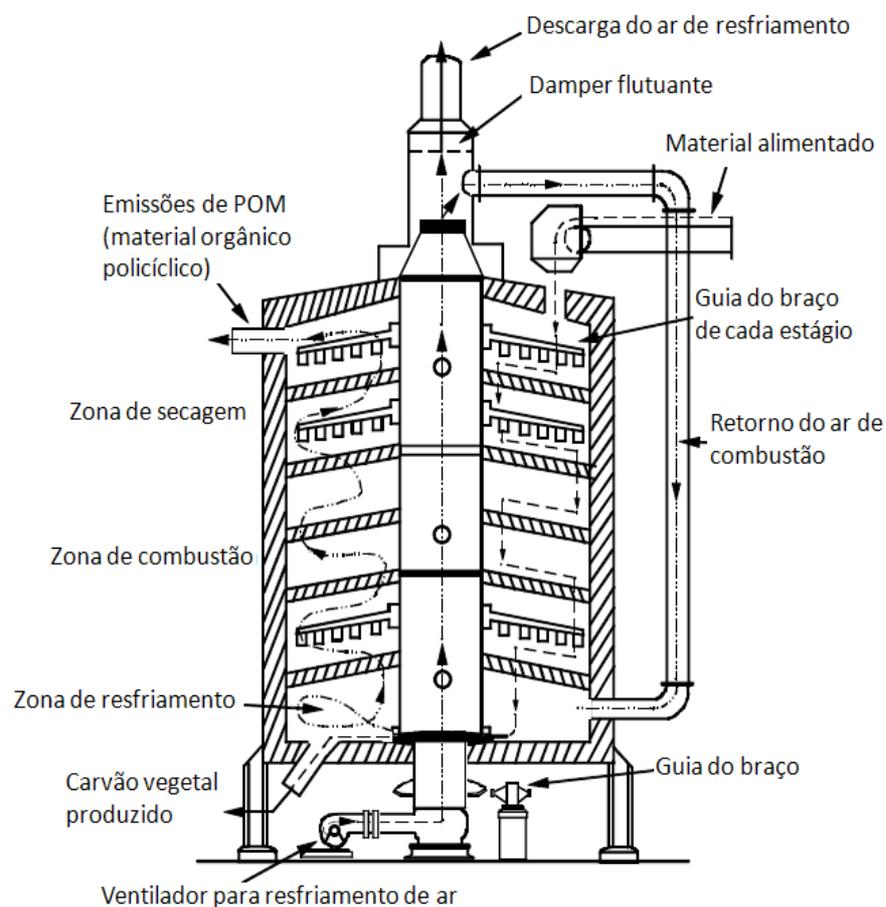


Extraído de: Arquivo pessoal

Os fornos contínuos foram outra tecnologia desenvolvida e mais sofisticada, que permite um melhor controle do processo, o que resulta num carvão vegetal com melhor qualidade e mais homogêneo. Os gases gerados são usados para economizar energia, pois podem ser utilizados na pré-secagem da madeira e também participam da produção de vapor. Também pode existir uma unidade de fracionamento e recuperação de subprodutos (MUYLAERT et al., 1999).

A carga do processo é contínua, com a entrada da madeira pelo topo, descendo pelo interior do mesmo, passando pelas fases de secagem pirólise e resfriamento. A saída do carvão vegetal pelo fundo é periódica e com um melhor controle da temperatura, o líquido é reduzido ao mínimo e também pode ser extraído (MUYLAERT et al., 1999; MIRANDA et al., 2013). As unidades contínuas, como os fornos do tipo soleira (câmara), podem produzir uma média de 2,75 t/h de carvão vegetal (USEPA, 1995a) (Figuras 21 e 22).

Figura 21 – Esquema de um forno contínuo (múltiplos estágios)



Extraído de: USEPA (1995)

Figura 22 – Forno contínuo (tipo soleira ou câmara)

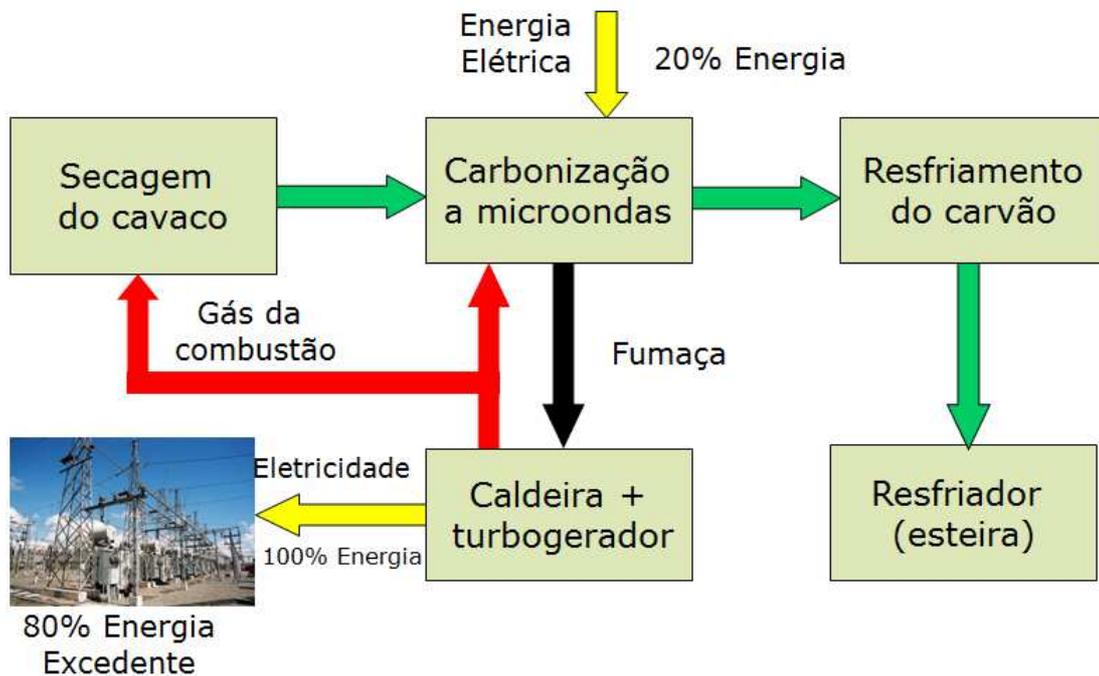


Extraído de: http://www.fgcgroupllc.com/multiple_hearth_furnaces.html. Acessado em 20.01.2015.

Apesar das vantagens do forno contínuo, o mesmo não foi desenvolvido pelos maiores produtores, pois o forno convencional é uma tecnologia mais barata (MUYLAERT et al., 1999).

Ainda podem ser citados os fornos de microondas, onde a madeira passa por ondas térmicas, ocorrendo a pirólise em um processo contínuo relativamente rápido, produzindo carvão vegetal após algumas horas (MIRANDA et al., 2013). Nesse sentido, segundo SILVA (2010), foi desenvolvida uma tecnologia para forno de microondas para produção de carvão vegetal, com a utilização dos gases quentes da produção do carvão vegetal em forno de micro-ondas para geração de energia elétrica (Figura 23).

Figura 23 – Processo de produção de carvão vegetal em forno de micro-ondas com geração de energia elétrica.



Fonte: SILVA (2010)– adaptado

Em linhas gerais, o processo se inicia com o cavaco (tolete) (Figura 24) sofrendo secagem por meio dos gases quentes que saem da caldeira do sistema de geração de energia elétrica por turbina a vapor, para sofrer carbonização no forno de micro-ondas (elétrico) (Figura 25).

Figura 24 – Produção de carvão vegetal a partir de cavaco (tolete)



Fonte: SILVA (2010)

Figura 25 – Forno de micro-ondas para produção de carvão vegetal



Fonte: SILVA (2010)

Os efluentes gasosos gerados durante a carbonização da madeira são encaminhados para queima na caldeira e , depois, são conduzidos para geração de energia elétrica num turbo-gerador. O excedente de energia elétrica é encaminhado para a rede. O efluente gasoso gerado pela combustão da caldeira é utilizado para a secagem do cavaco, antes da entrada no forno. Após a carbonização, o carvão é resfriado (esteira), sendo embalado e expedido (SILVA, 2010).

A capacidade de produção é de 1 a 5 t/h, com a vantagem de cogeração de energia elétrica e o processo ser automatizado com controle de temperatura, reduzindo o tempo de produção e aumentando a qualidade do carvão. Também pode ocorrer a extração do óleo pirolenhoso e a recuperação do alcatrão. A madeira sofre queima parcial de 20%. Também foi apresentada uma comparação entre a produção de diferentes fornos (rabo quente, retangular, metálicos, etc), sendo observado que o forno de micro-ondas desenvolvido pela JAMP apresentava a maior produção (SILVA, 2010).

2.1.7. Processo de fabricação de carvão vegetal (carbonização)

O processo de fabricação utilizado envolve a pirólise, que é a carbonização da madeira, cuja eficiência chega até 40% em peso da matéria-prima. Os processos podem ser classificados de diversas maneiras. Quanto ao aquecimento, pode ser externo ou interno. Quanto a continuidade, pode ser por batelada ou contínuo. Quanto aos tipos de fornos, podem ser por batelada com circulação e contínuo (MUYLAERT et al., 1999).

As fases da carbonização vão ocorrendo de acordo com a temperatura que ocorre em cada estágio, indicando que a temperatura influencia diretamente no processo de transformação da biomassa em carvão vegetal, além da influência nos componentes do efluente gasoso típico de cada etapa, conforme resumido no **Quadro 9** (ANTAL, GRANDI, 2003).

Quadro 9 - Fases da carbonização de acordo com a temperatura do processo

Temperatura	Características
< 220 °C	Liberação de água
Até 250°C	Formação de CO e CO ₂
< 250°C	Formação de ligações C-C insaturadas e grupos carbonílicos, pela eliminação de água; preservação dos oligosacarídeos
220-270°C	Teor de ácidos hidrolizados de 90 para 35%
250°C	Presença de fenóis, furanos e hidrocarbonetos aromáticos
Acima de 250°C	Aparecem as estruturas de fenóis e furanos
Acima de 290°C	Presença de alquifuranos, aromáticos benzênicos e aromáticos condensáveis.

Extraído de: ANTAL e GRANDI (2003) – adaptado

Paralelamente, durante os estágios de temperatura os componentes da estrutura da madeira sofrem sua decomposição, que devido às suas características estão ligadas à formação dos diversos componentes gasosos encontrados na fumaça dos fornos, conforme apresentado no Quadro 10 (OYEDUN et al., 2012).

Quadro 10 – Estágios de temperatura e decomposição da madeira

Temperatura	Componente da madeira que sofre decomposição
200 – 260°C	Hemicelulose
240 - 350°C	Celulose
280 - 500°C	Lignina

Extraído de: OYEDUN, LAM E HUI (2012) – adaptado

A pesquisa realizada por OLIVEIRA et al. (2013) apontou que existem fases de reações endotérmicas e exotérmicas que ocorrem durante o processo de carbonização, as quais estão apresentadas no Quadro 11.

Quadro 11 – Etapas de reações no processo de carbonização

Temperatura	Características das reações
< 200	Ocorre a secagem da madeira verde
200 – 280°C	Ocorrem reações endotérmicas, com liberação de ácido acético, metanol, água, CO ₂ , entre outros.
280 - 500°C	Ocorrem reações exotérmicas, com liberação de gases combustíveis, como CO e CH ₄ , além de alcatrão.
> 500°C	Ocorre liberação de pequenas quantidades de compostos voláteis, em especial H ₂ .

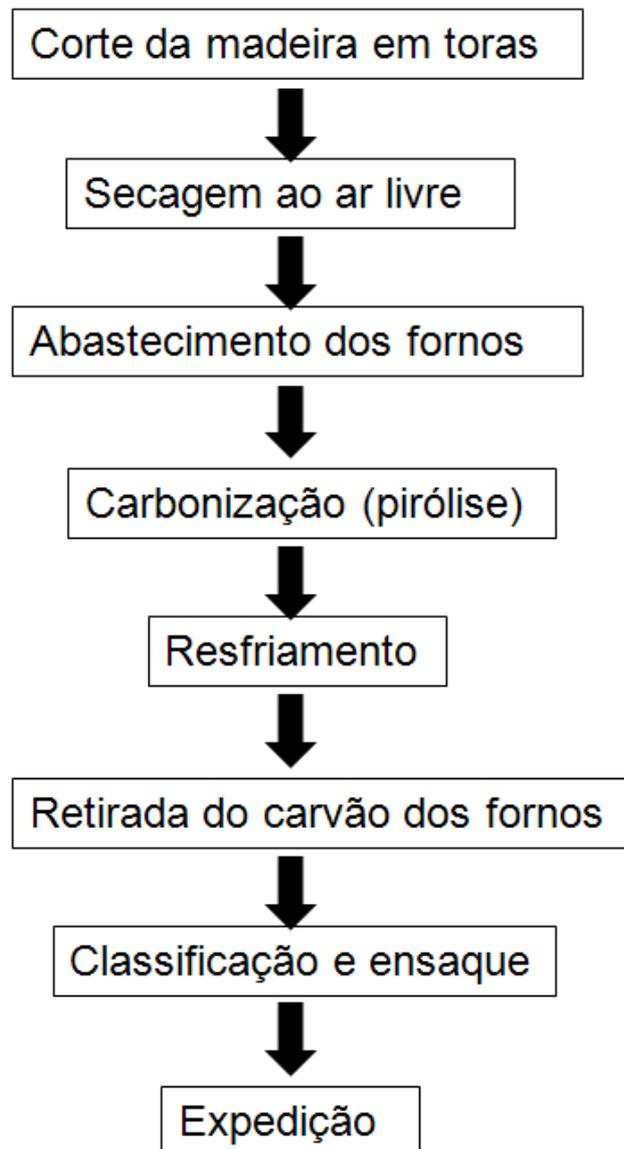
Extraído de: OLIVEIRA et al (2013) – adaptado

2.2. Processo de produção de carvão vegetal

Segundo CARVALHO (2005), o processo é totalmente manual, desde a colocação das toras de madeira no forno até o controle da combustão e pode ser dividido em etapas, conforme Figura 26 e cada etapa está descrita a seguir.

- **Corte da madeira em toras:** as madeiras mais utilizadas no Brasil são o eucalipto e o pinho, árvores de 3 a 5 anos de idade, que são cortadas, desganhadas e os troncos cortados em toras. As toras podem estar com ou sem casca, o que interfere no processo (CARVALHO, 2005).

Figura 26- Etapas de produção do carvão vegetal



Extraído de: CARVALHO (2005) – adaptado

- **Secagem ao ar livre:** as toras são colocadas para secar ao ar livre, uma vez que a umidade pode interferir no processo de carbonização (Figura 27). Com a secagem da madeira ao ar livre, o poder calorífico da madeira aumenta, o que permite melhorar a qualidade do carvão vegetal obtido (ZANUNCIO, 2014).

- **Abastecimento dos fornos:** as toras são colocadas dentro dos fornos, conforme a estrutura dos mesmos. Nos fornos rudimentares as toras ficam na posição vertical (Figura 28).

Figura 27 – Secagem das toras ao ar livre



Extraído de: Arquivo pessoal

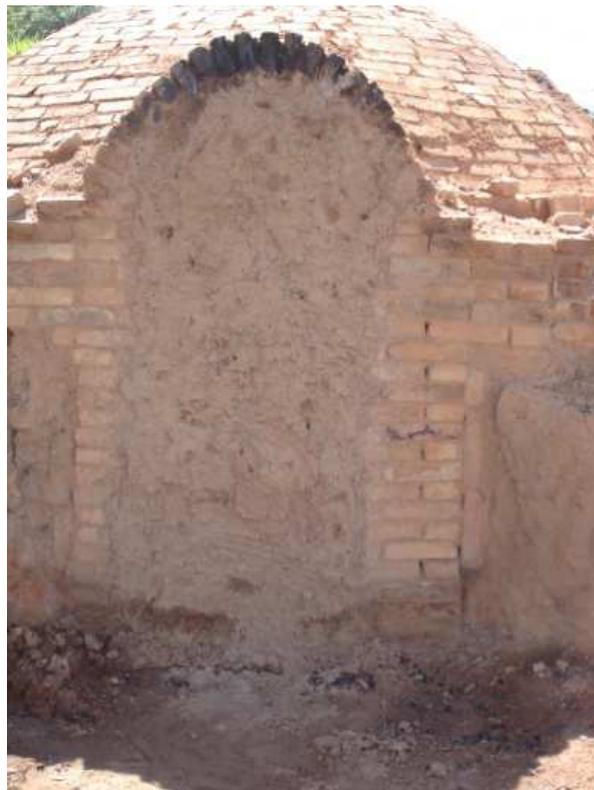
Figura 28 – Posicionamento das toras em fornos rudimentares (rabo quente)



Extraído de: Arquivo pessoal

- **Carbonização (pirólise):** em seguida, as portas dos fornos rudimentares são fechadas utilizando-se tijolos e uma mistura de água e barro (argila) (Figuras 29). Por uma das aberturas (topo ou lateral) é colocado o fogo para que ocorra a combustão incompleta da madeira com teor de oxigênio reduzido, o que caracteriza a pirólise (CARVALHO, 2005).

Figura 29 – Fechamento dos fornos rudimentares (rabo quente)



Extraído de: Arquivo pessoal

A duração da carbonização depende de várias condições, como a idade da árvore e o teor de umidade da madeira. O controle da carbonização do forno é empírico, não há instrumentação adequada, sendo realizado pelo controle da coloração da fumaça emitida. No primeiro estágio, a fumaça é branca e ligada aos compostos leves com alto teor de umidade. No segundo estágio, depois de 3 dias, a fumaça é castanha. No terceiro estágio a fumaça é azulada e tem como componentes da emissão compostos como os HPAs. (CARVALHO, 2005; ANUNCIACÃO et al., 2012) (Figura 30).

Figura 30 – Fumaça da carbonização em fornos rudimentares (rabo quente)



Extraído de: Arquivo pessoal

- **Resfriamento:** O processo de carbonização desde a carga até o resfriamento pode durar de 5 a 9 dias. Após o período de carbonização, a porta do forno é parcialmente removida para que a madeira carbonizada, que se transformou em carvão vegetal, esfrie (CARVALHO, 2005) (Figura 31).

Figura 31 – Resfriamento do carvão vegetal dentro do forno



Extraído de: Arquivo pessoal

- **Retirada do carvão dos fornos:** após resfriamento o carvão é retirado manualmente dos fornos e colocado em sacos. A produção de carvão vegetal é proporcional às dimensões do forno. Fornos de 5m de diâmetro podem produzir até 25 m³ de carvão vegetal (CARVALHO, 2005) (Figura 32).

Figura 32– Retirada do carvão vegetal do forno



Extraído de: Arquivo pessoal

- **Classificação e ensaque:** há uma separação em função das dimensões do carvão, as quais determinam os tipos de embalagem para a expedição (Figura 33).

Figura 33 – Ensaque do carvão vegetal



Extraído de: Arquivo pessoal

- **Destino final:** O carvão segue para seu destino final, que pode ser tanto o uso residencial e comercial, bem como industrial (como siderurgia).

2.1.8. Emissões atmosféricas

2.1.8.1. Composição do efluente atmosférico

Vários fatores influenciam os subprodutos provenientes da produção de carvão vegetal, dentre eles a temperatura em que ocorre a pirólise, o teor de umidade da madeira e o tipo de madeira, além do método da produção do carvão vegetal (tipo de forno). A temperatura em que ocorre a pirólise quanto maior, menos carvão vegetal é produzido, no entanto, o teor de carbono, que influencia na qualidade é mais alto, resultante devido a liberação dos voláteis. Também menos líquido é gerado, com aumento da emissão de hidrogênio e diminuição da emissão de CO₂.

Em relação ao tipo de madeira, madeiras leves liberam mais terpenos do que madeiras pesadas. O teor de umidade da madeira aumenta o tempo de pirólise, aumentando o incomodo e a quantidade de vapor (LEVY, sd). As emissões gasosas da produção de carvão vegetal podem conter até 200 diferentes componentes, sendo a pirólise um processo que precisa ser entendido devido a sua complexidade relacionada às reações que ocorrem dentro do forno. Testes realizados apresentam grande variabilidade quanto ao tipo e quantidade dessas emissões, como em relação a temperatura (Quadro 12).

Quadro 12 – Emissões relacionadas a temperatura de processo

Composição dos gases (% volume)	Temperatura (°C)		
	500	600	800
Dióxido de carbono	44,8	31,8	20,6
Monóxido de carbono	33,5	30,5	34,1
Metano	12,4	15,9	13,7
Hidrogênio	5,56	16,6	28,6
Etano	3,03	3,06	0,77
Etileno	0,45	2,18	2,24

Fonte: LEVY, sd

Observa-se no Quadro 8 apresenta resultados de um teste realizado num forno do tipo retorta e a análise se refere aos gases gerados e não emitidos, uma vez que esse tipo de forno recupera boa parte desses componentes, inclusive queimando boa parte desses gases no processo de pirólise. No entanto, observa-se que com o aumento da temperatura há um decréscimo do teor do CO₂ e do etano, enquanto que o CO e o CH₄ permanecem os mesmos e os teores de hidrogênio e etileno aumentam, indicando que pelas suas características, esses gases podem ser utilizados para combustão dentro do próprio forno (LEVY, sd).

De fato, o uso dos gases do processo de carbonização liberados pela pirólise pode aquecer outros processos e aumentar a temperatura do processo (MUYLEAERT et al. (1999).

O tempo de carbonização também influencia na geração dos gases. Pode ser observado que quanto mais longo o processo, há um decaimento das emissões, também relacionado ao decréscimo de temperatura (Quadro 13).

Quadro 13 – Emissões relacionadas ao tempo de carbonização

Tempo (h)	30min	1	2
Temperatura (°C)	200	85,9	86,1
Composição dos gases			
Dióxido de carbono (%)	18,6	17	3,6
Monóxido de carbono (%)	3,7	3,6	3,6
Oxigênio (%)	2	3,7	7,2
NO₂ (ppm)	400	200	140
NO (ppm)	1	0	0
SO₂ (ppm)	215	68	29

Fonte: LEVY, sd

Ainda, segundo BRITO (1990), os gases gerados pela pirólise e sua quantificação podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6 – Quantificação das emissões geradas para atmosfera (1988)

Componentes	Quantidade (milhões t)
CO₂	0,5
Ácido acético	0,22
Metanol	0,15
Produtos leves	0,37
Alcatrão	0,84
Total	1,79

Fonte: BRITO (1990)

Segundo a USEPA (1995a), as principais emissões da produção de carvão vegetal são os gases não condensáveis (monóxido de carbono [CO] , dióxido de carbono [CO₂] , metano e etano, piro ácidos (principalmente ácido acético e metanol), alcatrão e óleos pesados, e água, sendo que, todos esses materiais são emitidos com os gases do forno, e distribuição desses constituintes nos gases varia, dependendo da matéria-prima e os parâmetros de carbonização, o que causa níveis de emissão bastante variáveis.

Estudos realizados apontam que entre os orgânicos, também estão presentes os compostos carbonílicos, fenólicos, além das dioxinas e furanos e os HPAs, que foram abordados em estudos específicos.

Outro trabalho foi realizado na Tailândia e reportado por USEPA (1999), de modo a quantificar as emissões durante a carbonização realizada em vários tipos de fornos e de poluentes, sendo selecionados os resultados apenas dos que utilizam eucalipto para produção de carvão vegetal, conforme apresentado no Quadro 14.

Nesse mesmo estudo foram determinadas as concentrações de poluentes no ar ambiente da carvoaria, durante a carbonização de eucalipto realizada em vários tipos de fornos, para vários poluentes, sendo os resultados das medições apresentados no Quadro 15.

Quadro 14 – Emissão média da produção de carvão vegetal a partir de eucalipto de acordo com o tipo de forno

Tipo de forno	Carga	Período	Poluentes (ppm)				
			CO ₂	CO	CH ₄	COVs	N ₂ O
Forno de tijolos	800 kg eucalipto	40h	20415	5611	1891	1823	581
Forno de tijolos pequeno	600 kg eucalipto	40h	5924	1201	261	257	417
Forno tipo vala	Gramma + folhas + 200 kg eucalipto	20h	11740	4572	1252	2031	528
Forno tipo vala	Casca de arroz + 200 kg eucalipto	3h	2673	700	140	558	412
Barril	80 kg eucalipto	4h	11785	1199	224	227	779

Fonte: USEPA (1999)

Quadro 15 – Concentração média no ar ambiente da produção de carvão vegetal a partir de eucalipto de acordo com o tipo de forno

Tipo de forno	Carga	Período	Poluentes (ppm)					
			CO ₂	CO	CH ₄	COVs	N ₂ O	PTS
Forno de tijolos	800 kg eucalipto	40h	644	0,85	2,14	8,79	0,82	NA
Forno de tijolos pequeno	600 kg eucalipto	40h	611	0,35	2,01	NA	NA	NA
Forno tipo vala	Gramma + folhas + 200 kg eucalipto	20h	551	NA	7,54	29,4	0,54	NA
Forno tipo vala	Casca de arroz + 200 kg eucalipto	3h	492	NA	NA	24,9	0,48	NA
Barril	80 kg eucalipto	4h	453	1,4	2,0	NA	NA	335

Fonte: USEPA (1999)

Nota:

NA = não analisado

Pode ser observado em relação aos gases do efeito estufa na qualidade do ar, que as maiores emissões de CO₂, bem como dos outros poluentes, exceto o N₂O, são dos fornos de tijolos em operação e que também geram as maiores concentrações na atmosfera da unidade, impactando a qualidade do ar para CO₂, porém também com as maiores cargas. Dentre esses fornos, o do tipo vala com casca de arroz tem as menores emissões de N₂O para a atmosfera, quando comparados aos outros tipos de fornos.

Em relação aos de menor capacidade, que são os que utilizam barril para queima, as quantidades de CH₄ no ar ambiente são as mesmas que as dos fornos de tijolos. As quantidades emitidas de COVs são maiores nos fornos do tipo vala, no entanto, o impacto de COVs na qualidade do ar é maior quando utilizado fornos de tijolos.

2.1.8.2. Produtos de combustão e gases do efeito estufa

Os gases do efeito estufa oriundos dessa prática vem sendo estudados, como pode ser observado nos Quadros anteriores, sendo essa uma das principais preocupações.

No estudo realizado por PENNISE et al., foi apontado que o processo de carbonização não é eficiente, existindo uma grande perda de carbono e de energia (como a geração de CO₂), porque o processo tem uma geração significativa de produtos de combustão incompleta (PICs), o qual gera entre outros produtos o CO, CH₄, além de compostos orgânicos voláteis (compostos orgânicos não-metânicos) e material particulado.

Também são emitidos compostos de nitrogenados (NO, NO_x e N₂O). O CO₂, o N₂O e o CH₄ são importantes gases do efeito estufa, absorvendo parte da radiação solar que chega a Terra e que deveria ser devolvida ao espaço. O CO e os compostos orgânicos voláteis afetam o aquecimento global indiretamente, pois participam de reações fotoquímicas que afetam os níveis de aquecimento global.

No entanto, em tese, a emissão de CO₂ para a atmosfera oriunda da fabricação de carvão vegetal teria um sumidouro de carbono nas florestas que são plantadas para retirada da madeira (CARVALHO, 2005).

Em relação ao monóxido de carbono, a emissão dos fornos de carvão vegetal, bem como de gases do efeito estufa (CO₂ e CH₄) foram objeto de um inventário apresentado por OLIVEIRA NETO et al. (sd), realizado para o Estado do Pará, onde as indústrias madeireiras incluindo a produção de carvão vegetal gira em torno 70,31%, sendo ainda o Pará o maior produtor de toras. Foi observado também nesse estudo que há aproveitamento de restos de desmatamento gerado pela expansão da fronteira agrícola.

Além disso, a emissão da produção de carvão vegetal é menor do que a emissão de queimadas na floresta, pois boa parte do carbono fica retida no processo de pirólise. Esse estudo foi realizado para 550 fornos do tipo iglu trabalhando a uma temperatura entre 500 a 600°C, em 29 carvoarias, no ano de 2008, para uma quantidade de biomassa queimada de 67,375 t/ano. Com aplicação dos fatores de emissão, os resultados estão apresentados na Tabela 7. Observa – se, nesse caso, que as maiores emissões são de CH₄.

Tabela 7 – Resultados do inventário de emissões de produção de carvão vegetal (Pará – 2008)

Parâmetros	Inventário de emissões		
	CO ₂	CO	CH ₄
Fatores de emissão (1) (kg/ t carvão vegetal produzido)	81	233	6
Total das Emissões (t/ano)	3,13	1,09	80,85

Fonte: OLIVEIRA NETO et al. (sd) – adaptado

Nota:

(1) Ferreira (2000)

Estudo realizado por GOMES e ENCARNAÇÃO (2012) apontou a emissão de 1,19 t CO/ano proveniente das emissões de um forno de produção de carvão vegetal na região de Lajeado/Estrela e Montenegro (RS). O mesmo estudo apontou as emissões de CO, resultantes da produção de carvão vegetal em alguns Municípios (RS), conforme apresentado no Quadro 14.

Quadro 14 – Emissões de CO provenientes da produção de carvão vegetal em Municípios do Rio Grande do Sul

Municípios	CO (t/ano)
Brochier	1604
Maratá	882
Paverama	2040
Poço das Antas	1115
Salvador do Sul	1346
São José do Sul	199
São Pedro da Serra	509

Fonte: GOMES e ENCARNAÇÃO (2012) - adaptado

2.1.8.3. Compostos policíclicos aromáticos (HPAs)

A existência de HPAs e outros compostos orgânicos nas emissões da queima de madeira para produção de carvão vegetal foram apontados no trabalho de POPPI e SANTIAGO-SILVA (2002), onde foram encontrados mais de 130 substâncias orgânicas no material particulado e na fase gasosa, os quais foram identificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa de baixa resolução (GC-MS). Além dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), outras substâncias foram identificadas como metoxifenóis (derivados de siringol e guaiacol), HPAs-oxidados (oxi-HPA) e levoglucosan, o último sendo um derivado monossacarídeo da decomposição térmica da celulose.

No estudo de Barbosa et al. (2006), foi apresentado o resultado obtido numa amostragem realizada nas emissões de um forno para fabricação de carvão vegetal. Foi utilizado amostrador de médio volume com coleta seletiva de PM-10 para material particulado e para a fase gasosa foi coletada em tubos contendo XAD-2, a uma distancia de 1,5 m do forno, no lado predominante da direção dos ventos, onde havia pluma, durante 8 horas.

Foi encontrada uma concentração média de 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dos 16 HPAs, sendo que 10 HPAs são genotóxicos (carcinogênicos e cocarcinogênicos), além de HPAs de 2 ou 3 anéis (do naftaleno até o antraceno), os quais contribuem com a maior parcela para o total do valor das emissões. Também foi relatado que a emissão de HPAs, tanto totais como genotóxicos, estão na maior parte relacionadas com a emissão de material particulado.

Também foi observado que os resultados são provenientes da queima de um forno com capacidade de 6 m^3 , queimando eucalipto, porém nas plantas, existem fornos maiores e, além disso, trabalhando simultaneamente, sendo que na planta essas emissões podem ser maiores do que as apresentadas.

2.1.8.4. Compostos carbonílicos

São os compostos orgânicos que tem um grupo $\text{C}=\text{O}$, o qual é denominado carbonila. As combinações dos grupos vão produzir uma grande variedade de compostos carbonílicos, como ésteres, anidridos, halogenetos de acila e amidas. Sua importância em relação à poluição atmosférica é proveniente de algumas características, como a ação irritante e carcinogênica de alguns deles, serem originados de reações fotoquímicas na atmosfera, precursores de radicais livres, participam da formação do ozônio troposférico, formam o PAN, o PBN e os ácidos orgânicos atmosféricos que contribuem para a chuva ácida, além de outras não menos importantes (CARVALHO, 2005).

Na sua origem, como produto de combustão de diversas fontes, como veículos, incineração de resíduos, queimadas e emissões industriais, pode ser incluída a queima de madeira para produção de carvão vegetal. Nas emissões encontram-se na fase gasosa e como aerossol. O estudo também aponta que nas medições de qualidade do ar realizadas em áreas urbanas, é comum a presença de acetaldeído e formaldeído, provavelmente em função das emissões veiculares (CARVALHO, 2005).

No estudo realizado por ANUNCIAÇÃO et al. (2012), abordando as emissões de compostos carbonílicos na produção de carvão vegetal a partir de eucalipto, medidas no ar atmosférico do local.

As distâncias do forno variaram entre 0,4 a 2 m nos 3 diferentes estágios. Os estágios de carbonização foram definidos pela coloração da fumaça. No primeiro estágio (2 dias), a fumaça é branca e há emissão de água e compostos leves. No segundo estágio (3 dias), com a fumaça marrom e o terceiro estágio (3 dias) está associado com a emissão de HPAs, a fumaça é azulada.

O perfil de emissões indicou que o par furfural/propanal é o que aparece nos três estágios de carbonização, seguido do acetaldeído no primeiro estágio e do 2-oxobutanal no segundo e terceiro estágios. O formaldeído que é considerado carcinogênico esteve presente no primeiro e segundo estágios em concentrações consideradas altas quando comparadas com outros países.

Outro estudo realizado apontou que as emissões de compostos carbonílicos em 2 plantas de produção de carvão vegetal, queimando eucalipto, sendo a coleta realizada em cartuchos com solução de DNPHI (ácido 2,4 - dinitrofenilhidrazina) e analisados por cromatografia líquida (HPLC), tanto para a fumaça oriunda dos fornos quanto para a exposição ocupacional. Em relação à exposição dos trabalhadores, foram encontrados os seguintes compostos: formaldeído, acetaldeído, propanona, furfural e isômeros C4, dentre eles, o formaldeído acima dos limites de exposição recomendados pela NIOSH. Já as emissões do forno apontaram a presença desses mesmos componentes, em concentrações mais elevadas (CARVALHO, 2013).

Outro trabalho foi realizado para determinação de compostos carbonílicos na atmosfera de uma planta de produção de carvão vegetal, porém utilizando além do HPLC (cromatografia líquida) a UV (radiação ultravioleta) como uma otimização para melhoria da determinação desses compostos (CARVALHO, 2008).

2.1.8.5. Compostos fenólicos

As emissões de compostos voláteis gerados nos fornos, depende fortemente da temperatura de carbonização, da espécie de madeira e da idade da árvore, sendo que os compostos químicos presentes no alcatrão (contido parcela condensável dos gases) são típicas de estruturas moleculares dos vegetais, nos compostos do alcatrão aparecem fenóis (predominância de guaiacol e siringol), cresóis e HPAs (CARVALHO, 2005).

No estudo realizado por PAKDEL et al. (1997), foi abordado o uso da pirólise a vácuo de resíduos de madeira, de modo a tornar o processo mais eficiente, principalmente no isolamento e na recuperação de produtos do óleo pirolenhoso, tais como metanol, acetona, ácido acético. No entanto, as misturas de fenóis, os quais são usadas como aromas, na indústria farmacêutica e síntese intermediária de químicos, devem ter sua extração do óleo pirolenhoso explorada a partir do processo de pirólise. São citados outros trabalhos que foram conduzidos para uso de fenóis obtidos a partir da biomassa em fábricas de adesivos e também para isolar o fenol do alcatrão derivado de eucalipto, para recuperar o siringol e o guaiacol.

A lignina é um polímero fenólico abundante pelas plantas terrestres. Os alcoóis coumaril, coniferil e sinapil produzidos por biossíntese, são precursores da lignina. Nas madeiras leves, ocorre a guaiacil-lignina e nas madeiras mais duras ocorre a guaiacil-siringil lignina. A despolimerização da lignina por degradação térmica gera compostos fenólicos. Se é utilizada madeira leve, gera o guaiacol e se a madeira é dura gera siringol e guaiacol. Nos estudos conduzidos, foram encontrados além do guaiacol e siringol, outros compostos fenólicos como catecol, vanilina, isso eugenol e siringaldeído, os quais tem valor comercial (PAKDEL et al., 1997).

No estudo realizado por AMEN-CHEN et al. (1997), o objetivo era isolar os fenóis do alcatrão proveniente da pirólise do eucalipto, para recuperação de fenóis puros, como fenol, cresol, guaiacol, 4-metilguaiacol, catecol e siringol. Primeiramente, ocorreu a conversão do alcatrão obtido na pirólise num óleo leve. Os compostos fenólicos foram então separados por extração líquido-líquido usando álcali e solventes orgânicos e a análise foi realizada por GC/MS. Esse processo permitiu obter um bom rendimento da fração fenólica e foi mais eficiente em condições altamente alcalinas. Esse estudo permite visualizar uma maneira de reaproveitamento do alcatrão gerado na pirólise da madeira para fabricação de carvão vegetal.

Em estudo realizado por RE-POPPI, SANTIAGO-SILVA (2002), sobre a identificação de compostos químicos emitidos na fumaça produzida durante a produção de carvão vegetal a partir da carbonização do eucalipto, extraídos do material particulado e da fase gasosa e análise utilizando GC-MS, para comparação com índices de retenção e com padrões, mostrou a presença de fenóis e metoxi-fenóis (derivados de siringol e guaiacol).

2.1.8.6. Dioxinas e furanos (PCDD/Fs)

Muito poucos estudos foram realizados para a determinação das emissões de dioxinas e furanos dos fornos da produção de carvão vegetal. Foi realizada uma investigação para verificação dos níveis de dioxinas e furanos no ar ambiente, em unidades de fabricação de carvão vegetal a partir de eucalipto, utilizando amostrador de grandes volumes (DE ASSUNÇÃO et al., 2013), a qual apontou os resultados apresentados na Quadro 17:

Pode ser observado que os níveis de dioxinas e furanos encontrados no ar ambiente da unidade de fabricação de carvão vegetal investigada no interior do Estado de São Paulo mostram que os valores são baixos, mas não devem ser desprezados, pois estão próximos dos obtidos para áreas urbanas.

Quadro 17 - Concentrações de PCDD/Fs no ar ambiente de uma carvoaria

Município (ano)	Concentrações (fg-TEQ/m ³)				Referências
	Area Urbana	Área Urbana e industrial	Area Industrial	Area Rural	
Pedra Bela (2012)	-	-	-	137,9 ⁽¹⁾	DE ASSUNÇÃO et al. (2013)
Araraquara (1995)	13 –215			42 – 267 ⁽²⁾	CETESB (2002)
Cubatão (1995)		19 – 23	17 – 72		CETESB (2002)
São Paulo (1995)	86 –169				CETESB (2002)
S. Paulo (2000/2001)	40 –223	39 – 751			DE ASSUNÇÃO et al (2005)
São Paulo (2006)	19-225	21 -165			DE ASSUNÇÃO et al (2008)

Fonte: De ASSUNÇÃO et al. (2013)

Nota:

(1) Próximo de fornos de produção de carvão vegetal

(2) Próximo da queima de palha de cana

2.1.8.7. Fatores de emissão

Segundo a USEPA (1995), um fator de emissão é um valor representativo que tenta relacionar a quantidade de um poluente liberado para a atmosfera com uma atividade associada ao lançamento desse poluente. Os fatores de emissão, geralmente, são expressos como a massa do poluente dividida pela massa, volume, distância ou a duração da atividade que emite o poluente.

Os fatores de emissão apresentados no AP-42 podem ser apropriados para serem usados numa série de situações, como no estabelecimento de estimativas de emissão específicas para inventários, modelagem de dispersão, desenvolvimento de estratégias de controle, triagem de fontes para fins de conformidade, estabelecimento de taxas de licença de funcionamento, e determinação de viabilidade de licenciamento.

Para que os testes realizados tenham resultados que possam ser utilizados para determinação de fatores de emissão, os mesmos devem ser filtrados segundo os seguintes critérios, para se evitar que os dados obtidos sejam inutilizáveis (USEPA 1995):

1. Os dados de emissão devem ser de uma referência primária, ou seja, uma fonte testada e deve constar de um estudo referenciado e não reiterar informações de estudos anteriores e o documento deve constituir a fonte original de dados de teste.
2. O estudo referenciado deve conter os resultados dos testes, com base em mais de uma execução.
3. O relatório deve conter dados suficientes para avaliar os procedimentos de teste e condições operacionais.

Como parte das análises dos dados de emissão, devem ser avaliadas a quantidade e qualidade da informação, levando em consideração:

1. Médias de série de testes registrados em unidades que não podem ser convertidos para as unidades selecionados.
2. Série de testes que representam métodos de ensaio incompatíveis (isto é, comparação de EPA Método 5 frente metade com o Método EPA 5 frente e para trás meia);

3. Série de testes para emissões regulamentadas em que o dispositivo de controle não é especificado.
4. Série de testes em que o processo de origem não está claramente identificado e descrito.
5. Série de testes nos quais não fica claro se as emissões foram medidas antes ou após o dispositivo de controle.

Para o conjunto de dados de testes que não foram excluídos, foi atribuída uma classificação de qualidade, conforme Quadro 18:

Quadro 18 – Classificação de qualidade dos dados

Classificação	Crítérios
A	Múltiplos testes que foram realizados na mesma fonte, usando uma metodologia aceita e relatados em detalhes suficientes para validação adequada. Estes testes não necessariamente estão em conformidade com a metodologia indicada em métodos de ensaio de referência da USEPA, apesar destes métodos terem sido utilizados como um guia para a metodologia efetivamente utilizada.
B	Testes que foram realizados por uma metodologia geralmente aceita, mas carecem de detalhes suficientes para validação adequada.
C	Testes que foram baseadas em metodologia que não foi testada ou nova ou que não tenha uma quantidade significativa de dados de <i>background</i> .
D	Testes que foram baseados em métodos geralmente inaceitáveis, mas que podem fornecer uma ordem de grandeza para a fonte.

Extraído de: USEPA (2009) – adaptado

Uma metodologia sólida com detalhamento adequado para testes da fonte deve seguir seguintes critérios:

1. Operação da Fonte: A maneira como a fonte foi operada deverá estar bem documentada. A fonte deve operar dentro dos parâmetros típicos durante o ensaio.

2. Procedimentos de amostragem: devem estar em conformidade com uma metodologia geralmente aceita. Se os procedimentos reais se desviam dos métodos aceitos, esses desvios devem estar bem documentados. Quando tais desvios ocorrem, devem ser avaliados o quanto os procedimentos alternativos podem influenciar nos resultados dos testes realizados.

3. Amostragem e processamento de dados: Dados de amostragem e de processo devem estar adequadamente documentados, e quaisquer variações na operação do processo e amostragem devem ser anotados. Se uma grande variação entre os resultados do teste não pode ser explicada pela informação contida no relatório de ensaio, os dados são suspeitos e recebem uma classificação mais baixa.

4. Análise laboratorial e cálculos: os relatórios de ensaio contêm os dados brutos originais. A nomenclatura e as equações utilizadas devem ser comparadas com aqueles especificados pela USEPA (se houver), para estabelecer equivalência. A profundidade da revisão dos cálculos deve ser baseada em fatores como: a consistência dos resultados e integridade das outras áreas do relatório de ensaio.

A representatividade dos fatores de emissão desenvolvidos a partir da análise dos dados de teste foi avaliada usando os critérios do Quadro 19. No entanto, a avaliação dos dados de acordo com esses critérios é um tanto subjetiva.

2.1.8.7.1. Fatores de emissão para produção de carvão vegetal

Foram estimados fatores de emissão para a produção de carvão vegetal, incluindo fornos de batelada e contínuos para diversos poluentes, os quais estão apresentados no Quadro 20. Foi observado também que os fatores de emissão citados pela USEPA (1995a) para essas operações não incluem as emissões de dioxinas e furanos (PCDD/Fs).

Quadro 19– Classificação de representatividade dos dados

Classificação	Crítérios
A - Excelente	Desenvolvidos somente com dados de ensaios com classificação de qualidade A, tirados de muitas unidades escolhidas aleatoriamente na população de indústrias. A categoria da fonte é específica o suficiente para que a variabilidade dentro da categoria da população de fonte possa ser minimizada.
B - Acima da média	Desenvolvidos somente com dados de ensaios com classificação de qualidade A, tirados de um número razoável de instalações. Embora nenhum viés específico seja evidente, não é claro se as instalações testadas representam uma amostra aleatória das indústrias. A categoria de origem é específico o suficiente para que a variabilidade dentro da população categoria de fonte possa ser minimizada.
C - Média	Desenvolvido apenas para dados de ensaios com avaliação de qualidade A e B a partir de um número razoável de unidades. Embora nenhum viés específico é evidente, não é claro se as instalações testadas representam uma amostra aleatória da indústria. Além disso, a categoria de fonte é suficientemente específica para que a variabilidade dentro da população da categoria de fonte possa ser minimizada.
D - Abaixo da média	O fator de emissão foi desenvolvido apenas a partir de dados de ensaios com classificação de qualidade A e B para um pequeno número de unidades, e há razão para suspeitar que essas instalações não representem uma amostra aleatória da indústria. Também pode haver evidências de variabilidade dentro da população de categoria de fonte. Limitações no uso do fator de emissão são anotadas.
E - Pobres	O fator de emissão foi desenvolvido a partir de dados de testes de classificação de qualidade C e D, e há razão para suspeitar que as unidades testadas não representem uma amostra aleatória da indústria. Também pode haver evidências de variabilidade dentro da população de categoria de fonte. São sempre anotadas as limitações quanto ao uso desses fatores.

Extraído de USEPA (1995) - adaptado

Outro estudo realizado por PENNISE et al. (2001), o qual comparava as emissões para produção de carvão vegetal no Quênia e no Brasil, principalmente em relação aos gases do efeito estufa gerados nesse tipo de processo, também abordou a emissão de outros gases, estimando um fator de emissão para os componentes gasosos, conforme resultados do Quadro 19.

Quadro 20 – Fatores de emissão estimados para a produção de carvão vegetal (fornos de batelada e contínuos)

Fonte	Poluentes (kg/ t de produto)								
	MP total	NOx	CO	COVs	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₈	Metanol	POM
Fornos de carvão vegetal	310	24	290	270	1100	55	26	75	0,00475

Fonte: USEPA (1995a)

Nota:

POM = material orgânico policíclico

Quadro 21 – Fatores de emissão médios estimados para a produção de carvão vegetal de acordo com o tipo de forno

Tipo de forno	Poluentes (g/ kg de carvão vegetal produzido)					
	CO ₂	CH ₄	N ₂ O	CO	NOx	COVs
Rabo quente	1382	47,6	0,045	324	0,028	80,9
Superfície	1533	56,8	0,051	373	0,0147	45,9
Retangular (com recuperação de alcatrão)	543	36,5	0,011	162	0,0054	23,9

Extraído de: PENNISE et al. (2001)

Conforme mostram os Quadros 18 e 19, os gases que aparecem mais frequentemente durante a pirólise são os produtos de combustão, além de outros componentes orgânicos.

Em relação às dioxinas e furanos, segundo a UNEP (2013), nos termos da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), as Partes (países signatários, dos quais o Brasil faz parte) são obrigadas a reduzir as emissões totais de substâncias químicas oriundas de fontes antropogênicas relacionadas no Anexo C, que são geradas não intencionalmente em vários processos industriais, como os PCDD/Fs. Observa-se que a formação não intencional desses poluentes dificulta muitas vezes o abatimento dessas emissões.

A UNEP (2013) define fatores de emissão de dioxinas e furanos e as melhores tecnologias disponíveis (BAT) e melhores práticas ambientais (BEP) para algumas categorias de fontes. No entanto, a produção de carvão vegetal a partir da carbonização da biomassa gera efluentes gasosos que contêm uma grande variedade de compostos com alta toxicidade, como as dibenzo-p-dioxinas policloradas (Polychlorinated dibenzo-p-dioxins - PCDDs) e os dibenzofuranos policlorados (polychlorinated dibenzofurans - PCDFs), conforme estudos desenvolvidos sobre a liberação de dioxinas e furanos (PCDD/Fs) nessas unidades (De ASSUNÇÃO et al., 2013).

Esses compostos podem causar impacto na saúde das populações expostas, pois vários destes têm reconhecida atividade mutagênica e ou carcinogênica. Esses compostos não têm fator de emissão definido e também não estão incluídos em nenhum dos grupos que tratam desse insumo, seja na queima a céu aberto, na geração de energia e para a produção de bens de consumo (UNEP, 2013). Dessa forma, não existem fatores de emissão ou a determinação de melhores tecnologias de controle e melhores práticas ambientais específicas aplicáveis a esse tipo de fonte.

Conforme a UNEP (2013), com o objetivo de continuamente minimizar e, se possível, de evitar as liberações de dioxinas e furanos, que são compostos orgânicos persistentes, devem ser desenvolvidos planos de ação, para identificar, caracterizar e tratar as liberações de POPs não intencionais, o que inclui avaliações dos lançamentos atuais pelas estimativas de liberações projetadas e aprimoramento da ferramenta de cálculo de liberações para o ambiente ("TOOLKIT"), importante para elaboração de inventários de fontes.

O TOOLKIT foi desenvolvido para ajudar os países na identificação e quantificação das liberações de dioxinas e furanos para o meio ambiente, a fim de que as Partes da Convenção de Estocolmo desenvolvam e mantenham inventários das liberações das fontes de modo a permitir a monitoramento das emissões de dioxinas ao longo do tempo e entre países. Tem uma metodologia simples e padronizada, contendo os fatores de emissão padrão para uso por parte dos países que não têm os seus próprios dados de medição de PCDD/Fs nas suas fontes.

No entanto, também é aplicável aos países que desejam aplicar seus próprios fatores de dados e emissão medidos, sendo o mesmo atualizado periodicamente (UNEP, 2013). Além disso, para atingir o objetivo da Convenção, as partes são obrigadas a implementar ou promover as melhores tecnologias disponíveis (BAT) e as melhores práticas ambientais (BEP), para evitar as liberações para o meio ambiente de Poluentes Orgânicos Persistentes, nos quais se incluem as dioxinas e furanos.

O Brasil não dispõe de um inventário específico de poluentes atmosféricos tóxicos, como a lista de 187 substâncias ou grupo de substâncias tóxicas da USEPA, conhecidas como HAPs (Hazardous Air Pollutants), dentre as quais se encontram as dioxinas e furanos (USEPA, s.d.), nem programa específico para controle desse tipo de poluentes. O Brasil dispõe de um Inventário das emissões de dioxinas e furanos, sendo que esse inventário não inclui a produção de carvão vegetal. Dessa forma, não há fator de emissão definido para esse tipo de emissões oriundas dessa fonte (MMA, 2013).

Assim, o desenvolvimento de fatores de emissão para quantificar essas substâncias nas liberações para a atmosfera e as práticas e equipamentos mais adequados para abatimento dessas substâncias antes do seu lançamento na atmosfera deverá ser objeto de pesquisa intensiva, para que sejam atingidos dois objetivos principais: minimização do lançamento dessas substâncias para o ambiente e a redução dos fatores que afetam adversamente a saúde e o bem-estar dos indivíduos.

Além disso, a determinação das emissões e a avaliação de tecnologias devem implicar não só na redução da emissão desses compostos para a atmosfera, mas também numa melhor proteção ambiental, da saúde pública, além do atendimento ao disposto na Convenção de Estocolmo.

Como não existem fatores de emissão de PCDD/Fs para essa fonte, a recomendação da UNEP para estimativa das emissões da produção de carvão vegetal é a utilização do fator de emissão Classe 1 para produção de coque, que é de 3 µg-TEQ/t de carvão produzido, que pode não ser representativo para a emissão, uma vez que a mesma pode estar superestimada para esse tipo de fonte.

No estudo de DELMAS, LACAUX e BROCARD (1995), sobre métodos para a determinação de fatores de emissão para queima de biomassa, foram abordados aspectos referentes a produção de carvão vegetal, pois a remoção de madeira afeta ecossistemas como florestas e savanas para terem uso doméstico em muitos países tropicais, sendo utilizada diretamente para cozinhar e aquecimento, conforme também citado em SUBRAMANIAN (2014), ou para a produção de carvão vegetal, para fornecimento de fonte energia doméstica em grandes cidades, a produção de carvão vegetal tem aumentado como resultado do crescimento urbano em países desenvolvidos.

Esse uso da biomassa é realizado em quase metade da população mundial como a maior fonte de energia doméstica. Além da poluição do ar indoor causada pela queima de biocombustível, que é um sério problema de saúde, a contribuição dos poluentes pela queima de biomassa para a composição química da atmosfera é significativa, mesmo que haja uma quantidade limitada de estudos.

Testes para determinação da razão molar entre compostos de carbono e nitrogênio pela queima de biocombustível foram realizados no Oeste da África, incluindo duas campanhas na Costa do Marfim (Quadro 22).

Quadro 22 - Razão molar média de poluentes na fabricação de carvão vegetal na Costa do Marfim

$\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ (%)	Razão molar média da produção de carvão vegetal
$\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$	24±3,0
$\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$	6,8±0,6
$\Delta\text{NMHC}/\Delta\text{CO}_2$	1,3±0,3
$\Delta\text{OA}/\Delta\text{CO}_2$ (organic acids)	HCOOH=0,010±0,012
	CH ₃ COOH=0,16±0,14
$\Delta\text{NO}_x/\Delta\text{CO}_2$	0,02±0,01
$\Delta\text{NH}_3/\Delta\text{CO}_2$	0,05±0,06
$\Delta\text{N}_2\text{O}/\Delta\text{CO}_2$	0,0075±0,012

Extraído de: DELMAS, LACAUX e BROCARD (1995) - adaptado

Os gases medidos foram CO, CO₂, CH₄, NMHC, ácidos orgânicos, NO_x, NH₄, N₂O e particulado carbonáceo emitido por um forno de carvão tradicional, medido durante 2 semanas. Os fornos de carvão foram caracterizados durante todo o período de carbonização, com a razão molar entre $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$ chegando a 24% e $\Delta\text{CH}_4/\Delta\text{CO}_2$ chegando a 6,8%. Estas % são 5 vezes maiores para CO e 20 vezes maior para CH₄ quando comparadas com a razão molar média da queima da savana. Esta é uma outra visão da influencia das condições de queima na qualidade dos produtos de combustão voláteis. O processo de carbonização favorece a emissão de compostos de oxidação incompleta ou reduzidos. Para os outros compostos carbonáceos (hidrocarbonetos, ácidos orgânicos e partículas de carbono), bem como para compostos de nitrogênio, a diferença entre os fornos de carvão e a savana é menos importante (DELMAS, LACAUX e BROCARD,1995).

Para a determinação desses fatores de emissão para a produção de carvão, o balanço de massa de carbono deve ser determinado por medição direta, o que foi realizado durante a campanha na Costa do Marfim, levando a estimativa do Quadro 23.

Quadro 23 - Fatores de emissão de poluentes medidos na fabricação de carvão vegetal na Costa do Marfim

Compostos (poluentes)		Fatores de emissão
Compostos de Carbono		(gC/ kg madeira seca)
	C (CO ₂)	120±25
	C (CO)	30±8
	C (CH ₄)	8±2
	C (NMHC)	2±0,6
	C (OA)	0,6
Compostos de Nitrogênio		(gN/ kg madeira seca)
	N (NO _x)	0,02±0,02
	N (NH ₃)	0,07±0,10
	N (N ₂ O)	0,02±0,04

Extraído de: DELMAS, LACAUX e BROCARD (1995) – adaptado

Por fim, os resultados das medições realizadas, especialmente na África, estão apresentados no Quadro 24. Embora tenham sido obtidos em poucas medições, os autores recomendam que outros estudos sejam desenvolvidos.

Quadro 24 - Fatores de emissão provenientes de medições realizadas, em especial na África

Poluentes	Fatores de emissão (g / kg madeira seca)
CO₂	440
CO	70
CH₄	10,7
NMHC	2,0
NO_x	0,11
N₂O	0,06
MP 2,5	1

Extraído de: DELMAS, LACAUX e BROCARD (1995) - adaptado

Segundo AKAGI et al.(2011), no estudo realizado para a determinação de fatores de emissão de diversas fontes de combustão, foram incluídos aqueles referentes a produção de carvão vegetal, sendo os fatores de emissão convertidos para uma unidade padrão (g do composto emitido por kg de biomassa seca queimada). No caso da produção de carvão vegetal, a unidade adotada foi g de poluente por kg de carvão produzido.

No Quadro 25 é apresentado os fatores de emissão de diversos poluentes durante a produção de carvão vegetal.

Quadro 25 – Fatores de emissão de diversos poluentes provenientes da produção de carvão vegetal

Poluentes	Fatores de emissão (g / kg carvão vegetal produzido)
CO₂	1626 (244)
CO	255 (52)
CH₄	39,6 (11,4)
Acetileno (C₂H₂)	0,21 (0,02)
Etileno (C₂H₄)	3,80 (1,15)
Etano (C₂H₆)	12,2 (9,3)
Propileno (C₃H₂)	4,12 (1,89)
Metanol (C₃OH)	54,9 (27,9)
Acetol (C₃H₆O₂)	21,6 (35,3)
Fenol (C₆H₅OH)	10,4 (6,6)
Furano (C₄H₄O)	3,94 (2,30)
Formaldeído	3,62 (2,42)
Ácido acético (CH₃COOH)	44,8 (27,3)
Ácido fórmico (HCOOH)	0,68 (0,20)
Ácido cianídrico (HCN)	0,21 (0,17)
Amônia (NH₃)	1,24 (1,44)
Óxidos de Nitrogênio (NO_x como NO₂)	0,22 (0,22)
NMOC (identificados)	161 (115)
NMOC (identificados e não-identificados)	321
Material particulado total em suspensão (TSP)	0,7 (4,2)
Negro de fumo (BC)	0,02 (0,02)
Carbono orgânico (OC)	0,74 (0,72)

Extraído de: AKAGI et al (2011) – adaptado

Nota:

Valores entre parênteses são uma variação encontrada.

2.2. Determinação das emissões de dioxinas e furanos para a atmosfera oriundas da carbonização da madeira com base nos métodos da USEPA

2.2.1. Caracterização da fonte

As coletas foram realizadas numa unidade de fabricação de carvão vegetal, do Estado de São Paulo, localizada no Município de Pedra Bela. A empresa selecionada, licenciada pela CETESB, se dedica a fabricação de 4800 m³ de carvão vegetal /ano em 27 fornos, com capacidade média de 4 m³ cada. O período de funcionamento do estabelecimento é de 10 horas/dia; 30 dias/mês e 12 meses/ano.

Dentre os 27 fornos, foi selecionado um forno de 3 m³, com produção de 375 kg de carvão vegetal por ciclo, que estava em funcionamento, há pelo menos 24 horas, na fase de fumaça branca. O ciclo médio estimado por forno é de 5 a 7 dias.

A madeira utilizada foi eucalipto, com casca e úmida, e estava estocada no próprio local onde estava o forno (Figura 33).

Figura 34 – Madeira utilizada para a fabricação de carvão vegetal.



Fonte: Arquivo pessoal

O forno estava num galpão com telhado (Figura 35) e era construído em alvenaria, do tipo encosta, não sendo provido de equipamento de controle de poluição do ar e chaminé. Os gases eram liberados por duto interno, na parte posterior do forno.

Figura 35 – Forno de produção de carvão vegetal escolhido para amostragem



Fonte: Arquivo pessoal

2.2.2. Características de localização da fonte

As coletas foram realizadas numa unidade de fabricação de carvão vegetal, do Estado de São Paulo, localizada no Município de Pedra Bela, para o qual foi realizado um diagnóstico (MEIRA, 2000).

Em linhas gerais, o Município de Pedra Bela possui 5.609 habitantes (IBGE, 2000) e está localizado na Serra da Mantiqueira, a 1.100 metros de altitude, tendo uma temperatura média anual de 19° C.

Em relação a agricultura desenvolvida no Município, 16% é utilizada para fins de reflorestamento com espécies de *Eucalyptus*, cuja maioria das florestas não recebem nenhum tipo de manejo, dificultando a produção de carvão vegetal local, onde há escassez de madeira, que é a principal matéria-prima da atividade.

A produção de carvão vegetal é realizada em todo o Município, com a maioria das empresas sendo de pequeno e médio porte, com capacidade de produção de 5 e 40t/mês e providas a 10 a 20 fornos. A maioria dos fornos utilizada é do tipo encosta ou barranco, os quais são construídos com aproveitamento da declividade do terreno, sendo construções de baixo custo, inclusive a mão de obra.

A capacidade média dos fornos é de $4,7\text{m}^3$ de lenha por ciclo de produção, que é o período entre o carregamento da lenha no forno e a retirada do carvão vegetal, sendo que ciclo médio para a produção de carvão vegetal é de 9 dias.

O Município produz em torno de 1.026 t de carvão vegetal/ mês, o que equivale a 6% do carvão vegetal produzido mensalmente no Estado de São Paulo (SINCAL, FCESP & SEBRAE-SP, 2000).

A média de produção no Município é de 473 kg de carvão vegetal/ forno, para capacidade média de cada forno de $4,7\text{m}^3$. Dessa forma, em média, para cada 1m^3 de lenha o rendimento é de 100 kg de carvão vegetal. Inferindo-se a estimativa para manter a capacidade máxima produtiva do Município de 1.026 t/mês são necessários em torno de 122 mil m^3 de madeira/ ano. No entanto, o Município possui cerca 2.165 hectares destinados ao cultivo de eucalipto, com uma área produtiva relativamente baixa, em torno de 15m^3 /ha/ano.

O eucalipto é a espécie mais utilizada na região, proveniente de florestas plantadas. As vantagens oferecidas são disponibilidade e uma melhor qualidade do carvão vegetal produzido. Segundo os produtores de carvão vegetal, o eucalipto existente na região tem diferentes espécies, cujas características estão apresentadas no Quadro 26.

Um dos fatores que mais influencia na qualidade do produto é a matéria-prima utilizada e com a escassez do eucalipto roxo (*Eucalyptus saligna*) existente na região, a espécie que está sendo utilizada é uma madeira de baixa densidade, gerando um carvão com queima rápida e de baixa qualidade.

Quadro 26 – Características das espécies de eucalipto e a qualidade do carvão vegetal

Tipo de eucalipto	Características do carvão vegetal
“Eucalipto roxo” (<i>Eucalyptus saligna</i>)	Produz o melhor carvão, denso e de boa aceitação no mercado.
“Eucalipto vermelho” (<i>Eucalyptus urophylla</i>)	Madeira razoável, só que o carvão não é tão bem aceito quanto o primeiro.
“Eucalipto rolha” (<i>Eucalyptus uro-grandis</i>)	Plantação de empresas de papel e celulose, com baixa densidade e rendimento, sendo considerados impróprios para a produção de carvão vegetal.

Fonte: MEIRA (2000) – adaptado

Alguns empreendimentos estão adotando cobrir com telhado os fornos de alvenaria (Figura 36), o que apresenta vantagens, como: a madeira estocada fica mais seca, aumenta a durabilidade dos fornos, facilita a operação dos fornos.

Figura 36 – Cobertura (telhado) em fornos de alvenaria



Fonte: Arquivo pessoal

Em relação ao óleo pirolenhoso, poucos realizam sua extração, por meio da condensação da fumaça emitida pela carbonização da fumaça nos fornos, em cuja composição predomina água, mas contem diversos compostos químicos, tais como o ácido acético, o álcool metílico e a acetona. Essa extração é uma forma de aproveitamento dos gases gerados e agregar valor para a atividade.

A pesquisa realizada numa carvoaria apontou que a produção do óleo pirolenhoso fica em torno de 50 litros/semana e o produto é comercializado para o controle de pragas e insetos em agricultura orgânica. Há grande expectativa em relação ao desenvolvimento de tecnologias acessíveis para que os produtores possam retirar o extrato pirolenhoso, principalmente para minimizar a grande concentração de fumaça e melhorar a qualidade do ar na região.

Os maiores impactos oriundos da atividade de produção de carvão vegetal são a poeira e a fumaça, considerando a proximidade entre os fornos e a comunidade, gerando reclamações de vizinhos e de membros da própria família.

O processo também apresenta perdas pela geração de finos ou moinha de carvão, em média 6% da produção. Foi estimado que em torno de 72 t de finos de carvão vegetal/mês sejam descartados pelo Município, sendo uma parte depositada nas proximidades das carvoarias, outra parte utilizada para diminuir a erosão nas estradas e um mínimo é usado na adubação de hortaliças e viveiros de mudas. A maior parte dos finos são deixados na propriedade por falta de melhor opção, e fica à disposição para ser doado. O custo não compensa a venda devido ao baixo valor de mercado.

2.2.3. Materiais e métodos

No dia 20 de fevereiro de 2015, foi realizada a amostragem em chaminé dos efluentes gasosos emitidos pela chaminé do forno do processo de produção de carvão vegetal em uma carvoaria localizada em Pedra Bela – SP para determinação das concentrações de Material Particulado e Dioxinas e Furanos.

A medição foi realizada sob contrato com a AirServices que possui sistema da qualidade acreditado pela Cgcre (Coordenação Geral de Acreditação) do INMETRO, conforme à norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005, sob o número CRL 0381, cujo escopo de acreditação contempla as amostragens de material particulado e dioxinas e furanos e subcontratou os serviços analíticos do laboratório CRONOLAB, também acreditado pela referida norma, sob o número CRL 0525, para realização dos ensaios de Dioxinas e Furanos.

2.2.3.1. Metodologias de amostragem utilizadas

Segundo AIRSERVICES (2015), as coletas e análises seguiram normas técnicas e protocolos estabelecidos pela CETESB e USEPA. Os métodos empregados na amostragem estão apresentados no Quadro 25.

Quadro 27 – Métodos de amostragem em chaminé utilizados

Método	Referência
CETESB L9.210	Análise dos gases de combustão através do aparelho de Orsat (outubro/1990)
CETESB L9.221	Determinação dos pontos de amostragens (julho/1990)
CETESB L9.222	Determinação da velocidade e vazão dos gases (maio/1992)
CETESB L9.223	Determinação da massa molecular seca e do excesso de ar do fluxo gasoso (junho/1992)
CETESB L9.224	Determinação da umidade dos efluentes (janeiro/1993)
CETESB L9.225	Determinação de material particulado em dutos e chaminés de fontes estacionárias. (março/1995)
USEPA 23	Determination of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated dibenzofurans from Stationary Sources (setembro/2014)

2.2.3.2. Coleta e Análise de Material Particulado

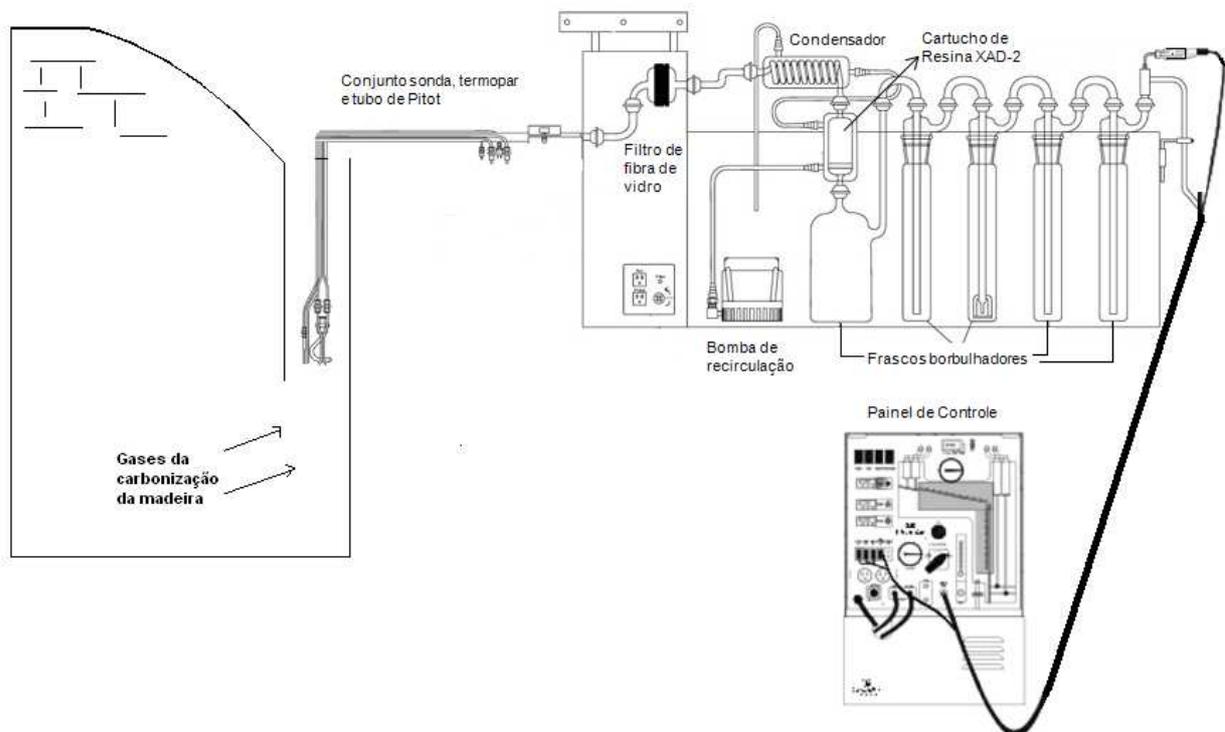
O material particulado presente no fluxo gasoso é coletado empregando-se um Coletor Isocinético de Poluentes Atmosférico – CIPA, calibrado pela CETEB. Simultaneamente é determinada a velocidade de escoamento dos gases, utilizando-se a pitometria, com calibração do Tubo de Pitot realizada pela CETESB.

A massa de material particulado coletada é quantificada através de análise gravimétrica. A concentração de material particulado é obtida pela relação entre a massa de material particulado e o volume do gás amostrado. As análises gravimétricas foram realizadas no laboratório da **AirServices** (AIRSERVICES, 2015)

2.2.3.3. Coleta e Análise de Dioxinas e Furanos

A metodologia empregada para a amostragem de Dioxinas e Furanos em fontes estacionárias está descrita no método USEPA 23. Em linhas gerais, os efluentes gasosos são coletados isocineticamente, empregando-se cartuchos de resina XAD-2 como material adsorvente, conforme mostrado na Figura 37.

Figura 37 – Trem de coleta para amostragem em chaminé



Fonte:

<http://express.cleanair.com/SourceSampling/Method23/method23trainlayout.html> e

http://www.keikaventures.com/s_method23.php. Acessados em 14.03.2015; -

adaptados

No laboratório, as amostras, compostas por cartucho de resina XAD-2, filtro de amostragem e soluções de lavagem de sonda e vidrarias (sendo os solventes utilizados na lavagem: acetona, cloreto de metila e tolueno), são fortificadas com padrões isotópicos ^{13}C e posteriormente extraídas com tolueno/hexano. O extrato é concentrado, tratado e finalmente analisado por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa de Alta Resolução (CG/EM), empregando-se o método: USEPA 8290 - *Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans measurements for the flue gas samples*.

O Laboratório **CRONOLAB Referência em Análises Químicas e Ambientais Ltda.** realizou o fornecimento das resinas empregadas nas amostragens, bem como para os serviços de análises de Dioxinas e Furanos (AIRSERVICES, 2015).

2.2.3.4 Estratégia de Amostragem dos Efluentes Gasosos

O furo utilizado para medição dos efluentes gasosos era de 0,10 m de diâmetro interno. A amostragem foi realizada em 01 único ponto, assim como a velocidade também foi determinada em apenas 01 ponto (amostragem não isocinética) (AIRSERVICES, 2015), condições adotadas devido às características da fonte. Como a mesma opera por tiragem natural, qualquer alteração na vazão de saída dos gases poderia interferir no processo de carbonização. Assim, as emissões foram determinadas nas condições de operação da fonte, com adaptação aos métodos existentes de amostragem em chaminé e na fase de fumaça branca.

a. Coleta de Material Particulado

Foi realizada uma amostragem para determinação de Material Particulado com duração de 30 minutos. Amostragem não isocinética. Essa coleta foi realizada para identificar a liberação de particulado durante a carbonização nas condições de operação da fonte (AIRSERVICES, 2015).

b. Coleta de Dioxinas e Furanos

Foram realizadas duas amostragens para determinação de Dioxinas e Furanos com duração de 156 minutos, cada. Amostragem não isocinética, devido às condições de operação da fonte.

Durante a amostragem foi realizado um Branco de campo: 01 cartucho de resina XAD-2 para as coletas realizadas no efluente gasoso para análise de Dioxinas e Furanos. O cartucho utilizado como branco de campo foi aberto durante a montagem e substituição dos cartuchos de resinas empregados nas coletas (AIRSERVICES, 2015).

Em relação aos procedimentos de coleta e análise, a amostra foi retirada do fluxo gasoso e coletada por meio de sonda, passando por um filtro de fibra de vidro e por uma coluna com enchimento de material adsorvente (XAD-2), de acordo com o método USEPA 23, com coleta em trem da amostragem montado pela AIRSERVICES e certificado pela CETESB (CIPA CP-10).

Como a amostra não pode ser separada numa fração vapor – partícula, os PCDD/Fs foram extraídos da amostra, separados por cromatografia gasosa de alta resolução, e medidos por espectrometria de massa de alta resolução. As amostras da resina XAD-2 e do filtro foram extraídos e analisadas separadamente, de acordo com o método EPA 8290A.

As amostras foram inoculadas com $^{13}\text{C}_{12}$ PCDD/F padrões internos (Wellington Laboratories) e extraídas por 16 horas em um extrator Soxhlet com tolueno. Os extratos foram purificados numa coluna de sílica ácida (60% de H_2SO_4 e 40% de sílica gel) e numa coluna de Florisil. Os extratos finais foram concentrados até à secura e ressuspensos com 10 μl de padrões internos ($^{13}\text{C}_{12}$ -1234-TCDD e $^{13}\text{C}_{12}$ -123789-HxCDD). Os extratos finais foram analisados em um cromatógrafo à gás GC AGILENT 6890 acoplado a um espectrômetro de massa de alta resolução (HRGC/HRMS) da MICROMASS, operando com ionização com impacto de elétrons de 35eV com uma resolução em massa de 10.000. O cromatógrafo à gás GC foi equipado com MS DB5 e coluna capilar (60m x 0,25 mm id x 0,25 mm de espessura de filme).

A análise de PCDD/Fs em amostras de ar foi realizada por um laboratório acreditado ISO 17025, CRONOLAB Referência em Análises Químicas e Ambientais Ltda., no Rio de Janeiro, Brasil.

2.2.4.Fatores de toxicidade de dioxinas e furanos

Para PCDD / PCDF os compostos mais tóxicos têm cloros nas posições 2, 3, 7 e 8. A toxicidade das misturas destes materiais é avaliada como um único número chamado toxicidade equivalente (TEQ). Para determinar o TEQ de uma mistura, a quantidade de cada um dos membros da família tóxicos é multiplicado por um fator de ponderação em relação ao produto químico mais tóxico (2,3,7,8 – TCDD). Este fator de ponderação é chamado de fator de equivalência tóxica (FTEQ), que abrange os 17 congêneres de PCDD/F (UNEP, 2006).

O TEF para a 2,3,7,8-TCDD é utilizada para avaliar o risco de exposição a uma mistura dos compostos com dioxinas e furanos. Assim, cada composto (Ci) deve ter sua participação absoluta multiplicada pelo fator de equivalência (TEF), e a soma desses valores para todos os PCDDs e PCDFs presentes resultará na toxicidade equivalente total relativa ao 2,3,7,8-TCDD – TEQ, conforme (1).

$$\sum_{i=1}^n \text{Total TEQ} = \sum (C_i \times \text{FTEQ}_i) \quad (1)$$

onde:

TEQ = Toxicidade equivalente

CI = concentração do composto individual

FTEQ – fator de toxicidade equivalente

No Quadro 28, são apresentados os vários fatores de equivalência de toxicidade mais utilizados para Expressar a Concentração de Dioxinas e Furanos como 2,3,7,8 TCDD.

Quadro 28 - Fatores de Equivalência de Toxicidade (FTEQ)

COMPOSTOS	FTEQ		
	CONAMA (2002)	USEPA (2010)	WHO (2005) (*)
CONGÊNERES DE DIOXINAS			
2,3,7,8–TCDD (tetracloro-dibenzo-p-dioxina)	1	1	1
1,2,3,7,8 - PeCDD (pentacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,5	1	1
1,2,3,4,7,8 - HxCDD (hexacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8 - HxCDD (hexacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9 - HxCDD (hexacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (heptacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,01	0,01	0,01
OCDD (octacloro-dibenzo-p-dioxina)	0,001	0,0003	0,0003
CONGÊNERES DE FURANOS			
2,3,7,8 – TCDF (tetracloro-dibenzofurano)	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8 - PeCDF (pentacloro-dibenzofurano)	0,05	0,03	0,03
2,3,4,7,8 - PeCDF (pentacloro-dibenzofurano)	0,5	0,3	0,3
1,2,3,4,7,8 - HxCDF (hexacloro-dibenzofurano)	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8 - HxCDF (hexacloro-dibenzofurano)	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9 - HxCDF (hexacloro-dibenzofurano)	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8 - HxCDF (hexacloro-dibenzofurano)	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF (heptacloro-dibenzofurano)	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF (heptacloro-dibenzofurano)	0,01	0,01	0,01
OCDF (octacloro-dibenzofurano)	0,001	0,0003	0,0003

Fontes: CONAMA (2002); USEPA (2010) e (*) Van den Berg et al. (2006)

2.2.5. Resultados da amostragem

Nos Quadros 29 e 30 e Tabelas 8 e 9 estão apresentados os principais resultados das amostragens de Material Particulado e Dioxinas e Furanos, respectivamente.

A Tabela 24 apresenta as concentrações de Dioxinas e Furanos calculadas com base no limite de detecção e a Tabela 25 mostra os resultados das concentrações calculadas com base no limite de detecção. Ambas as Tabelas utilizaram os Fatores de Equivalência de Toxicidade (FTEQ) constantes da WHO (2005). Ressalta-se que os fatores de Toxicidade da USEPA e WHO são iguais, e foram adotados por serem representativos dos fatores de proteção à saúde humana, recomendados pela Convenção de Estocolmo.

Os resultados de concentração dos poluentes foram corrigidos a 7% de oxigênio utilizando-se a seguinte expressão:

$$E_c = \frac{14}{(21 - O_m)} \times E_m \quad (2)$$

onde:

E_c : emissão corrigida para o teor de 7% de oxigênio;

E_m : emissão medida na fonte de emissão;

O_m : concentração de oxigênio nos efluentes gasosos na fonte de emissão.

Com relação ao controle de qualidade do processo de análise de Dioxinas e Furanos, a recuperação dos padrões marcados isotopicamente, encontra-se dentro da faixa especificada pela metodologia.

Quadro 29 - Resultados da Amostragem de Material Particulado na Chaminé do Forno da Carvoaria

Parâmetros		Data: 20 / 02 / 2015
		1ª. Coleta
Intervalo de Amostragem	Horário Inicial	11h22min
	Horário Final	11h52min
Temperatura Média dos gases (°C)		84,17
Umidade dos Gases (% vol.)		40,59
Velocidade (m/min)		112,01
Vazão de Gases (m ³ /h) ⁽¹⁾		53,09
Vazão de Gases (Nm ³ /h) ⁽²⁾		22,11
Material Particulado	C (mg/Nm ³) ⁽²⁾	121,35
	C (mg/Nm ³) a 7% O ₂	139,25
	Te (kg/h)	2,6831
Análise dos Gases de Combustão (Orsat)	CO ₂ (% vol./vol.)	11,8
	O ₂ (% vol./vol.)	8,8
	CO (% vol./vol.)	2,6

Nota:

C: Concentração do Poluente

Te: Taxa de Emissão do Poluente

ND: Não Detectado. (< 0,2 % vol./vol.)

⁽¹⁾ Nas condições da chaminé.

⁽²⁾ Na condição normal - base seca (0°C e 1 atm).

Quadro 30 – Condições de coleta de Dioxinas e Furanos

Parâmetros		Data: 20 / 02 / 2015	
		1ª. Coleta	2ª. Coleta
Intervalo de Amostragem	Tempo Inicial	12h30min	15h56min
	Tempo Final	15h06min	18h44min
Temperatura Média (°C)		89,42	98,92
Umidade dos Gases (% vol.)		39,60	41,80
Velocidade (m/min)		113,14	114,54
Vazão de Gases (m ³ /h) ⁽¹⁾		53,63	54,29
Vazão de Gases (Nm ³ /h) ⁽²⁾		22,29	21,16
Análise dos Gases de Combustão (Orsat)	CO ₂ (% v / v)	9,8	14,0
	O ₂ (% v / v)	10,2	7,0
	CO (% v / v)	2,5	2,8

Nota:

⁽¹⁾ Nas condições da chaminé.

⁽²⁾ Na condição normal - base seca (0 °C e 1 atm.)

Tabela 8 - Resultados da Amostragem de Dioxinas e Furanos – Base LD

Congêneres	Data: 20 / 02 / 2015					
	1ª. Coleta		2ª. Coleta			
	C (ngTEQ/Nm ³) ⁽²⁾	Te (µg/h)	C (ngTEQ/Nm ³) ⁽²⁾	Te (µg/h)		
DIOXINAS						
2,3,7,8 –TCDD	0,00144	0,00003	0,00060	0,00001		
1,2,3,7,8 – PeCDD	0,00275	0,00006	0,00175	0,00004		
1,2,3,4,7,8 – HxCDD	0,00010	0,000002	<0,00011	<0,000002		
1,2,3,6,7,8 – HxCDD	0,00014	0,000003	0,00007	0,000001		
1,2,3,7,8,9 – HxCDD	0,00009	0,000002	<0,00008	<0,000002		
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0,00003	0,000001	0,00003	0,000001		
OCDD	<0,00001	<0,0000001	<0,00001	<0,0000001		
Total	0,00456	0,0000981	0,00265	0,0000561		
FURANOS						
2,3,7,8–TCDF	0,00068	0,000015	0,00032	0,00001		
1,2,3,7,8–PeCDF	0,00014	0,000003	0,00007	0,000001		
2,3,4,7,8–PeCDF	0,00134	0,000030	0,00062	0,00001		
1,2,3,4,7,8–HxCDF	0,00051	0,000011	0,00040	0,00001		
1,2,3,6,7,8–HxCDF	0,00035	0,000008	0,00026	0,00001		
1,2,3,7,8,9–HxCDF	0,00031	0,000007	0,00025	0,00001		
2,3,4,6,7,8–HxCDF	0,00012	0,000003	0,00012	0,000003		
1,2,3,4,6,7,8–HpCDF	0,00006	0,000001	0,00020	0,000004		
1,2,3,4,7,8,9–HpCDF	0,00002	0,0000004	0,00006	0,000001		
OCDF	<0,00001	<0,0000001	0,00023	0,000005		
Total	0,00354	0,0000785	0,00253	0,000064		
TOTAL DAS 17 DIOXINAS E FURANOS						
PCDD/PCDFs ⁽³⁾	C (ngTEQ/Nm ³) ⁽²⁾	C (ngTEQ/Nm ³) a 7% O ₂ ⁽²⁾	Te (µg/h)	C (ngTEQ/Nm ³) ⁽²⁾	C (ngTEQ/Nm ³) a 7% O ₂ ⁽²⁾	Te (µg/h)
Total	0,00809	0,01049	0,00018	0,00499	0,00499	0,00011

Nota:

Expresso em Toxicidade Equivalente a 2,3,7,8 Tetraclorodibenzo p-Dioxina (TEQ-WHO 2005)

Calculado com base no limite de detecção (LD)

⁽¹⁾ Nas condições da chaminé.

⁽²⁾ Na condição normal - base seca (0 °C e 1 atm.)

⁽³⁾ Resultado desconsiderando as concentrações abaixo do limite de detecção.

C Concentração.

Te Taxa de emissão.

< Resultado abaixo do limite de detecção da análise laboratorial.

Tabela 9 - Resultados da Amostragem de Dioxinas e Furanos – Base LQ

Congêneres	Data: 20 / 02 / 2015					
	1ª. Coleta		2ª. Coleta			
	C (ngTEQ/Nm ³) ⁽²⁾	Te (µg/h)	C (ngTEQ/Nm ³) ⁽²⁾	Te (µg/h)		
DIOXINAS						
2,3,7,8 –TCDD	<0,001796	<0,000040	<0,001801	<0,000038		
1,2,3,7,8 – PeCDD	<0,004490	<0,000100	<0,004502	<0,000095		
1,2,3,4,7,8 – HxCDD	<0,000449	<0,000010	<0,000450	<0,000010		
1,2,3,6,7,8 – HxCDD	<0,000449	<0,000010	<0,000450	<0,000010		
1,2,3,7,8,9 – HxCDD	<0,000449	<0,000010	<0,000450	<0,000010		
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	<0,000003	0,000000	<0,000045	<0,000001		
OCDD	<0,000003	<0,0000001	0,000004	0,0000001		
Total						
FURANOS						
2,3,7,8–TCDF	0,000679	0,000015	0,000317	0,000007		
1,2,3,7,8–PeCDF	0,000142	0,000003	<0,000135	<0,000003		
2,3,4,7,8–PeCDF	<0,001347	<0,000030	<0,001351	<0,000029		
1,2,3,4,7,8–HxCDF	0,000506	0,000011	<0,000450	<0,000010		
1,2,3,6,7,8–HxCDF	<0,000449	<0,000010	<0,000450	<0,000010		
1,2,3,7,8,9–HxCDF	<0,000449	<0,000010	<0,000450	<0,000010		
2,3,4,6,7,8–HxCDF	<0,000449	<0,000010	<0,000450	<0,000010		
1,2,3,4,6,7,8–HpCDF	0,000063	0,000001	0,000198	0,000004		
1,2,3,4,7,8,9–HpCDF	<0,000045	<0,000001	0,000060	0,000001		
OCDF	<0,000003	<0,0000001	0,000023	<0,000001		
Total						
TOTAL DAS 17 DIOXINAS E FURANOS						
PCDD/PCDFs ⁽³⁾	C (ngTEQ/Nm ³)) ⁽²⁾	C (ngTEQ/Nm ³) a 7% O ₂ ⁽²⁾	Te (µg/h)	C (ngTEQ/Nm ³)) ⁽²⁾	C (ngTEQ/Nm ³) a 7% O ₂ ⁽²⁾	Te (µg/h)
Total	0,0118	0,0153	0,00026	0,0116	0,0116	0,000245

Nota:

Expressos com Toxicidade Equivalente a 2,3,7,8 Tetraclorodibenzo p-Dioxina
Calculado com base no limite de quantificação (LQ)

⁽¹⁾ Nas condições da chaminé.

⁽²⁾ Na condição normal - base seca (0 °C e 1 atm.)

⁽³⁾ Resultado desconsiderando as concentrações abaixo do limite de quantificação.

C Concentração.

Te Taxa de emissão.

< O valor precedido do símbolo “<” significa que o resultado é inferior ao limite de quantificação (LQ) da análise laboratorial.

2.2.6. Determinação do Fator de Emissão para dioxinas e furanos

Segundo a USEPA (1995b), para a determinação de fatores de emissão, é necessário avaliar os resultados segundo critérios técnicos, primeiro em relação ao número de testes realizados e em segundo a metodologia de coleta adotada.

Os testes realizados puderam ser classificados como realizados como uma metodologia geralmente não aceita, devido, nesse caso, a mesma não ter sido realizada isocineticamente devido a tiragem natural e não ser possível a adaptação de um sistema de exaustão ou insuflação de ar, o que poderia conduzir a alteração das condições de processo (carbonização) e de vazão do efluente gasoso, sendo que os mesmos podem fornecer uma ordem de grandeza das emissões da fonte. Dessa forma, os fatores de emissão podem ser validados.

Os fatores de emissão para dioxinas e furanos foram calculados da seguinte forma:

$$FE = \frac{Te}{P} \times Top \quad (3)$$

onde:

FE = Fator de emissão de PCDD/F ($\mu\text{g-TEQ/t}$ carvão vegetal produzido)

Te = Taxa de emissão ($\mu\text{g/h}$)

P = Produção do forno (t)

Top = Tempo de operação do forno (h)

Para determinação do fator de emissão (FE) referente a cada coleta, foram assumidas as seguintes premissas:

a) Para a taxa de emissão (Te): foram utilizadas as respectivas totalizações dos valores determinados pela amostragem em chaminé, baseados nos Limites de Detecção (LD) e na toxicidade equivalente (TEQ) de cada congênera, obtidos para as duas coletas (Tabela 5).

b) Para a produção do forno (P): foi utilizado um dado médio para o forno em questão, que é de 0,375 t, obtido na planta durante a realização das coletas.

c) Para o tempo de operação do forno (Top): foi utilizado o período médio de carbonização na fase de fumaça que é de 43 horas, dado obtido de literatura.

Após a obtenção dos fatores de emissão das respectivas coletas, foi calculado um fator de emissão médio para representar a fonte em questão, o qual está apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados obtidos para o fator de emissão de dioxinas e furanos

Coleta	Te ($\mu\text{g-TEQ/h}$)	Produção (t)	Top (h)	FE ($\mu\text{g-TEQ/t carvão}$)
1 ^a	0,00018	0,375	43	0,031
2 ^a	0,00011	0,375	43	0,013
			Média	0,017

2.2.7. Discussão dos resultados

De acordo com os resultados de amostragem realizada na saída dos gases, as PCDDs têm concentração total levemente mais elevada do que os PCDFs, em ambas as coletas, levando a acreditar que as emissões de dioxinas e furanos tem leve predominância nos efluentes gasosos dos fornos rudimentares da produção de cervõa vegetal durante a fase de fumaça da carbonização, o que pode ser observado na Tabela 5. Embora as concentrações sejam baixas, não pode ser negligenciado.

Entre os congêneres de dioxinas, predomina o 1,2,3,7,8 – PeCDD, seguido pelo 2,3,7,8 -TCDD, o mais tóxico, em ambas as coletas realizadas (Figura 38) e entre os congêneres dos furanos, predomina o 2,3,4,7 , 8-PeCDF em ambas as coletas, seguido por .2,3,7,8-TCDF na primeira e pelo 1,2,3,4,7,8-HxCDF, na segunda coleta (Figura 39).

Figura 38 – Concentração dos congêneres de PCDDs nos gases da pirólise

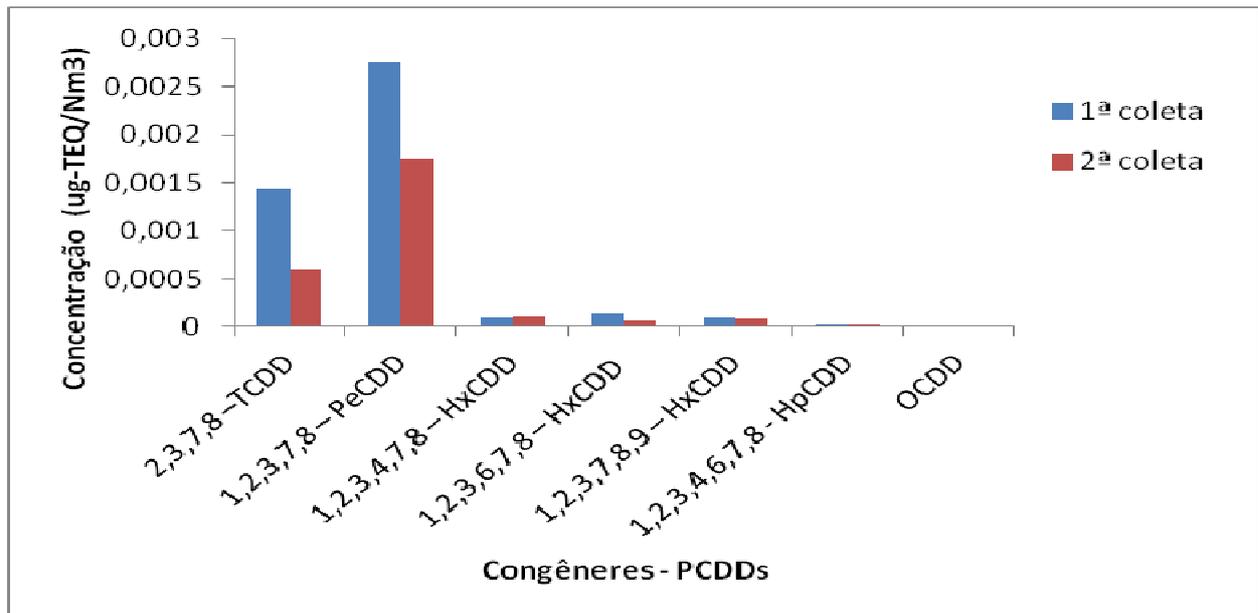
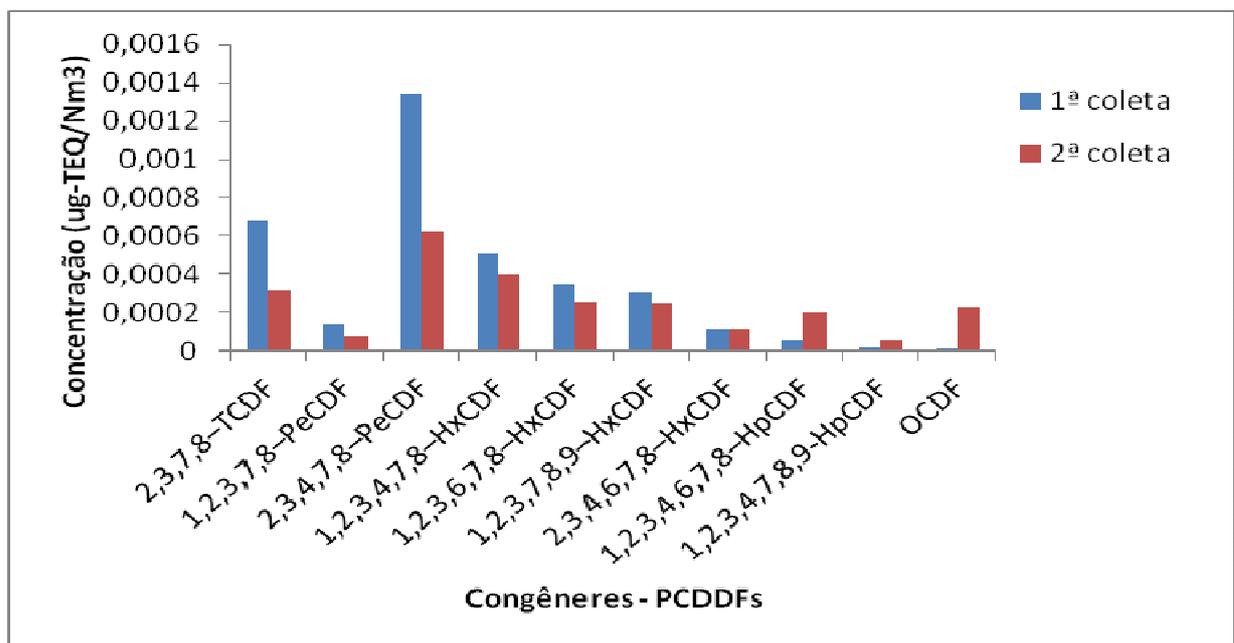


Figura 39 – Concentração dos congêneres de PCDFs nos gases da pirólise



Em relação ao fator de emissão encontrado (0,017 $\mu\text{g-TEQ/t}$ carvão), o mesmo confirma a recomendação da UNEP de ser utilizado o fator de classe 1 para produção de coque (3 $\mu\text{g-TEQ/t}$ carvão) como um valor para a produção de carvão vegetal (plantas rudimentares) superestimando a emissão para este tipo de fonte. O fator de emissão para a classe 2 de produção de coque (0,3 $\mu\text{g-TEQ/t}$ carvão) está mais próximo dos resultados deste estudo.

O estudo realizado pela AIRSERVICES (2015) também compara os valores encontrados para as concentrações de dioxinas e furanos com um dos padrões existentes na legislação vigente (0,14 ngTEQ/Nm³), concluindo que está abaixo do mesmo e a amostragem de material particulado realizada apresentou resultados acima dessa mesma legislação. Ressalta-se, no entanto, que as coletas de ambos os poluentes tiveram a metodologia adaptada às condições de processo e que essa legislação se refere a padrões de emissão para tratamento térmico de resíduos.

2.3. Levantamento de práticas ambientais para redução dos impactos decorrentes dessas unidades produtivas

Em relação às emissões, vários subprodutos podem ser recuperados por condensação dos efluentes gasosos, resultando em vantagens na utilização dos mesmos como fonte de energia, combustível líquido, corretivo de solo, etc. Além disso, as emissões podem ser simplesmente incineradas, eliminando-se a liberação de poluentes para a atmosfera (CARNEIRO et.al., 2012; SWAMI et al. , 2009).

No entanto, a carbonização da madeira em fornos para produção de carvão vegetal gera compostos que podem se revelar prejudiciais ao meio ambiente (FAO, 1987) e sua identificação e controle devem ser realizados para redução da emissão para o meio ambiente.

2.3.1. Reutilização dos gases do processo

Os produtos incondensáveis podem ser utilizados como fonte de energia para o processo, com a queima desses gases no forno, e sua eficiência varia de 5 a 20% em peso, dependendo da temperatura usada no processo (MUYLAERT et al. (1999).

A reutilização dos gases torna a produção de carvão vegetal mais competitiva, podendo reduzir a carga de poluentes gerada para a atmosfera. No entanto, os fornos convencionais devido as suas características, onde a madeira é queimada dentro do próprio forno após o mesmo ser fechado, para gerar as condições de queima necessárias para ocorrer a carbonização (MUYLAERT et al.,1999). A maioria dos gases é gerada nesse tipo de forno é emitida para a atmosfera, sendo o tipo contêiner o único que poderia ter esse aproveitamento.

Já um outro sistema converte a biomassa num gás rico em hidrogênio, produzindo o carvão vegetal como subproduto (SWAMI et al., 2009).

2.3.2. Produção de carvão vegetal para utilização de biomassa residual

Para utilização de qualquer tipo de biomassa úmida (resíduo de grãos, pequenos galhos e ramos), uma alternativa seria uma unidade integrada de produção de carvão vegetal também com finalidade de geração de energia e também uso de toras, gerando um carvão vegetal de maior granulometria para substituição de combustível fóssil (SWAMI et al., 2009).

2.3.3. Geração de energia elétrica

Os fornos construídos no solo (como o tipo vala) não são adequados para a prática de cogeração, uma vez que os mesmos são itinerantes, já que são construídos ao lado da matéria-prima. Os fornos rudimentares de tijolos são permanentes, tem rendimento em carvão em torno de 30% e podem ter os gases captados, sendo mais adequados para desenvolvimento dessa tecnologia (MIRANDA et al., 2013).

Embora a cogeração seja uma possibilidade, a composição dos gases durante o período de pirólise varia muito, principalmente nos processos de batelada, sendo a qualidade dos gases gerados um desafio para essa prática. O processo que utiliza pré-secagem da madeira, como o que utiliza o forno contêiner, reduzindo a umidade da mesma, interfere menos na combustão para cogeração, mesmo assim, sendo necessário o uso de biogás, gás natural ou GLP como combustível auxiliar no sistema de cogeração. Também pode ser utilizado combustível sólido proveniente de resíduos de madeira como galhos e folhas para suprir a qualidade do gás de pirólise e não afetar a cogeração (MIRANDA et al., 2013).

Após a geração de vapor pela caldeira, o mesmo é conduzido para um conjunto de turbina a vapor – gerador, para geração de energia elétrica, ou ainda, podem ser usadas outras formas de conversão, como a conversão do alcatrão em gás para uso em geradores ou o uso de uma câmara de combustão externa para geração de gases e energia elétrica (MIRANDA et al., 2013).

Em estudo desenvolvido por BAILIS et al.(2013), que procurava comparar o ciclo de vida entre dois tipos de fornos existentes no Brasil: o tipo rabo quente e o tipo contêiner, o qual foi provido de dutos para aproveitamento dos gases de pirólise, foi apontado que os fornos contêineres para coprodução de calor e energia com ou sem extração do alcatrão resultante tem uma melhor performance do que os fornos de rabo quente (rudimentares).

2.3.4. Combustão multi estagiada

No estudo realizado por OYEDUN et al. (2012), o objetivo foi reduzir o consumo de energia devido ao longo tempo de aquecimento e resfriamento necessários para a produção de carvão vegetal, o que pode levar vários dias. Como a pirólise consiste num conjunto de reações endotérmicas e exotérmicas para decomposição dos diferentes componentes da madeira em faixas de temperatura diferentes (hemicelulose de 200 a 260°C; celulose de 240 a 350°C e lignina de 280 a 500°C), o estudo propõe a realização da pirólise multi-estagiada, ou seja, em estágios com diferentes temperaturas (250, 300, 350 e 400°C) de maneira lenta e gradual seguida de resfriamento. Com isso, foi obtido uma redução de 30% na energia utilizada com um rendimento de carbono fixo de 25,73% em oposição ao processo tradicional que foi de 23,18%.

2.3.5. Combustão em 2 estágios

No estudo realizado por ELYOUNSSI et al. (2010) foi observado que a pirólise ocorre em duas fases distintas: a primeira fase para decomposição da hemicelulose e da celulose e a segunda fase para decomposição da lignina. No final da primeira fase, o rendimento de carbono-fixado é máximo, mas durante a segunda fase, com o decréscimo da temperatura, esse nível de carbono-fixado sofre uma redução. Dessa forma, o objetivo do estudo foi aumentar a temperatura alta logo no final da primeira fase, antes de entrar na segunda fase, de modo a preservar o rendimento de carbono-fixado máximo alcançado, aumentando a qualidade do carvão vegetal sem prejuízo do rendimento.

2.3.6. Uso de dupla retorta

REUTERMANN, FRIEDRIKS (2002) propuseram o uso de sistema de retorta dupla com a reutilização dos gases gerados no próprio processo de carbonização para redução das emissões de gases., sendo classificado como um sistema semi-contínuo. A alimentação de madeira em cada retorta é realizada alternadamente.

Enquanto que a carbonização realizada em um vaso dura cerca de 12 horas, na retorta dupla, esse tempo cai para 3 horas por vaso. Quando a temperatura chega a 500°C, os gases emitidos numa retorta são reintroduzidos para serem queimados na outra retorta e promover o aquecimento necessário do mesmo, não sendo necessária outra fonte de energia. Para aquecimento, os vasos são colocados numa caisa de areia de 20-24h para resfriamento esvaziamento. O rendimento de carbono-fixado chega a 33% em oposição dos 10-15% dos métodos tradicionais. As emissões obtidas estão apresentadas no Quadro 31.

Quadro 31 – Emissões atmosféricas de fornos do tipo retorta

Componentes	Emissão (mg/Nm³ @ 3% de O₂)
NOx	< 70
CO	< 50
CH₄ + NMCOV	< 10
SO₂	< 40
Material Particulado	< 5

Fonte: REUTERMANN, FRIEDRIKS (2002)

2.3.7. Melhoria da extração do óleo pirolenhoso

A destilação do óleo pirolenhoso, que é uma fração (condensável) dos gases é frequentemente parte do processo de produção do carvão vegetal no sul do Brasil (SWAMI et al., 2009).

Segundo GALVAN et al. (2011) em função do surgimento de novas tecnologias para sua obtenção, a produção do óleo pirolenhoso nas carvoarias vem sendo reduzida, mas ainda existem aquelas que fazem esse tipo de recuperação.

Seu uso, antes restrito a agricultura, encontra hoje outras aplicações como: na composição de adubos orgânicos, na compostagem, potencializador para fitossanitários, absorção de nutrientes foliares como quelatizante, desinfecção e esterilização de ambientes e aditivos de alimentos (CAMPOS, 2007).

No Brasil, a utilização do licor pirolenhoso é preponderante na agricultura. Embora citado que o interesse pelo produto seja decorrente da sua pouca toxicidade, a própria FAO (1987) classifica esse líquido como corrosivo, nocivo, altamente poluente e que se deve ter garantia de qualidade para a venda.

CAMPOS (2007) recomenda evitar a alta concentração de alcatrão e outros compostos tóxicos, que poderão inviabilizar o produto para utilização na agricultura. Além disso, cita que o principal problema atualmente enfrentado pelos produtores de extrato pirolenhoso é o controle de qualidade, que ainda é precário, com a presença de compostos tóxicos e produtos de má qualidade. Para a melhoria da qualidade do licor pirolenhoso, apresenta as seguintes recomendações:

- **Seleção do tipo de madeira para a produção de carvão vegetal:** evitar as madeiras tratadas com pesticidas e, quando provenientes de mata nativa, evitar a presença de espécies venenosas ou outras que contenham substâncias tóxicas, pois torna o óleo pirolenhoso e inviabiliza sua aplicação na agricultura. Deve-se também evitar cascas provenientes de lavoura (como a casca de arroz) devido ao uso de herbicidas.
- **Decantação das impurezas do óleo pirolenhoso após extração:** por até 6 meses, e depois desse período realizar filtração (carvão ativado) ou destilação do óleo, melhorando sua utilização. Como resultado, após a decantação, o líquido fica separado em 3 camadas distintas: óleo vegetais e água (10%), líquido pirolenhoso (60 a 75%) e alcatrão (20 a 30%). (Figura 40).
- **Construção do forno:** o material de construção do forno (como pedra, tijolo, concreto) não interfere na qualidade do óleo extraído.

Figura 40 – Frações de óleo pirolenhoso após decantação



Foto: Alexandre Couto Rodrigues

Amostras de líquido pirolenhoso proveniente de diferentes processos
(1) decantada por seis meses e filtrada
(2) destilada uma vez
(3) destilada duas vezes
(4) bruta sem filtração
(5,6) resíduo da decantação após 6 meses

Extraído de: CAMPOS (2007)

- **Controle da temperatura:** A composição dessas frações varia, além do tipo de madeira, com a temperatura. Em temperaturas mais altas, o licor é mais escuro e pode ser detectada a presença de benzopireno ($> 425^{\circ}\text{C}$), sendo o controle da temperatura um item importante para o processo.
- **Armazenamento:** evitar o uso de vasilhames de ferro ou metal
- **Controle da fumaça:** a coloração da fumaça é parte essencial do controle da carbonização em fornos rudimentares, tanto que a extração do óleo pirolenhoso deverá observar as seguintes características:
 - **Fumaça branca:** cor inicial da fumaça, após acendimento do forno. Indicativo de grande quantidade de água presente nos efluentes atmosféricos, sendo maior ainda o teor com o uso de madeira verde ou molhada. Evitar a extração do óleo nessa fase.
 - **Fumaça amarelada:** iniciar a extração nessa etapa, para obtenção de um óleo com menor teor de água.

A temperatura dos gases deve estar entre 80 e 85°C com a fumaça amarela acinzentada clara e interromper a coleta numa temperatura entre 120 a 150°C, quando a fumaça estiver ainda amarelo esbranquiçada.;

- **Fumaça azulada:** indicativo de temperatura muito alta no interior do forno, sendo a substância extraída o alcatrão, sendo que o óleo pirolenhoso perde as características adequadas para uso.

2.3.8. Recuperação de produtos químicos da produção do carvão vegetal a partir da fração condensável

A recuperação de subprodutos a partir da fração condensável dos gases torna mais competitiva a produção de carvão vegetal em comparação com o uso de coque, pois reduz a carga de poluentes gerada nos fornos convencionais (MUYLAERT et al. (1999)).

Segundo GALVAN et al. (2011), o óleo pirolenhoso, que é a fração aquosa do condensado, de cor marrom, é constituído de cerca de 80% de água, sendo outros componentes presentes o ácido acético, o álcool metílico e a acetona. A composição da solução pirolenhosa (óleo + alcatrão) é apresentada no Quadro 32, sendo importante salientar que o alcatrão é a fase que deposita durante a decantação (LUENGO e EMMERICH (s.d.) citado em GALVAN et al. (2011)).

Quadro 32 – Composição da solução pirolenhosa

Solução pirolenhoso	% em massa
Ácido acético	6,0
Acetona + ácido fórmico	1,4
Metanol	2,5
Prod. Orgânicos diversos	13,0
Água da pirólise	27,1

Fonte: LUENGO E EMMERICH (s.d.), citado em GALVAN et al. (2011)

A recuperação de ácido acético e derivados de metanol foi inicialmente responsável por estimular a indústria de carvão vegetal. Como a produção sintética desses produtos químicos tornou-se mais comercial, a recuperação de ácido acético e metanol tornou-se economicamente inviável com essa prática (USEPA, 1995a).

Além disso, há geração de toneladas de produtos químicos sem recuperação, como metanol, ácido acético e alcatrão, causando problemas ambientais. Embora a recuperação desses produtos seja ambientalmente importante, os mesmos tiveram grande importância no passado, mas atualmente não são competitivos, quando comparados com os destilados em escala industrial (BRITO (1990), ROSILLO et al.(1996)).

O Quadro 33 apresenta a emissão de compostos orgânicos provenientes da produção de carvão vegetal. Pode ser observado que a quantidade de produtos que poderiam ser recuperados a partir da fração condensável é grande, no entanto, ainda há lacunas quanto a competitividade no mercado para os mesmos. A presença dos mesmos no ambiente também indica uma contaminação ambiental que pode estar ocorrendo ao longo do tempo.

Quadro 33 – Emissões de compostos orgânicos na produção de carvão vegetal em municípios no Sul do Brasil

Municípios	Ácido acético (t/ano)	Metanol (t/ano)	Compostos aromáticos (t/ano)	Compostos fenólicos (t/ano)	Aldeídos (t/ano)
Brochier	487,3	203	284,2	243,6	81,2
Maratá	267,8	111,6	156,2	133,9	44,6
Paverama	619,4	258,1	361,3	309,7	103,2
Poço das Antas	338,7	141,1	197,6	169,4	56,5
Salvador do Sul	408,8	170,3	238,5	204,4	68,1
São José do Sul	60,7	25,3	35,4	30,3	10,1
São Pedro da Serra	154,5	64,4	90,2	77,3	25,8

Fonte: GOMES, ENCARNAÇÃO (2012) – adaptado

2.3.9. Recuperação de alcatrão

Segundo GALVAN et al. (2011), o alcatrão insolúvel é a fração oleosa ou pesada do condensado, de coloração negra, sendo mais denso e viscoso do que o óleo pirolenhoso.

Os seus principais componentes são ácidos (acético e fórmico), alcatrão solúvel, metanol (cerca de 1%, em massa), água e a fração de alcatrão total (solúvel + insolúvel) fica em torno de 12%, em massa, (CETEC, 1982; citado em FERREIRA, 2008). Essa fase pode ser separada por simples decantação, porém a separação mais completa é pela destilação do líquido condensado.

A fração decantada é rica em compostos fenólicos, sendo utilizada para produção de fenóis, os quais podem ser utilizados pela indústria química, farmacêutica; preservativo de madeira; produção de solventes, tintas e vernizes e também como combustível em fornalhas no Brasil (GALVAN et al., 2011). O Quadro 34 apresenta a emissão de compostos orgânicos provenientes da produção de carvão vegetal, apontando que as quantidades são significativas.

Quadro 34 – Emissões atmosféricas de alcatrão em municípios no Sul do Brasil

Municípios	Alcatrão (t/ano)
Brochier	487,3
Maratá	267,8
Paverama	619,4
Poço das Antas	338,7
Salvador do Sul	408,8
São José do Sul	60,7
São Pedro da Serra	154,5

Extraído de: GOMES e ENCARNAÇÃO (2012) - adaptado

A recuperação do alcatrão pode ser feita por condensação pelo resfriamento dos gases quentes da pirólise com ar frio, sendo que ciclones podem ser usados com essa finalidade. Esse produto pode ser chamado de bio-óleo e apresenta um Poder Calorífico, que pode ser utilizado em caldeiras para substituição de óleo combustível. Como exemplo, pode ser citada a usina de Barreiro (MG), que operou entre 2003 e 2005 uma planta que usava alcatrão como combustível complementar em caldeira para geração de vapor (MIRANDA et al., 2013).

2.4. Levantamento das tecnologias aplicáveis para abatimento das emissões de dioxinas e furanos decorrentes da carbonização da madeira.

Algumas tecnologias para controlar as emissões dessa prática, de modo a reduzir as emissões provenientes desse tipo de fornos, ainda estão em desenvolvimento.

2.4.1. Controle das Emissões com recuperação de produtos

As técnicas encontradas para redução da emissão da produção de carvão vegetal em fornos rudimentares com recuperação de produtos foram tentativas isoladas, sendo que nenhuma delas pode ser classificada ainda como uma alternativa viável para recuperação de subprodutos ou redução das emissões.

Tentativa desenvolvida para conduzir a fumaça do processo de carbonização em múltiplos fornos tipo encosta num único duto de concreto, onde os gases se condensam e são encaminhados para um reservatório, onde o líquido se acumula (Figura 41). A técnica é rudimentar, reduz as emissões e o líquido condensa.

Figura 41 – Tubo de concreto para captação dos gases e tanque de condensado



Extraído de: Arquivo pessoal

Uma outra tentativa semelhante é a condução dos gases direto do forno rudimentar para um tanque de condensado, localizado ao lado do mesmo (Figura 42). Como os resultados não foram satisfatórios, essa prática foi desativada.

Figura 42 – Forno de carvão provido de tanque de condensado



Extraído de: Arquivo pessoal

Outro método rudimentar desenvolvido para recuperação de condensado está apresentado na Figura 43, mas mesmo assim, ainda há emissão para atmosfera.

Figura 43 – Técnica para recuperação de condensado da produção de carvão vegetal



Extraído de: Arquivo pessoal

Uma outra tecnologia desenvolvida no Brasil para o forno tipo vala tem proposta de ter eficiência alta (94%), além de redução das emissões (CO, CO₂ e material particulado) com recuperação eficiente do licor pirolenhoso (ECOPIROL, sd). Esses fornos tipo poço tem capacidade de 7 m³ para queima de eucalipto vermelho e produção de 1200 kg de carvão e 250 litros de óleo pirolenhoso. Também são fabricados fornos com 14 m³ de capacidade que produzem em torno do dobro de carvão e de pirolenhoso. A temperatura chega a 400 – 450°C (Figura 44). Os fornos são providos de 4 chaminés e, como há recuperação do óleo pirolenhoso, segundo o fabricante a fumaça é composta na maior parte de vapor de água (ECOPIROL <http://ecopirol.com.br/forno/index.html>, sd) (Figura 45).

Figura 44– Fornos tipo poço com chaminés



Extraído de: Disponível em <<http://ecopirol.com.br/forno/index.html>>

Figura 45 – Fornos tipo poço com recuperação de gases condensáveis



Extraído de: Disponível em <<http://ecopirol.com.br/forno/index.html>>

A amostragem realizada nos fornos projetados pela ECOPIROL apresentou os resultados constantes no Quadro 35. Não foram quantificadas as emissões de material particulado e nem de compostos orgânicos.

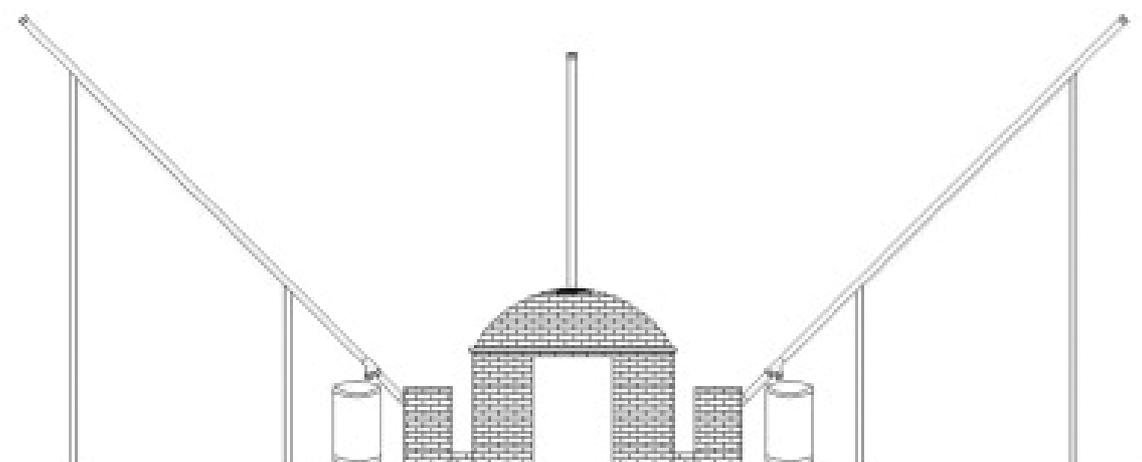
Quadro 35 – Resultados de amostragem em chaminé do forno da ECOPIROL

Data da amostragem	Parâmetros			
	NOx (mg/Nm ³)	CO (mg/Nm ³)	CO ₂ (%)	Temperatura dos gases (°C)
20/12/12	73	204	0,2	33,2

Fonte: LAM (2012)

No estudo de GOMES, ENCARNAÇÃO (2012) também está apresentada uma proposta de forno para redução das emissões dos fornos da produção de carvão vegetal. Os ensaios foram realizados comparando dois fornos de 7,5 m³, feitos de tijolos, com a queima de acacia negra em ambos os fornos, simultaneamente, nos quais os gases de pirólise eram liberados por buracos localizados nas laterais do forno, sendo um deles modificado com dutos para condução e condensação de parte da fumaça (Figura 44). Os resultados obtidos com o experimento estão apresentados no Quadro 36.

Figura 46 – Forno do tipo Brochier proposto para redução de gases



Extraído de: GOMES, ENCARNAÇÃO (2012)

Quadro 36 – Resultados obtidos para as emissões atmosféricas de fornos

Tipo de forno	Rendimento em carvão (%)	Produção de óleo pirolenhoso (%)	Geração de compostos gasosos (%)	Geração de gases (kg/kg de madeira queimada)	Emissão de CO (ppm)
Forno convencional	21	-	78,1	0,786	950
Forno Brochier	28,9	5,7	65,4	0,664	907

Fonte: GOMES, ENCARNAÇÃO (2012) - adaptado

2.4.2. Controle das emissões com pós-queimadores

Para a produção contínua de carvão vegetal é mais viável controlar as emissões do processo contínuo do que por batelada, pois a composição do fluxo gasoso e a vazão são relativamente constantes. As emissões dos fornos contínuos são controladas por pós-queimadores, sendo estimado que os mesmos reduzam as emissões de material particulado, monóxido de carbono e compostos orgânicos voláteis em 80% e por ciclones podem ser utilizados para recuperação de produtos e reduzir a emissão de material particulado. Em relação aos fornos por batelada, é um processo difícil, pois as emissões são cíclicas, variando a composição e a vazão. São fornos que não são providos de equipamentos de controle, mas alguns tem pós-queimadores para o controle das emissões (USEPA, 1995).

Em relação aos pós-queimadores, foram desenvolvidos estudos para uso dessa tecnologia para fornos de carvão vegetal rudimentares reduzindo as emissões durante a carbonização e a poluição visual oriunda dessas unidades (CARNEIRO et.al, 2012). Um sistema foi testado pela universidade Federal de Viçosa (UFV). O sistema forno-fornalha-chaminé consiste na construção de um forno retangular (tipo Missouri) interligado por tubulação a uma fornalha, que é alimentada com madeira para manter a temperatura de queima dos gases e o lançamento realizado por chaminé. Embora visualmente possa ocorrer uma redução das emissões, não houve medição das mesmas (Figura 47)

Figura 47 - Forno tipo Missouri com fornalha para queima de gases



Extraído de: Disponível em < <https://www.youtube.com/watch?v=SsYs6uaf-Fg> > Acessado em 15.02.2015.

Outra tentativa para queima de gases oriundos de fornos rudimentares, também foi realizada por técnicos da Universidade de Viçosa (UFV), onde o forno é provido de tubulação que encaminha os gases para uma fornalha, que utiliza madeira para combustão e os gases são conduzidos para uma chaminé. Não houve medição das emissões (Figura 48).

As duas alternativas também são técnicas bastante rudimentares para redução das emissões, porém sem recuperação de produtos provenientes da fração condensável dos gases.

Figura 48 – Sistema de forno rudimentar provido de fornalha e chaminé



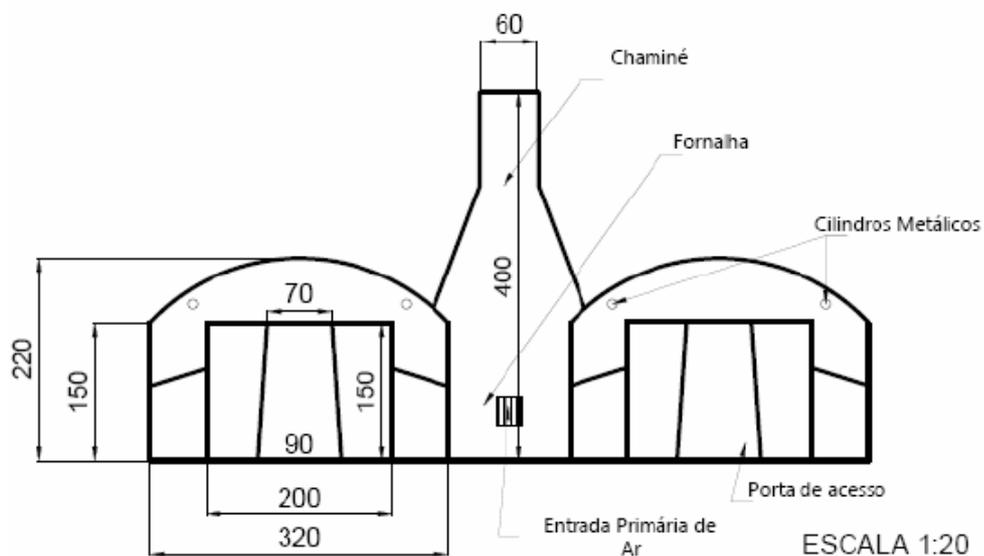
Extraído de: Disponível em : < <https://www.youtube.com/watch?v=HbWp czO1X1E> > e < <https://www.youtube.com/watch?v=HZh z 6vTj47c> > Acessado em 15.02.2015.

Também foi testado por técnicos da Universidade Federal de Viçosa um sistema forno-fornalha-chaminé com fornos múltiplos, para queima de eucalipto com casca, com secagem prévia a céu aberto.

Os fornos circulares são conectados por dutos, que encaminham os gases, para uma fornalha, sendo a construção realizada com tijolos cerâmicos, revestidos por camadas de argamassa, cimento, cal virgem e água, para conferir durabilidade ao sistema. A fornalha de diâmetro 1,6m e 1,1m d altura, se compõe de câmara de combustão, admissão de ar primário e chaminé, alimentada com madeira, para manter a temperatura. A chaminé foi construída sobre a fornalha, apresentando conicidade com diâmetro interno inferior de 1,6m e superior de 0,40m e altura de 2,9m.

Foi constatado que o sistema reduz as emissões para o ambiente, porém não houve monitoramento das emissões, ficando o trabalho direcionado ao controle de temperatura para produção do carvão vegetal (OLIVEIRA et al., 2013) (Figuras 49 e 50). Observa-se que essa técnica também é rudimentar e de baixo custo, e também não há recuperação dos produtos que possam ser condensados a partir dos gases.

Figura 49 – Vista frontal do sistema fornos – fornalha chaminé



Extraído de: Disponível em: <<http://www.painelflorestal.com.br/blogs/minuto-florestal/sistema-forno-fornalha-para-producao-de-carvao-vegetal>> Acessado em 15.02.2015.

Figura 50 – Sistema de fornos múltiplos – fornalha –chaminé



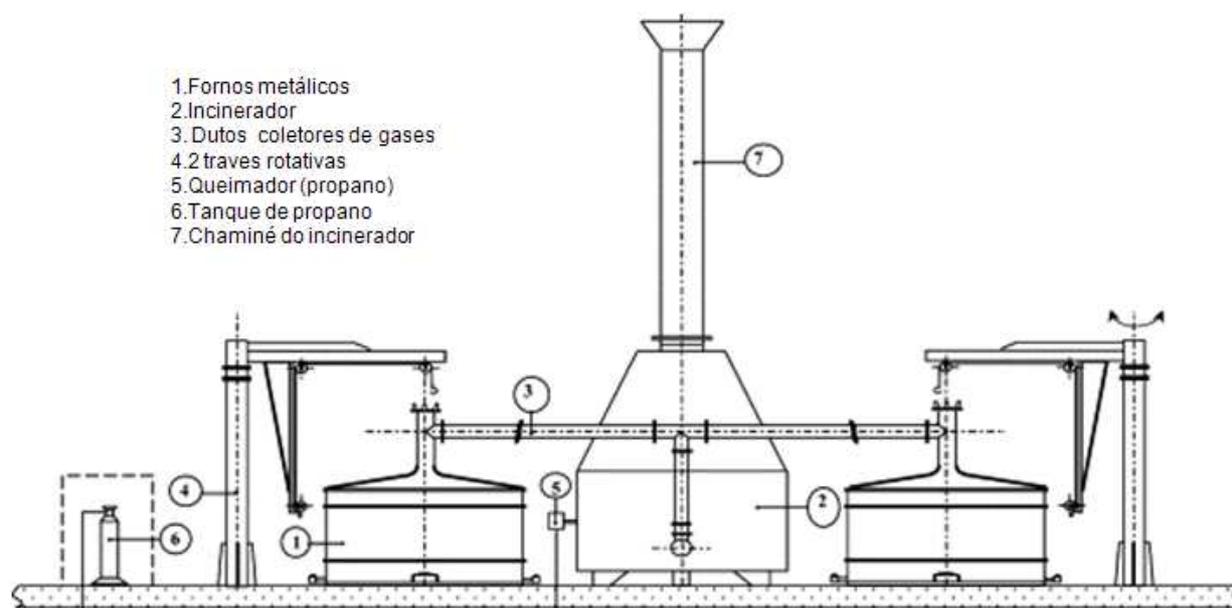
Extraído de: Disponível em: <http://www.ciflorestas.com.br/arquivos/a_fornofofnalha_carbonizacao_17328.jpg> Acessado em 15.02.2015.

Pode ser observado que houve uma redução das emissões de 16,8% e que a recuperação de óleo pirolenhoso contribuiu para uma diminuição da liberação de compostos gasosos para a atmosfera.

Outro trabalho realizado na Tunísia (HALOUANI e FARAHT, 2003) também consiste em incinerar os gases provenientes da produção de carvão vegetal, a 1000°X, obtendo uma eficiência de 99%, exceto para o CO₂. O sistema consiste de 4 fornos metálicos (em posição simétrica), cujos gases provenientes da pirólise são conduzidos para uma unidade de incineração fixa, muito similar ao sistema relatado por OLIVEIRA (2013). O lançamento dos gases para a atmosfera é realizado por meio de chaminé (Figura 51).

Para a realização do estudo, os fornos de 11,5 m³ foram carregados com 5 t de madeira cada (umidade da madeira de 20%). Em relação às condições de incineração dos gases, a temperatura inicial dos gases era de 200°C e a temperatura de incineração ficou numa faixa entre 914 – 955°C e o volume dos gases também variou numa faixa entre 5,39 a 6,79 m³. O período de carbonização considerado foi de 15 horas e 5 horas entre resfriamento, descarga e recarga do forno. O sistema ainda contou com queimador auxiliar utilizando propano. Os resultados do abatimento das emissões estão apresentados no Tabela 11.

Figura 51 – Sistema de tratamento dos gases de pirólise por incineração



Extraído de: HALOUANI e FARAHT(2003)

Tabela 11 – Componentes das emissões da incineração dos gases de pirólise

Componentes	Emissões (kg/h)	
	Antes do incinerador	Depois do incinerador
H ₂	16,80	-
CO	108,20	-
CO ₂	351,40	721,00
CH ₄	17,80	-
C ₂ H ₄	5,80	-
O ₂	170,00	203,20
N ₂	1097,00	2526,20
H ₂ O	541,40	740,80
Compostos orgânicos (% de carbono)	36,40	-
Ar de combustão	1846,40	
Total	4191,20	4191,20

Extraído de: HALH20OUANI e FARAHT(2003)

Outro sistema de pós-queimador para gases provenientes da carbonização da madeira para produção de carvão vegetal foi desenvolvido pela BRICARBRÁS. O sistema consiste em encaminhar os gases dos fornos do tipo container por dutos subterrâneos para uma caixa de fumaça em alvenaria. Foi observado também que parte dos gases pode condensar nesses dutos, o que é uma vulnerabilidade do sistema.

Os gases são conduzidos até um pós-queimador, construído em alvenaria, com indicador de temperatura no topo, o qual é alimentado por madeira para manutenção da temperatura de queima (Figuras 52).

Figura 52 – Fornalha do forno container



Extraído de: Arquivo pessoal

Em seguida, ocorre o lançamento por chaminé, a qual recebe insuflação de ar, para manter a vazão de saída dos gases. Nesse caso, pode ocorrer uma redução visual das emissões (Figuras 53). Porém, o sistema ainda não sofreu amostragem em chaminé para quantificação das emissões.

Figura 53 – Chaminé do sistema



Extraído de: Arquivo pessoal

2.5. AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

2.5.1. Resultados técnicos

O objetivo principal do trabalho era determinar o fator de emissão de dioxinas e furanos provenientes da produção de carvão vegetal em fornos rudimentares, cujo valor encontrado foi de 0,017 µg-TEQ/t carvão produzido, o que foi realizado a partir da amostragem em chaminé da referida fonte.

Além disso, havia a proposta de investigar as melhores tecnologias de controle e práticas ambientais aplicadas a para redução das emissões, os quais foram atendidos, de modo que foi constatado que ainda não foram desenvolvidas tecnologias e práticas específicas.

2.5.2. Resultados acadêmicos

O plano de trabalho foi seguido e finalizado, conforme proposto. Quanto às etapas para a realização do mesmo, foram observados os seguintes pontos:

- **Revisão sistematizada sobre as emissões de PCDD/Fs na produção de carvão vegetal:** não foram encontrados trabalhos específicos sobre as emissões de PCDD/Fs provenientes dessa atividade, sendo a mesma realizada com informação disponível sobre as emissões atmosféricas encontradas para esse tipo de empreendimento.

- **Determinação das emissões de dioxinas e furanos baseada nos métodos da USEPA:** a amostragem em chaminé foi realizada, tomando como base os métodos recomendados pela USEPA. No entanto, para se ter uma avaliação mais próxima do processo real, foram feitas adaptações nos procedimentos de coleta, o que não invalidou a obtenção da ordem de grandeza das emissões de PCDD/Fs emitidas por esse tipo de empreendimento. O fator de emissão para a fonte foi determinado seguindo os procedimentos técnicos recomendados.

- **Levantamento das práticas ambientais para redução de impactos:** foram pesquisadas as práticas em geral, mas com maior profundidade as práticas relativas a redução das emissões atmosféricas, as quais tem uma maior contribuição no impacto dessa atividade no meio físico, sendo observado que muito pouco tem sido realizado.

- **Levantamento das tecnologias aplicáveis para abatimento das emissões:** as tecnologias que vem sendo testadas estão ainda em desenvolvimento, não sendo possível uma avaliação específica da concepção técnica.

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÃO

3.1. ASPECTOS TÉCNICOS

Os objetivos sobre a investigação das emissões de compostos tóxicos, como as dioxinas e furanos, formadas não intencionalmente na produção de carvão vegetal, foram considerados atendidos, uma vez que foram reunidos resultados de vários estudos realizados para essa prática, embora os estudos encontrados estivessem mais focados em produtos de combustão, gases do efeito estufa e compostos orgânicos (aromáticos, fenólicos e carbonílicos), com pouco ou nenhum enfoque nas dioxinas e furanos. Dessa forma, a investigação das emissões de dioxinas e furanos foram realizadas por meio de amostragem em chaminé de um forno utilizado para essa prática, salienta-se que não foram encontrados ensaios semelhantes realizados nesse tipo de empreendimento.

A partir dos resultados da amostragem realizada e a correlação com a produção e o tempo de operação do forno, é que foi determinado do fator de emissão de dioxinas e furanos dos gases durante a carbonização no forno rudimentar típico, utilizado para essa prática, o que foi realizado como um dos passos para o prosseguimento desses estudos.

Sobre a pesquisar processos mais limpos e tecnologias de controle de poluição do ar aplicáveis (BAT) para a redução das emissões e boas prática ambientais para essa prática (BEP), foi realizado um levantamento das tecnologias de controle de poluição do ar existentes, porém ainda não foram encontradas soluções satisfatórias para essa atividade produtiva

Foi observado durante o trabalho que a falta de controle das emissões atmosféricas nas unidades de produção de carvão vegetal no interior do Estado de São Paulo é recorrente, sendo comum serem encontrados fornos rudimentares para esta prática também sem controle operacional, ficando o desenvolvimento da carbonização baseado na experiência do próprio operador do forno, o que pode comprometer a eficiência todo o processo produtivo.

Nota-se que as tentativas de controle, tanto por parte dos próprios empreendedores quanto realizadas por pesquisadores das universidades, ainda estão aquém de encontrar uma solução definitiva para a redução das emissões, ou mesmo para um melhor controle das condições operacionais para promover uma melhor eficiência na carbonização.

As alternativas para a solução desses problemas ainda são complexas, pois a aquisição tanto de tecnologias de produção (fornos), como de controle das emissões e/ou alternativas para recuperação e reutilização de gases e materiais residuais não estão acessíveis às populações de baixa renda, as quais representam a maioria dos proprietários das carvoarias, que se localizam em área rural.

Em relação a pesquisa sobre as melhores tecnologias de controle e boas práticas ambientais, salienta-se que há dois caminhos: o uso de pós-queimadores para redução das emissões atmosféricas ou a recuperação do óleo pirolenhoso. Essa última depende da aceitação do mercado referente a aquisição desse produto, o qual deve ser além de recuperado, industrializado, uma vez que possui uma série de aplicações. Ainda, a geração de energia elétrica a partir da queima desses gases é outro ponto que representaria um avanço no setor em direção à sustentabilidade.

Porém, o encontrado ainda não foi satisfatório para uma recomendação setorial. As tecnologias e práticas existentes ainda necessitam de um desenvolvimento, de modo a abranger o maior número de empreendimentos possível.

3.2. ASPECTOS ACADÊMICOS

Foram encontrados poucos trabalhos acadêmicos específicos sobre as emissões de dioxinas e furanos oriundas da produção de carvão vegetal, bem como cursos e atividades didáticas pertinentes e mesmo eventos ligados a essa temática.

4.RECOMENDAÇÕES

4.1. ASPECTOS TÉCNICOS

Recomenda-se que os estudos prossigam para reduzir os impactos ambientais, principalmente os atmosféricos decorrentes dessa prática, pelo desenvolvimento de equipamentos de controle e de práticas ambientais para redução das emissões.

4.2. ASPECTOS ACADÊMICOS

Como recomendações na conclusão do trabalho, os produtos relacionados à finalização do processo deverão ser objeto de:

- Atividades didáticas para divulgação dos resultados obtidos, em disciplinas a serem ministradas na FSP/USP e na POLI/USP, além de outras instituições onde couber tal repasse.
- WORKSHOP para divulgação da pesquisa realizada, estando previsto um, a ser agendado na FSP/USP, onde estarão presentes das várias instituições, como a CETESB, a FUNDACENTRO, o CENTRO REGIONAL PARA A CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO SOBRE POPs E MERCÚRIO PARA OS PAÍSES DO GRULAC, o SINICAL, as universidades, entre outros, que poderão estar envolvidas na elaboração de normas, procedimentos e políticas públicas envolvendo as atividades relacionadas à produção de carvão vegetal.
- Participação em eventos para divulgação dos estudos realizados, como no próximo DIOXIN 2015 - **35th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants**, a ser realizado em São Paulo em agosto de 2015, cujo artigo enviado se encontra no Anexo 11.
- Ressalta-se que durante as pesquisas, partes das mesmas já foram divulgadas em eventos como SHEWC (*Safety, Health and Environment World Congress*) – 2014, nos IV e V Seminários da FSP-USP – 2014, no DIOXIN 2014 – **34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants**, realizado em Madrid, Espanha, em setembro de 2014 e DIOXIN 2013 – **33th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants**, – realizado em Daegu, Coréia do Sul em agosto de 2013.
- Elaboração de artigos para publicação em revistas científicas.

5. REFERENCIAS

1. AKAGT ET AL. Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 11, 2011, p. 4039-4072.
2. AMEN-CHEN C., PAKDEL H., ROY C.. Separation of phenols from eucalyptus wood tar. **Biomass and Bioenergy**, v. 13, n°s1/2, p.25-37, 1997.
3. AIRSERVICES. Monitoramento das Emissões de Material Particulado e Dioxinas & Furanos nos Efluentes Gasosos provenientes da Chaminé do Forno do Processo de Produção de Carvão Vegetal. 2015.
4. ANTAL, JR M.J., GRONLI, M.. The Art, Science and Technology of Charcoal Production. **Industrial Engineering Chemistry Research**.42, 2003.p.1619-1640.
5. ANUNCIAÇÃO, D.S., SOUSA E.T., CARVALHO A.B. PEREIRA P.A.P.. Emission profiles of carbonyl compounds at a brazilian charcoal plants. **Journal of Brazilian Chemical Society**, Vol. 23, n°9, 2012, p.1606-1613.
6. BAILIS, R., RUJANAVECH, C., DWIVEDI, P., VILELA, A.O., CHANG, H., MIRANDA, R.C.. Innovation in charcoal production: A comparative life-cycle assesment of two kiln technologies in Brazil. **Energy for Sustainable Development**, 17, 2013. p. 189-200.
7. BARBOSA, J.M.S., RÉ-POPPI, N., SANTIAGO-SILVA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons from wood pyrolysis in charcoal production furnace. **Environmental Research**, 101, 2006, p. 304-311.
8. BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Balanço Energético Nacional. 2013.
9. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Inventário Nacional de Fontes e Estimativa de emissões de Dioxinas e furanos. Brasil POPs: Plano Nacional de Implementação Convenção de Estocolmo. Brasília: MMA, 2013.
10. BRICARBRÁS. Briquetagem e Carbonização do Brasil Ltda. Disponível em: <<http://www.bricarbras.com/carvaovegetal.php>>.
11. BRITO, J.O. Carvão Vegetal no Brasil: Gestões Econômicas e Ambientais. **Estudos Avançados**, 4 (9). São Paulo Energia, n°64, maio/junho, 1990.
12. BRITO, J.O. Fuelwood utilization in Brazil. **Biomass and Bioenergy**, vol. 12, n°1, 1997. pp. 69-74.
13. CAMPOS, A.D. Técnicas para Produção de Extrato Pirolenhoso para Uso Agrícola. ISSN 1981-5999. Versão online Disponível em: < http://www.cpact.embrapa.br/publicacoes/download/circulares/Circular_65.pdf. 2007. Acessado em 16.11.2013.
14. CARNEIRO, A.C.O., LANA, A.Q., OLIVEIRA, A.C., PEREIRA, B.L.C., SALLES, T.T. Estudo da viabilidade técnica e econômica da produção de carvão vegetal em fornos circulares com baixa emissão de poluentes. CNA Brasil. 2012.

15. CARVALHO, A.B. Compostos Carbonílicos no ar em ambientes de trabalho de carvoarias na Bahia. 2005. Tese [Doutorado em]. Instituto de Química. Universidade Federal da Bahia, Salvador.
16. CARVALHO, A.B., KATO, M., REZENDE, M.M., PEREIRA, P.A.P., ANDRADE, J.B. Determination of carbonyl compounds in the atmosphere of charcoal plants by HPLC and UV detection. **Journal of Separation Science**, 31: 1686-1693. 2008.
17. CARVALHO, A.B., KATO, M., REZENDE, M.M., PEREIRA, P.A.P., ANDRADE, J.B. Exposure to carbonyl compounds in charcoal production plants in Bahia, Brazil. **Environmental Science Pollution Research**. 20: 1565-1573. 2013.
18. CARVALHO, S.R., BORGES, V.L., MULINA, B.H.O., OLIVEIRA, R.L.M., FIGUEIRA, JR. E.A., PESSOA, F° J.S. Instrumentação térmica aplicada ao processo de produção de carvão vegetal em fornos de alvenaria. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.36, n.4, 2012, p. 787-796.
19. CARVALHO, A.B., KATO, M., REZENDE, M.M., PEREIRA, P.A.P., ANDRADE, J.B. Perfis de emissão de compostos carbonílicos (CC) em fase gasosa durante a produção de carvão vegetal em uma carvoaria da Bahia. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Disponível em: < sec.sbq.org.br/cdrom/32ra/resumos/T1588-1.pdf >.
20. CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>. 2002.
21. CORRADI I.S., OLIVEIRA A.C., ALBERTASSI D.B., MAGALHÃES M.A., LIMA N.S.A.. Influência do cerne do alburno na densidade e friabilidade do carvão de Eucalyptus urophylla. Simpósio de Integração Acadêmica. Universidade Federal de Viçosa. FAPEMIG. 2013.
22. CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 316, de 29 de outubro de 2002. Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos.
23. COUTINHO, A.R., FERRAZ, E.S.B. Determinação da Friabilidade do Carvão vegetal em função dos diâmetros das árvores e temperatura de carbonização. **IPEF**, nº38, p. 33-37, 1988.
24. DE ASSUNÇÃO, J.V., PESQUERO, C.R., BRUNS, R.E., CARVALHO, L.R.F.. Dioxins and furans in the atmosphere of São Paulo City, Brazil. **Chemosphere** 58(10):1391-1398. 2005
25. DE ASSUNCAO, J.V., PESQUERO, C.R., CARVALHO, L.R.F NÓBREGA, Raimundo Paiva ; ABRANTES, Rui de ; SANT'ANA, R.A. Dioxins and furans in Sao Paulo City - Brazil: 2006 levels, comparison with 2000-2001 levels, and discussion of potential emission sources. **Organic Compounds**; 70: 1518-1521. 2008.
26. DE ASSUNÇÃO, J.V., SIQUEIRA, L.C.G., TOMINAGA, M.Y., MENESES, L.V.T., SOARES N.S., ALMEIDA S.A.C. PCDD/PCDF in air, in charcoal and in ashes in the production of charcoal from eucalyptus, in rudimentary kilns. **33ª Conferência sobre poluentes orgânicos persistentes (POPs)**, Daegu (Coréia do Sul). 2013a.

27. DE ASSUNÇÃO, J.V., SIQUEIRA, L.C.G., TOMINAGA, M.Y., MENESES, L.V.T., SOARES, N.S., ALMEIDA, S.A.C. Dioxinas e furanos na produção de carvão vegetal, em fornos rudimentares. 4º Seminário de pesquisa da Faculdade de Saúde Pública da USP. São Paulo. 2013b.
28. DELMAS B., LACAUX J.F., BROCARD D. Determination of biomass burning emission factors: methods and results. **Environmental Monitoring and Assessment** 38, 1995, p. 181-204.
29. DIAZ, J.V., KOLF, J., GOTWAY, M.B., NISHIMURA, S., BALMES, J.R. Case Report: A case of wood-smoke-related pulmonary disease. *Environmental Health Perspectives*, vol. 114, nº5, 2006.
30. ECOPIROL. Disponível em: < <http://ecopirol.com.br/forno/index.html>>. Acessado em [2015 fev 10].
31. ELYOUNSSI, K., BLIN, J., HALIM, M. High-yield charcoal production by two-step pyrolysis. **Journal of analytical and applied pyrolysis**. 87, 2010, p. 138-143.
32. FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Simple technology for charcoal making. Chapter 4 - Carbonization processes. Online M-37 - ISBN 92-5-101328-1. Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/x5328e/x5328e00.htm#Contents>. 2007.
33. FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Highlights on wood charcoal: 2004-2009. By Mr Florian Steierer, Forestry Officer (Wood Energy), FAO Forestry Department. Data source: FAOSTAT-ForesSTAT, released on 12 January 2011.
34. FERREIRA, O.C. Emissões de gases de efeito estufa na produção e no uso do carvão vegetal. *Economia e Energia*. Nº20, maio-junho. 2008. Disponível em: <<http://ecen.com/eee20/emiscarv.htm>>. Acessado em [nov 11 2013]
35. GALVAN, A., ROBLEDO, J.B. SGARBIERO, R.S. Carvão vegetal e suas propriedades. 2011. [Trabalho de graduação em biocombustíveis]. FATEC – Faculdade de Tecnologia, Piracicaba.
36. GANH N.T.K., REUTERGARDH L.B., DUNG N.T. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels. **Environmental Science Technology** , 33, 1999, p. 2703-2709.
37. GOMES, G.M.F., ENCARNAÇÃO, F. The environmental impact on air quality and exposure to carbon monoxide from charcoal production in Southern Brazil. **Environmental Research**, 116, 2012. p. 136-139.
38. HALOUANI K., FARHAT H. Depollution of atmospheric emissions of Wood pyrolysis furnaces. *Renewable energy* 28, 2003, p. 129-138.
39. HOSIER, R.H. Charcoal production and environmental degradation. Environmental history, selective harvesting, and post harvesting management. **Energy policy**, v.21, Ed. 5, may 1993. P. 491-609.

40. IARC. International Agency for Research on Cancer. Agents Classified by the *IARC Monographs*, Volumes 1–112. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/>> [online]. Atualizado em abril de 2015.
41. KALENDA, M, NGATIA, J.F., NG'ORIARENG, P.C., OSCAR, S., ODUOR, N. Available Charcoal Production Technologies in Kenya. KENIA FORES SERVICE.
42. LEVY, S. The environmental implications of emissions from charcoal production. An overview of the effects of the emissions from charcoal production. BioRegional Development Group. [online]. Acessado em 03.03.2014.
43. LPMSTEAM Assessoria. Análise de emissões de gases. [online] 2012.
44. MEIRA, A.M. Diagnóstico socioambiental e tecnológico da produção de carvão vegetal no município de Pedra Bela, estado de São Paulo [dissertação de mestrado]. Piracicaba. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da USP. 2002.
45. MIRANDA, R..C, BAILIS, R., VILELA, A.O. Cogenerating electricity from charcoaling: A promising new advanced technology. *Energy for Sustainable Development*, 17, 2013. P. 171-176.
46. MUÑOZ, M., GULLET, B., TOUATI, A., FONT, R.. The effect of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) on PCDD/F emissions from opening of biomass. Disponível em: <pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es301954t>
47. MUYLAERT, M.S., SALA, J., FREITAS, M.A.V. The charcoal's production in Brazil – process efficiency and environmental effects. *Renewable Energy*, 16, 1999. p. 1037-1040.
48. OLIVEIRA, A.C., CARNEIRO, A.C.O., PEREIRA, B.L.C., VITAL, B.R., CARVALHO, A.M.M.L., TRUGILHO, P.F., DAMASIO, R.A.P. Otimização da produção do carvão vegetal por meio do controle de temperatura da carbonização. *Revista Árvore*, Viçosa-MG, v.37, n.3, 2013, p. 557-566.
49. OLIVEIRA NETO, H.E., COSTA, I.R.N., SARAIVA, L.B., BASTOS, A.M.B., ARAUJO, K.M., SARAIVA, I. Inventário das emissões de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e monóxido de carbono (CO) na produção de carvão vegetal no Estado do Pará. [online].
50. OLIVEIRA, A.C., PEREIRA, B.L.C., CARNEIRO, A.C.O., TORRES, C.M.M.E., VITAL B.R., MARTINS M.A. Análise da viabilidade econômico financeira da produção de carvão vegetal em forno container. Disponível em: <[http://www.renenergyobservatory.org/alfresco/d/a/workspace/Spaces Store/027596d1-8661-4e21-b115-529a487e0fb3/ANLISE1c.PDF?guest=true](http://www.renenergyobservatory.org/alfresco/d/a/workspace/Spaces%2F027596d1-8661-4e21-b115-529a487e0fb3/ANLISE1c.PDF?guest=true)>
51. OYEDUN, A.O., LAM, K.L., HUI, C.W. Charcoal production via multistage pyrolysis. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20 (3), 2012. p. 455-460.
52. PENNISE, D.M., SMITH, K.R, KITHINJI, J.P, REZENDE, M.E, RAAD, T.J, ZHANG, J, FAN, C. Emissions of greenhouse gases and other airborne pollutants from charcoal making in Kenia and Brazil. *Journal of Geophysical Research*, v, 106, n°D20, OCT 27, 2001. p. 24.143-24.155.

53. PINHEIRO, M.A. Influência das dimensões da Madeira na secagem e nas propriedades do carvão vegetal. 2013. Dissertação. Mestrado. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa.
54. REUMERMANN, P.J, FREDERIKS, B. Charcoal production with reduced emissions. 12th European Conference on Biomass for energy, Industry and Climate Protection, Amsterdam, 2002.
55. ROSILLO-CALLE, F., RESENDE, M.A.A .de, FURTADO, P., HALL, D.O. The Charcoal Dilemma: finding a sustainable solution for brazilian industry. *Bioresource Technology*, 58, 1996. P. 97
56. R-POPPI, N, SANTIAGO-SILVA, M.R. Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Methoxylated Phenols in Wood Smoke Emitted During Production of Charcoal. *Chromatographia*, 2002, 55, 475-481.
57. SANTOS, S.F.O.M, HATAKEYAMA, K. Processo sustentável de produção de carvão vegetal quanto aos aspectos: ambiental, econômico, social e cultural. *Produção*, v.22, nº2, 2012. p. 309-321.
58. SÃO PAULO (Estado). Decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976 e alterações. Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/ Dec 8468. pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec%208468.pdf)>.
59. SILVA L.C. JAMP – FORNO DE MICROONDAS PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL. São Paulo. 2010.
60. SINICAL, FCESP & SEBRAE-SP (2000). Pró-carvão. Disponível em: < [www.ipef. br / tecprodutos/procarvao/procarvao.pdf](http://www.ipef.br/tecprodutos/procarvao/procarvao.pdf)>.
61. STEINER C, TEIXEIRA WG, ZECH W. Chapter 24. The effect of charcoal in Banana (*Musa Sp.*) planting holes – on-farm study in central Amazonia, Brazil. WI Woods et al. (eds.), *Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision*, Springer Science + Business Media B.V. 2009.
62. SUBRAMANIAN, M. Deadly diners. **Nature**. V. 509, 29. 2014.
63. SUGUMARAN, P., SESHADRI, S. Evaluation of selected biomass for charcoal production. **Journal of Scientific & Industrial Research**, V. 68, aug 2009. p. 719
64. SWAMI, S.N., STEINER, C., TEIXEIRA, W.G., LEHMANN, J. Charcoal Making in the Brazilian Amazon: Economic Aspects of Production and Carbon Conversion Efficiencies of Kilns, Chapter 23. In WI Woods et als. (eds.), *Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision*. 2009.
65. UNEP. United Nations Environment Program. Guidelines on best available techniques and provisional guidance on best environmental practices relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic pollutants. 2006.

66. UNEP. United Nations Environment Program (2013). Toolkit for identification and quantification of releases of dioxins, furans and other unintentional POPs (under article 5 of the Stockholm Convention). 2013.
67. USEPA. United States Environmental Protection Agency. Compilation of Air Emission Factors. Chapter 10.7. Charcoal Production. 1995a.
68. USEPA. United States Environmental Protection Agency. Compilation of Air Emission Factors. Section 10.7. Charcoal. Final report. 1995b.
69. USEPA. United States Environmental Protection Agency. Greenhouse gases from small-scale combustion devices in developing countries: charcoal making kilns in Thailand. EPA-600/R-99-109. 1999.
70. USEPA. United States Environmental Protection Agency. Method 23: Determination of polychlorinated Dibenzop-dioxins and polychlorinated Dibenzofurans from Municipal Waste Combustors. 1995b
71. USEPA. United States Environmental Protection Agency. The original list of hazardous air pollutants. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/atw/188/polls.html>>.
72. USEPA Environmental Protection Agency. Recommended Toxicity Equivalence Factors (TEFs) for Human Health Risk Assessments of 2,3,7,8 Tetrachlorodibenzo-p-dioxin and Dioxin-Like Compounds. EPA/100/R-10/005. December 2010.
73. UVAROV, A.. Effects of smoke emissions from charcoal kiln on the functioning of forestry soil systems: a microcosm study. Environmental Monitoring and Assessment. 60: 337-357, 2000.
74. Van den Berg et al. The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds. Toxicological Sciences, 2006 Oct; 93(2): 223–241.
75. WAKEFELD, J.C. A Toxicological Review of the Products of Combustion. Disponível em: <[HPA_CHaPD-004_for_website.pdf](#)> 2010.
76. ZANUNCIO, A.J,V,, LIMA, J,T,, MONTEIRO, T,C,, TRUGILHO, T,F,, LIMA, F,S. Secagem ao ar livre da madeira para produção de carvão vegetal. Floresta e Ambiente. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/2179-8087.028713>> [Acessado em 03.03.15]

ANEXOS

Anexo 1

Trabalho apresentado no 33º Simpósio Internacional sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), em Daegu (Coréia do Sul)

PCDD/PCDF IN AIR, IN CHARCOAL AND IN ASHES IN THE PRODUCTION OF CHARCOAL FROM EUCALYPTUS, IN RUDIMENTARY KILNS

De Assuncao JV^{1*}, Siqueira LCG², Tominaga MY², Meneses LVT², Soares NS¹, Almeida SAC²,

¹Faculty of Public Health, University of Sao Paulo, Avenida Doutor Arnaldo 715, Sao Paulo, Brazil

²Environmental Agency of the State of Sao Paulo (CETESB), Av. Prof Frederico Hermann Junior 345, Sao Paulo, Brazil

Introduction

Brazil is one of the largest producers of charcoal in the world, with 9.9×10^6 tons produced in 2008, representing 2.7% of the energy consumed in Brazil¹, directed mainly to domestic consumption. Kenya and Zambia are also important producers with approximately 2.2 million t/year and 1 million t/year respectively. The production technology ranges from rudimentary to most developed technology, such as the one that uses microwaves. In many cases the process efficiency is very low, about 18%².

Over the past 20 years, 84% of production was destined for the iron and steel sector, about 8% for residential use and 1.1% to the service sector, such as pizzerias and steakhouses³. The charcoal from planted forest increased from 34% in 1990 to 53% in 2008⁴. In the State of São Paulo the raw materials are eucalyptus (80%), pinus (19%) and native wood (1%); the majority of manufacturing companies (84%) are located in rural areas⁵.

No quantitative data are available in the literature for the releases of dioxins and furans in the production of charcoal. UNEP⁶, mentions the lack of air emission factors for dioxins and furans for this process and it is suggested the use of the emission factor of Class 1 of coke production, which means the highest emission factor ($3 \mu\text{g TEQ/t}$). Then, the estimated emission for charcoal production may be overestimated, showing the importance of developing specific emission factors. This study is a first effort in verifying the importance of emissions from this source. In a second trial the intention is to perform stack sampling, which will need special approach since rudimentary kilns do not have stack and the draft is natural.

Charcoal is obtained by pyrolysis or carbonization of wood, with auto-heating in an atmosphere poor in oxygen lasting many days. In the process besides charcoal, non-condensable and condensable gases (pyrolygneous oil) and small amount of ashes are produced. The temperature range of temperature in the process is from 200°C to 500°C ³. The traditional process results in a yield of only 30% to 40%, that is, only these percentage of the wood weight are transformed into charcoal⁷. Production of smoke in the process lasts for several hours day. In the study done by Santos Barbosa et al⁸ smoke production lasted from 30 to 43 hours.

Materials and methods

a) Collection and analysis of air samples

Samples of ambient air in the production area were taken according to US.EPA Method TO-9a⁹, with two PUF samplers model PS1 from Andersen Instruments, operating simultaneously in two points of a charcoal production plant located in the State of Sao Paulo, which use typical rudimentary kilns with no stack for exhaust gases. Particulate was collected by microfibre filter of quartz 10.16 cm diameter; gaseous phase was collected by polyurethane foam 6 cm diameter and 7.62 cm long. The collecting points were very close to the natural draft of gases (Figure 1) of different kilns. Sampling time of 4 hours was sufficient to collect significant amount of particulate in the filter. A total of two 4-hour samples were collected. The PUF and filter samples were extracted and analysed separately according to the method US EPA 8290A¹⁰. The samples were spiked with $^{13}\text{C}_{12}$ -PCDD/F internal standards (Wellington Laboratories) and extracted for 24 hours in a Soxhlet extractor with toluene:acetone (9:1). The

Figure 1 Sampling point n. 1



extracts were purified in an acid silica column (40% H₂SO₄ and 10% AgNO₃) and then in an Alumina column. The final extracts were concentrated to dryness and resuspended with 10 µL of internal standards (13C₁₂-1234-TCDD and 13C₁₂-123789-HxCDD). The final extracts were analyzed in a Agilent 6890 model high resolution gas chromatographic coupled in an AutoSpec high resolution mass spectrometer (HRGC/HRMS), operating with electron impact ionization of 35eV at a mass resolution of 10.000.

The GC was fitted with a VF-Xms capillary column (60m x 0.25mm id x 0.25 µm film thickness). The PCDD/F analysis in air samples was performed by an ISO 17025 accredited laboratory at CETESB in São Paulo, Brazil.

b) Collection and analysis of samples of charcoal and ashes

In the same air sampling day samples of charcoal and ashes were collected. These samples were put in glass flasks and sent Poland for analysis. All analytical work has been performed in accredited Laboratory for Trace Organic Analyses at Cracow University of Technology, Cracow, Poland.

10g of charcoal sample and 10 g of ash sample were spiked with 13C-labelled PCDD/PCDF standards (Cambridge Isotope Laboratories), freeze-dried and extracted 24h in a Soxhlet extractor with toluene. Toluene extract after rotary evaporation to ca. 20 ml was cleaned-up as follows: concentrated extract was placed in the bottom sealed polyethylene semipermeable membrane tube of 80 µm wall thickness and cleaned up with 100 ml hexane (the outer solvent) overnight. The hexane dialysate was cleaned up on a silica gel column coated with 44% sulphuric acid and Alumina accordingly to EPA Method 1613¹¹. Final extract was spiked with 20 µl of precision and recovery solution prepared in nonane and evaporated to ca. 20 µl in a gentle stream of nitrogen.

Determination of PCDD/PCDF was performed by isotope dilution gas chromatography - tandem mass spectrometry (ID-GC/MS-MS) on a Thermo Scientific GCQ-1100/Trace2000 system equipped with Xcalibur data acquisition and analysis software. Separation was performed on a 30 m x 0.25 mm i.d. DB5MS J&W capillary column of 25 µm film and DB17 30 m x 0.25 mm i.d. DB5MS J&W capillary column of 25 µm film. Sample of 2.5 µl volume was injected into SSL injector at 260°C. The GC oven was programmed as follows: an initial temperature of 130°C and held for 3 minutes, then temperature ramp of 50°C /minute to 180°C, then another temperature ramp 2°C /minute to 270°C. Finally temperature ramp was 20°C /minute to 300°C and held for 5 minutes.

Results and discussion

Table 1 shows the laboratory analysis results for the air samples and Table 2 shows the results of the derived air concentrations for those samples.

For comparison purposes Table 3 shows the results of measurements carried out in the atmospheric air of three cities in the State of Sao Paulo. The average concentration obtained in this study (137.9 fg-TEQ/m³) for the charcoal production area, besides being an upper bound value, it is in the range of concentrations in those urban areas. The area surrounding the company is typically rural, with no other significant source of PCDD/PCDF. Thus, this source is emitting PCDD/PCDF and its impact is not negligible, but their emissions are probably of low intensity since concentrations at source are generally one, two or even three orders of magnitude higher than in atmospheric air as shown by Santos Barbosa et al⁸ for PAH collected similarly well next to kilns of the same type. In the study done by Santos Barbosa et al⁸ collections were for 8 hours and the 16 PAHs of interest were detected, with an average concentration of the sum of the 16 PAHs of $28 \pm 0.66 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a result three orders of magnitude higher than usual concentrations of PAH in urban air.

The results of the analysis of the coal and ash are shown in Table 4. Generally the levels found are close to or a little above the limit of detection (LOD) of the method. Considering the value of LOD for results below it, the total concentrations resulted in $0.14 \pm 0.037 \text{ pg-TEQ}/\text{g}$ in charcoal and $0.11 \pm 0.029 \text{ pg-TEQ}/\text{g}$ in ash. Both can be assumed to be low values since they are close to LOD ($0.113 \text{ pg-TEQ}/\text{g}$ and $0.105 \text{ pg-TEQ}/\text{g}$, respectively). This conclusion is true also when compared to data of ashes from coal and biomass combustion in power boilers. UNEP¹⁵ in its new version of Toolkit for PCDD/PCDF emission estimate have used an average of $4 \text{ pg-TEQ}/\text{g}$

of ashes for coal combustion in power plants, and Uloth and van Heek¹⁶ data show a value of 0.48 pg-TEQ/g of ashes from power boiler burning clean hog fuel.

Table 1 Levels of PCDD/F (pg and pg TEQ WHO 2005) in Air samples - gaseous and particulate phase

PCDD/F	AM.1 PUF (pg)	AM.1 Filter (pg)	Total AM.1 (pg)	Total AM.1 (pgTEQ)	AM.2 PUF (pg)	AM.2 Filter (pg)	Total AM.2 (pg)	Total AM.2 (pgTEQ)
2378 – TCDD	1.54	0.61	2.15	2.15	1.10	0.66	1.76	1.76
12378- PeCDD	1.26	1.41	2.67	2.67	0.90	0.65	1.54	1.54
123478-HxCDD	0.78	0.68	1.46	0.15	0.59	0.75	1.34	0.13
123678-HxCDD	0.79	0.69	1.48	0.15	0.60	0.76	1.37	0.14
123789-HxCDD	0.82	0.72	1.55	0.15	0.63	0.80	1.43	0.14
1234678-HpCDD	0.61	3.02	3.63	0.04	0.54	1.42	1.96	0.02
OctaCDD	0.47	1.73	2.20	0.00066	0.50	2.00	2.50	0.00075
2378 – TCDF	2.21	6.57	8.78	0.88	1.08	3.73	4.81	0.48
12378- PeCDF	0.96	3.74	4.70	0.14	0.72	0.78	1.50	0.05
23478- PeCDF	0.96	5.50	6.46	1.94	0.73	0.78	1.51	0.45
123478-HxCDF	0.63	3.07	3.70	0.37	0.55	0.42	0.97	0.10
123678-HxCDF	0.63	0.71	1.34	0.13	0.55	0.42	0.97	0.10
234678-HxCDF	0.66	0.75	1.41	0.14	0.58	0.44	1.02	0.10
123789-HxCDF	0.89	1.00	1.89	0.19	0.78	0.59	1.37	0.14
1234678-HpCDF	0.72	2.54	3.26	0.03	1.83	0.57	2.40	0.02
1234789-HpCDF	1.00	0.48	1.48	0.01	0.58	0.78	1.36	0.01
OctaCDF	4.74	3.47	8.21	0.00246	4.01	3.63	7.64	0.00229
Total PCDD/PCDF			56.37	9.150			35.44	5.191

Results above the Limit of Detection (LOD) are highlighted with bold.

Table 2 Air concentrations of PCDD/PCDF in the charcoal production area.

Sample	Air Volume (m ³)*	pg/m ³	pg-TEQ/m ³	Average (fg/m ³)	Average (fg-TEQ/m ³)
AM.1	52.08	1.082	0.176	883.1	137.9
AM.2	51.82	0.684	0.100		

* At standard conditions (25°C and 1 atm barometric pressure)

Table 3 Levels of dioxins and furans em three cities of the State of Sao Paulo (fg-TEQ/m³)

City (year)	Urban	Urban and industrial	Industrial	Rural	Reference
Araraquara (1995)	13 – 215			42 – 267*	CETESB 2002 ¹²
Cubatão (1995)		19 – 23	17 – 72		CETESB 2002 ¹²
São Paulo (1995)	86 – 169				CETESB 2002 ¹²
São Paulo (2000/2001)	40 – 223	39 – 751			De ASSUNÇÃO et al 2005 ¹³
São Paulo (2006)	19-225	21 -165			De ASSUNÇÃO et al 2008 ¹⁴

*Very close to sugarcane pre-harvesting burning

Table 4 Levels of PCDD/PCDF in the charcoal and in the ashes from rudimentary kilns.

PCDD/F	Charcoal (pg/g)	Ashes (pg/g)	Charcoal (pg-TEQ/g)	Ashes (pg-TEQ/g)
2378 – TCDD	0.022	0.022	0.022	0.022
12378- PeCDD	0.028	0.024	0.028	0.024
123478-HxCDD	0.048	0.031	0.0048	0.0031
123678-HxCDD	0.032	0.02	0.0032	0.002
123789-HxCDD	0.035	0.029	0.0035	0.0029
1234678-HeptaCDD	0.12	0.13	0.0012	0.0013
OctaCDD	0.48	0.91	0.000144	0.000273
2378 – TCDF	0.3	0.06	0.03	0.006
12378- PeCDF	0.042	0.035	0.00126	0.00105
23478- PeCDF	0.061	0.054	0.0183	0.0162
123478-HxCDF	0.088	0.084	0.0088	0.0084
123678-HxCDF	0.067	0.064	0.0067	0.0064
234678-HxCDF	0.082	0.069	0.0082	0.0069
123789-HxCDF	0.07	0.058	0.007	0.0058
1234678-HpCDF	0.146	0.148	0.00146	0.00148
1234789-HpCDF	0.116	0.105	0.00116	0.00105
OctaCDF	0.124	0.115	0.0000372	0.0000345
Total PCDD/F	1.861	4.29	0.15	0.11

Results above the Limit of Detection (LOD) are highlighted with bold.

Acknowledgements

We want to express our gratitude to people and organizations who contributed to this study, especially CETESB, Office of Atibaia, charcoal production industry that allowed us to work there, and to Cracow University of Technology and Professor Adam Grochowalski for the analysis of samples of charcoal and ashes.

References

- [EPE] Empresa de Pesquisas Energéticas [Energy Research Company] (2010). Rio de Janeiro.
- Adam JC (2009). *Renewable Energy* 34 1923-1925.
- Duboc E, Costa CJ, Veloso RF, Oliveira LS, Paludo A. (2007). Embrapa Cerrados. Documentos, 197
- Calais D. Associação Mineira de Silvicultura (2009). <<http://silviminas.com.br/Secoes/publicacoes>>.
- SINCAL, FCESP & SEBRAE-SP (2000). Pró-carvão. <www.ipef.br/tecprodutos/procarvao/procarvao.pdf>
- [UNEP] United Nations Environment Program (2005). Geneva, Switzerland, December, p. 66 (Toolkit 2005).
- Brito JO. (1990). *Estudos Avançados* 4(9).
- Santos Barbosa JM, Ré-Poppia N, Santiago M. (2006). *Environmental Research* 101, 304-311
- [US.EPA] United States Environmental Protection Agency (1999). Method TO-9ar. Cincinnati, OH, USA
- [US.EPA] United States Environmental Protection Agency, (2007). Method 8290A. Washington, DC., USA
- [US.EPA] United States Environmental Protection Agency, (1994). Method 1613. Washington, DC., USA
- [CETESB] Environmental Agency of the State of Sao Paulo (2002). Available from: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>
- De ASSUNÇÃO JV, Pesquero CR, Bruns RE, Carvalho LRF (2005). *Chemosphere* 58(10):1391-1398
- De Assuncao JV, Pesquero CR, Carvalho LRF, et al. (2008). *Organ Comp*; 70: 1518-1521.
- [UNEP] United Nations Environment Program (2013). Geneva, Switzerland. (Toolkit 2013).
- Uloth, V., van Heek, R. (2002). Paprican. Prepared for Environment Canada, November 5 (cited by UNEP¹⁵)

Anexo 2

Certificado de apresentação de trabalho no 34º Simpósio Internacional sobre
Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), em Madri (Espanha)



34th International
Symposium on Halogenated
Persistent Organic Pollutants

This is to certify that

Joao Vicente de Assuncao

was a poster presenter of the following abstract:

PCB and pah content in charcoal and in ashes from charcoal production in rudimentary kilns

Ugia Cristina Siquiera, Adam Grochowalski Lady Virginia Meneses, Sérgio Alex Almeida,

at the 34th International Symposium on Halogenated
Persistent Organic Pollutants

31st August - 5th September 2014
Madrid, Spain

Dr. Begoña Jiménez
Symposium Chair



Anexo 3

Trabalho apresentado no 34^a Simpósio Internacional sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), em Madri (Espanha)

PCB AND PAH CONTENT IN CHARCOAL AND IN ASHES FROM CHARCOAL PRODUCTION IN RUDIMENTARY KILNS

De ASSUNÇÃO JV^{1*}, Siqueira LCG², Grochowalski A³, Meneses LVT², Almeida SAC²

¹Faculty of Public Health, University of Sao Paulo, Avenida Doutor Arnaldo 715, Sao Paulo - Brazil

²Environmental Agency of the State of Sao Paulo (CETESB), Av. Prof. Frederico Hermann Junior 345, Sao Paulo - Brazil

³Laboratory for Trace Organic Analysis, Chemistry Department at Cracow University of Technology, Cracow - Poland.

Introduction

The wood carbonization process, also called wood pyrolysis occurs in a kiln with very low oxygen level. In the first phase of the process, evaporation of water occurs (100 to 110 °C). At 270 °C starts the pre-carbonization phase. After that, temperature increases to approximately 450°C, usually for several days, to complete the carbonization process.¹

Besides charcoal, there are by-products from wood carbonization in gaseous phase, and part of it can condense easily in two fractions: pyro ligneous oil and tar. The amount of non-condensable gases depends on the type of wood, moisture content of wood and the maximum temperature of the process. The fraction of non-condensable gases has relatively low heating content, but they still can be burned and be used in the carbonization process. However, in practice most of the charcoal production plants that use rudimentary kilns send emissions directly to the atmosphere, without treatment or collection of byproducts.

The carbonization process of wood results in the emission of a lot organic compounds, such as carbonyl compounds (CC), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and volatile organic compounds (VOCs). Studies have identified the presence of significant fractions of carbonyl compounds in different stages of carbonization². No information is available in the literature on the content of dioxin-like PCBs (dl-PCBs), non dioxin-like PCBs (ndl-PCBs) and PAHs in charcoal and in ashes from charcoal production in rudimentary kilns. Results of measurements of PCDD/PCDF in charcoal and in ashes from charcoal production in rudimentary kilns and results for total PCDD/PCDF were reported³ and were close to the limit of detection (LOD) of the method (ID-GC/MS-MS).

In this work dl-PCBs, ndl-PCBs and HPAAs were measured in charcoal and in ashes from pyrolysis of Eucalyptus type of wood, with bark, in rudimentary kilns.

Materials and methods

Samples of commercial charcoal and ashes were taken from a typical kiln (Figure 1) and sent to the Laboratory for Trace Organic Analysis of Cracow University of Technology, Cracow – Poland.

At the laboratory 10g of charcoal and 10 g of ash were spiked with ¹³C-labelled dl-PCB and ²D-PAHs standards (Cambridge Isotope Laboratories). All standards contained their natural compounds analogues. Spiked samples were freeze-dried and extracted 24h in a Soxhlet extractor with toluene. Toluene extract was rotary evaporated to 10 ml. For dl-PCBs determination 5 ml of the toluene extract was placed in polyethylene semipermeable membrane tube of 80 µm wall thickness and cleaned up with 100 ml hexane (the outer solvent) overnight. The hexane dialysate was cleaned up on a silica gel column coated with 44% sulphuric acid and alumina accordingly to EPA 1613 standard. Final extract was spiked with 20 µl of precision and recovery solution prepared in nonane and evaporated to ca. 20 µl in a gentle stream of nitrogen.



Figure 1 – Charcoal and ashes inside kiln

For PAHs 5 ml of raw toluene extract was evaporated near to dryness and dissolved in 1 ml of hexane and the cleaned-up using polyethylene semipermeable membrane as for dl-PCB. Hexane dialysate was cleaned using 5g of silica gel placed in chromatographic column. A fraction containing all 16 PAHs was collected with assistance of UV lamp.

Determination of dl-PCBs as well as PAHs was performed by isotope dilution gas chromatography - tandem mass spectrometry (ID-GC/MS-MS) on a Thermo Scientific GCQ-1100/Trace2000 system equipped with Xcalibur data acquisition and analysis software. Separation was performed on a 30 m x 0.25 mm i.d. DB5MS J&W capillary column of 25- μ m film. Samples of 2 μ l volume were injected into SSL injector at 260°C. For dl-PCBs GC oven was programmed as follows: 100°C held for 3 minutes. Then 50°C/minute to 150°C. Then 5°C/minute to 300°C and held for 10 minutes. For PAHs 100°C held for 2 minutes. Then 10°C/minute to 160°C. then 5°C/minute to 280°C and held for 10 minutes. Result uncertainty is expressed as extended measurement uncertainty for k = 2 at confidence level of 95%.

Results and discussion

Table 1 summarizes the results for dl-PCB. Charcoal showed the highest total content of dl-PCBs (0.20 pg TEQ/g) with an order of magnitude higher than in ashes (0.019 pg TEQ/g). Limit of detection (LOD) was 0.00863 ng TEQ/g for charcoal samples and 0.00726 ng TEQ/g for ash samples. The highest levels of these compounds in charcoal were for PCB-126 (90.74%), followed by PCB-118 (4.9%). All other individual dl-PCBs were below 1%.

In ashes the highest content were also of PCB-126 (82.9%), followed by PCB-169 (8.5%), PCB-118 (4.5%), and PCB-77 (2.1%). All other ndl-PCBs in ashes were below 1% content. In charcoal, only PCB-169 was below LOD. In ashes PCB-169 and PCB-189 were below LOD. Results showed that total dl-PCB level in charcoal as well as in ashes is far above LOD.

Compared to total PCDD/PCDF content, expressed in TEQ, given by De ASSUNCAO et al. (2013)³, total dl-PCBs content, also in TEQ, in charcoal is just a little above total PCDD/PCDF, and, in ashes, total dl-PCB is one fifty of the level of total PCDD/PCDF, both expressed in TEQ.

Table 1 - Levels of dl-PCBs in charcoal and in ashes

dl-PCB	Charcoal (pg TEQ/g)	Ashes (pg TEQ/g)
77	0.00142	0.00039
81	0.000096	0.000054
126	0.187	0.0157
169	0.0018	0.00162
105	0.00135	0.000141
114	0.0000825	0.0000162
118	0.0101	0.000885
123	0.000615	0.000069
156	0.00135	0.0000381
157	0.000125	0.0000054
167	0.000729	0.000028
189	0.00142	0.0000023
Total dl-PCBs	0.20±0,045	0.019±0,0042

Note: Levels below LOD are highlighted in bold

For ndl-PCBs, the highest levels were of PCB-153 (2.02 ng/g in charcoal and 0.16 ng/g in ashes), followed by PCB-138 (0.92 ng/g in charcoal) and PCB-101 (0.91 ng/g in charcoal and 0.15 ng/g in ashes). The content of other ndl-PCBs was well below 0.15 ng/g in charcoal and equal or below 0.055 ng/g in ashes, as shown in Figure

2. Total content of ndl-PCBs was 4.3 ± 0.93 ng/g in charcoal, and 0.44 ± 0.10 ng/g in ashes, and again one order of magnitude below the level in charcoal. LOD for ndl-PCBs in charcoal was 0.00041 ng/g, and 0.00035 ng/g in ashes, what shows that results are far above LOD.

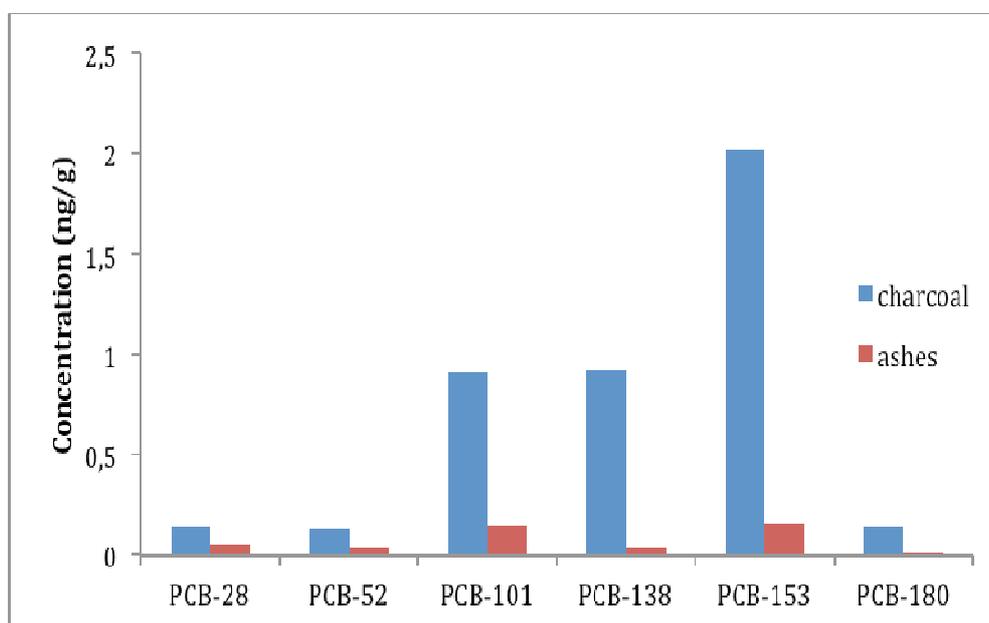


Figure 2 - Levels of ndl-PCBs in charcoal and in ashes from charcoal production in rudimentary kilns

Regarding PAHs, Table 2 presents the results in mass concentration, and Figure 3 presents the results in equivalent toxicity (TEQ). To calculate TEQ it was adopted TEF values from NISBET & LAGOY (1992)⁴ and US.EPA (1993)⁵. All 16 compounds of interest were detected in charcoal as well as in ashes, unless naphthalene in charcoal, and naphthalene and acenaphthylene in ashes. Total 16 PAH content in ashes was half of the content in charcoal. The compound with the highest concentration in charcoal was benz(a)anthracene (0.56 ng TEQ/g), followed by anthracene (0.40 ng TEQ/g) and benzo(a)pyrene (0.30 ng TEQ/g), what is very close to content of fluorene (0.28 ng TEQ/g). In ashes Naphthalene was the compound that presented the highest concentration (0.2 ng TEQ/g), followed by benzo(a)pyrene (0.2 ng TEQ/g), benzo(b)fluoranthene (0.14 ng TEQ/g) and benz(a)anthracene (0.11 ng TEQ/g).

Table 2 - Levels of PAHs in charcoal and ashes ($\mu\text{g/g}$)

PAH	Charcoal	Ashes
Naphtalene	0.2	0.2
Acenaphthylene	0.071	0.1
Acenaphthene	0.05	0.022
Fluorene	0.28	0.028
Phenanthrene	0.18	0.032
Anthracene	0.04	0.0079
Fluoranthene	0.12	0.081
Pyrene	0.11	0.077
Benz(a)anthracene	0.0056	0.0011
Chrysene	0.0093	0.0027
Benzo(b)fluoranthene	0.0022	0.0014
Benzo(k)fluoranthene	0.0016	0.0006
Benzo(a)pyrene	0.0003	0.0002
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.0004	0.0002
Dibenzo(ah)anthracene	0.0002	0.0001
Benzo(ghi)perylene	0.0003	0.0002
Total	1.1 ± 0.22	0.55 ± 0.11

Note: Levels below LOD are highlighted in bold

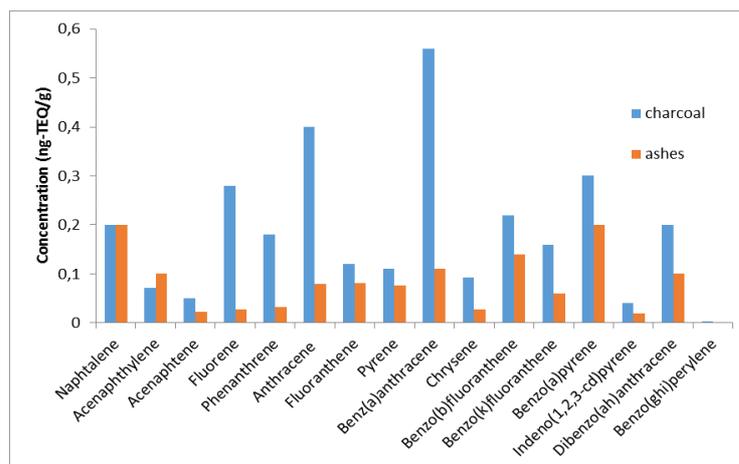


Figure 3 – Levels of HPAs in charcoal and in the ashes from rudimentary kilns. (ng TEQ/g)

References

1. Barbosa JMS, Re-Poppi N, Santiago-Silva M. (2006). *Environmental Research*. 101. p. 304 – 311.
2. Anunciação DAS, Sousa ET, Carvalho AB, Pereira PAP, Andrade JBA. (2008). *32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*.
3. De Assuncao JV, Squeira LCG, Tominaga MY, Meneses LVT, Soares NS, Almeida SA. (2013). *Organohalogen Compounds*, v. 75, p. 849-852.
4. Nisbet IC, Lagoy PK. *Regul Toxicol Pharm* 1992; 16: 290-300.
5. US Environmental Protection Agency [US EPA] (1993). *EPA/600/R-93/089*.

Anexo 4

Certificado de apresentação de trabalho no SHEWC 2014 (Safety, Health and Environment World Congress), em Cubatão (SP- Brasil)

SHEWC 2014
Society, Health and Environment
Research Organization

SHERO
Society, Health and Environment
Research Organization

CERTIFICATE



Science and Education
Research Council

The paper **EMISSÕES DE DIOXINAS E FURANOS NA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL EM FORNOS RUDIMENTARES** of the authors **Ligia Cristina Gonçalves de Siqueira, João**

Vicente de Assunção, Maria Yumiko Tomimaga, Lady Virginia Traldi Meneses, Nilson Silva Soares, Sergio Alex Constant de Almeida was presented at the

**XIV Safety, Health and Environment World Congress
SHEWC 2014**

Cubatão, July 23rd, 2014

Melany M. Camp

Prof. Dr. Melany M. Camp
Technical Program Chair

Claudio da Rocha Brito

Prof. Dr. Claudio da Rocha Brito
General Chair

ANEXO 5

Trabalho apresentado no SHEWC 2014 (Safety, Health and Environment World Congress), em Cubatão (SP- Brasil)

EMISSÕES DE DIOXINAS E FURANOS NA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL EM FORNOS RUDIMENTARES

Ligia Cristina Gonçalves de Siqueira¹, João Vicente de Assunção², Maria Yumiko Tominaga¹, Lady Virginia Traldi Meneses¹, Nilson Silva Soares², Sergio Alex Constant de Almeida¹

Abstract — *Brazil is a major global producer of charcoal, mainly from eucalyptus. In São Paulo, charcoal producers are in rural areas and use rudimentary kilns. As the carbonization process of wood involves temperatures in the range of formation of dioxins and furans, it is important to check its quantification to support impact studies on the environment and on the health of exposed populations. Samples of ambient air, charcoal and ashes were collected and analyzed according to current methodology. The concentrations of dioxins and furans in ambient air are close to those found in several Brazilian cities, concluding that they are in levels of urban atmospheric air, but can not be neglected. For coal and ashes, the results showed values are close to, but above the detection limit of the analytical method used, indicating that the content in both is very low and for the vinegar the results are very low too.*

Index Terms — *charcoal production, dioxins and furans, environment sampling, atmospheric emissions.*

INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores de carvão do mundo, com $9,9 \times 10^6$ toneladas produzidas em 2008, representando 2,7% da energia consumida no Brasil [1], voltado principalmente para o consumo doméstico. O Quênia e Zâmbia também são produtores importantes com cerca de 2,2 milhões t/ano e de 1 milhão de t/ano, respectivamente. A tecnologia de produção varia de rudimentar a tecnologias mais desenvolvidas, como a que utiliza micro-ondas. Em muitos casos, a eficiência do processo é muito baixa, cerca de 20 % [2].

Ao longo dos últimos 20 anos, 84% da produção foi destinada ao setor de ferro e aço, cerca de 8% para uso residencial e de 1,1% para o setor de serviços, como pizzarias e churrasqueiras [3]. O carvão vegetal de floresta plantada aumentou de 34 % em 1990 para 53% em 2008 [4]. No Estado de São Paulo, as matérias-primas são eucalipto (80%), Pinus (19%) e madeira nativa (1%), e a maioria das empresas produtivas (84%) está localizada em área rural [5].

Não há dados quantitativos disponíveis na literatura para as liberações de dioxinas e furanos (PCDD/PCDF) na produção de carvão vegetal. Há falta de fatores de emissão

para a atmosfera de dioxinas e furanos para este processo e sugere-se a utilização do fator de emissão da classe 1 da produção de coque, o que significa o maior fator de emissão ($3\mu\text{gTEQ/t}$) [6]. Com isso, a emissão estimada para a produção de carvão vegetal pode estar superestimada, mostrando a importância do desenvolvimento de fatores de emissão específicos. Este estudo é um primeiro esforço na verificação da importância das emissões a partir desta fonte. Em um segundo ensaio, a intenção é realizar a amostragem em chaminé, que terá enfoque especial uma vez que fornos rudimentares não tem chaminé e a tiragem é natural.

O carvão é obtido por pirólise ou carbonização da madeira, com auto-aquecimento, numa atmosfera pobre em oxigênio, que dura vários dias. No processo, além de carvão, são produzidos os gases não condensáveis e condensáveis (óleo pirolenhoso) e uma pequena quantidade de cinzas. O intervalo de temperatura do processo é de 200°C a 500°C. O processo tradicional tem um rendimento resultante de apenas 30 % a 40 %, ou seja, apenas esta percentagem do peso de madeira é transformada em carvão [7]. A produção de fumaça gerada no processo dura várias horas por dia, podendo chegar a 30-43 horas [8].

O óleo pirolenhoso é a fração aquosa do condensado, de cor marrom, constituído de cerca de 80% de água, sendo outros componentes presentes o ácido acético, o álcool metílico e a acetona. No Brasil, a utilização do licor pirolenhoso é preponderante na agricultura. Embora o interesse pelo produto seja decorrente da sua pouca toxicidade, a FAO (1987) classifica esse líquido como corrosivo, nocivo, altamente poluente e que se deve ter garantia de qualidade para a venda [9]. A alta concentração de alcatrão e outros compostos tóxicos, que poderão inviabilizar o produto para utilização na agricultura deve ser evitada. Além disso, o principal problema atualmente enfrentado pelos produtores de extrato pirolenhoso é o controle de qualidade, que ainda é precário, com a presença de compostos tóxicos e produtos de má qualidade [10]. Ainda haveria a possibilidade de, dentre esses compostos tóxicos estarem presentes as dioxinas e furanos, os quais, com o uso de produto na agricultura poderiam entrar na cadeia alimentar, contribuindo para sua contaminação.

¹ Ligia Cristina Gonçalves de Siqueira, Maria Yumiko Tominaga, Lady Virginia Traldi Meneses, Sergio Alex Constant de Almeida – CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, Av. Prof. Frederico Hermann Junior, 345, 05459-900, São Paulo, SP, Brazil, ligia.siqueira@gmail.com

² João Vicente de Assunção, Nilson Silva Soares – FSP-USP – Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, Avenida Doutor Arnaldo, 715, 01255-000, São Paulo, SP, Brazil, jianya@usp.br

MATERIAIS E MÉTODOS

Coleta e análise de amostras de ar

As amostras de ar ambiente foram coletadas de acordo com o Método USEPA TO-9ar [11], com dois amostradores do tipo PUF, modelo PS1 da Andersen Instruments, operando simultaneamente em dois pontos de uma planta de produção de carvão vegetal localizada no Estado de São Paulo, que utiliza fornos rudimentares típicos, sem chaminés para liberação dos gases. As partículas foram coletadas num filtro de microfibras de quartzo de 10,16 cm de diâmetro e a fase gasosa foi coletada em espuma de poliuretano de 6 cm de diâmetro e 7,62 cm de comprimento. Os pontos de coleta estavam muito próximos da tiragem natural dos gases de diferentes fornos (Figura 1).



FIGURA 1
PONTO DE COLETA DO AR AMBIENTE

O tempo de amostragem de 4 horas foi suficiente para coletar uma quantidade significativa de partículas no filtro totalizando duas amostras de 4 horas. As amostras coletadas no PUF e no filtro foram extraídas e analisadas separadamente, de acordo com o método USEPA 8290 A [12]. As amostras foram misturadas com $^{13}\text{C}_{12}$ - PCDD/F padrões internos (Wellington Laboratórios) e extraída por 24 horas em um extrator SOXHLET com solução de tolueno:acetona (9:1). Os extratos foram purificados numa coluna de sílica ácida (40 % de H_2SO_4 e 10% de AgNO_3) e, em seguida, em uma coluna de alumina. Os extratos finais foram concentrados até à secura e ressuspensos com 10 μl de padrões internos ($^{13}\text{C}_{12}$ - 1234- TCDD e $^{13}\text{C}_{12}$ - 123789 - HxCDD). Os extratos finais foram analisados em

um modelo de alta resolução cromatográfica gasosa Agilent 6890 acoplado a um espectrômetro de massa de alta resolução Autospec (HRGC/HRMS), operando com impacto de elétrons de ionização de 35eV, com uma resolução em massa de 10.000. O GC foi equipado com uma coluna capilar VF-Xms (60m x 0,25 mm id x 0,25 mm de espessura de filme). A análise de PCDD/F em amostras de ar foi realizada no laboratório da CETESB, em São Paulo, Brasil, acreditado pela ISO 17025.

Coleta e análise de amostras de carvão e cinzas

No mesmo dia foram coletadas amostras de carvão e de cinzas, as quais foram colocadas em frascos de vidro e enviadas para a Polónia para análise. Todo o trabalho analítico foi realizado em laboratório credenciado para análises de traços orgânicos na Cracóvia University of Technology, Cracóvia, na Polónia. 10g de amostra de carvão e 10 g de amostra de cinzas foram misturadas conforme as normas para PCDD/PCDF, marcadas com ^{13}C (Cambridge Isotope Laboratories), liofilizadas e extraídas 24h em um extrator SOXHLET com tolueno. O extrato de tolueno após a evaporação rotativa até cerca de 20 ml, foi limpo como segue: o extrato concentrado foi colocado no fundo de um tubo de polietileno selado com membrana semi-permeável de 80 mm de espessura de parede e limpo com 100 ml de hexano (solvente externo) durante a noite. O dialisato de hexano foi limpo com uma coluna de sílica-gel, revestido com ácido sulfúrico a 44 % e alumina, de acordo com o método EPA 1613 [13]. O extrato final foi enriquecido com 20 ml de solução de precisão e recuperação preparadas em nonano e evaporados até cerca de 20 μl de uma corrente baixa de nitrogênio. A determinação de PCDD/PCDF foi realizada por cromatografia gasosa com diluição isotópica - espectrometria de massa (ID-GC/MS-MS) num sistema da Thermo Scientific GCQ-1100/Trace2000 equipado com Xcalibur para aquisição de dados e software para análise. A separação foi realizada numa d.i. 30 m x 0,25 milímetros DB5MS J & W coluna capilar de 25 mM de cinema e DB17 30 mx 0,25 milímetros id DB5MS J & W coluna capilar de 25 filme m. A amostra de 2,5 mL de volume foi injetada no injetor de SSL, a 260 °C. O forno do GC foi programado como se segue: temperatura inicial de 130° C e mantida durante 3 minutos, seguida de elevação da temperatura de 50°C/minuto até 180 °C, em seguida, uma outra rampa de temperatura de 2 °C/minuto até 270 °C. Finalmente a rampa de temperatura foi de 20 °C/minuto até 300 °C e mantida durante 5 minutos.

Coleta e análise do óleo pirolenhoso

O óleo resultante do processo de carbonização de uma outra unidade de fabricação de carvão vegetal foi coletado em outro período e também foi analisado de acordo com o método EPA EUA 8290 A, já citado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela II mostra os resultados das concentrações de PCDD/F no ar ambiente referente às amostras coletadas.

A Tabela I mostra os resultados de análises de laboratório para as amostras de PCDD/F no ar ambiente.

TABELA I
NÍVEIS DE PCDD/F (PG AND PG TEQ WHO 2005) NAS AMOSTRAS DE AR AMBIENTE - FASE GASOSA E PARTICULADO

PCDD/F	AM1 PUF (pg)	AM1 Filter (pg)	Total AM.1 (pg)	Total AM.1 (pgTEQ)	AM2 PUF (pg)	AM.2 Filter (pg)	Total AM.2 (pg)	Total AM.2 (pgTEQ)
2378 - TCDD	1,54	0,61	2,15	2,15	1,10	0,66	1,76	1,76
12378- PeCDD	1,26	1,41	2,67	2,67	0,90	0,65	1,54	1,54
123478-HxCDD	0,78	0,68	1,46	0,15	0,59	0,75	1,34	0,13
123678-HxCDD	0,79	0,69	1,48	0,15	0,60	0,76	1,37	0,14
123789-HxCDD	0,82	0,72	1,55	0,15	0,63	0,80	1,43	0,14
1234678-HpCDD	0,61	3,02	3,63	0,04	0,54	1,42	1,96	0,02
OctaCDD	0,47	1,73	2,20	0,00066	0,50	2,00	2,50	0,00075
2378 - TCDF	2,21	6,57	8,78	0,88	1,08	3,73	4,81	0,48
12378- PeCDF	0,96	3,74	4,70	0,14	0,72	0,78	1,50	0,05
23478- PeCDF	0,96	5,50	6,46	1,94	0,73	0,78	1,51	0,45
123478-HxCDF	0,63	3,07	3,70	0,37	0,55	0,42	0,97	0,10
123678-HxCDF	0,63	0,71	1,34	0,13	0,55	0,42	0,97	0,10
234678-HxCDF	0,66	0,75	1,41	0,14	0,58	0,44	1,02	0,10
123789-HxCDF	0,89	1,00	1,89	0,19	0,78	0,59	1,37	0,14
1234678-HpCDF	0,72	2,54	3,26	0,03	1,83	0,57	2,40	0,02
1234789-HpCDF	1,00	0,48	1,48	0,01	0,58	0,78	1,36	0,01
OctaCDF	4,74	3,47	8,21	0,00246	4,01	3,63	7,64	0,00229
Total PCDD/PCDF			56,37	9,150			35,44	5,191

(*) Resultados abaixo do Limite de Detecção (LOD) estão destacados em negrito.

TABELA II
CONCENTRAÇÃO DE PCDD/PCDF NO AR AMBIENTE DA PLANTA DE PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL

Amostra	Volume de ar (m ³)*	Concentração no ar ambiente (pg/m ³)	Concentração no ar ambiente (pg-TEQ/m ³)	Média (fg/m ³)	Média (fg-TEQ/m ³)
AM.1	52,08	1,082	0,176	883,1	137,9
AM.2	51,82	0,684	0,100		

(*) Nas condições padrão (25°C and 1 atm)

Para fins de comparação a Tabela III mostra os resultados das coletas realizadas no ar atmosférico de três cidades do Estado de São Paulo. A concentração média obtida neste estudo (137,9 fg-TEQ/m³) para a área de produção do carvão, além de estar um valor de limite superior, está na faixa de concentrações dessas áreas urbanas. A área que circunda a empresa é tipicamente rural, sem nenhuma outra fonte significativa de PCDD/PCDF. Assim, esta fonte está emitindo PCDD/PCDF e seu impacto não é desprezível, mas as suas emissões são, provavelmente, de baixa intensidade, visto que as concentrações na fonte são

geralmente de um, dois ou até três ordens de grandeza maiores do que no ar atmosférico comparando com a amostra de PAH (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) coletadas igualmente ao lado de fornos do mesmo tipo. Num outro estudo, as coletas foram realizadas durante 8 horas e os 16 PAH de interesse foram detectados, com uma concentração média da soma dos 16 PAH de 28±0,66µg/m³, um resultado de três ordens de grandeza mais altas do que as concentrações habituais de PAH em ar urbano [20].

TABLE III
NÍVEIS DE DIOXINS E FURANOS EM TRÊS CIDADES DO ESTADO DE SÃO PAULO (fg-TEQ/m³)

Cidade (ano)	Área Urbana	Área urbana and industrial	Área Industrial	Área Rural	Referências
Araraquara (1995)	13 - 215			42 - 267(*)	[14]
Cubatão (1995)		19 - 23	17 - 72		[14]
São Paulo (1995)	86 - 169				[14]
São Paulo (2000/2001)	40 - 223	39 - 751			[15]
São Paulo (2006)	19-225	21 -165			[16]

(*) muito próximo do valor da queima da palha de cana.

Os resultados da análise do carvão e cinzas estão apresentados na Tabela IV. Geralmente, os valores encontrados estão perto ou um pouco acima do limite de detecção (LOD) do método. Considerando o valor de LOD para os resultados abaixo dele, o total de concentrações resultou em $0,14 \pm 0,037$ pg-TEQ/g de carvão e $0,11 \pm 0,029$ pg-TEQ/g de cinzas. Ambos podem ser assumidos como sendo valores baixos uma vez que eles são próximos para LOD ($0,113$ pg-TEQ/g e $0,105$ pg-TEQ/g, respectivamente).

Esta conclusão é verdadeira também quando comparado com os dados de cinzas de carvão e combustão de biomassa

em caldeiras elétricas. Na nova versão do Toolkit para PCDD/PCDF [17] para a estimativa de emissão é usada uma média de 4 pg-TEQ/g de cinzas para a combustão de carvão em usinas de energia e um valor de 0,48 pg-TEQ/g de cinzas da caldeira de força na queima de combustível limpo [18].

Os resultados da análise do óleo pirolenhoso estão na Tabela V. Pode-se observar que os valores estão muito baixos, indicando que a presença de PCDD/F não é representativa.

TABELA IV
CONCENTRAÇÕES DE PCDD/PCDF NO CARVÃO E NAS CINZAS DO FORNO RUDIMENTAR

PCDD/F	Carvão (pg/g)	Cinzas (pg/g)	Carvão (pg-TEQ/g)	Cinzas (pg-TEQ/g)
2378 - TCDD	0,022	0,022	0,022	0,022
12378- PeCDD	0,028	0,024	0,028	0,024
123478-HxCDD	0,048	0,031	0,0048	0,0031
123678-HxCDD	0,032	0,02	0,0032	0,002
123789-HxCDD	0,035	0,029	0,0035	0,0029
1234678-HeptaCDD	0,12	0,13	0,0012	0,0013
OctaCDD	0,48	0,91	0,000144	0,000273
2378 - TCDF	0,3	0,06	0,03	0,006
12378- PeCDF	0,042	0,035	0,00126	0,00105
23478- PeCDF	0,061	0,054	0,0183	0,0162
123478-HxCDF	0,088	0,084	0,0088	0,0084
123678-HxCDF	0,067	0,064	0,0067	0,0064
234678-HxCDF	0,082	0,069	0,0082	0,0069
123789-HxCDF	0,07	0,058	0,007	0,0058
1234678-HpCDF	0,146	0,148	0,00146	0,00148
1234789-HpCDF	0,116	0,105	0,00116	0,00105
OctaCDF	0,124	0,115	0,0000372	0,0000345
Total PCDD/F	1,861	4,29	0,15	0,11

TABELA V
CONCENTRAÇÕES DE PCDD/PCDF NO ÓLEO PIROLENHOSO (CONDENSADO) EXTRAÍDO

PCDD/F	(pg/ml)	(pg-TEQ/ml)
2378 - TCDD	0,0053	0,0053
12378- PeCDD	0,0052	0,0052
123478-HxCDD	0,0058	0,00058
123678-HxCDD	0,0058	0,00058
123789-HxCDD	0,0062	0,00062
1234678-HeptaCDD	0,0061	0,000061
OctaCDD	0,0073	0,00000219
2378 - TCDF	0,011	0,0011
12378- PeCDF	0,0043	0,000129
23478- PeCDF	0,0043	0,00129
123478-HxCDF	0,0033	0,00033
123678-HxCDF	0,0032	0,00032
234678-HxCDF	0,0033	0,00033
123789-HxCDF	0,0046	0,00046
1234678-HpCDF	0,0031	0,000031
1234789-HpCDF	0,0045	0,000045
OctaCDF	0,0095	0,00000095
Total PCDD/F	0,0928	0,0168

(*) Resultados abaixo do Limite de Detecção (LOD) estão destacados em negrito.

CONCLUSÃO

Os valores de concentração de PCDD/F encontrados no ar ambiente estão próximos de áreas urbanas, indicando que essas concentrações não são desprezíveis. Já para o carvão, as cinzas e o óleo pirolenhoso as concentrações são muito baixas, indicando que as mesmas não são representativas. No entanto, recomenda-se novos estudos para confirmação dessa tendência e para melhor caracterização das emissões de PCDD/F oriundas dessa fonte de emissão.

REFERENCES

- [1] [EPE] Empresa de Pesquisas Energéticas [Energy Research Company], 2010.
- [2] Adam JC. Improved and more environmentally friendly charcoal production system using a low-cost retort-kiln (Eco-charcoal). *Renewable Energy*, 34, 2009, pp. 1923-1925.
- [3] Duboc, Eny, Costa, Caroline Jacome, Veloso, Rui Fonseca, Oliveira, Leonardo Santos, Paludo, Adriano. Panorama Atual da produção de Carvão Vegetal no Brasil e no Cerrado. *Empresa Cerrados*. Documentos 197, 2007.
- [4] Calais, Dárcio. Florestas Energéticas no Brasil. Demanda e Disponibilidade. Associação Mineira de Silvicultura, 2009.
- [5] SINCAL, FCESP & SEBRAE-SP. Diagnóstico sobre a cadeia produtiva de carvão no Estado de São Paulo. 2000.
- [6] [UNEP] United Nations Environment Program. Toolkit 2005.
- [7] Brito, José Otavio. O Uo Energético da Madeira. *Estudos Avançados* 21(59), 2007.
- [8] Santos Barbosa Joyce Mara, Ré-Poppi Nilva, Santiago-Silva Mary. Polycyclic aromatic hydrocarbons from wood pyrolysis in charcoal production furnaces. *Environmental Research*, 101, 2006, pp 304-311.
- [9] Galvan, Ariadne, Robledo, Jeremias Blanco e Sgarbiero, Ricardo Stella. Carvão vegetal e suas propriedades. [trabalho de graduação em biocombustíveis]. Piracicaba: FATEC, 2011.
- [10] Campos, Angela Diniz. Técnicas para Produção de Extrato Pirolenhoso para Uso Agrícola. ISSN 1981-5999. Versão online
- [11] [US EPA] United States Environmental Protection Agency. Method TO-9a. Determination Of Polychlorinated, Polybrominated and Brominated/Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in Ambient Air. 2nd Ed. 1999.
- [12] [US EPA] Method 8290A. Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) by high-resolution gas chromatography/high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS). Rev.1. 2007
- [13] [US EPA] Method 1613. Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, 1994.
- [14] [CETESB] Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Avaliação dos compostos orgânicos provenientes da queima de palha de cana-de-açúcar na região de Araraquara e comparação com medições efetuadas em São Paulo e Cubatão. 2002.
- [15] De Assunção João Vicente, Pesquero Celia Regina, Bruns RE, Carvalho LRF (2005). *Chemosphere* 58(10), 2005, pp.1391-1398.
- [16] De Assunção João Vicente, Pesquero Celia Regina, Carvalho LRF, et al. (2008). *Organ Comp*; 70, 2008, pp. 1518-1521.
- [17] [UNEP] United Nations Environment Program. Toolkit 2013, 2013.
- [18] Uloth, Vic, van Heek, Ron. Dioxin and furan emission factors for combustion operations in pulp mills. NPRI Guidance document 2002

Anexo 6

Certificado de apresentação de trabalho no IV Seminário da Faculdade de Saúde
Pública – USP (2013)



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA



CERTIFICADO

Certificamos que João Vicente de Assunção, Ligia Cristina Gonçalves de Siqueira, Maria Yumiko Tominaga, Lady Virginia Traldi Meneses, Nilson Silva Soares, Sergio Alex Constant de Almeida apresentaram o trabalho “Dioxinas e Furanos na Produção de Carvão Vegetal, em Fornos Rudimentares”, na forma de pôster no “IV Seminário de Pesquisa da Faculdade de Saúde Pública”, realizado em 4 de novembro de 2013.

São Paulo, 4 de novembro de 2013.

Prof. Dra. Helena Ribeiro
Diretora da Faculdade de Saúde Pública - FSP/USP

Prof. Dra. Dirce Maria Trevisan Zanetta
Presidente da Comissão de Pesquisa - FSP/USP

Prof. Dra. Maria do Rosario Dias de Oliveira Latorre
Presidente da Comissão de Cultura e Extensão Universitária - FSP/USP

Anexo 7

Trabalho apresentado no IV Seminário da Faculdade de Saúde Pública – USP (2013)

133	DIOXINAS E FURANOS NA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL, EM FORNOS RUDIMENTARES
João Vicente de Assunção, Ligia Cristina Gonçalves de Siqueira , Maria Yumiko Tominaga, Lady Virginia Traldi Meneses, Nilson Silva Soares, Sergio Alex Constant de Almeida ligia.siqueira@gmail.com	
<p>Introdução: O Brasil é um grande produtor mundial de carvão vegetal, principalmente de eucalipto. A maior parte da produção é destinada ao setor siderúrgico, e em menor escala para cozimento de alimentos, tanto doméstico com no setor de serviços. No Estado de São Paulo, as carvoarias se encontram na área rural e utilizam extensivamente fornos rudimentares. Dados de liberação de dioxinas e furanos (PCDD/Fs) com essa prática ainda são desconhecidos. O processo envolve temperaturas na faixa de formação desses compostos, tornando-se importante verificar sua quantificação para subsidiar estudos de impacto na saúde das populações expostas, além de alternativas de alteração do processo e práticas produtivas. Objetivos: Investigar a liberação de dioxinas e furanos no processo de carbonização da madeira, em fornos rudimentares e sua presença no ambiente, no produto e nas cinzas residuais. Métodos: Amostras de ar do ambiente foram coletadas simultaneamente pelo método US.EPA TO-9ar com 2 amostradores PUF, modelo PS1, pertencentes à Faculdade de Saúde Pública, em dois pontos do ambiente de produção do carvão, no interior de São Paulo; as análises foram realizadas pelo método US.EPA 8290a com HRGC/HRMS, no Laboratório de Dioxinas da CETESB-SP. Amostras do carvão e das cinzas do forno foram coletadas e analisadas por cromatografia gasosa e espectrometria de massas (ID-GC/MS-MS), no Laboratório de Análise de Traços Orgânicos da <i>Cracow University of Technology</i>, Cracóvia, Polônia. Resultados: Os valores para o ar ambiente da carvoaria estão dentro da faixa encontrada em várias cidades brasileiras, inclusive São Paulo. No carvão e nas cinzas, os resultados apontaram valores próximos, mas acima do limite de detecção do método analítico utilizado. Conclusão: As concentrações encontradas estão em níveis de ar atmosférico urbano, mas não podem ser desprezadas; o nível no produto e nas cinzas é muito baixo. Os estudos devem prosseguir para investigação de outros poluentes e verificação das emissões.</p>	

Anexo 8

Certificado de apresentação de trabalho no V Seminário da Faculdade de Saúde
Pública – USP (2014)



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA
COMISSÃO DE CULTURA E EXTENSÃO UNIVERSITÁRIA



ATESTADO

Atestamos que João Vicente de Assunção, Ligia Cristina Gonçalves de Siqueira, Adam Grochowalski, Lady Virginia Traldi Meneses e Sergio Alex Constant de Almeida apresentaram o trabalho **Conteúdo de Bifenilas Policloradas (PCB) e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) no Carvão Vegetal e nas Cinzas da Produção de Carvão Vegetal em Fornos Rudimentares**, na forma de apresentação oral, no V Seminário de Pesquisa da Faculdade de Saúde Pública, realizado em 29 de outubro de 2014.

São Paulo, 29 de outubro de 2014.

Prof. Dr. Victor Wünsch Filho
Diretor da Faculdade de Saúde Pública-FSP/USP

Prof. Dr. João Vicente de Assunção
Presidente da Comissão de Pesquisa-FSP/USP

Prof. Dr. Leandro Luiz Giatti
Presidente da Comissão de Cultura e
Extensão Universitária-FSP/USP

Anexo 9

Trabalho apresentado no V Seminário da Faculdade de Saúde Pública – USP (2014)

09	CONTEÚDO DE BIFENILAS POLICLORADAS (PCB) E HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA) NO CARVÃO VEGETAL E NAS CINZAS DA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL EM FORNOS RUDIMENTARES
Lígia Cristina Gonçalves de Siqueira, Adam Grochowalski, Lady Virginia Traldi Meneses, Sergio Alex Constant de Almeida, João Vicente de Assunção.	
liqia.siqueira@gmail.com	
<p>Introdução: No Estado de São Paulo (Brasil), o carvão vegetal é produzido em larga escala em fornos rudimentares, sem controle específico para as emissões atmosféricas, as quais podem conter compostos tóxicos, em especial os orgânicos aromáticos. A análise do carvão e das cinzas pode indicar o teor desses elementos na produção do carvão. Objetivos: Determinar os teores de dl-PCBs (dioxin-like PCB), ndl-PCBs (non-dioxin like PCB) e HPAs no carvão e nas cinzas da pirólise da madeira (eucalipto, com casca), em fornos rudimentares, na região de Bragança Paulista (SP). Método: Amostras foram coletadas e enviadas para um Laboratório da Universidade da Cracóvia (Polônia) e analisadas conforme método US.EPA 1613, por cromatografia de gás com diluição isotópica - espectrometria de massa em tandem (ID-GC/MS-MS) sobre um sistema 1100 GCQ Thermo Scientific/Trace 2000 equipado com sistema de aquisição de dados e software de análise Xcalibur. Resultados: Para os dl-PCBs, o teor total no carvão foi maior do que nas cinzas. Os mais altos níveis desses compostos no carvão foram para PCB-126 (90,74%), seguido do PCB-118 (4,9%). Todos os outros dl-PCBs foram inferiores a 1%. Nas cinzas, o maior teor foi também de PCB-126 (82,9%), seguido pelo PCB-169 (8,5%), PCB-118 (4,5%) e PCB-77 (2,1%). Todos os teores dos outros PCBs também estavam abaixo de 1%. Para os ndl-PCBs, os níveis mais elevados foram de PCB-153 no carvão e nas cinzas. O teor de outros ndl-PCBs nas cinzas estava abaixo do nível do carvão. Quanto aos PAHs, todos os 16 compostos de interesse foram detectados no carvão, bem como nas cinzas, a menos do naftaleno no carvão, e do naftaleno e acenafileno nas cinzas. O composto com a maior concentração no carvão foi benzo(a)antraceno, seguido do antraceno e do benzo(a)pireno com valor muito próximo do teor de fluoreno. Nas cinzas, o naftaleno foi o composto que apresentou a concentração mais elevada, seguido de benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno e benzo(a)antraceno. Conclusão: Os resultados mostraram que estes compostos tóxicos estavam presentes tanto no carvão quanto nas cinzas, necessitando de mais estudos sobre seus impactos.</p>	
<p align="center">CONTENT OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs) AND POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN CHARCOAL AND ASHES IN THE PRODUCTION OF CHARCOAL IN RUDIMENTARY KILNS</p>	
<p>Introduction: In São Paulo State (Brazil), charcoal is produced on a large scale in rudimentary kilns without specific atmospheric emission control, and it may contain toxic compounds, especially aromatic organics. The analysis in charcoal and its ashes can provide an indication of the content of these compounds in the production of charcoal. Objectives: Content of dl-PCB (dioxin-like PCB), ndl-PCB (non-dioxin like PCB) and PAH were determined in the charcoal and ashes after the pyrolysis of wood (eucalyptus, unpeeled) in rudimentary kilns in the Bragança Paulista region (SP). Methods: Samples were collected and sent to a laboratory of the University of Krakow (Poland) and analyzed according to US.EPA Method 1613, by gas chromatography with isotope dilution - tandem mass spectrometry (ID-GC / MS-MS) 1100 GCQ over a Thermo Scientific / Trace 2000 equipped with data acquisition system and software Xcalibur for analysis. Results: For dl-PCB, the total content in the charcoal was always higher than in ashes. The highest level in the charcoal was for PCB-126 (90.74%), followed by PCB-118 (4.9%). All other dl-PCBs were less than 1%. In ashes, the highest content was also for PCB-126 (82.9%), followed by PCB-169 (8.5%), PCB-118 (4.5%) and PCB-77 (2.1%). All other PCBs had levels below 1%. For ndl-PCBs, the highest level was for PCB-153 both in charcoal and in ashes. The content of all other ndl-PCBs in ashes was lower than in charcoal. In relation to PAHs, all 16 compounds of interest were detected in charcoal, and in ashes unless naphthalene in charcoal and naphthalene and acenaphthylene in ashes. The compound in the charcoal with highest concentration was benzo(a)anthracene, followed by anthracene and benzo(a)pyrene, being the later very close to fluorene value. In ashes, naphthalene was the compound that had the highest concentration, followed by benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene and benzo(a)anthracene. Conclusion: The results showed that these toxic compounds were present in both charcoal and ashes, requiring more studies on its impact.</p>	

Anexo 10

Trabalho enviado para o 35ª Simpósio Internacional sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), em São Paulo (Brasil) (2015)

PCDD/F EMISSION FACTOR FOR CHARCOAL PRODUCTION IN RUDIMENTARY KILNS

Siqueira LCG^{1*}, De Assunção JV²

¹CETESB – Environmental Agency of the State of São Paulo, Brazil, Avenida Professor Frederico Hermann Junior, 345, São Paulo, ZIP CODE 05459-900, Brazil;

²School of Public Health, University of São Paulo, Avenida Doutor Arnaldo, 715, São Paulo, Brazil.

Introduction

No data are available in the literature for releases of dioxins and furans from charcoal production. UNEP's Toolkit¹ suggests the use of the emission factor of Class 1 of coke production, to estimate these emissions, which may be overestimated for charcoal production in rudimentary kilns, since raw material and the production process differ. The aim of this study was the determination of preliminary PCDD/F emission factors for this type of kilns largely used in developing countries. For this study a modified stack sampling method based on US EPA Method 23² was applied since the rudimentary kilns do not have stack and the draft is natural. Raw material used was eucalyptus with bark. Description of the production process and statistics about charcoal production in Brazil and around the World is given by De Assuncao et al³.

Materials and methods

Samples were withdrawn from the gas stream by a sampling probe, and collected on a glass fiber filter, followed by a packed column of adsorbent material (XAD2), according to US EPA Method 23², with Sampling Train assembled by Airservices and certified by CETESB (CIPA CP-10). (Figure 1). The sample was performed in carbonization phase of white smoke. Average sampling flowrate was 21.73 Nm³.h⁻¹. The sample cannot be separated into a particle vapor fraction. PCDDs and PCDFs were extracted from the sample, and then separated by high resolution gas chromatography, and measured by high resolution mass spectrometry. The XAD2 resin and filter samples were extracted and analysed separately according to the method US EPA 8290A⁴.



Figure 1 – Sampling system for PCDD/Fs

The samples were spiked with ¹³C₁₂-PCDD/F internal standards (Wellington Laboratories) and extracted for 16 hours in a Soxhlet extractor with toluene. The extracts were purified on an acid silica column (60% H₂SO₄ and 40% silica gel) and a Florisil column. The final extracts were concentrated to dryness and resuspended with 10µl of internal standards (¹³C₁₂-1,2,3,4-TCDD and ¹³C₁₂-1,2,3,7,8,9-HxCDD). The final extracts were analyzed in a GC Agilent 6890 with high resolution mass spectrometer (HRGC/HRMS) of Micromass, operating with electron impact ionization of 35eV at a mass resolution of 10.000. The GC was fitted with a DB5-MS capillary column (60m x 0.25 mm id x 0.25 µm film thickness). The PCDD/F analysis in air samples was performed by an ISO 17025 accredited laboratory (CRONOLAB Referencia em Análises Químicas e Ambientais Ltda, in Rio de Janeiro, Brazil). A field blank was used and its results were subtracted from results in samples.

Results and discussion

Results are showed in Table 1. PCDDs presented total concentration slightly higher than PCDFs in both samples, showing that dioxin emissions predominate during carbonization of biomass in rudimentary kilns. Although the concentrations found can be considered low, they are not negligible.

Table 1 – Results of of PCDD/F sampling in emissions from charcoal production in rudimentary kilns

Congeners	Sample			
	Sample 1		Sample 2	
	Concentration (ngTEQ.Nm ⁻³) (^{1,2,3,4})	Emission Rate (µgTEQ.h ⁻¹)	Concentration (ngTEQ.Nm ⁻³) (^{1,2,3,4})	Emission Rate (µgTEQ.h ⁻¹)
DIOXINS				
2,3,7,8 –TCDD	0.00144	0.00003	0.00060	0.00001
1,2,3,7,8 – PeCDD	0.00275	0.00006	0.00175	0.00004
1,2,3,4,7,8 – HxCDD	0.00010	0.000002	0.00011	0.000002
1,2,3,6,7,8 – HxCDD	0.00014	0.000003	0.00007	0.000001
1,2,3,7,8,9 – HxCDD	0.00009	0.000002	0.00008	0.000002
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0.00003	0.000001	0.00003	0.000001
OCDD	0.00001	0.0000001	0.00001	0.0000001
Total Dioxins	0.00456	0.0000981	0.00265	0.0000561
FURANS				
2,3,7,8–TCDF	0.00068	0.000015	0.00032	0.00001
1,2,3,7,8–PeCDF	0.00014	0.000003	0.00007	0.000001
2,3,4,7,8–PeCDF	0.00134	0.000030	0.00062	0.00001
1,2,3,4,7,8–HxCDF	0.00051	0.000011	0.00040	0.00001
1,2,3,6,7,8–HxCDF	0.00035	0.000008	0.00026	0.00001
1,2,3,7,8,9–HxCDF	0.00031	0.000007	0.00025	0.00001
2,3,4,6,7,8–HxCDF	0.00012	0.000003	0.00012	0.000003
1,2,3,4,6,7,8–HpCDF	0.00006	0.000001	0.00020	0.000004
1,2,3,4,7,8,9–HpCDF	0.00002	0.0000004	0.00006	0.000001
OCDF	0.00001	0.0000001	0.00023	0.000005
Total Furans	0.00354	0.0000785	0.00253	0.000064
SUM OF 17 DIOXINS AND FURANS 2,3,7,8-SUBSTITUTED				
Total PCDD/Fs	0.00810	0.00018	0.00518	0.00012

(1) Expressed in Equivalent Toxicity to 2,3,7,8 Tetrachlorodibenzo p-Dioxin (TEQ-WHO 2005)

(2) Calculated based on the Limit of Detection (LOD)

(3) Results above LOD are highlighted in bold

(4) Normal conditions: 0°C, 1 atm

Among congeners of dioxins the predominance was of 1,2,3,7,8 – PeCDD followed by the 2,3,7,8 –TCDD, the most toxic one, in both samples. Among congeners of furans the predominance was of 2,3,4,7,8–PeCDF in both samples, followed by 2,3,7,8–TCDF in sample 1 and by the 1,2,3,4,7,8–HxCDF, in sample 2.

Figure 2 – PCDD Congeners distribution in emissions from charcoal production in rudimentary kilns

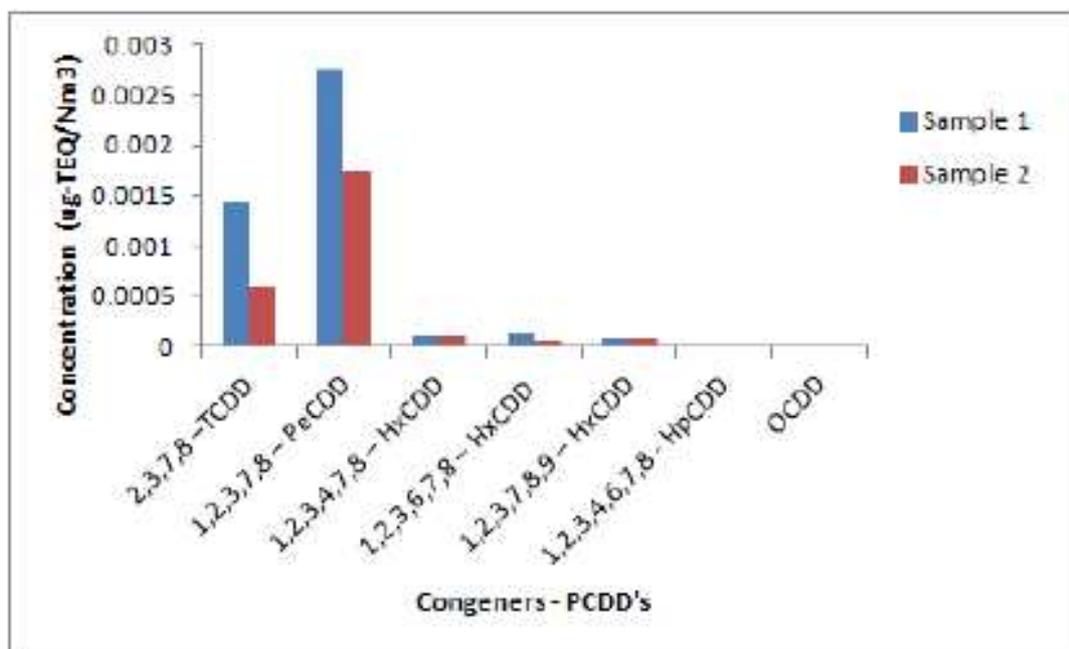
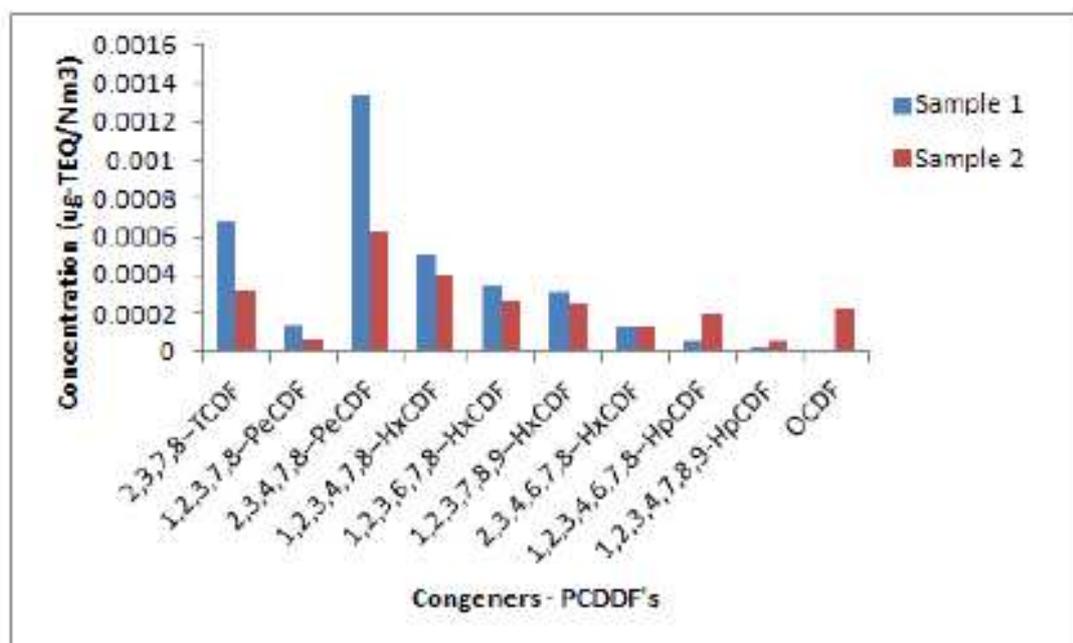


Figure 3 – PCDF Congeners distribution in emissions from charcoal production in rudimentary kilns



Emission Factor Calculation

To determine emission factor (EF) it was adopted the following:

- Mass emission in equivalent toxicity (TEQ).
- Kiln production: and average of 0.375 Mt (metric tons) of charcoal per batch.
- Carbonization time: it was used of 43 hours⁵, during which white smoke were visible

Emission factor was obtained as the product of mass emission and operating time divided by the amount of production in one batch. Results are showed in Table 2. The average Emission Factor resulted in 0.056 $\mu\text{g-TEQ/Mt}$.

Sample	Mass Emission ($\mu\text{g-TEQ/h}$)	Charcoal Production in one batch (Mt)	Carbonization Time (h)	Emission Factor ($\mu\text{g-TEQ/Mt}$ of charcoal)
1	0.00018	0.375	43	0.021
2	0.00011	0.375	43	0.013
Average				0.017

Note: Mt means metric tons

In conclusion: the Emission Factor obtained in this study confirms that UNEP's recommendation¹ of using class 1 of coke production (3 $\mu\text{g-TEQ/t}$) as a value for charcoal production (simple plants) overestimates the emission from this type of emission source. Emission Factor of Class 2 of UNEP's Toolkit¹ for coke production (0.03 $\mu\text{g-TEQ/t}$) is closer to the results of this study.

Acknowledgements:

We want to express our gratitude to CETESB's people that contributed to this study, especially those from Office of Atibaia, and also to the charcoal production plant for the permission to perform the sampling works.

References:

1. [UNEP] United Nations Environment Program (2013). Geneva, Switzerland. (Toolkit 2013).
2. [US.EPA] United States Environmental Protection Agency (1971). Method 23. Washington, DC., USA
3. De Assuncao JV, Siqueira LCG, Tominaga MY, Meneses LVT, Soares NS, Almeida SAC. Organ Comp 75: 849-852
4. [US.EPA] United States Environmental Protection Agency (2007). Method 8290A. Washington, DC., USA
5. Santos Barbosa JM, Ré-Poppia N, Santiago M. (2006). Environmental Research 101, 304-311

Anexo 11

Cursos ministrados sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs)
(2012 – 2015)



Ministério do
Meio Ambiente



SECRETARIA DO
MEIO AMBIENTE



CERTIFICADO

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), na qualidade de Centro Regional da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), para a América Latina e Caribe, a Agência Brasileira de Cooperação (ABC) e a Agência de Cooperação Internacional do Japão (JICA) certificam que **LIGIA CRISTINA G. DE SIQUEIRA** ministrou 17h00 hora(s)aula(s) no Módulo I, do “I Curso Internacional para Capacitação Intensiva em la Gestión Ambiental de los Contaminantes Orgánicos Persistentes - COPS”, no âmbito do Programa de Treinamento para Terceiros Países (TCTP), com carga horária de 122 horas, realizado no período de 09 a 27 de janeiro de 2012, na CETESB, em São Paulo, Brasil.

佐藤 一朗

Satoshi Murosawa
Coordenador de Cooperação
Técnica do Japão no Brasil
Agência de Cooperação Internacional do
Japão - JICA

Ministro Marco Farani
Diretor da Agência Brasileira de
Cooperação - ABC
Ministério das Relações Exteriores - MRE

Otavio Okano
Diretor Presidente
Companhia Ambiental do Estado de São
Paulo - CETESB / Centro Regional da
Convenção de Estocolmo sobre POPs, para a
América Latina e Caribe



JBPB
PARCERIA DE PARCERIA BRASIL-JAPÃO



Ministério do
Meio Ambiente



CERTIFICADO

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), na qualidade de Centro Regional da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs), para a América Latina e Caribe, a Agência Brasileira de Cooperação (ABC) e a Agência de Cooperação Internacional do Japão (JICA) certificam que **LIGIA CRISTINA GONÇALVES DE SIQUEIRA** ministrou 29 hora(s) aula(s) no **Módulo I: GESTIÓN AMBIENTALMENTE ADECUADA DE LOS CONTAMINANTES ORGÁNICOS PERSISTENTES – COPS** do “II Curso Internacional para Capacitación Intensiva en la Gestión Ambiental de los Contaminantes Orgánicos Persistentes – COPS del Convenio de Estocolmo”, no âmbito do Programa de Treinamento para Terceiros Países (TCTP), com carga horária de 128 horas, realizado no período de 07 a 24 de janeiro de 2013, na CETESB, em São Paulo, Brasil.

Satoshi Murosawa
Coordenador de Cooperação
Técnica do Japão no Brasil
Agência de Cooperação Internacional do
Japão - JICA

Fernando José Marroni de Abreu
Diretor da Agência Brasileira de
Cooperação - ABC
Ministério das Relações Exteriores - MRE

Otávio Okano
Diretor Presidente
Companhia Ambiental do Estado de São
Paulo - CETESB / Centro Regional da
Convenção de Estocolmo sobre POPs, para a
América Latina e Caribe



From
the People of Japan

JBPP
PROGRAMA DE PARCERIA
BRASIL-JAPÃO



Ministério do
Meio Ambiente

BRASIL
MIL ANOS DE PARCERIA



CERTIFICADO

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), na qualidade de Centro Regional da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) para a América Latina e Caribe, a Agência Brasileira de Cooperação (ABC) e a Agência de Cooperação Internacional do Japão (JICA) certificam que **LÍGIA CRISTINA G. DE SIQUEIRA** ministrou 21 hora(s) aula(s) no **Curso I: GESTIÓN AMBIENTAL DE LOS PRODUCTOS QUÍMICOS Y SUS DESECHOS EN ESPECIAL COPs y Hg**”, do “III Programa Internacional de Capacitación Intensiva de la Gestión Ambiental de los Productos Químicos y sus desechos, en especial Poluentes Orgánicos Persistentes (COPs) e Mercurio (Hg)”, no âmbito do Programa de Treinamento para Terceiros Países (TCTP), com carga horária de 136 horas, realizado no período de 20 de janeiro a 07 de fevereiro de 2014, na CETESB, São Paulo – SP – Brasil.

Satoshi Murotsuka
Coordenador de Cooperação
Técnica do Japão no Brasil
Agência de Cooperação Internacional do
Japão - JICA

Fernando José Mirroni de Abreu
Diretor da Agência Brasileira de
Cooperação - ABC
Ministério das Relações Exteriores - MRE

Otavio O'Gano
Diretor Presidente
Companhia Ambiental do Estado de São
Paulo - CETESB / Centro Regional da
Convenção de Estocolmo sobre POPs, para a
América Latina e Caribe



CERTIFICADO

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), na qualidade de Centro Regional da Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) para a América Latina e Caribe, a Agência Brasileira de Cooperação (ABC) e a Agência de Cooperação Internacional do Japão (JICA) certificam que Ligia Cristina G de Siqueira ministrou 19 horas e 30 minutos no Curso "Gestión Ambiental de los Productos Químicos y Sus Desechos en Especial COPs y Hg", do "IV Programa Internacional de Capacitación Intensiva para la Gestión Ambiental de los Productos Químicos y sus Desechos, en Especial Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs) e Mercurio (Hg)", no âmbito do Programa de Treinamento para Terceiros Países (TCTP), com carga horária de 130 horas, realizado no período de 12 a 30 de janeiro de 2015, na CETESB, São Paulo – SP – Brasil.


Satoshi Murosawata
Coordenador de Cooperação
Técnica do Japão no Brasil
Agência de Cooperação Internacional do
Japão - JICA


Otavio Okano
Diretor Presidente
Companhia Ambiental do Estado de São
Paulo – CETESB / Centro Regional da
Convenção de Estocolmo sobre POPs, para a
América Latina e Caribe


Fernando José Marroni de Abreu
Embaixador
Diretor da Agência Brasileira de
Cooperação – ABC
Ministério das Relações Exteriores - MRE