



Universidade Federal
de São João del-Rei

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAPEBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL MISTO DE CARVÃO DE
EUCALIPTO E ALUMÍNIO SOL-GEL**

RENAN GABRIEL CONDÉ SANTOS

OURO BRANCO - MG

2022

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAÓPEBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

RENAN GABRIEL CONDÉ SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL MISTO DE CARVÃO DE
EUCALIPTO E ALUMÍNIO SOL-GEL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João del-Rei, como pré-requisito para a obtenção do grau de mestre.

*Bolsista CAPES

Orientador:
Prof. Dr. Alexandre Bôscaro França

OURO BRANCO – MG

2022

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB)
e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S237s Santos, Renan Gabriel Condé.
Síntese e Caracterização de Material Misto de
Carvão de Eucalipto e Alumínio Sol-Gel / Renan
Gabriel Condé Santos ; orientador Alexandre Bôscarro
França. -- Ouro Branco, 2022.
80 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química) -- Universidade Federal de São
João del-Rei, 2022.

1. Carvão vegetal. 2. Alumínio. 3. Sol-gel. 4.
Eucalipto. I. França, Alexandre Bôscarro, orient. II.
Título.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 60 / 2022 - PPGEQ (13,13)

Nº do Protocolo: 23122.052169/2022-88

Ouro Branco-MG, 21 de dezembro de 2022.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **RENAN GABRIEL CONDÉ SANTOS**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 14 DE DEZEMBRO DE 2022.

BANCA EXAMINADORA:

(Assinado digitalmente em 23/12/2022 19:38)

ALEXANDRE BOSCARO FRANCA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQUI (12.29)
Matrícula: 1893854

(Assinado digitalmente em 21/12/2022 19:02)

EDUARDO PRADO BASTON
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQUI (12.29)
Matrícula: 1863340

(Assinado digitalmente em 23/01/2023 11:21)

FABIANO LUIZ NAVES
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQUI (12.29)
Matrícula: 1985765

(Assinado digitalmente em 22/12/2022 11:40)

MATEUS DE SOUZA AMARAL
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 344.258.948-71

Para verificar a autenticidade deste documento entre em
<https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **60**, ano:
2022, tipo: **NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA**, data de emissão: **21/12/2022** e o código
de verificação: **96ae56a059**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter me dado forças e me amparado todas as vezes que pensei em desistir.

Agradeço aos meus pais (Floripes e Gabriel) por sempre serem a minha base, e o motivo de eu concluir mais essa etapa. À minha mãe por sempre me incentivar na busca pelo conhecimento, e ao meu pai por toda a confiança que sempre depositou em mim. Ao meu irmão (Vitor) por me apoiar sempre, e se fazer presente a todo momento em minha vida.

À toda a minha família por todo o carinho e amor, mesmo que distantes fisicamente.

Aos meus amigos que me ensinaram a nunca desistir e a correr atrás dos meus objetivos, em especial à Gustavo, Nathália e Caroline que me acompanharam durante toda essa trajetória.

À UFSJ pela oportunidade de desenvolver esse projeto e a todos os professores do PPGEQ por contribuírem com o meu aprendizado.

Ao meu orientador Alexandre Bôscaro França agradeço a disponibilidade, auxílio e confiança durante todo o trabalho.

Aos professores Marcelo Batista, Jéssika Santos, Eduardo Baston, Fabiano Naves e Mateus Amaral por disponibilizarem seu tempo e conhecimento para avaliar este trabalho e contribuir com a otimização dele.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Ao Professor Igor Boggione pelo ensinamento em relação às análises termogravimétricas.

Ao aluno Welberth Laizo pelo auxílio, comprometimento e participação durante todas as etapas.

Ao Laboratório de Microscopia e Microanálises do DEGEO/EM - Laboratório integrante da RMIc, Rede de Microscopia e Microanálise de Minas Gerais - FAPEMIG, à técnica Débora Vasconcelos e à Professora Cristiane Paula de Castro Gonçalves, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura e pela troca de conhecimento durante o processo.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

O carvão vegetal é um material que possui diversas aplicações, podendo compor desde componentes para pigmentação de tintas até, ao passar por um processo de ativação, ser aplicado em processos catalíticos e adsorptivos. Adicionalmente, o carvão pode passar por tratamentos térmicos e químicos, como aquecimento em atmosfera inerte e impregnação, para otimizar ainda mais suas características. Um processo de síntese estudado atualmente é o processo sol-gel, no qual é utilizada uma solução coloidal que precipita rapidamente formando um gel, podendo gerar um material micro ou meso-poroso, elevando sua área específica. Esse trabalho teve como objetivo desenvolver um material inovador produzido a partir de carvão vegetal de eucalipto e alumina, sendo esta sintetizada nos poros do carvão por meio do método sol-gel, utilizando vapor d'água na etapa de hidrólise e tri-sec-butóxido de alumínio para obtenção de alumina. A síntese dentro dos poros pode ser verificada por um conjunto de análises tais como: DRX, onde foi possível notar fortes indícios da presença de estruturas de pseudoboemita e γ -alumina, além de evidenciar a transição de fases dos óxidos de alumínio com o aumento de temperatura na etapa de tratamento térmico; Termogravimetria que indicou uma redução na perda de massa para o carvão tratado devido à estabilidade térmica dos compostos de alumínio; Fisissorção de N_2 que indicou aumento da área específica (8,97%) e volume total de poro (9,48%) em relação ao carvão não impregnado; MEV/EDS que confirmou, visualmente e através dos mapas composicionais por espectroscopia de energia dispersiva de raios X, a presença de óxido de alumínio no interior das paredes dos poros do carvão, bem como em sua superfície. Esses resultados corroboram a existência de estruturas de alumínio no interior dos poros do carvão com estruturas indicativas de pseudoboemita e γ -alumina gerando possibilidades de aplicações futuras como adsorventes e suportes para catalisadores heterogêneos.

Palavras-Chave: Carvão vegetal; alumina; sol-gel; tri-sec-butóxido de alumínio; material misto.

ABSTRACT

Charcoal is a material that has several applications, ranging from components for pigmentation of paints to, after going through an activation process, being applied in catalytic and adsorptive processes. Additionally, coal can undergo thermal and chemical treatments, such as heating in inert atmosphere and impregnation, to further optimize its characteristics. A synthesis process currently studied is the sol-gel process, in which a colloidal solution is used that rapidly precipitates forming a gel, which can generate a micro or meso-porous material, increasing its specific area. The objective of this work was to develop an innovative material produced from eucalyptus charcoal and alumina, which is synthesized in the pores of the charcoal using the sol-gel method, using water vapor in the hydrolysis step and tri-sec-butoxide aluminum to obtain alumina. The synthesis inside the pores can be verified by a set of analyzes such as: XRD, where it was possible to notice strong indications of the presence of pseudoboehmite and γ -alumina structures, in addition to showing the phase transition of aluminum oxides with the increase in temperature in the heat treatment stage; Thermogravimetry that indicated a reduction in mass loss for the treated charcoal due to the thermal stability of the aluminum compounds; N_2 physisorption which indicated an increase in the specific area (8.97%) and total pore volume (9.48%) in relation to non-impregnated charcoal; SEM/EDS which confirmed, visually and through compositional maps by energy dispersive X-ray spectroscopy, the presence of aluminum oxide inside the coal pore walls, as well as on its surface. These results corroborate the existence of aluminum structures inside the coal pores with structures indicative of pseudoboehmite and γ -alumina, generating possibilities for future applications as adsorbents and supports for heterogeneous catalysts.

Keywords: Charcoal; alumina; sol-gel; aluminum tri-sec-butoxide; mixed material.

SUMÁRIO	
LISTA DE FIGURAS	2
LISTA DE TABELAS	5
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	6
1. INTRODUÇÃO	7
2. OBJETIVOS	9
2.1. OBJETIVO GERAL	9
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1. BIOMASSA	10
3.1.1. <i>PROCESSOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA</i>	11
3.2. PIRÓLISE	12
3.2.1. <i>PARÂMETROS DE PIRÓLISE</i>	13
3.3. CARVÃO VEGETAL	14
3.4. ALUMINA	17
3.5. METODOLOGIA SOL-GEL	19
3.5.1. <i>SOL-GEL COM ALCÓXIDO DE ALUMÍNIO</i>	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1. PREPARAÇÃO DA BIOMASSA	26
4.2. CARVOEJAMENTO E PREPARO DO CARVÃO	27
4.3. SELEÇÃO DE REAGENTES PARA PREPARO DA ALUMINA SOL-GEL	30
4.4. PREPARO DA SOLUÇÃO COM ALUMINA SOL-GEL	31
4.5. TRATAMENTO TÉRMICO DO MATERIAL CARVÃO/ALUMINA SOL-GEL	35
4.6. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES	35
4.6.1. <i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA</i>	35
4.6.2. <i>DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)</i>	35
4.6.3. <i>ANÁLISE DE ÁREA ESPECÍFICA E POROSIDADE POR MÉTODO DE BET E BJH</i>	36
4.6.4. <i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</i>	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. TESTE DA SOLUÇÃO COLOIDAL	37
5.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CARVÕES	42
5.2.1. <i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA</i>	42
5.2.2. <i>DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)</i>	45
5.2.3. <i>ANÁLISE DE ÁREA ESPECÍFICA E POROSIDADE POR MÉTODO DE BET E BJH</i>	50
5.2.4. <i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</i>	54
6. CONCLUSÕES	63
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Processos de conversão de biomassa de acordo com a matéria-prima a ser utilizada. (MARAFFON, 2016 *apud* SILVA, 2021). 11
- Figura 2:** Quantidade produzida na silvicultura, por produto, em 2020. Adaptado (IBGE, 2020). 16
- Figura 3:** Repartição da Oferta Interna de Energia (OIE) 2020. (BNE, 2021). 16
- Figura 4:** Representação esquemática das etapas durante o processo de geleificação na transição sol-gel. Adaptado de (BRAGA *et al.*, 2014). 21
- Figura 5:** Fórmula estrutural do tri-sec-butóxido de Alumínio. (DUMONT, 2012). 23
- Figura 6:** Representação esquemática da hidrólise do tri-sec-butóxido de Alumínio. (DUMONT, 2016). 23
- Figura 7:** Representação esquemática da condensação por alcoxolação. (DUMONT, 2016). 24
- Figura 8:** Representação da reação de condensação por oxolação. (DUMONT, 2016). 25
- Figura 9:** Produto da condensação de duas moléculas mono-hidrolisadas do TSB-Al. (DUMONT, 2016). 25
- Figura 10:** Esquema representativo das etapas metodológicas. (Elaborado pelo autor, 2022). 26
- Figura 11:** Metodologia usada para a preparação da biomassa que será utilizada para a produção do carvão. (Elaborado pelo autor, 2022). 27
- Figura 12:** Metodologia usada para o carvoejamento e posterior tratamento do carvão. (Elaborado pelo autor, 2022). 28
- Figura 13:** Esquema do banho de ultrassom. (Elaborado pelo autor, 2022). 29
- Figura 14:** Sequência de etapas utilizadas na preparação da solução coloidal precursora do sol-gel. (Elaborado pelo autor, 2022). 30
- Figura 15:** Etapas metodológicas usadas para a síntese do material de carvão/alumina. (Elaborado pelo autor, 2022). 32
- Figura 16:** Esquema do banho de vapor utilizando funis para suporte do carvão. (Elaborado pelo autor, 2022). 33

- Figura 17:** Representação esquemática do banho de vapor do carvão, indicando as camadas de lã de vidro e papel alumínio e a entrada de vapor. (Elaborado pelo autor, 2022). 34
- Figura 18:** Soluções preparadas a partir de TSB-Al e 3 diferentes solventes, sendo eles toluol, hidróxido de amônio e acetona, respectivamente. (Elaborado pelo autor, 2022). 37
- Figura 19:** Soluções sintetizadas com diferentes concentrações de acetona, benzeno e TSB-Al. (Elaborado pelo autor, 2022). 39
- Figura 20:** Solução de composição 1/3/6, em massa, de benzeno, acetona, TSB-Al, respectivamente. (Elaborado pelo autor, 2022). 40
- Figura 21:** Gráfico resultante do teste de saturação, indicando a quantidade de gotas necessárias para saturar o carvão mantendo a massa da amostra constante. (Elaborado pelo autor, 2022). 41
- Figura 22:** Gráfico TGA/DTA de CE e CEAl em atmosfera inerte. (Elaborada pelo autor, 2022). 43
- Figura 23:** Gráfico TGA/DTA de CEAl em atmosfera oxidante. (Elaborado pelo autor, 2022). 44
- Figura 24:** Resultados dos difratogramas de raios X das amostras de (A) CE, (B) CEAl, (C) CEAl tratado termicamente a 300 °C, (D) CEAl tratado termicamente a 450 °C e (E) CEAl tratado termicamente a 600 °C. (Elaborado pelo autor, 2022). 46
- Figura 25:** Padrões dos difratogramas de raios X da boemita bem cristalizada (A) e da pseudoboemita (B). (SANTOS *et al.*, 2009). 47
- Figura 26:** Padrão do difratograma de raios X da γ -alumina. (KOUMOULOS *et al.*, 2016). 48
- Figura 27:** Isoterma de adsorção/dessorção do carvão de eucalipto. (Elaborado pelo autor, 2022). 50
- Figura 28:** Isoterma de adsorção/dessorção do carvão de eucalipto impregnado com óxido de alumínio. (Elaborado pelo autor, 2022). 51
- Figura 29:** Distribuição de volume de poros de acordo com o raio médio de poro para o CE e o CEAl. (Elaborado pelo autor, 2022). 51
- Figura 30:** Micrografia eletrônica do CE com magnitude de x650. (Elaborado pelo autor, 2022). 54
- Figura 31:** Micrografia eletrônica do CE evidenciando as regiões com presença de oxigênio. (Elaborado pelo autor, 2022). 56

- Figura 32:** Mapa composicional do CE indicando os principais elementos presentes na amostra analisada. (Elaborado pelo autor, 2022). 56
- Figura 33:** Micrografia eletrônica do CE tratado com magnitude de x150. (Elaborado pelo autor, 2022). 57
- Figura 34:** Micrografia eletrônica do CE tratado com magnitude de x150 indicando as regiões com presença de Al. (Elaborado pelo autor, 2022). 58
- Figura 35:** Micrografia eletrônica do CE tratado com magnitude de x150 indicando as regiões com presença de O. (Elaborado pelo autor, 2022). 59
- Figura 36:** Mapa composicional da região indicada na micrografia com magnitude de x150. (Elaborado pelo autor, 2022). 59
- Figura 37:** Micrografia eletrônica do CE tratado com magnitude de x650. (Elaborado pelo autor, 2022). 60
- Figura 38:** Micrografia eletrônica do CE tratado com magnitude de x650 indicando as regiões com presença de Al. (Elaborado pelo autor, 2022). 61
- Figura 39:** Micrografia eletrônica do CE tratado com magnitude de x650 indicando as regiões com presença de O. (Elaborado pelo autor, 2022). 61
- Figura 40:** Mapa composicional da região indicada na micrografia com magnitude de x650 indicando os principais elementos constituintes da amostra analisada. (Elaborado pelo autor, 2022). 62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Transição de fases dos hidróxidos de alumínio em aluminas de transição de acordo com a temperatura. Adaptado (DAMASCENO, 2013).	18
Tabela 2: Proporções de acetona, toluol e TSB-Al utilizadas para síntese da solução coloidal. (Elaborado pelo autor, 2022).	38
Tabela 3: Composição das soluções feitas com acetona, benzeno e TSB-Al. (Elaborado pelo autor, 2022).	39
Tabela 4: Dados de área específica e porosidade obtidos para o CE e o CEAl através da análise de fisissorção de nitrogênio. (Elaborado pelo autor, 2022).	52
Tabela 5: Classificação de tamanho de poros estabelecida pela IUPAC de acordo com o diâmetro de poros. (MOURA, 2021).	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Al₂O₃ – Óxido de alumínio (alumina);

DTA – Análise Térmica Diferencial;

TGA – Análise Termogravimétrica;

BEN – Balanço Energético Nacional;

BET – Método de Brunauer, Emmett e Teller – para determinar a área específica;

BJH – Método de Barret-Joyner-Halenda - para determinar a distribuição de tamanhos dos poros;

CAP – Campus Alto Paraopeba;

CE – Carvão de eucalipto;

CEAI – Carvão de eucalipto impregnado com alumínio;

CO – Monóxido de carbono;

CO₂ – Dióxido de carbono (gás carbônico);

DRX – Difração de raios X;

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária;

H₂ – Gás hidrogênio;

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada;

MEV – Microscopia eletrônica de varredura;

N₂ – Gás nitrogênio;

OIE – Oferta Interna de Energia;

TC – Teor de cinzas;

TCF – Teor de carbono fixo;

TMV – Teor de materiais voláteis;

TSB-Al – Tri-sec-butóxido de alumínio;

UFSJ – Universidade Federal de São João del-Rei;

α, β, γ, θ, δ – Fases da alumina.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento sustentável pode ser definido em sua essência como o desenvolvimento de metodologias para atender às necessidades do presente sem comprometer as gerações futuras (MASSUGA *et al.*, 2020). Algumas vertentes surgem nesse contexto para minimizar os efeitos negativos da globalização, como a utilização de biomassa na produção de biocombustíveis para reduzir a quantidade de gases de efeito estufa liberados para a atmosfera, e a utilização de adsorventes para remoção de compostos químicos tóxicos (como corantes) em efluentes industriais (MARTINS *et al.*, 2021).

Nessa busca por processos cada vez mais sustentáveis, os materiais mistos têm sido amplamente utilizados nas indústrias pois combinam propriedades de cada material resultando em um produto com característica única capaz de atender de forma mais eficiente as necessidades do processo (MEDEIROS, 2020). A mistura de biomassa (ou derivados como carvão vegetal) com compostos inorgânicos (sais e óxidos) é um bom exemplo disso.

O Brasil se destaca na produção de carvão vegetal a partir de diferentes biomassas devido à ampla disponibilidade de terras, clima favorável, alto índice de incidência solar e bons níveis de chuva. Nesse contexto, a principal forma de produção de carvão vegetal no país é a partir da pirólise da biomassa de lenha de reflorestamento de eucaliptos e de florestas naturais (FORTALEZA, 2019). Além disso, dentre os principais países produtores de carvão vegetal no mundo, o Brasil se destaca sendo o maior produtor, tendo produzido cerca de 6,1 milhões de toneladas somente no ano de 2020 (IBGE, 2020).

O carvão vegetal é amplamente utilizado como suporte para catalisadores em processos catalíticos, uma vez que ele oferece algumas vantagens tais como: baixo custo, elevada área específica, a possibilidade de modificar a distribuição do tamanho de poros, boas propriedades redutoras e a facilidade de recuperar o metal ativo do catalisador. Tais características podem ser otimizadas através de tratamentos térmicos e/ou químicos (SILVA, 2017).

Adicionalmente, o carvão vegetal pode passar por processos de ativação, tornando-se um suporte para síntese de catalisadores heterogêneos, que se encontram em fase diferente da fase na qual a reação ocorre. Nestes catalisadores o

suporte e a fase ativa (catalisador) se encontram na mesma fase. Nesse contexto, os catalisadores suportados vêm ganhando destaque ao longo dos anos devido às suas vantagens de aumentar a estabilidade do catalisador, produzir maior área exposta para o agente ativo, proteger os catalisadores de desativação e aumentar a atividade pelo aumento da acessibilidade do substrato ao catalisador (SCHMAL, 2018).

Ademais à aplicação em processos catalíticos, o carvão se mostra bastante promissor em processos de adsorção devido à sua alta porosidade e área específica (SILVA, 2017). A capacidade de adsorção de um carvão ativado é mensurada através da estrutura física ou porosa do mesmo, porém a estrutura química da superfície de carbono também exerce grande impacto no processo adsorptivo, podendo ser influenciado pela presença de oxigênio nos grupos carbonílicos, carboxílicos, fenóis, entre outros (SOUZA, 2010).

Ainda que possua características adequadas para uso como suporte de catalisador e adsorvente, o carvão vegetal é comumente tratado e impregnado com outros compostos a fim de torná-lo ainda mais reativo. A impregnação de alumina no carvão se destaca como uma possibilidade de modificação, visto que as aluminas obtidas a partir de hidróxidos de alumínio são altamente reativas, porosas e com alta área específica (VIEIRA *et al.*, 2019).

Adicionalmente, a alumina também possui como vantagem a possibilidade de utilização (em suas diferentes fases) como suporte de catalisadores, adsorventes entre diversas outras funções. A principal forma de se obter alumina é pelo processo Bayer, porém, a mesma pode ser obtida por compostos organometálicos hidrolisados (SHAHEEN *et al.*, 2020).

O processo Yoldas traz uma rota de obtenção de alumina a partir da hidrólise de alcóxidos de alumínio, principalmente o tri-sec-butóxido de alumínio (SANTOS, 2016), onde a metodologia utilizada nesse processo normalmente é a sol-gel, na qual produz materiais com altas áreas específicas, mais dispersos (FORNARI, 2015), com elevada pureza e homogeneidade química, e ainda utiliza baixas temperaturas de processamento. Nele, uma solução transforma-se em gel através de ligações químicas entre as moléculas ou partículas, levando à formação de uma rede tridimensional (BRAGA *et al.*, 2014).

Pelo exposto, este trabalho visa o estudo e análise da preparação de novos materiais mistos à base de carvão de eucalipto e alumina, através do método sol-gel realizado dentro dos poros do carvão, não havendo precedentes na literatura atual.

Além disso, tem o objetivo de caracterizá-los estruturalmente e determinar propriedades superficiais como porosidade e área específica. Os resultados obtidos servirão de orientação para estudos posteriores relativos à sua aplicação.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Sintetizar um novo material misto de carvão vegetal de eucalipto e alumina sol-gel.

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar um novo suporte que possa ser utilizado futuramente em processos catalíticos e adsortivos;
- Produzir alumina a partir da metodologia sol-gel no interior dos poros do carvão de eucalipto;
- Analisar o comportamento dos solventes hidróxido de amônio, benzeno, tolueno e acetona na preparação da solução coloidal;
- Analisar as fases cristalinas e a estrutura das amostras, utilizando a difratometria de raios X (DRX);
- Analisar a perda de massa e estabilidade térmica dos materiais a partir de análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA), em atmosfera inerte e oxidante;
- Estudar a área específica e porosidade das amostras pelas metodologias BET e BJH;
- Verificar a presença de óxido de alumínio nos poros do carvão através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS);
- Comparar as características do carvão de eucalipto puro e as características do material misto (carvão e óxido de alumínio).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biomassa

A sustentabilidade, em essência, é o desenvolvimento de metodologias para atender às necessidades do presente sem comprometer as gerações futuras (PACHAURI; MEYER, 2014). Uma vertente mundial é a intensificação da utilização de biomassa para produção de energia renovável e limpa, o que levaria a um equilíbrio entre o que se é retirado e o que é repostado para a natureza, minimizando a quantidade de gases do efeito estufa na atmosfera. A biomassa pode ser definida como um material natural, não-fóssil e orgânico que contém energia química com potencial para compensar as emissões ocasionadas pelos combustíveis fósseis (ROZZI *et al.*, 2020).

A produção da biomassa e seu potencial para geração de energia renovável é influenciada de acordo com alguns fatores como: localização geográfica, disponibilidade de recursos, economia, tecnologia e biodiversidade, fazendo com que cada país possua diferentes potenciais na geração desses insumos (ANTAR, 2021).

Segundo estudos feitos por Gielen *et al.* (2019, *apud* ANTAR, 2021), a geração de energia a partir dessas fontes renováveis pode chegar a 3.000 terawatt-hora (TWh) no ano 2050 em todo o mundo, podendo evitar a emissão de uma quantidade de gás carbônico equivalente a 1,3 bilhões de toneladas por ano.

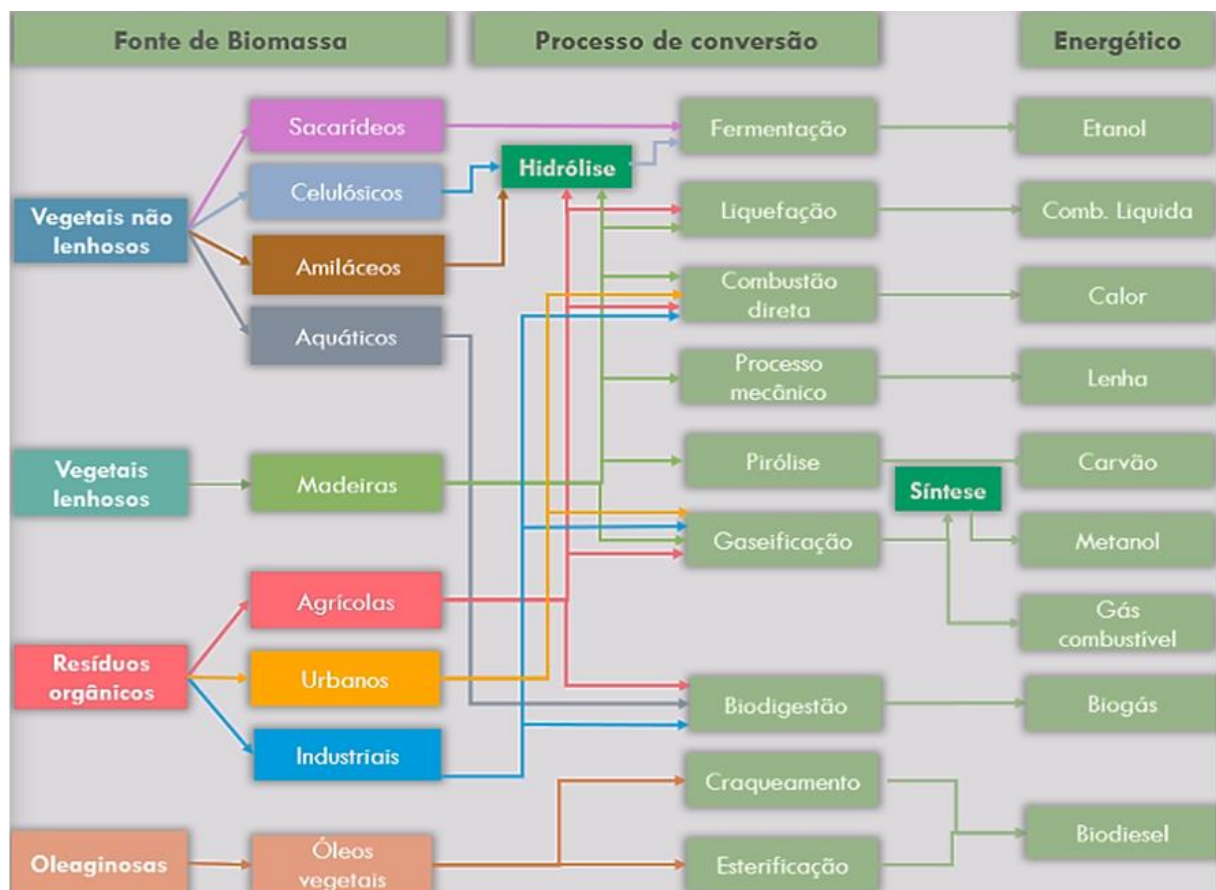
No Brasil, a atual matriz energética é dependente de fontes hidráulicas como as usinas hidrelétricas, o que é prejudicial pois eventualmente podem ocorrer problemas como a falta de chuvas e alagamento de grandes áreas florestais. Sendo assim, a utilização da biomassa aliada às outras formas de produção de energia pode auxiliar a suprir a demanda em questão (DE MIRANDA *et al.*, 2019).

Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), atualmente o Brasil possui uma das matrizes elétricas mais limpas do mundo, onde a geração de energia elétrica através de fontes renováveis representa 85% de toda energia produzida. Entre as fontes renováveis, a biomassa representa 8% da produção energética, onde a principal matéria-prima utilizada é a cana-de-açúcar. Outras fontes de biomassa incluem: lenha, cavaco de madeira, resíduos agrícolas, algas, restos de alimentos e até excremento animal (ANEEL, 2022).

3.1.1. Processos de conversão de biomassa

O processo de conversão da biomassa varia de acordo com a matéria-prima selecionada e o material a ser obtido ao final do processo, como pode ser observado na Figura 1. Os principais métodos aplicados atualmente são classificados de acordo com a natureza do processo, podendo ser divididos em conversões termoquímicas, bioquímicas ou físico-químicas (TURSI, 2019):

Figura 1: Processos de conversão de biomassa de acordo com a matéria-prima a ser utilizada e o material desejado ao final do processo.



Fonte: Marafon (2016, *apud* SILVA, 2021).

- Conversão termoquímica - a energia é produzida a partir de aquecimento e processos químicos. Fazem parte desse grupo os procedimentos de combustão, gaseificação, liquefação e pirólise;
- Conversão físico-química - processos nos quais a biomassa produz biocombustíveis de alta densidade. São inclusos a prensagem, extração, transesterificação e esterificação;

- Conversão bioquímica - processo que permite a decomposição da biomassa usando agentes biológicos como bactérias e enzimas. Incluem processos de digestão anaeróbica e fermentação.

3.2. Pirólise

O processo de obtenção de carvão vegetal através de pirólise consiste em decomposição térmica da madeira em temperaturas altas na ausência de oxigênio (PADILLA, 2018), promovendo modificações de seus componentes e objetivando a concentração do teor de carbono no material resultante do processo (ISBAEX, 2014). Nesse tipo de conversão, as temperaturas elevadas ocasionam a vaporização de componentes voláteis da biomassa liberando gases que podem ser condensados em líquidos através de liquefação (TURSI, 2019).

De acordo com Portha *et al.* (2017), o processo pirolítico envolve quatro principais etapas que ocorrem em diferentes temperaturas seguindo a ordem apresentada abaixo:

- 1 - Secagem da biomassa em temperaturas entre 100 - 120 °C;
- 2 - Destilação dos gases de saída, principalmente N₂, CO e CO₂, ácido acético e metanol a 275 °C;
- 3 - Reações exotérmicas ocorrendo em temperaturas entre 280 °C e 350 °C, removendo algumas misturas complexas de substâncias químicas (cetonas, fenóis e aldeídos), CO, CO₂, H₂, entre outros, através da quebra das ligações químicas mais fracas;
- 4 - Remoção de compostos voláteis por evaporação a 350 °C, formando grandes proporções de material carbonáceo na forma de carvão.

Já em relação à forma como o processo é conduzido, podem ser definidas quatro principais classificações de pirólise baseadas nas condições experimentais (TURSI, 2019; KALTSCHMITT, 2013; ONG *et al.*, 2019):

- Carbonização: ocorre em temperaturas entre 300 °C e 500 °C. Somente a fração sólida (carvão) é recuperada;
- Pirólise lenta: ocorre em temperaturas moderadas em torno de 500 °C e requer tempos de reação e transformação mais longos que na pirólise

rápida devido ao fato de as temperaturas de processamento e as taxas de aquecimento serem menores;

- Pirólise rápida: ocorre em temperaturas altas (450 °C - 700 °C) e em baixos tempos de residência (≈ 2 s);
- Pirólise flash: ocorre em temperaturas altas (acima de 650 °C) com tempos de residência de menos de 1 segundo e favorece a produção de frações gasosas.

3.2.1. Parâmetros de pirólise

A forma como o processo de pirólise da lenha é conduzido influencia diretamente no carvão obtido, e alguns parâmetros como a temperatura final e o tempo de carbonização podem ser controlados a fim de se obter uma melhor qualidade do produto. O aumento da temperatura final de carbonização, por exemplo, ocasiona aumento dos valores médios do poder calorífico do carvão, diminuição do teor de materiais voláteis e aumento do teor de carbono fixo (DA SILVA *et al.*, 2018).

Em contrapartida, o teor de cinzas aumenta com o aumento da temperatura final de carbonização, pois os minerais que resultam nas cinzas permanecem intactos no processo de pirólise da madeira, abaixo de 900 °C. Acima desta temperatura observa-se redução no teor de cinzas, possivelmente devido a uma vaporização de algum componente mineral (RODRIGUES; JUNIOR, 2019; TRUGILHO; DA SILVA, 2001).

Já em relação ao tempo de carbonização, Da Silva *et al.* (2020) demonstra que não há diferenças significativas no teor de cinzas, de materiais voláteis e de carbono fixo com a variação do tempo de carbonização no patamar final.

Entretanto, o tempo de carbonização deve ser escolhido de forma a promover a degradação térmica da madeira para que se forme o carvão, ao invés de apenas torreficar a madeira. Nesse contexto, em temperaturas de carbonização menores, é necessário que o material possua um tempo de carbonização maior (DA SILVA *et al.*, 2020; TRUGILHO; DA SILVA, 2001).

Conforme descrito na norma PMQ 3-03, que estabelece os padrões mínimos de qualidade, para que um carvão vegetal seja adequado deve atender alguns parâmetros como: o teor de carbono fixo deve ser acima de 75%, o teor de cinzas abaixo de 1,5% e o teor de umidade abaixo de 5% (SÃO PAULO, 2003).

3.3. Carvão vegetal

O carvão vegetal é obtido a partir da pirólise da lenha, que no Brasil é proveniente principalmente do reflorestamento de eucaliptos e de florestas naturais e cerca de 40% dessa produção de lenha é transformada em carvão vegetal (BARROS, 2019).

Para a produção de lenha, o eucalipto (*Eucalyptus*) é atualmente a principal espécie utilizada no país. Porém, por ser um país rico em inovação e em espécies vegetais, dispõe de tecnologia para a implantação, manejo e exploração de outras espécies (BARROS, 2019).

O uso do eucalipto como principal matéria-prima para a produção de carvão vegetal está relacionado à adaptação destas espécies aos diferentes climas existentes no país, visto que o Brasil possui grande extensão territorial e, conseqüentemente, possui diferentes climas predominantes em cada região. Essa alta adaptação em diferentes condições ambientais acarreta elevada produtividade e adequados índices de qualidade da madeira (ARAÚJO *et al*, 2018).

A madeira de eucalipto apresenta algumas vantagens, como por exemplo: maior homogeneidade, ciclos mais rápidos de crescimento, matéria-prima abundante e de baixo custo e fácil processamento. Além disso, a substituição dos precursores minerais por materiais renováveis, como a madeira de eucalipto, permite reduzir significativamente a emissão de CO₂ e também repõe o oxigênio para atmosfera (CANDIDO, 2018).

Já em relação às propriedades físico-químicas, a utilização de materiais com base em resíduos agrícolas e materiais lignocelulósicos resulta em (CANDIDO, 2018):

- baixos teores de material inorgânico;
- conteúdos de materiais voláteis relativamente elevados (acima de 50%), o que permite gerar, durante a carbonização, uma estrutura de poros rudimentar que pode ser facilmente desenvolvida por gaseificação;
- densidade relativamente alta, que influencia positivamente as propriedades mecânicas dos materiais resultantes.

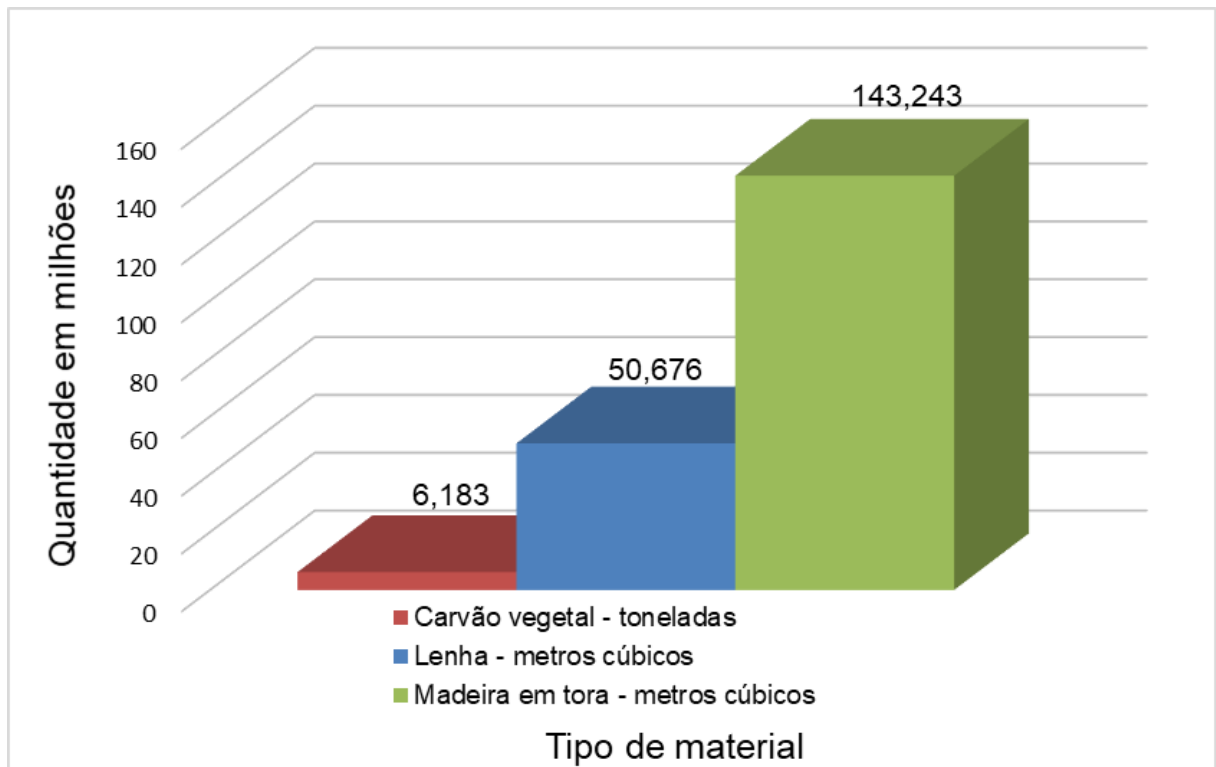
Apesar das vantagens citadas, o eucalipto possui alta variabilidade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira, o que influencia diretamente

nas propriedades do carvão produzido. Essa variabilidade pode ocasionar desperdício do material e dificultar a operação dos fornos em indústrias siderúrgicas, visto que grande parte do carvão vegetal produzido se destina a esse fim (SOARES, 2015).

Algumas das pequenas e médias produções se destinam a produzir carvão para aplicações no uso doméstico como combustível para aquecedores, lareiras, churrasqueiras e fogões à lenha. Porém, sua maior demanda está relacionada à indústria siderúrgica, para a produção de ferro-gusa (DUBOC *et al.*, 2007). De acordo com Albuquerque (2019), a indústria siderúrgica se destaca entre os principais consumidores de carvão vegetal no Brasil, chegando a consumir mais de 90% de todo o carvão produzido no país. Sua principal aplicação no setor é como agente termo redutor de minério de ferro.

Estima-se que somente esse segmento da indústria brasileira produziu, em média, 32,5 milhões de toneladas anuais de ferro-gusa no período de 2003 a 2012, sendo 9,5 milhões obtidos a partir do carvão vegetal como insumo para a termorredução (CGEE, 2015).

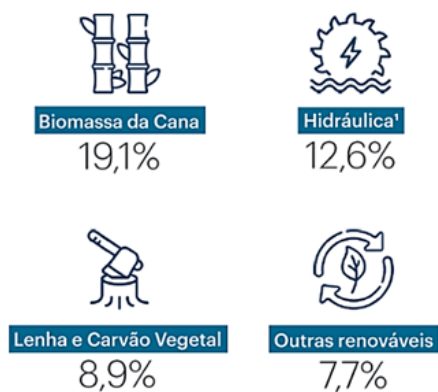
Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, IBGE, no ano de 2020 foram produzidas, aproximadamente 6,1 milhões de toneladas de carvão vegetal, como apresentado pela Figura 2 (IBGE, 2020). Já o Balanço Energético Nacional, BEN, referente ao mesmo ano, mostra que dentre as fontes renováveis de energia, a lenha e o carvão vegetal são responsáveis por 8,9% de toda a energia disponibilizada no país (BNE, 2021). A Figura 3 ilustra as principais fontes de energia utilizadas no Brasil.

Figura 2: Quantidade produzida na silvicultura, por tipo de material, em 2020.

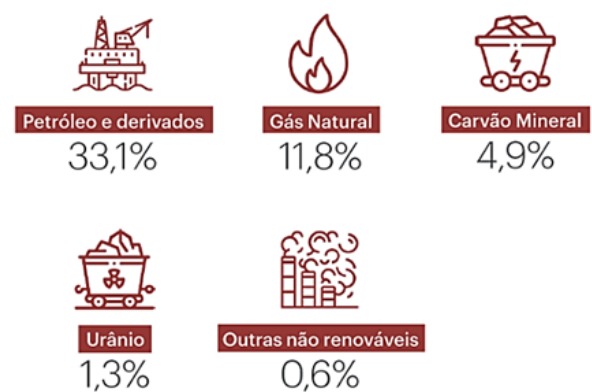
Fonte: Adaptado do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2020).

Figura 3: Repartição da Oferta Interna de Energia (OIE) 2020.

RENOVÁVEIS ▶ 48,4%



NÃO RENOVÁVEIS ▶ 51,6%



Fonte: Balanço Energético Nacional (2021).

A fabricação de carvão vegetal no Brasil é feita, majoritariamente, por pequenos e médios produtores que são responsáveis por cerca de 65% da produção

total, e dentre os estados brasileiros, Minas Gerais se destaca por ser o maior produtor e maior consumidor desse insumo bioenergético (UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA, 2021).

Apesar de sua grande importância energética e industrial, a produção de carvão vegetal possui um grande problema: a heterogeneidade da lenha utilizada para produção do carvão. As florestas utilizadas para obtenção de lenha devem passar por avaliações rigorosas periodicamente para garantir a menor variação possível entre as matérias-primas (DA SILVA *et. al*, 2019). Nesse contexto, destaca-se o melhoramento genético dos clones de eucalipto que serão plantados, visando aumentar algumas propriedades na produção de carvão como: rendimento gravimétrico, resistência mecânica, potencial energético, entre outros. (ALBUQUERQUE, 2019).

3.4. Alumina

A alumina ou óxido de alumínio (Al_2O_3) é geralmente preparada pela decomposição térmica de hidróxidos, obtidos de minerais que contêm alumínio como a bauxita, ou pela precipitação de géis coloidais (DUMONT, 2016).

A obtenção da alumina a partir da bauxita ocorre principalmente pelo processo Bayer. A etapa inicial é a digestão, que consiste na moagem da bauxita seguida pela sua digestão em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), sob condições brandas de temperatura e pressão. Posteriormente são dissolvidos na solução de NaOH os constituintes gibsite ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), boemita ($\gamma\text{-AlOOH}$) e diáspore ($\alpha\text{-AlOOH}$), ao contrário dos demais constituintes, como as impurezas. O estágio seguinte é a clarificação, onde a solução de hidróxido de sódio é filtrada para a remoção de contaminantes sólidos. Em seguida, resfria-se a solução para que haja a precipitação do $\text{Al}(\text{OH})_3$. Por último realiza-se a etapa de calcinação para a desidroxilação dos cristais e formação de cristais de alumina (SHAHEEN *et al.*, 2020; DAMASCENO, 2013).

Para aplicação em processos adsorptivos e catalíticos, a alumina passa por um método de ativação, fazendo com que sua área específica, estrutura de poro e superfície química desempenhem papel fundamental nesses processos. A ativação é realizada pelo aquecimento controlado de hidróxidos de alumínio com o objetivo de eliminar a maior quantidade de água possível da composição do material (BARRY *et al.*, 2019).

As aluminas ativadas, também chamadas de aluminas de transição, são obtidas, especialmente, através dos seguintes hidróxidos de alumínio: gibbsite (γ -Al(OH)₃), baierita (α -Al(OH)₃), nordstrandita (um novo α -Al(OH)₃), boemita (γ -AlOOH) e diáspore (α -AlOOH) (XIE *et al.*, 2016). Essas diferenças de configuração podem ser classificadas em termos da estrutura do reticulado do oxigênio e da organização dos íons de alumínio em posições tetraédricas ou octaédricas (DUMONT, 2016).

As fases da alumina podem ser transformadas com a variação de temperatura, processos chamados de transição de fases, indicados na Tabela 1. Dentre as fases conhecidas da alumina, a fase α é a única termodinamicamente estável e o produto final de todas as reações de desidratação dos hidróxidos de alumínio (ABDOU *et al.*, 2022).

Tabela 1: Transição de fases dos hidróxidos de alumínio em aluminas de transição de acordo com a temperatura.

Precursores	Mecanismos de transformação
α -AlOOH (diásporo)	α -AlOOH $\xrightarrow{700-800^{\circ}C}$ α -Al ₂ O ₃
γ -Al(OH) ₃ (gibbsite)	γ -Al(OH) ₃ $\xrightarrow{150-300^{\circ}C}$ χ $\xrightarrow{650-750^{\circ}C}$ κ $\xrightarrow{1000^{\circ}C}$ α -Al ₂ O ₃
5Al ₂ O ₃ .H ₂ O (tohdite)	5Al ₂ O ₃ .H ₂ O $\xrightarrow{700-800^{\circ}C}$ κ' $\xrightarrow{750^{\circ}C}$ κ $\xrightarrow{900^{\circ}C}$ α -Al ₂ O ₃
γ -AlOOH (boemita)	γ -AlOOH $\xrightarrow{300-500^{\circ}C}$ γ $\xrightarrow{700-800^{\circ}C}$ δ $\xrightarrow{900-1000^{\circ}C}$ θ $\xrightarrow{1000-1100^{\circ}C}$ α -Al ₂ O ₃
α -Al(OH) ₃ (baierita)	α -Al(OH) ₃ $\xrightarrow{200-300^{\circ}C}$ η $\xrightarrow{600-800^{\circ}C}$ θ $\xrightarrow{1000-1100^{\circ}C}$ α -Al ₂ O ₃

Fonte: Adaptado de Damasceno (2013).

As sequências de transformações dadas pela Tabela 1 podem se diferenciar em função de algumas propriedades do material como: o precursor utilizado, o tamanho de partículas, as condições de aquecimento, a presença de impurezas, entre outros. Essas características podem afetar não só a temperatura na qual ocorre cada transformação, mas também o tamanho e o estado de aglomeração das partículas (DENIGRES FILHO, 2016).

3.5. Metodologia sol-gel

Esta metodologia consiste na preparação de uma suspensão coloidal (sol) que funciona como um precursor para a formação do gel, termo aplicado a precipitados gelatinosos, que se forma quando uma substância muito pouco solúvel é rapidamente precipitada (BRAGA *et al*, 2014).

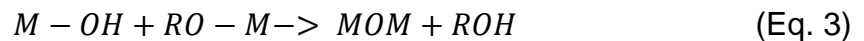
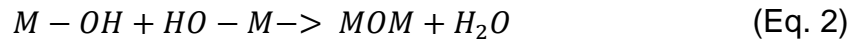
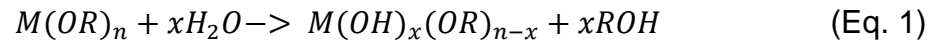
Segundo Fornari (2015), a fase “sol” pode ser um coloide ou uma dispersão na qual o meio de dispersão é líquido e a fase dispersa é um sólido. A fase gel também pode ser considerada uma dispersão, mas nesse caso o meio dispersante é sólido e a fase dispersa é líquida. Segundo um estudo dessa metodologia (TSENG *et al.*, 2010), algumas das principais vantagens do método sol-gel são:

- Baixa temperatura de preparação;
- Materiais homogêneos e com elevada pureza a partir das matérias primas;
- Controle efetivo do tamanho das partículas, da morfologia, diâmetro de poros e da cristalinidade do produto formado;
- Fabricação de produtos especiais como filmes e sólidos não cristalinos;
- Possibilidade de obter materiais híbridos orgânico-inorgânico;
- Possibilidade de projetar a estrutura e propriedade do material através da seleção adequada do precursor e outros utilizados na síntese.

A fase inicial do processo, o sol, trata-se de uma dispersão de partículas coloidais com ocorrência da predominância de interações intermoleculares fracas, como Forças de Van der Waals. Já o gel é formado por uma estrutura rígida tridimensional (gel coloidal) ou também cadeias poliméricas (gel polimérico). A formação do gel é devida a precipitação incompleta de um sol, onde as partículas coloidais do sol se unem formando fibras que se entrelaçam dando origem a um sólido muito poroso (BRAGA *et al*, 2014).

Para que o sol atinja a fase de gel é necessário que o material passe por reações de hidrólise e condensação de reagentes precursores, geralmente alcóxidos, em um solvente adequado (GRANDO, 2014). Essa classe de compostos metalorgânicos são bastante utilizados como precursores nas sínteses pois hidrolisam imediatamente na presença de água formando uma molécula de álcool. A metodologia das reações envolve substituição nucleofílica por se tratar de metais coordenativamente saturados. A Equação 1 representa uma reação de hidrólise, a

Equação 2 uma reação de condensação por oxolação, com a liberação de água, e a Equação 3 representa uma reação de condensação por alcoxolação, liberando um álcool (DUMONT, 2016).



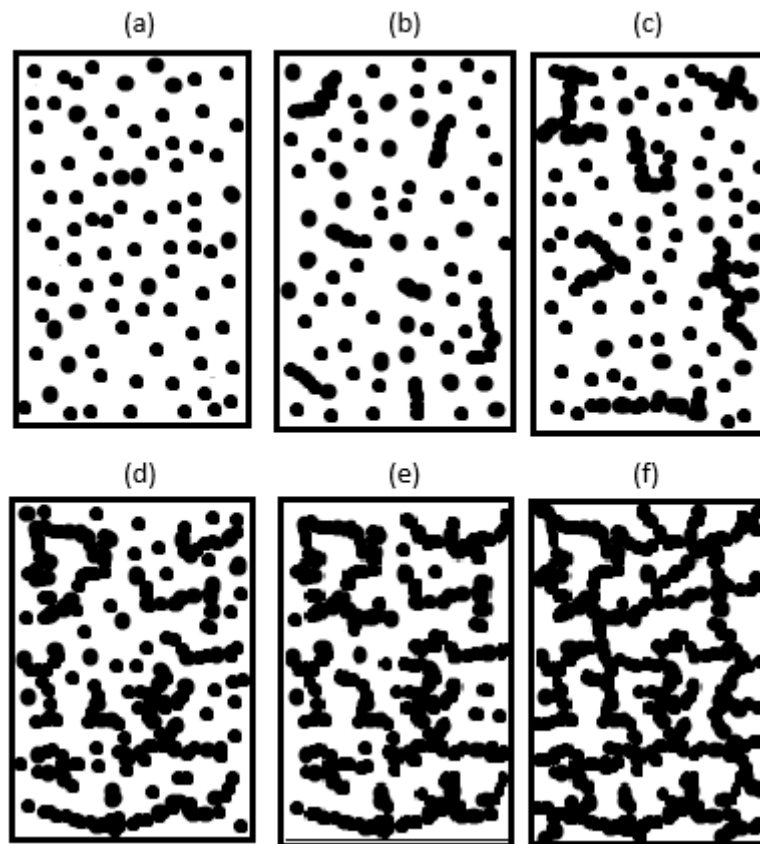
Durante as etapas de hidrólise e condensação, determinadas variáveis podem influenciar no controle da cinética dessas reações, algumas das que mais se destacam são a temperatura, a natureza do solvente escolhido e o tipo de precursor (MARQUES, 2020).

A escolha do solvente influencia na formação do sol pois deve solubilizar o alcóxido e reagir com o mesmo, e a partir dos materiais escolhidos podem ser obtidas diferentes características ou produtos. O uso do solvente no processo sol-gel é fundamental, principalmente, no início da reação para a homogeneização da mistura. Além disso, algumas propriedades (como viscosidade, polaridade, entre outros) do solvente também influenciam diretamente na velocidade da reação e na estrutura final do material obtido (SANTOS, 2016).

A formação do sol consiste na primeira etapa do processo sol-gel, onde os componentes devem ser misturados de forma a obter uma solução ou sol límpidos. A identificação de turvamento ou precipitação de algum composto não é desejável pois pode indicar a segregação de algum componente (ALVES, 2005).

Após a formação do sol, podem ser feitos diversos processamentos como adição de determinados reagentes, controle de pH e concentração do sol, com o objetivo de aumentar a viscosidade do sistema e realizar a transição do estado sol para o gel. Esta etapa é chamada de geleificação (ALVES, 2005). A Figura 4 apresenta a esquematização da transição sol-gel.

Figura 4: Representação esquemática das etapas durante o processo de geleificação na transição sol-gel.



Fonte: Adaptado de Braga *et al.* (2014).

Através da Figura 4 é possível visualizar cada uma das etapas existentes nesse processo: (a) - Observam-se as partículas da solução coloidal. (b) - São formadas pequenas cadeias ramificadas tridimensionais através das ligações entre as partículas (c) - dando origem a regiões de microgel. (d) - O sistema passa a apresentar um comportamento elástico quando o crescimento destas regiões atinge aproximadamente a metade do volume total, ou seja, a viscosidade tende ao infinito e o sol alcança o ponto de gel. (e-f) - Neste ponto as regiões estruturadas começam a crescer, resultando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (BRAGA *et al.*, 2014).

De acordo com o gel formado, ele pode ser classificado como gel coloidal, quando o gel é formado por partículas com diâmetros típicos de 1-100 nm em um meio líquido, ou gel polimérico no caso da obtenção de um gel formado por cadeias poliméricas resultantes da polimerização de um monômero. Além disso, os géis

obtidos por ligações químicas são chamados também de géis químicos (ALVES, 2015).

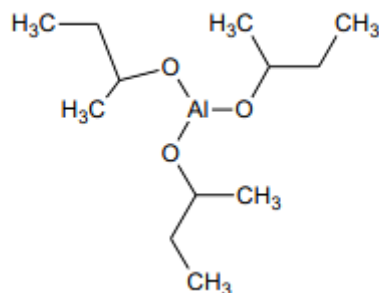
Após a geleificação, o gel é repousado antes da secagem, ocorrendo uma leve evaporação do solvente do interior dos poros do material. Esta etapa é chamada de envelhecimento, onde continua a reação de hidrólise que se inicia na formação do gel (SANTOS, 2016).

A secagem é a etapa responsável pelas dificuldades do processo sol-gel, pois podem ser causadas trincas e deformações do material. Além disso, os géis geralmente possuem um tempo de secagem alto, entretanto, existem formas de se reduzir o tempo de secagem como a utilização de álcool em conjunto com água (ALVES, 2015). Quando a secagem do solvente é realizada em condições amenas de temperatura e pressão, obtém-se um xerogel, caracterizado por micro e mesoporos e área específica menor. Já em condições supercríticas um aerogel é obtido, apresentando macroporos e alta área específica (SANTOS, 2016).

A última fase do processo sol-gel, denominada densificação, é onde ocorre a calcinação. Os géis são calcinados em temperaturas elevadas para se atingir as fases estáveis dos materiais, esse processo envolve uma perda de massa devido à desidratação profunda e à combustão de espécies orgânicas. É recomendado a realização de análises prévias à calcinação para acompanhar o desenvolvimento das fases com a variação da temperatura (SANTOS, 2016).

3.5.1. Sol-gel com alcóxido de alumínio

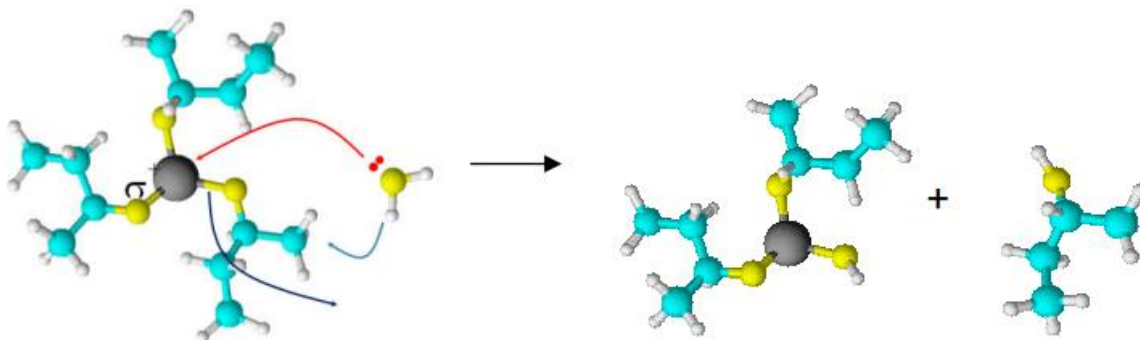
Na década de 70, Yoldas desenvolveu uma metodologia para obter géis monolíticos de alumina a partir de alcóxidos de alumínio, $Al(OR)_3$, comumente o tri-sec-butóxido de alumínio (TSB-Al), de fórmula $Al(OC_4H_9)_3$ (SILVA FILHO, 2007). O processo Yoldas é o principal método de obtenção do xerogel utilizando alcóxidos de alumínio como precursores, onde o alcóxido passará por uma reação de hidrólise resultando no hidróxido de alumínio (SANTOS, 2016). A Figura 5 representa a fórmula estrutural do TSB-Al.

Figura 5: Fórmula estrutural do tri-sec-butóxido de alumínio.

Fonte: Dumont (2012).

Os alcóxidos de alumínio são rapidamente convertidos em mono-hidróxido ou tri-hidróxido de alumínio, na presença de água, através da hidrólise. A formação do gel se inicia na concentração do sol, que pode acontecer pela adição de um eletrólito, envelhecimento, evaporação do solvente, entre outros. As propriedades da solução não mudam com a transformação do sol em gel, porém a alteração da viscosidade muitas vezes é um indício de geleificação. Esse material de estrutura rígida se mantém do mesmo tamanho e o solvente restante no gel evapora dando origem aos poros (DUMONT, 2016).

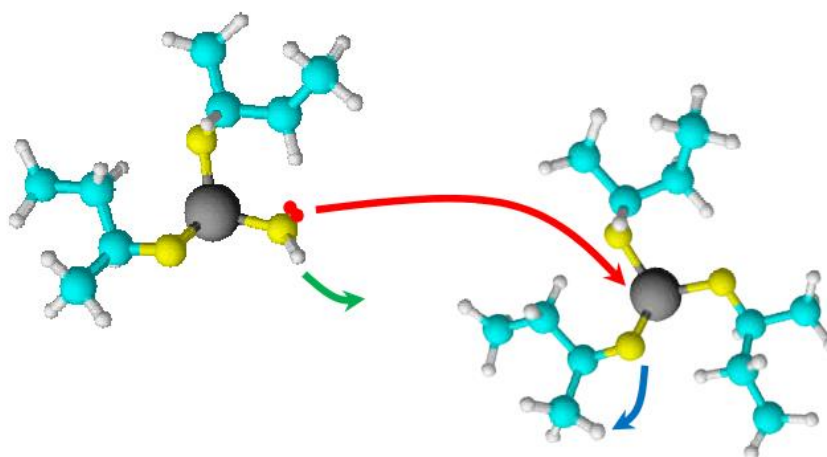
A reação de hidrólise do TSB-Al, apresentada na Figura 6, ocorre através da substituição nucleofílica. A reação se inicia com o ataque nucleofílico sobre o átomo de alumínio causado pelo par de elétrons livres da água (H₂O) depois, ocorre a transferência do próton da água para o radical (OH), em seguida a eliminação do sec-butanol (C₄H₉O).

Figura 6: Representação esquemática da hidrólise do tri-sec-butóxido de Alumínio.

Fonte: Dumont (2016).

A etapa seguinte à hidrólise envolve a reação de condensação para a obtenção do composto do tipo metal-oxigênio-metal (M-O-M). Essa reação pode ocorrer por oxolação, com a liberação de água, ou alcoxolação, com a liberação de um álcool (R-OH). A condensação por alcoxolação é mostrada na Figura 7, onde inicialmente acontece o ataque nucleofílico do par de elétrons livres do alcóxido mono-hidrolisado sobre o átomo de alumínio de uma molécula de TSB-Al (☞) depois ocorre a transferência do próton para o grupo retirante (sec-butanol) (☞) e, por fim, a liberação do mesmo (☞).

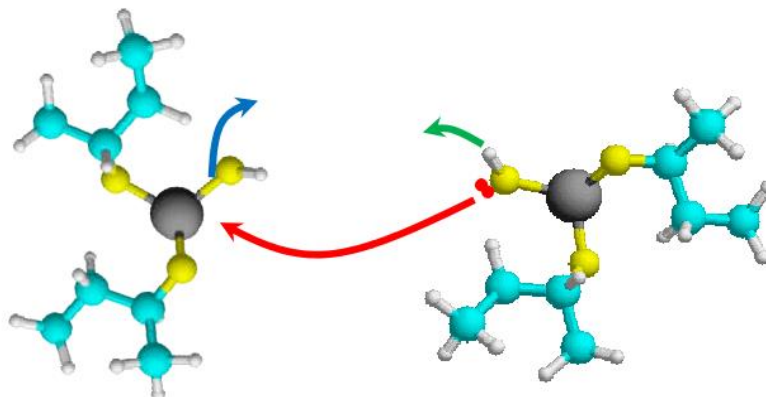
Figura 7: Representação esquemática da condensação por alcoxolação.



Fonte: Dumont (2016).

Já a condensação por oxolação, Figura 8, começa com o ataque nucleofílico do par de elétrons livres de um alcóxido mono-hidrolisado sobre o átomo de alumínio de um outro (☞) posteriormente ocorre a transferência do próton de um hidroxila para outro hidroxila de outra molécula (☞) e, finalmente, a eliminação da água (☞).

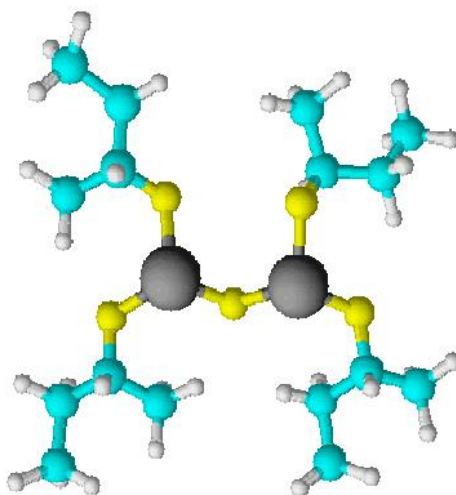
Figura 8: Representação da reação de condensação por oxolação.



Fonte: Dumont (2016).

A Figura 9 apresenta o composto obtido ao final da reação de condensação de duas moléculas mono-hidrolisadas do tri-sec-butóxido de alumínio.

Figura 9: Produto da condensação de duas moléculas mono-hidrolisadas do TSB-Al.

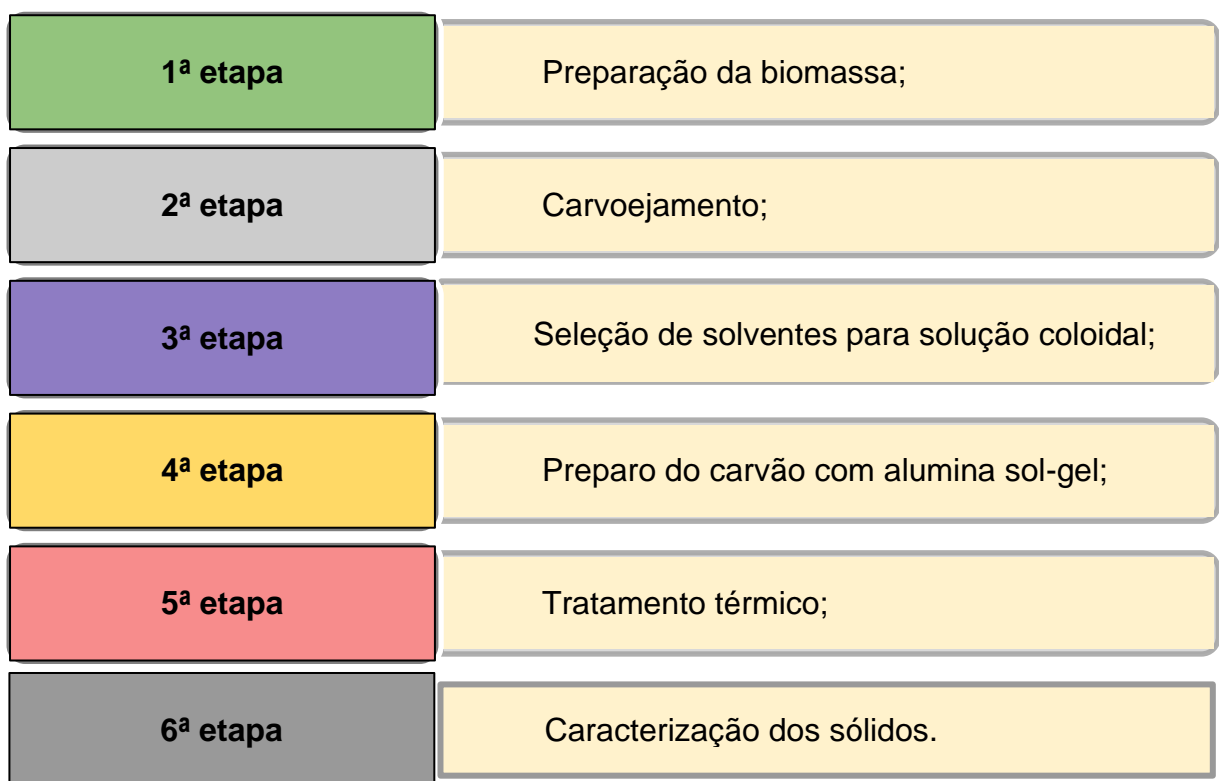


Fonte: Dumont (2016).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os passos aplicados para obtenção do produto objeto deste estudo estão relacionados de forma simplificada na Figura 10. São cinco passos que vão desde a obtenção do carvão até o tratamento térmico final para obtenção do produto carvão/alumina sol-gel. Um sexto passo está relacionado a caracterização do produto obtido.

Figura 10: Esquema representativo das etapas metodológicas.

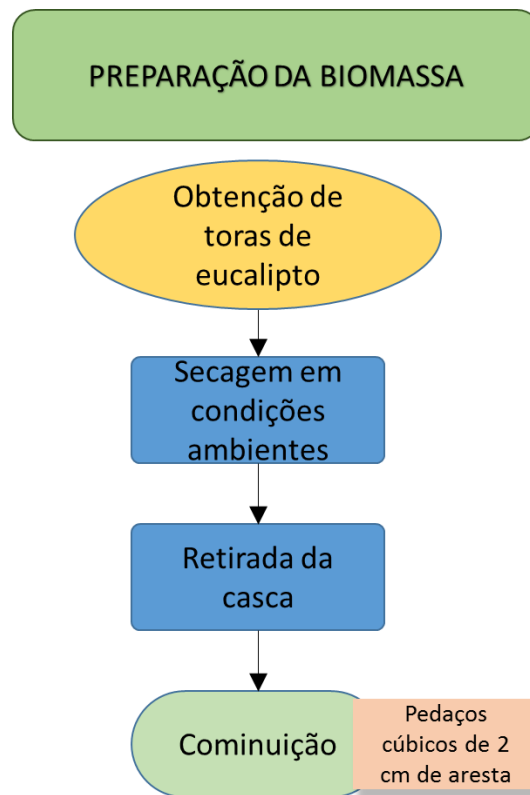


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

4.1. Preparação da biomassa

O diagrama da Figura 11 mostra de forma simplificada o processo de preparação da biomassa.

Figura 11: Metodologia usada para a preparação da biomassa que será utilizada para a produção do carvão.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

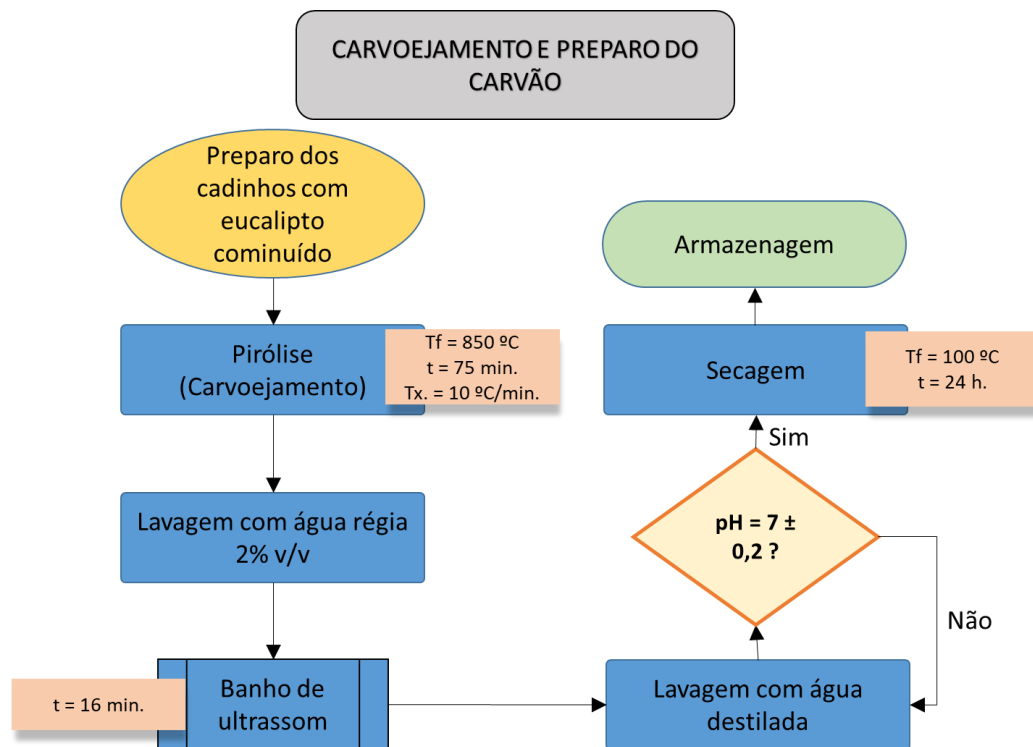
O eucalipto utilizado foi obtido em uma madeireira na cidade de Raul Soares-MG, em toras de formato cilíndrico e sem nenhum pré-tratamento. Essas toras foram levadas para a cidade de Ouro Branco-MG, onde foram secas à temperatura ambiente por difusão molecular na Universidade Federal de São João del-Rei – Campus Alto Paraopeba (UFSJ/CAP).

As toras de eucalipto foram descascadas com o auxílio de uma serra elétrica circular de bancada, e, posteriormente, foram cominuídas em pedaços cúbicos de 2 cm de aresta para a realização do carvoejamento.

4.2. Carvoejamento e preparo do carvão

O processo de carvoejamento do eucalipto e o preparo do carvão para a próxima etapa do processo estão esquematizados de forma simplificada pelo fluxograma da Figura 12.

Figura 12: Metodologia usada para o carvoejamento e posterior tratamento do carvão.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O carvoejamento se iniciou à temperatura ambiente ($20\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$) e foi até a temperatura final de carbonização de 850 °C , com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min e um tempo de carvoejamento de 75 min. Foi conduzido em um forno do tipo mufla (marca: Autonics, modelo: TC4S) em cadinhos de porcelana com tampa de aço carbono, objetivando um carvão com baixo teor de voláteis. A temperatura de carbonização em questão foi escolhida com base nos trabalhos de Vieira (2012) e McKendry (2002) que utilizaram temperaturas altas de carbonização de forma a reduzir o teor de materiais voláteis. A taxa de aquecimento foi selecionada de acordo com Condo (2010), o qual constatou que maiores taxas de aquecimento promovem altas áreas específicas quando o processo é conduzido em altas temperaturas.

Posteriormente, para remoção de componentes alcalinos oriundos do processo de carvoejamento do carvão produzido, foi utilizada uma solução de água régia 2% em volume (980 mL de água destilada; 15 mL de ácido clorídrico 37% de pureza e 5 mL de ácido nítrico). Segundo Li *et al.* (2018), a utilização de água régia no preparo

do carvão proporciona resultados favoráveis na reutilização deste carvão, além de aumentar consideravelmente a sua capacidade adsortiva.

O início do processo da remoção de componentes alcalinos se deu com a imersão por completo do carvão obtido na solução de água régia em béqueres. Em seguida, os béqueres foram submetidos a um banho de ultrassom por 16 minutos para facilitar a entrada da solução nos poros do carvão. A Figura 13 mostra a configuração utilizada durante o banho de ultrassom. Foi utilizada uma lavadora ultrassônica da marca SCHUSTER modelo L100 e água destilada para o banho em questão.

Figura 13: Esquema do banho de ultrassom.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

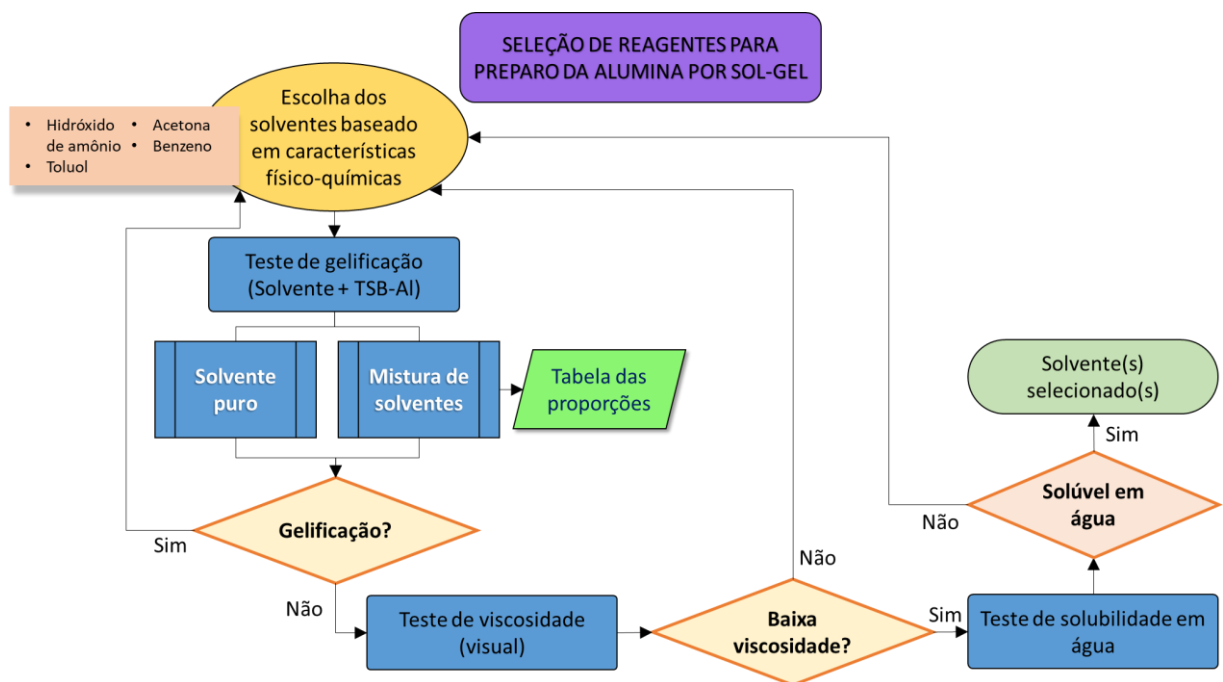
Após o banho ultrassônico, os carvões foram retirados da solução e lavados com água destilada até que o pH atingisse o valor 7, essa conferência foi realizada com o auxílio de um medidor de pH digital de bancada da marca MS TECNOPON, modelo LUCA-210.

Em seguida à lavagem, os carvões foram colocados em estufa (marca Quimis, Q314M253) a 100 °C durante 24 horas para secagem. Finalmente foram colocados em béqueres tampados com plástico filme e armazenados em prateleiras no laboratório para posteriormente serem impregnados.

4.3. Seleção de reagentes para preparo da alumina sol-gel

O diagrama da Figura 14 mostra de forma simplificada o processo de seleção dos solventes para produção de carvão/alumina sol-gel.

Figura 14: Sequência de etapas utilizadas na preparação da solução coloidal precursora do sol-gel.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A metodologia escolhida para a síntese da estrutura de alumina no interior dos poros dos carvões vegetais foi a metodologia sol-gel. A solução coloidal para a impregnação desejada foi feita a partir da técnica de tentativa e erro, testando solventes com a fonte de alumínio escolhida até atingir uma solução satisfatória (solubilizando o tri-sec-butóxido de alumínio e não geleificando antes da impregnação no carvão).

Para a obtenção da solução “sol” foi utilizado o tri-sec-butóxido de alumínio (TSB-Al) (97% de pureza) como fonte de alumínio, que se apresenta como um líquido de alta viscosidade em temperatura ambiente ($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$), quando comparado à água. Algumas substâncias foram testadas como solvente para a formação dessa solução, são elas:

- Hidróxido de amônio (NH_4OH) 28% de pureza;

- Benzeno (C₆H₆) 99% de pureza;
- Toluol (tolueno) (C₇H₈) 99% de pureza;
- Acetona (C₃H₆O) 99% de pureza.

O hidróxido de amônio e a acetona foram escolhidos por serem solventes polares, solúveis em água e facilitadores do processo de hidrólise do TSB-Al. Já o toluol e o benzeno são solventes orgânicos, caracterizados pela sua solubilidade e diluição.

Além disso, apesar de o etanol ser muito utilizado em sínteses sol-gel, segundo o estudo de Santos (2016) - feito com diferentes solventes na preparação de alumina sol-gel - os solventes de cadeia carbônica maior proporcionam picos de difração mais intensos nas análises de DRX, sendo mais fácil identificar as estruturas presentes no material.

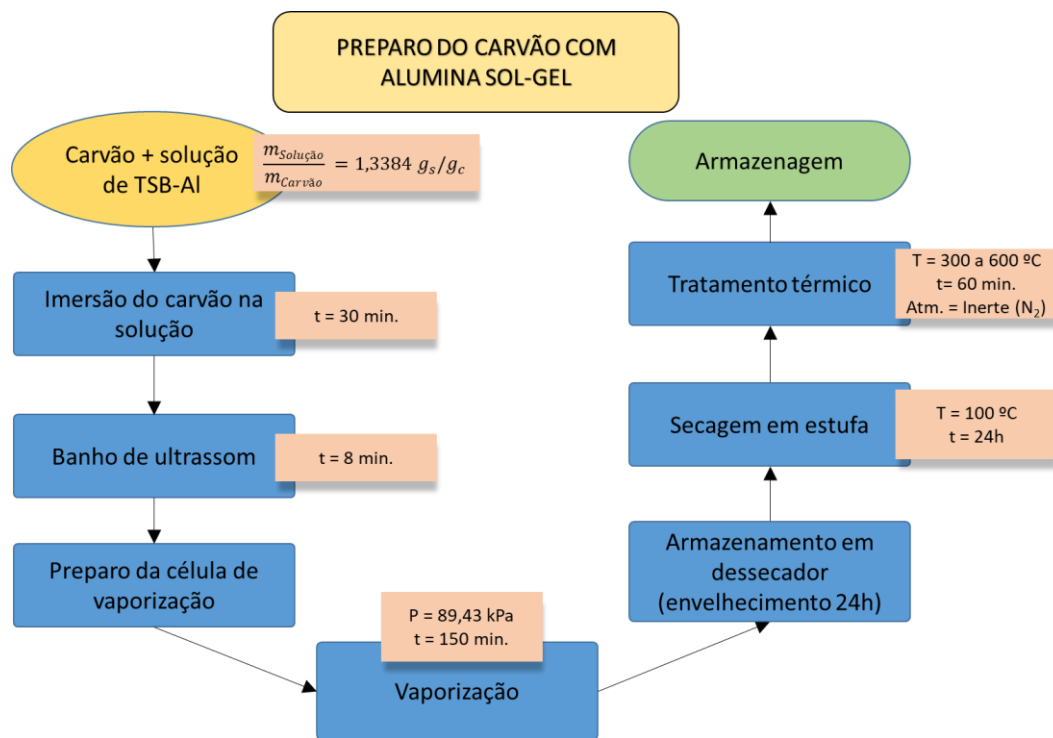
Escolhidos os compostos a serem utilizados, foi feito um teste das proporções de cada componente da mistura, a fim de se utilizar a menor quantidade de solventes e a maior quantidade do precursor de alumínio possíveis. Esse teste foi feito adicionando uma maior quantidade de TSB-Al na mistura e reduzindo a quantidade de benzeno, observando-se para que não houvesse geleificação da solução.

Após a escolha da solução coloidal que se mostrou mais adequada à síntese do material proposto neste trabalho, foi realizado um teste de saturação do carvão pela solução, onde a mesma foi sendo gotejada no material e o peso do conjunto (carvão + solução) foi aferido com o auxílio de uma balança analítica da marca Sartorius, modelo ED224S. A saturação foi considerada quando ao adicionar mais solução ao carvão, a massa (carvão + solução) não sofresse alteração significativa ($\pm 0,005$ g). A etapa de teste de saturação foi realizada pensando no montante total de solução que deveria ser preparada, evitando desperdício de matéria-prima.

4.4. Preparo da solução com alumina sol-gel

O diagrama da Figura 15 mostra de forma simplificada o processo de produção de carvão/alumina sol-gel.

Figura 15: Etapas metodológicas usadas para a síntese do material de carvão/alumina.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Após finalizada a solução, a mesma foi colocada juntamente com os carvões em placas de Petri para que a solução tivesse maior contato superficial com cada parte do material. Depois, a solução foi adicionada de modo que os carvões ficassem encharcados garantindo, assim, o contato entre os sólidos e o líquido. Essa configuração foi mantida durante 30 minutos, tampada com o auxílio de plástico filme, evitando que a parte volátil da solução evaporasse rapidamente. É importante salientar que a solução (sol) é a primeira etapa do processo sol-gel, sendo norteadora de todo o processo e do material obtido ao final.

Em seguida à imersão na solução, os carvões foram retirados das placas, colocados em béqueres e levados ao banho de ultrassom por 8 minutos para favorecer a impregnação da solução.

A fim de dar seguimento ao processo sol-gel através da hidrólise do TSB-Al e eliminar alguns compostos voláteis, o carvão de eucalipto foi colocado em uma corrente contínua de vapor d'água úmido durante 150 minutos. Esta etapa do processo sol-gel é conhecida como geleificação, quando é formado o gel a partir da hidrólise do alcóxido de alumínio.

A configuração adotada para o banho de vapor está apresentada na Figura 16, com a utilização de uma placa de aquecimento da marca Thelga, uma panela de pressão com água destilada para a produção de vapor, dois funis de buchner com placa porosa, usados como suporte para o carvão a ser tratado pelo vapor, e uma trompa de vácuo para retirada de água condensada na parte inferior dos funis.

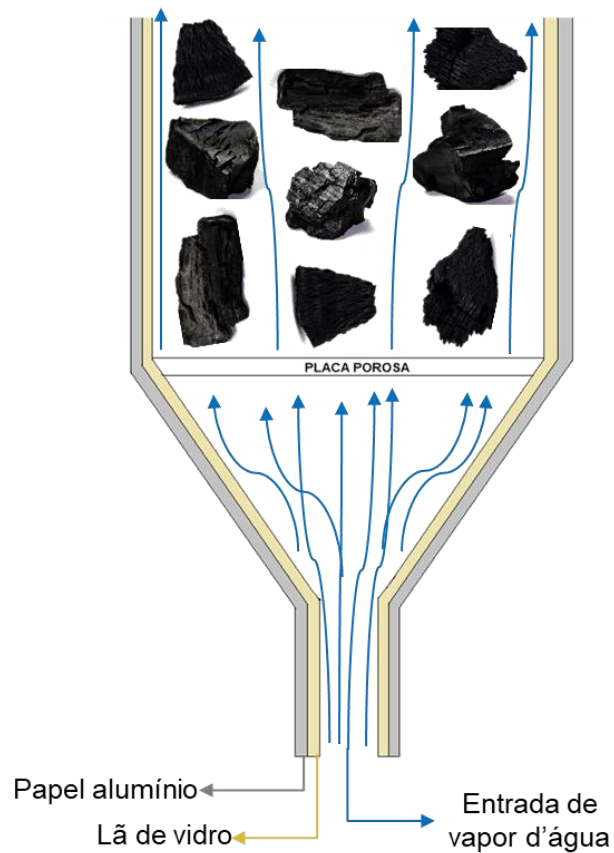
Figura 16: Esquema do banho de vapor utilizando funis para suporte do carvão.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O sistema adotado para a passagem de vapor pelo carvão pode ser melhor compreendido através da Figura 17, onde é possível ver que os funis foram revestidos por uma camada de lã de vidro e folha de alumínio, objetivando a diminuição da perda de calor do vapor durante a passagem pelo carvão, além de tentar evitar que o vapor condensasse no interior do funil.

Figura 17: Representação esquemática do banho de vapor do carvão, indicando as camadas de lã de vidro e papel alumínio, e a entrada de vapor.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Após o tempo estabelecido de vapor, os carvões foram retirados dos funis e armazenados em béqueres dentro de um dessecador durante 24 horas, para impedir que absorvessem umidade do ar. Essa etapa de repouso anterior à secagem, chamada de envelhecimento, também constitui uma fase do processo sol-gel, quando ocorre uma leve evaporação dos solventes no interior dos poros do material.

Finalizando o processo sol-gel, os carvões foram colocados em estufa (marca Quimis, Q314M253) a 100 °C durante 24 horas para secagem. Nesta etapa é formado um xerogel, com a secagem do gel em condições brandas de temperatura e pressão. Secos, os carvões foram armazenados novamente em dessecadores para evitar o contato com a umidade do ar.

4.5. Tratamento térmico do material carvão/alumina sol-gel

O tratamento térmico foi realizado com a finalidade de obter uma forma de alumina nos poros do carvão a partir da calcinação de hidróxidos de alumínio.

Esse processo foi realizado durante 1 hora, com temperatura inicial de 25 °C, rampa de aquecimento de 10 °C/min e temperaturas finais de 300 °C, 450 °C e 600 °C.

Assim como feito por Ramírez *et al.* (2021), esse processo foi realizado em atmosfera inerte utilizando gás nitrogênio com o intuito de evitar a oxidação do carvão. O nitrogênio foi adicionado ao sistema por 3 min quando o mesmo atingiu a temperatura de 150 °C, e a vazão utilizada foi de 1 L/min. O equipamento utilizado no tratamento foi um forno cilíndrico da marca Fortelab, número 022014. Depois de tratados, os carvões foram novamente armazenados no dessecador.

4.6. Caracterização dos carvões

4.6.1. *Análise Termogravimétrica*

A análise foi realizada na UFSJ/CAP, em Ouro Branco-MG, para observar a perda de massa das amostras com o aumento da temperatura. Esses ensaios indicam fatores responsáveis pela estabilidade e degradação térmicas do material.

Além disso, foi avaliado como a impregnação da solução coloidal com precursores de alumina influenciava na degradação do material. As condições de operação foram: temperatura inicial: 20 °C; temperatura final: 900 °C; rampa de aquecimento: 10 °C/min; fluxo de gás: 100 mL/min; atmosfera: fluxo de nitrogênio ou fluxo de ar. O equipamento utilizado foi o modelo DTG-60H da marca Shimadzu.

4.6.2. *Difratometria de raios X (DRX)*

A caracterização por DRX foi realizada na UFSJ/CAP, Ouro Branco-MG, para avaliar a composição química e estrutura do cristal nos carvões antes da impregnação e depois de impregnado com TSB-Al.

O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-x modelo MiniFlex600 da marca Rigaku com tubo de Cu e filtro de níquel operando com radiação $\text{CuK}\alpha$. A variação de ângulo foi de 5° a 85° (2 θ).

4.6.3. *Análise de área específica e porosidade por método de BET e BJH*

O ensaio de área específica também é chamado de BET em homenagem aos pesquisadores que desenvolveram a técnica: Brunauer, Emmett e Teller. Já o método de BJH (Barret, Joyne e Halenda) traz características sobre a distribuição de porosidade do material analisado. Esses métodos são utilizados para se avaliar as características superficiais do material a ser estudado. A análise utiliza dados referentes à adsorção de um gás, geralmente nitrogênio, combinado com as equações provenientes da adsorção, obtendo assim algumas informações sobre o material, como: o tamanho médio de poros, área específica, diâmetro de poros, entre outros.

O ensaio foi realizado na UFSJ/CAP, em Ouro Branco-MG, com o auxílio de um Analisador de Área Específica e Tamanho de Poro, modelo NOVA 1000e, da marca Quantachrome. Foi utilizado o gás nitrogênio, como gás de adsorção, e a amostra foi tratada por 3 horas a 320 °C em um ambiente à vácuo.

4.6.4. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) consiste na utilização de um feixe de elétrons focalizado varrendo a superfície da amostra e promovendo interação com a matéria, resultando assim em diferentes sinais que podem proporcionar informações acerca da composição química e morfologia do material. O microscópio eletrônico de varredura é um aparelho capaz de gerar imagens de alta ampliação e resolução, que são originadas da transcodificação da energia emitida pelos elétrons.

Com a finalidade de se obter o mapa composicional da amostra estudada, utiliza-se um detector de energia dispersiva de raios-x (EDS) acoplado ao MEV, esse equipamento ainda mapeia a distribuição de elementos químicos por minerais e auxilia na identificação mineral.

A análise foi realizada no Laboratório de Microscopia e Microanálises (LMic) da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) em Ouro Preto-MG, e foi utilizado um equipamento modelo JSM-6010LA da marca JEOL.

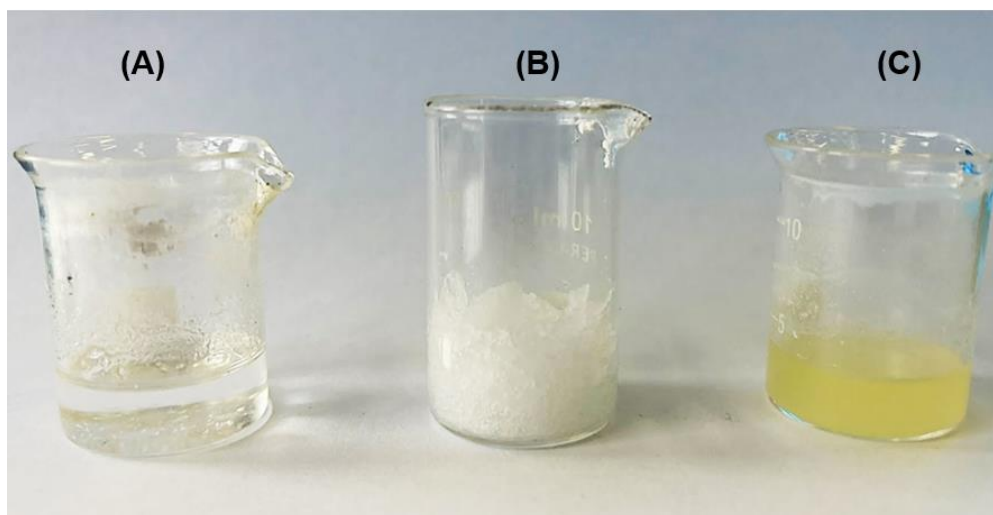
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Teste da solução coloidal

O objetivo era obter uma solução que ao mesmo tempo não fosse viscosa pela geleificação, mas que fosse solúvel em água para complementação do método sol-gel. Além disso, é necessário que o carvão absorva a quantidade de solução necessária para que o gel se forme no interior dos poros do carvão.

O primeiro teste foi com o hidróxido de amônio, a acetona e o toluol. Foi feita uma solução para cada par solvente/TSB-AI e o resultado está ilustrado na Figura 18.

Figura 18: Soluções preparadas a partir de TSB-AI e 3 diferentes solventes, sendo eles toluol (A), hidróxido de amônio (B) e acetona (C).



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

As soluções de acetona e hidróxido de amônio foram descartadas pois apresentaram turvamento e geleificaram o sol logo após o preparo da solução, impossibilitando a formação do gel no interior dos poros do carvão. Já a mistura com toluol resultou em uma solução límpida, como era desejado. De acordo com Alves (2005), para a formação do sol, todos os componentes devem ser misturados de forma a obter uma solução límpida. Nesse contexto, a ocorrência de precipitação e/ou turvamento pode indicar que houve uma segregação de algum dos componentes.

Sendo assim, o hidróxido de amônio não foi aplicado na síntese de novas soluções por apresentar turvamento e deixando a solução com aspecto gelatinoso, dificultando o seu escoamento no interior do carvão.

Nesse contexto o uso do toluol foi considerado, pois apesar de ser tóxico atingiu a diluição esperada do TSB-AI. Porém, na intenção de diminuir a quantidade de toluol empregada, evitar que a solução repelisse o vapor d'água (por ser apolar), e acelerar a etapa de secagem do gel, foram feitas soluções adicionando certas proporções de acetona. Segundo Guang e Sun (2000 *apud* SANTOS, 2016), o tempo de secagem num processo sol-gel é uma das principais desvantagens deste método, pois utilizando somente água o tempo de secagem pode chegar a um mês. Entretanto, quando se utiliza um solvente orgânico mais volátil, como álcool e acetona, esse tempo pode ser reduzido significativamente. As quantidades de cada componente estão descritas na Tabela 2:

Tabela 2: Proporções de acetona, toluol e TSB-AI, em gramas, utilizadas para síntese da solução coloidal.

Solvente	Solução 1	Solução 2	Solução 3
Acetona	2g	1,5g	1g
Toluol	1g	1,5g	2g
TSB-AI	3g	3g	3g

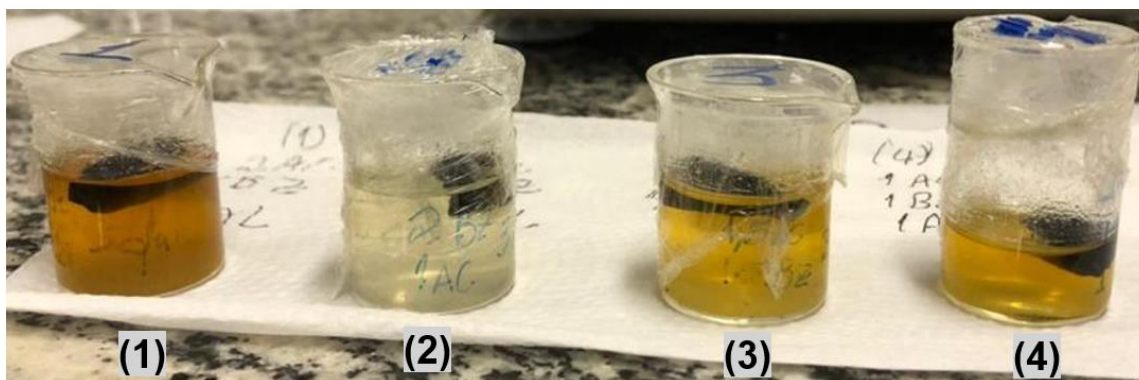
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

O resultado obtido com as soluções da Tabela 2 foram descartados, pois novamente apresentaram grande turvamento, e o TSB-AI não foi completamente solubilizado.

Portanto, foi necessário realizar um novo ensaio com outras configurações. A nova combinação escolhida foi a mistura da acetona com o benzeno. O benzeno não deve ser utilizado puro, pois assim como toluol é imiscível em água o que dificultaria a obtenção do gel pela hidrólise do TSB-AI. Machado (2016 *apud* UEMATSUA, 2019) realizou um experimento utilizando a acetona como co-solvente em processo sol-gel e observou que foram obtidos óxidos mais ordenados, favorecendo o aumento de fases cristalinas.

Os ensaios com a mistura benzeno/acetona/TSB-AI resultaram nas soluções mostradas pela Figura 19 (soluções 1, 2, 3 e 4) e Figura 20 (solução 5), cujas quantidades de cada substância em cada solução são representadas na Tabela 3.

Figura 19: Soluções sintetizadas com diferentes concentrações de acetona, benzeno e TSB-AI.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Tabela 3: Composição das soluções feitas com acetona, benzeno e TSB-AI.

	Solução 1	Solução 2	Solução 3	Solução 4	Solução 5
Acetona	2g	1g	1,5g	1g	3g
Benzeno	1g	2g	1,5g	1g	1g
TSB-AI	3g	3g	3g	1g	6g

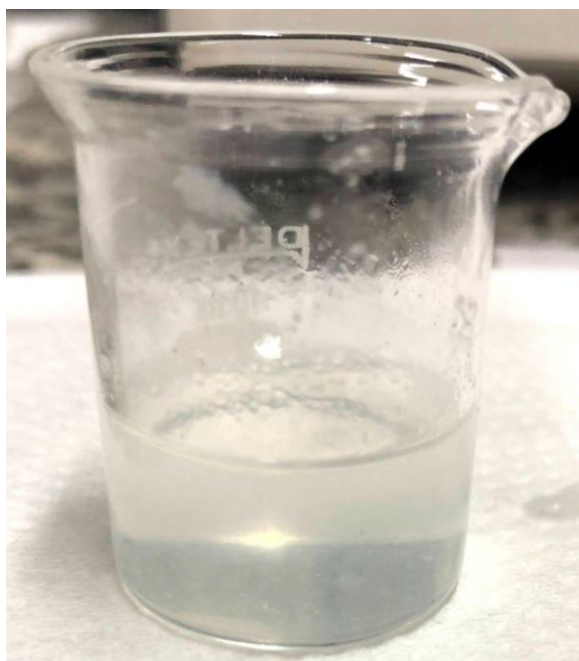
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Pela razão do TSB-AI ter sido solubilizado de forma satisfatória nas soluções de acetona e benzeno, reduzindo a viscosidade da mesma, essa foi a combinação escolhida. Essas duas substâncias se destacaram devido ao fato de a acetona ser solúvel em água (principal reagente formador do gel por meio da hidrólise), e o benzeno por solubilizar de forma satisfatória o TSB-AI.

Devido ao diâmetro do benzeno ser inferior ao da acetona, era desejável que fosse utilizado somente a quantidade necessária para esse fim, visto que o uso somente da acetona não foi suficiente para evitar o processo de hidrólise do TSB-Al.

Além disso, com o objetivo de maximizar as chances de o alumínio ser impregnado no interior dos poros do carvão, foi feito um ensaio aumentando a quantidade de TSB-Al e de acetona para solubilizá-lo (solução 5 da Tabela 3). Assim, a proporção final da solução coloidal escolhida foi de 1 parte de benzeno, 3 partes de acetona e 6 partes de TSB-Al. A solução resultante é mostrada pela Figura 20.

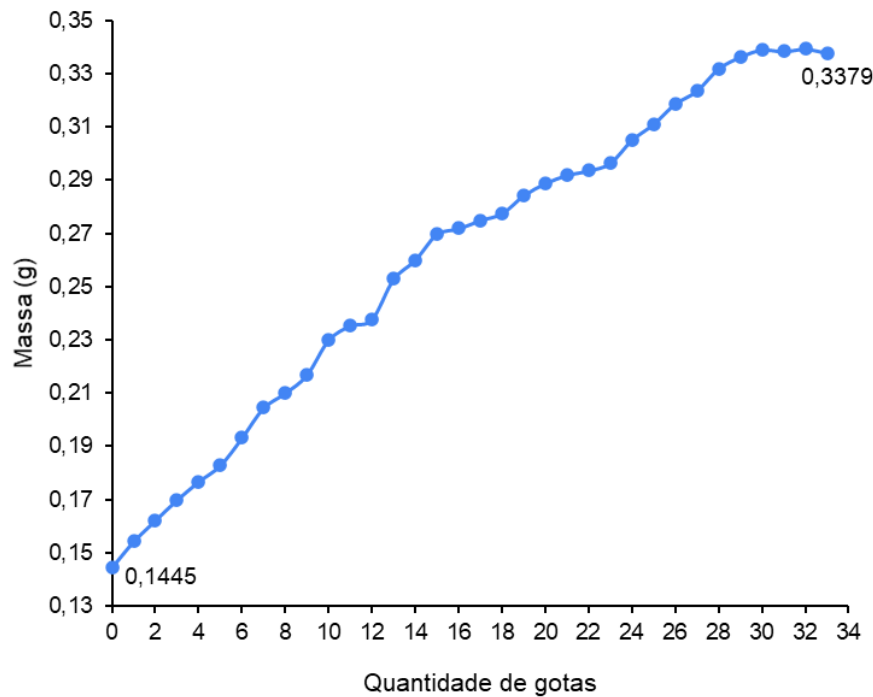
Figura 20: Solução de composição 1/3/6, em massa, de benzeno, acetona, TSB-Al, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Após escolhidos os componentes e as proporções de cada um na composição da solução a ser utilizada na impregnação, foi feito o teste de saturação para determinar a quantidade máxima de solução que o carvão conseguiria absorver. A proporção encontrada ao final do teste de saturação foi de 0,1934 g de solução para cada 0,1445 g de carvão, ou seja, 1,3384 g de solução/g de carvão. Os resultados desse teste são apresentados na forma de gráfico pela Figura 21.

Figura 21: Gráfico resultante do teste de saturação, indicando a quantidade de gotas necessárias para saturar o carvão mantendo a massa da amostra constante.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A quantidade de solução produzida foi pouco superior à proporção encontrada no teste de saturação a fim de aumentar a probabilidade de êxito na absorção da solução pelo carvão e evitar desperdícios.

Sabendo a quantidade de solução empregada por cada grama de carvão, foi possível calcular a quantidade de alumínio esperada por grama de carvão com o auxílio da Equação 4 abaixo. Sabe-se que a massa molar do TSB-Al é igual a 246,32 g/mol e a massa molar do Al é igual a 26,982 g/mol. Além disso, pela Tabela 3, sabe-se que a cada 10 g de solução tem-se 6 g de TSB-Al, portanto em 1,3384 g de solução tem-se 0,8030 g de TSB-Al.

$$\frac{\text{Massa de Al}}{\text{Massa de Carvão}} = S * F * P * \frac{PM_{Al}}{PM_{TSB-Al}} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde:

S = massa de solução coloidal/massa de carvão;

F = fração mássica de tri-sec-butóxido de Al na solução coloidal;

P = pureza do tri-sec-butóxido de Al;

PM_[Al] = peso molecular do alumínio;

PM_[TSB-Al] = peso molecular do tri-sec-butóxido de Al.

$$\frac{\text{Massa de Al}}{\text{Massa de Carvão}} = 1,3384 \frac{g_{\text{solução}}}{g_{\text{carvão}}} * 0,6 \frac{g_{\text{TSB-Al}}}{g_{\text{solução}}} * 0,97 * \frac{26,98}{246,32} = 0,0853 \frac{g_{\text{Al}}}{g_{\text{carvão}}}$$

Assim, a cada 1 g de carvão, foi utilizado 1,3384 g de solução contendo 0,8030 g de TSB-Al e conseqüentemente possuindo 0,0853 g de Alumínio. A quantidade de alumínio na forma de óxido encontrada foi suficiente para notar visivelmente alterações na superfície do carvão, a qual ocasionou uma coloração ligeiramente acinzentada no carvão. Porém, outras características do material produzido se assemelham às do carvão vegetal puro.

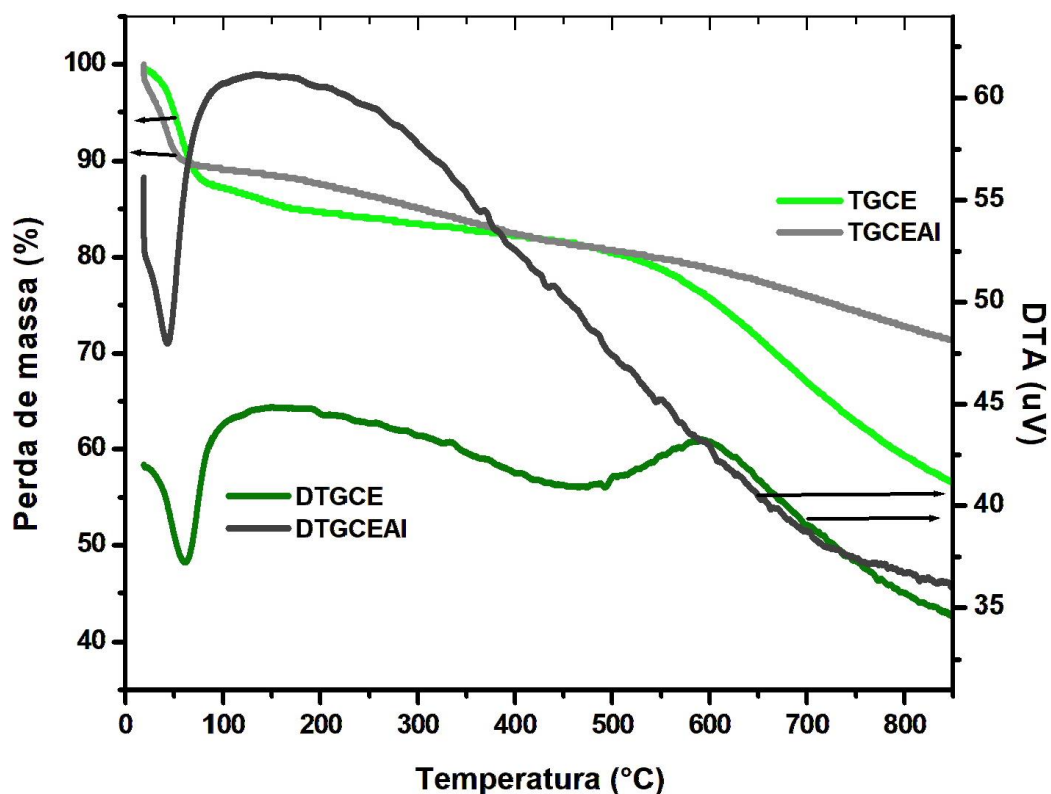
5.2. Caracterização dos carvões

5.2.1. Análise termogravimétrica

As amostras utilizadas para análise termogravimétrica foram: carvão de eucalipto puro (CE) e carvão de eucalipto/alumínio (CEAl). Os resultados estão apresentados nos gráficos das Figuras 22 e 23.

Devido à carbonização e desidratação térmica dos materiais (eucalipto) para a produção dos carvões a uma temperatura de, aproximadamente 850 °C, a celulose e a hemicelulose já foram totalmente degradadas. Estudos de Yang *et al.* (2007), dão indício de que o carvão obtido a 800 °C deixa de apresentar a maioria das estruturas da biomassa seca como segue:

- Celulose é degradada na faixa entre 300 °C e 400 °C;
- Hemicelulose degrada em temperaturas entre 220 °C e 315 °C;
- Lignina apresenta degradação mais lenta, podendo chegar até temperaturas por volta de 900 °C.

Figura 22: Gráfico TGA/DTA de CE e CEAl em atmosfera inerte.

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

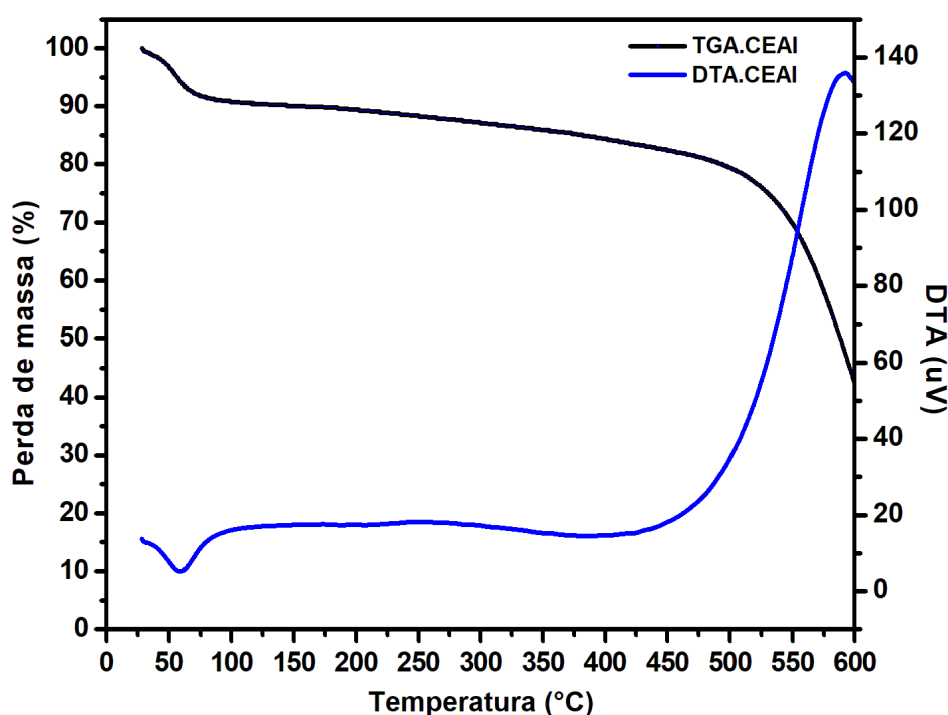
Na Figura 22 observa-se um primeiro estágio de perda de massa (em torno de 12%) começando na temperatura ambiente e indo até uma temperatura próxima de 100 °C, a curva de DTG também apresenta um pico de máxima em torno de 65 °C, encerrando esta primeira fase em torno de 125 °C. Essa perda está relacionada com a vaporização de água na fase inicial do processo, considerada como umidade e que se encontra fisissorvida. Por volta de 700 °C observa-se uma perda de massa de 20% que parte está relacionada com a evaporação dos condensáveis ainda remanescentes no carvão bem como uma transformação química da lignina em carbono. No caso da amostra de carvão/alumina antes dos 50 °C observa-se um ombro na curva de DTG, relacionado com a vaporização de parte dos solventes ainda presentes na amostra, que apresentam ponto de ebulição inferior aos da água.

O carvão produzido a partir do eucalipto possui um teor de materiais voláteis na faixa de 10 a 30% (AROLA, 1976). Tendo em vista a perda de massa relacionada à umidade, de aproximadamente 12%, nota-se na Figura 22 que tanto o CE quanto o CEAl possuem uma taxa de materiais voláteis por volta de 16%.

Com a adição de alumínio no carvão observou-se maior estabilidade térmica do conjunto, o que era esperado pois a alumina é termicamente estável a temperaturas superiores ao dos ensaios de TG (2500 °C).

Adicionalmente ao ensaio em atmosfera inerte, foi realizado um ensaio em atmosfera oxidante para avaliar o comportamento do material em relação à sua degradação térmica, e observar o material residual. A Figura 23 representa a curva termogravimétrica para o CEAI em atmosfera oxidante.

Figura 23: Gráfico TGA/DTA de CEAI em atmosfera oxidante.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Comparando a Figura 23 com a Figura 22, observa-se um declínio mais acentuado na perda de massa do carvão em atmosfera oxidante (a partir de 500 °C). A perda de massa em atmosfera inerte é associada à eliminação de voláteis, já a perda em atmosfera oxidante está relacionada com a queima da matriz carbonácea resultando em cinzas não oxidáveis ou termicamente estáveis em atmosfera oxidante no intervalo de temperatura estudado. Portanto, a oxidação do carvão é a principal causa de perda de massa dos carvões na Figura 23.

Assim, conclui-se que a inserção de óxido de alumínio para a formação do material carvão/alumínio ocorreu e conferiu propriedades térmicas distintas às do carvão puro.

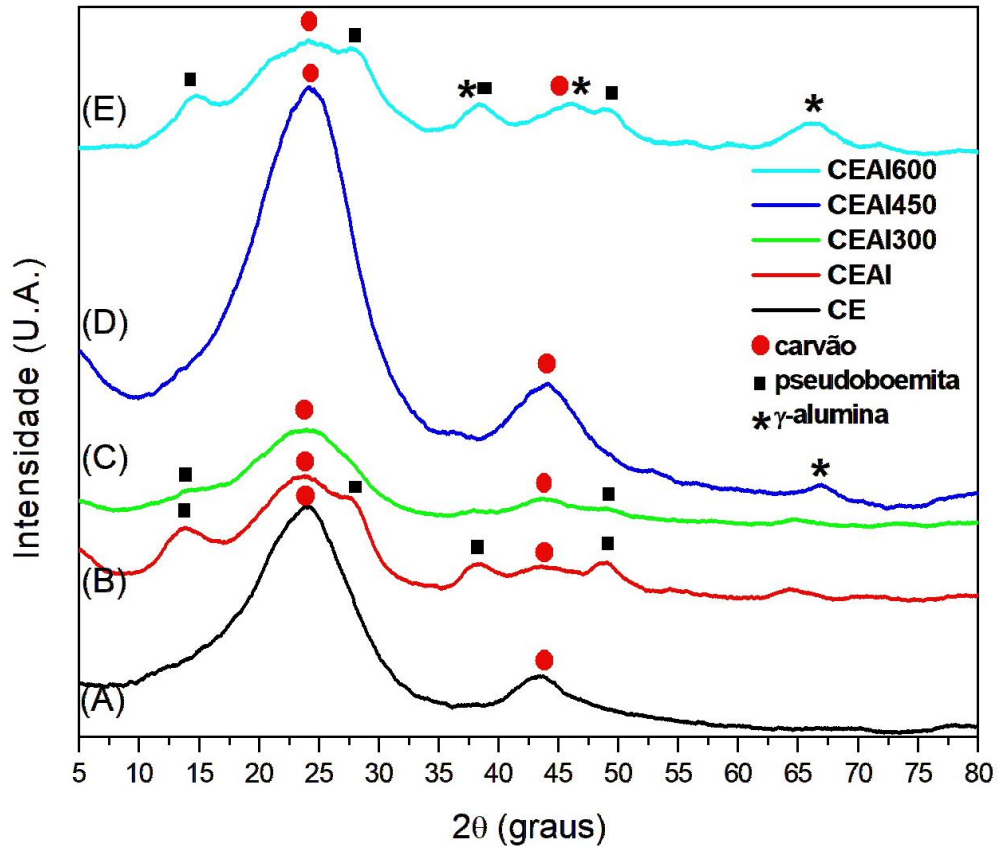
Além disso, como base para produção de alumina por sol-gel, as análises termogravimétricas foram utilizadas para definir as temperaturas de tratamento térmico dos carvões impregnados a fim de obter alumina livre dos solventes. As temperaturas de tratamento térmico escolhidas foram 300 °C, 450 °C e 600 °C, visto que em todos os experimentos de TG as amostras não foram degradadas até essa faixa de temperatura, mas houve a perda de massa dos solventes em questão. Essas temperaturas também foram escolhidas tendo como base as sequências de transformação térmica dos hidróxidos de alumínio em aluminas de transição.

5.2.2. Difractometria de raios X (DRX)

Os principais objetivos da análise por DRX são: avaliar a estrutura dos materiais, identificar as fases das amostras, determinar o tamanho do cristalito e observar a cristalinidade do material. Neste trabalho, o DRX também foi utilizado de forma a se observar qual o efeito da síntese da alumina sol-gel no CE e do material gerado após tratamento térmico. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 24.

É observado dois picos de difração alargados na curva (A) da Figura 24. O primeiro está situado, aproximadamente, em 25°, e o segundo encontra-se em ~44°. Segundo Suganuma *et al.* (2008), os picos situados entre 10°-30° e 35°-50° são atribuídos a uma estrutura amorfa composta de carbonos aromáticos orientados de forma aleatória. Isso ocorre devido ao processo de ativação destruir as estruturas grafíticas e os carbonos restantes estarem desordenados com poros em sua superfície (MOPOUNG; DEJANG, 2021). Visto que a amostra em questão é de um carvão sem tratamento, majoritariamente composto por carbono, os resultados obtidos são os esperados.

Figura 24: Resultados dos difratogramas de raios X das amostras de (A) CE, (B) CEAl, (C) CEAl tratado termicamente a 300 °C, (D) CEAl tratado termicamente a 450 °C e (E) CEAl tratado termicamente a 600 °C.

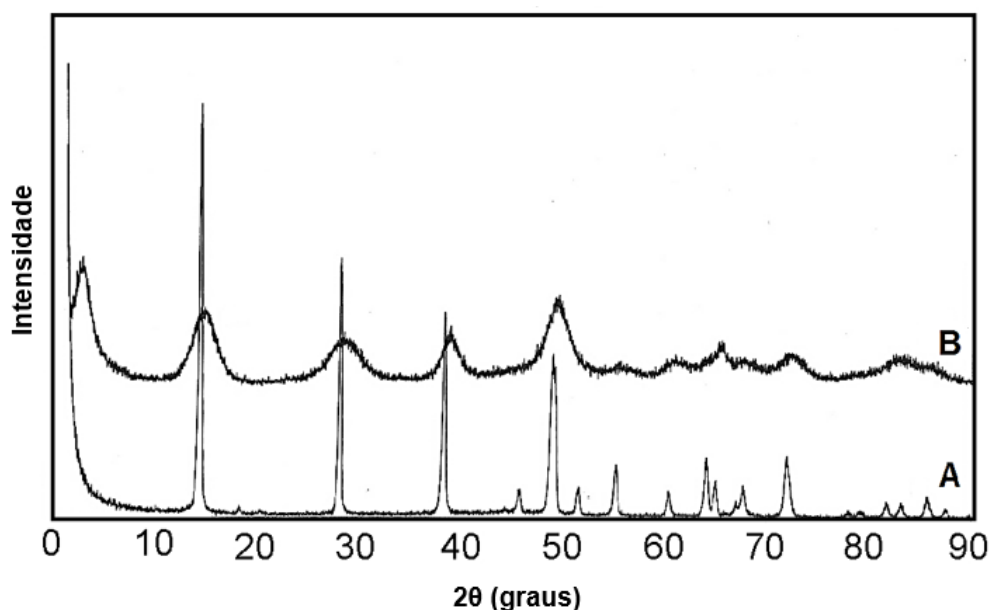


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

De acordo com a Figura 24 observa-se que a amostra de CEAl não possui estruturas cristalinas bem definidas e a estrutura que mais se assemelha a esse perfil de transição de fases é a da pseudoboemita (AlOOH), pois apresenta alargamento das bandas nas mesmas posições da boemita bem cristalizada (SANTOS *et al.*, 2009).

A Figura 25 apresenta os difratogramas da boemita bem cristalizada (25-A) e da pseudoboemita (25-B). Comparando as Figuras 24 e 25 observam-se picos característicos de pseudoboemita na estrutura do CEAl, situados nas bandas aproximadas de 13°, 29°, 38° e 50°.

Figura 25: Padrões dos difratogramas de raios X da boemita bem cristalizada (A) e da pseudoboemita (B).



Fonte: Santos *et al.* (2009).

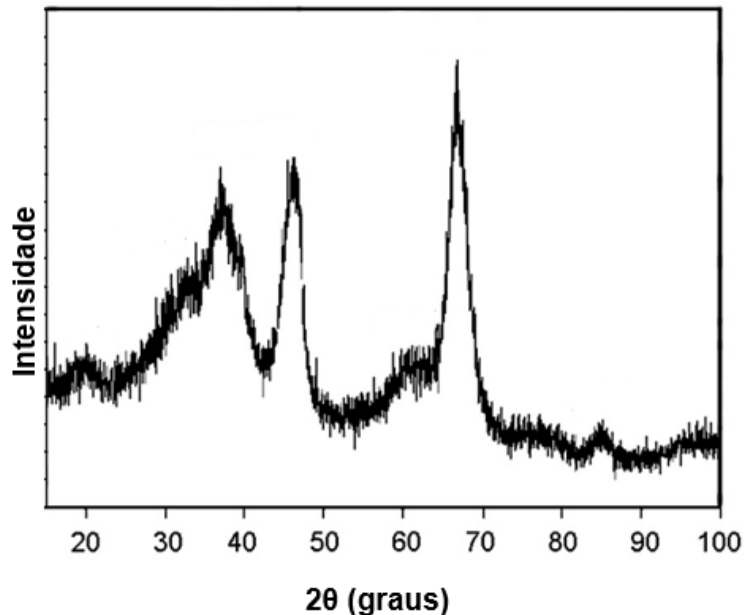
Após o tratamento térmico, nas temperaturas de 300 °C, 450 °C e 600 °C é possível notar estruturas mais amorfas, que podem ser relacionadas à transição da pseudoboemita em γ -alumina através da desidratação térmica dos óxidos de alumínio. Além disso, os picos conferidos à pseudoboemita apresentam uma diminuição de intensidade. Essa transição também pode ser observada no trabalho de Razm *et al.* (2022).

O aumento da temperatura acarreta o surgimento de picos de difração nas mesmas bandas dos picos característicos de γ -alumina (Figura 26), principalmente nas posições de 38°, 46° e 68°. Esses picos vão se intensificando cada vez que a temperatura é aumentada, como por exemplo no caso do pico alargado em 68° que pode ser observado já na amostra tratada a 450 °C, em menor intensidade, e a 600 °C de forma mais acentuada. Esse pico representa um forte indício da presença de estruturas de óxidos de alumínio na amostra na forma de γ -alumina, pois é o pico mais representativo dessa estrutura, como pode ser observado na Figura 26.

Já na amostra tratada a 600 °C é possível identificar picos nas bandas características de pseudoboemita e de γ -alumina, sendo um indicativo de existência de óxido de alumínio nessas duas fases. Pode-se inferir que nem toda a

pseudoboemita existente no carvão foi convertida em γ -alumina com o tratamento térmico a 600 °C.

Figura 26: Padrão do difratograma de raios X da γ -alumina.



Fonte: Adaptado de Koumoulos *et al.* (2016).

Outros trabalhos podem ser utilizados para corroborar os dados encontrados:

- Urretavizcaya *et al.* (1998) preparou amostras de alumina sol-gel variando a temperatura de tratamento e constatou que a amostra tratada a 300 °C apresentou picos relacionados a boemita. Acima dos 400 °C foram aparecendo picos referentes à γ -alumina, porém os picos eram alargados e ainda apareciam picos referentes à boemita, indicando que a estrutura não tinha sido totalmente convertida. Entre 500 °C e 700 °C foi observada somente a fase γ -alumina. Já na faixa de 800-900 °C, os picos de γ -alumina se apresentam mais definidos, mas surgem também picos característicos da δ -alumina. Em 1000 °C são detectadas as fases θ -alumina e 25% de α -alumina, que é obtida por completo somente em 1200 °C;
- Souza *et al.* (2009), o qual apresenta testes com diferentes agentes precipitantes para obtenção de precursores de alumina, e avalia seus comportamentos antes e depois do processo de calcinação. Foi observado pelos autores que antes da calcinação houve diferença nos

perfis obtidos de acordo com o agente precipitante utilizado, sendo a boemita predominante na maioria dos ensaios realizados. Porém, após esse tratamento térmico, todos os perfis se mostraram muito semelhantes ao da γ -alumina;

- Lopes (2013) que obteve uma pseudoboemita e observou que com o aumento da temperatura de tratamento, algumas bandas características da γ -alumina foram aparecendo, e a amostra cristalizou em α -alumina numa temperatura de 1500 °C. A γ -alumina tem como característica os picos alargados e de baixa intensidade, devido ao fato de ser um material menos cristalino e mais amorfo;
- Chaves *et al.* (2018) realizou ensaios com aluminato de sódio para obtenção de alumina, onde investigou a diferença dos cristalogramas do hidróxido de alumínio antes e depois da calcinação a 500 °C. Como resultado, o perfil que se assemelha ao do material antes da cristalização é da alumina em forma de pseudoboemita. Já após esse processo, o cristalograma da amostra é mais próximo de uma γ -alumina;
- Ramirez *et al.* (2021) calcinou óxido de alumínio a 500 °C para obtenção de γ -alumina e a 1300 °C para obter α -alumina, ambas obtidas a partir de boemita. A calcinação foi realizada em atmosfera inerte para evitar a degradação das nanoestruturas de carbono.

A fase γ -alumina é notada em temperaturas superiores a 350 °C, e é transformada em δ -alumina com o aumento de temperatura até por volta de 900 °C. Entretanto estas fases ainda apresentam picos alargados, indicando uma estrutura parcialmente cristalizada. Uma estrutura mais cristalina pode ser observada em temperaturas acima de 1100 °C, onde a alumina já se encontra na fase de α -alumina (FILHO; RIELLA, 1999).

Ademais, também se infere pela Figura 24 e baseando em dados da literatura estudada, que o material deste trabalho, até onde foi preparado e analisado, segue a sequência de transformação de fases para o composto de alumínio: pseudoboemita → γ -alumina.

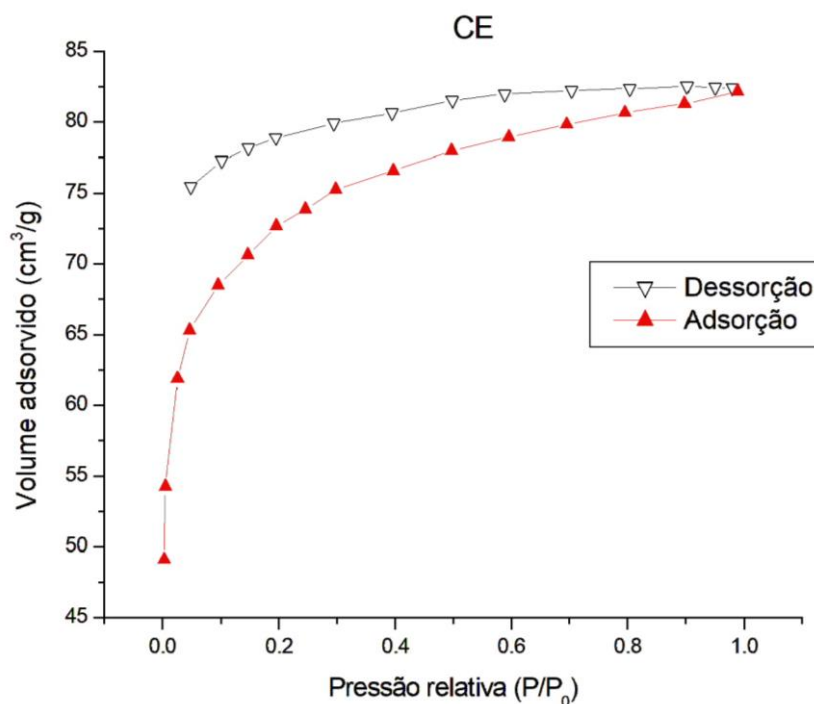
5.2.3. Análise de área específica e porosidade por método de BET e BJH

Com o objetivo de se investigar as amostras em relação à sua área específica (B.E.T.) e porosidade (B.J.H.), identificando o volume e o raio dos poros do material, foram feitas análises de fisissorção de gás nitrogênio.

Os resultados obtidos para os carvões CE e CEAl tratado a 300 °C estão mostrados nas isotermas de adsorção/dessorção das Figuras 27 e 28 e no gráfico de distribuição de tamanho de poros da Figura 29. Para ambas as amostras, o coeficiente de correlação (R^2) de ajuste para a técnica de B.E.T. multipontos foi igual a 0,997.

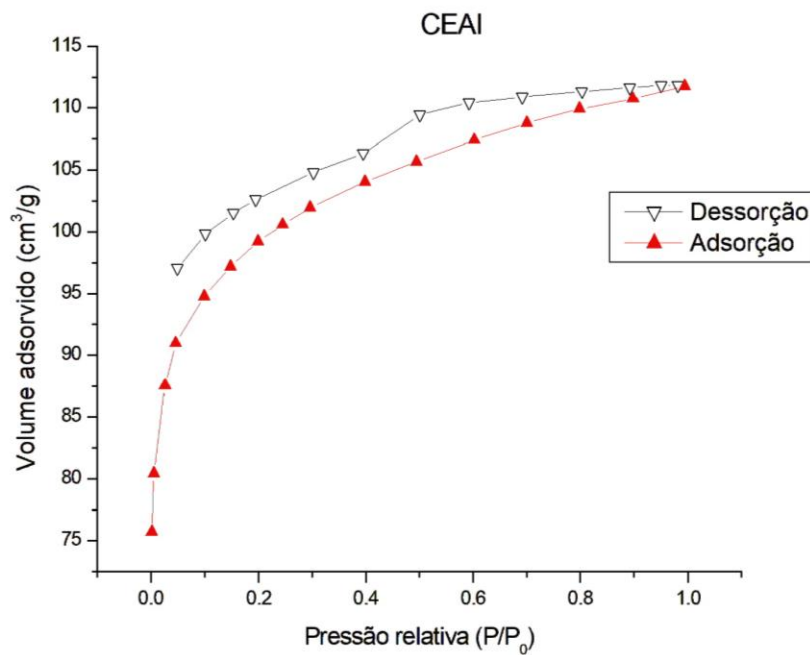
As isotermas das Figuras 27 e 28 podem ser classificadas como um perfil de isoterma do tipo IV de acordo com a classificação da International Union of Pure and Applied Chemistry - (IUPAC) (MAGALHÃES, 2011). Isotermas do tipo IV representam materiais com elevada mesoporosidade (poros intermediários com diâmetro entre 2 e 50 nm) (PRADO *et al.*, 2012).

Figura 27: Isotherma de adsorção/dessorção do carvão de eucalipto.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

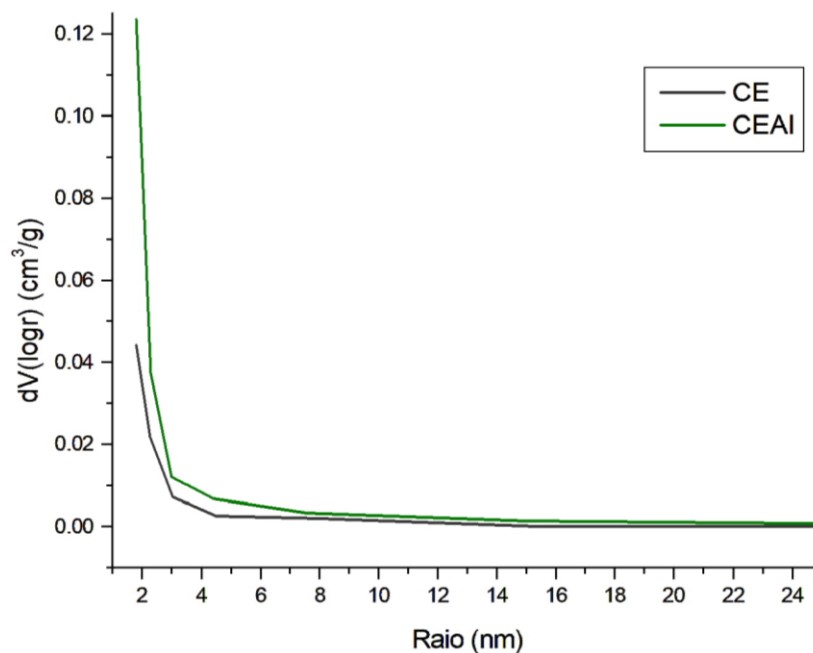
Figura 28: Isoterma de adsorção/dessorção do carvão de eucalipto impregnado com óxido de alumínio.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Para análise de porosidade, utilizou-se o método de B.J.H. e foi feito o gráfico da distribuição dos poros para ambas as amostras, ilustrado na Figura 29.

Figura 29: Distribuição de volume de poros de acordo com o raio médio de poro para o CE e o CEAI.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A Figura 29 indica que tanto o carvão ativado a 300 °C quanto o carvão de eucalipto puro constituem materiais com acentuada mesoporosidade, uma vez que podem ser identificados grandes volumes de poros com raio de poro entre 1 nm e 25 nm.

Já em relação aos dados de área específica e porosidade, pelo método de B.E.T., foram encontrados os valores de raio médio de poro, volume total de poro e área específica de ambos os materiais analisados (CE e CEAI). Esses dados são explicitados na Tabela 4.

Tabela 4: Dados de área específica e porosidade obtidos para o CE e o CEAI tratado a 300 °C através da análise de fisissorção de nitrogênio.

	CE	CEAI
Raio médio de poro (nm)	1,11208	1,11707
Volume total de poro (cm³/g)	0,2131	0,2333
Área específica (m²/g)	383,246	417,618

Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Nota-se que houve alterações com a adição do óxido de alumínio na estrutura do carvão, esta alteração deve estar ligada ao tratamento térmico feito no material sintetizado no preparo da amostra para a análise de fisissorção. O material foi tratado sob vácuo no equipamento a 300 °C, temperatura na qual os solventes utilizados são volatilizados, o que pode ser comprovado pela análise termogravimétrica.

Em relação ao raio médio dos poros, nota-se que houve uma variação muito pequena de um material para outro, podendo ser desconsiderada. Já o volume total de poro cresceu em 9,48% com o processo de impregnação quando comparado ao carvão puro.

A área específica é uma característica primordial para um material que pode ser utilizado como suporte de catalisador, sendo diretamente proporcional à reatividade dos mesmos, ou um adsorvente, pois quanto maior a área tem-se mais

disponibilidade de sítios ativos e maior contato do material com as substâncias da reação ou adsorção. Assim, pela Tabela 4, observa-se um resultado positivo com a inserção do óxido de alumínio no carvão, tendo o CEAI tratado a 300 °C uma área específica 8,97% superior ao do CE.

Conforme exposto no trabalho realizado por Almeida Filho (1998), as estruturas das aluminas produzidas em forma de géis constituem uma rede estrutural bem ordenada, o que confere a esses compostos altas áreas específicas. Esse aumento é caracterizado pela perda de água de hidratação e eliminação de matéria orgânica do xerogel. Os valores de área específica para a pseudoboemita compreendem a faixa de 15 a 400 m²/g (GITZEN, 1970, p. 253; GRAYSON, 1985, p. 925, apud ALMEIDA FILHO, 1998). Já a alumina na forma de γ -alumina também possui altos valores de área específica, podendo variar entre 250 e 300 m²/g (MACEDO *et al.*, 2007), fato que possivelmente acarretou num aumento dessa característica no CEAI quando comparado ao CE.

Outro fator que pode ser observado é sobre a distribuição dos poros. Tendo em vista a classificação dada pela IUPAC na Tabela 5, e comparando com os valores da Tabela 4, pode-se concluir que os materiais possuem um raio médio de poro característico de mesoporos. Segundo Zago (2010), os microporos são importantes para a adsorção de moléculas pequenas, como gases e alguns solventes, já os mesoporos proporcionam a adsorção de moléculas grandes, como corantes. Os macroporos, por sua vez, são considerados sem importância nos processos adsortivos.

Tabela 5: Classificação de tamanho de poros estabelecida pela IUPAC de acordo com o diâmetro de poros.

	Diâmetro de poro (nm)
Microporos	< 2
Mesoporos	2 < d < 50
Macroporos	> 50

Fonte: Adaptado de Moura (2021).

Analisando conjuntamente todos os dados obtidos pela análise de área específica (B.E.T.) e porosidade (B.J.H.) é possível concluir que em termos de

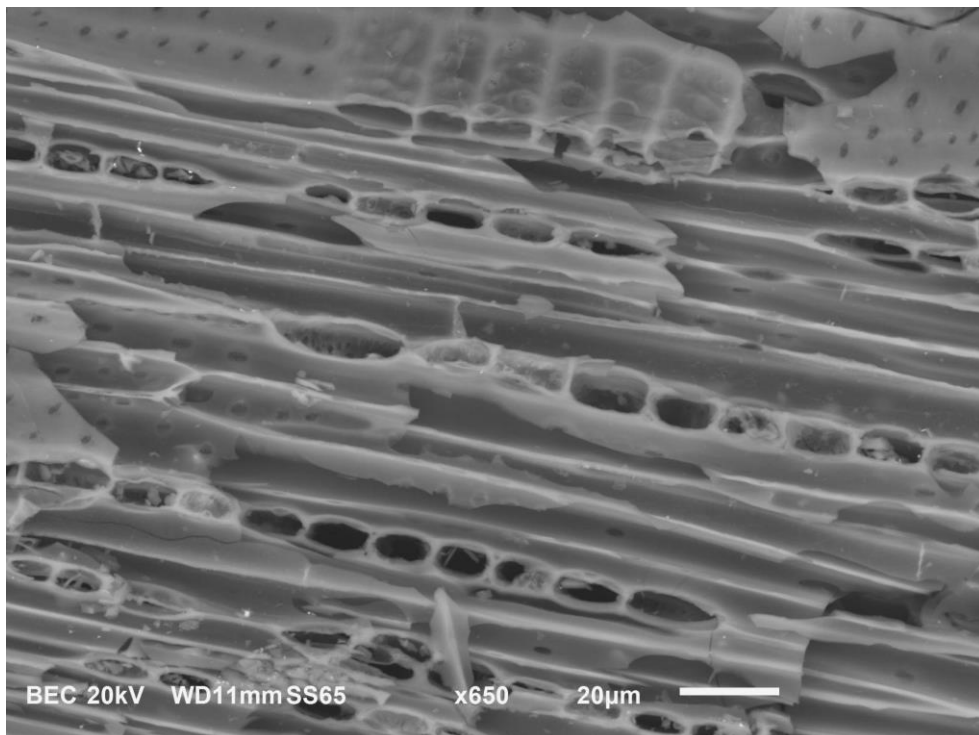
distribuição de volume de poros o aumento de porosidade não foi tão significativo após a impregnação do alumínio no carvão. O contrário se dá em termos de área específica, visto que o óxido de alumínio impregnado ocasionou um aumento de 8,97% nessa característica do material.

5.2.4. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

- **Carvão puro**

A análise morfológica do material foi realizada por MEV tanto para o carvão puro (antes da impregnação) quanto para o material misto de carvão/alumínio. Em complemento a análise morfológica, foi realizado análise de EDS (espectroscopia de raios X por dispersão de energia) com a finalidade de estudar a composição química do material. As Figuras 30 a 32 apresentam os resultados obtidos através da análise de MEV/EDS.

Figura 30: Micrografia eletrônica do CE com magnitude de x650.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A partir da Figura 30 observa-se uma estrutura porosa, típica de biomassa vegetal lenhosa resultante da eliminação de compostos voláteis e termólise pela exposição do material a altas temperaturas.

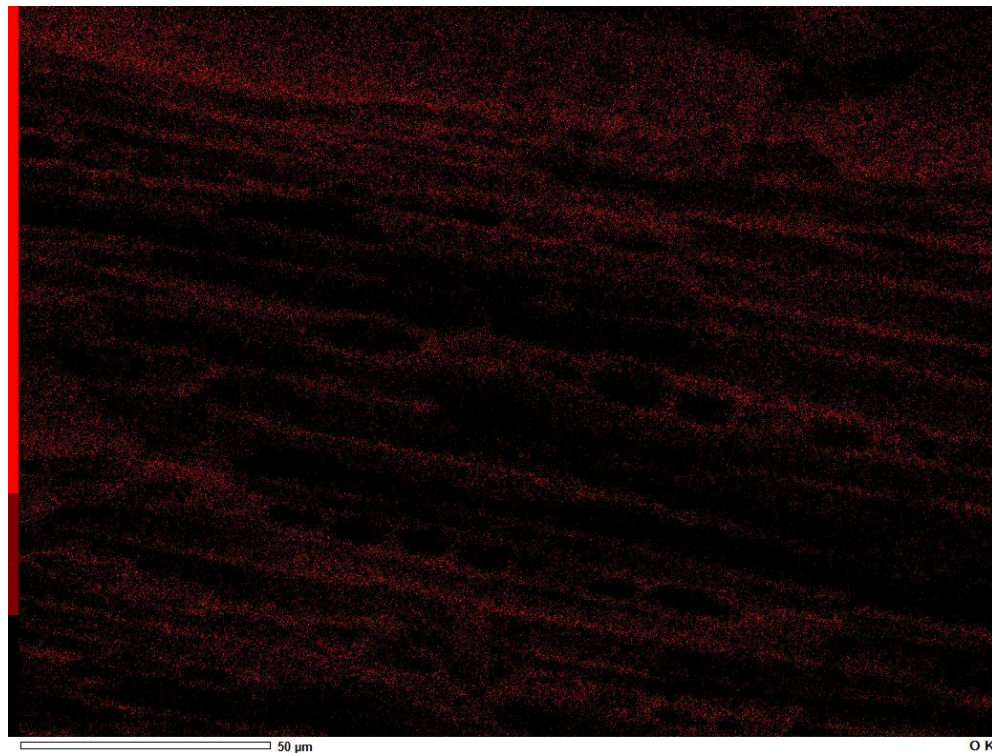
A imagem obtida através da microscopia apresenta uma escala de 20 μm , sendo assim, não é possível aferir que os poros observados na análise morfológica, dada a magnitude, possam representar os dados obtidos por fisissorção de N_2 . Segundo os resultados obtidos na análise de área superficial e de distribuição de tamanho de poros, os mesoporos do material, que são mais abundantes, possuem raio médio de 1,11208 nm, no caso uma magnitude 10^{-3} . De acordo com a classificação estabelecida pela IUPAC, os poros com tamanho de poro entre 0,05 μm e 7,5 μm são classificados como macroporos e acima de 7,5 μm são classificados como megaporos (BERNARDES, 2013), ou seja, os poros relativos a estrutura celular da biomassa não fazem parte do contabilizado na análise de fisissorção de N_2 . Já em relação a morfologia, é possível observar pela Figura 30 que os poros possuem distribuição e formatos semelhantes.

Siebeneichler *et al.* (2017) constatou, através de análises de MEV, que a taxa de aquecimento durante o processo de pirólise do carvão influenciava na intensidade da ruptura da estrutura do carvão. Outro fator observado está relacionado com a temperatura de pirólise, que foi fundamental na diferença de morfologia dos carvões produzidos. O carvão pirolisado a 300 °C possuiu pequenas diferenças quando comparado à madeira *in natura*, e os carvões pirolisados à temperaturas elevadas apresentavam maior porosidade.

Martins *et al.* (2007) também concluiu com micrografias que a temperatura de pirólise mais alta foi determinante para a produção de um carvão vegetal ativado de alta porosidade.

A Figura 31 indica as regiões onde o elemento químico oxigênio é encontrado na amostra analisada. Esse elemento está representado pela cor vermelha, onde os pontos vermelhos na micrografia indicam a sua presença no fragmento de carvão. Observa-se pela fraca coloração da imagem que o oxigênio não se encontra em abundância no carvão e este está principalmente relacionado aos óxidos de elementos que compõem as cinzas da biomassa em questão, tais como K, Mg, Si, Ca, cuja quantidade não foi suficiente para ser detectada pela técnica.

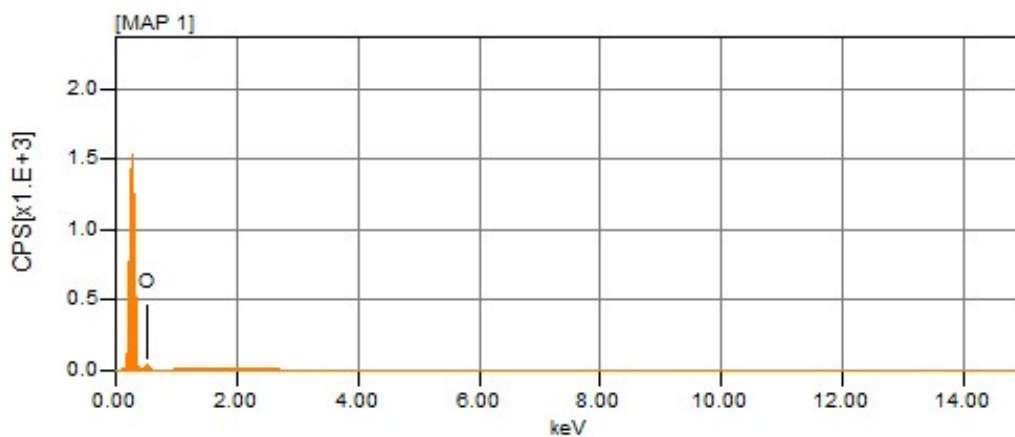
Figura 31: Micrografia eletrônica do CE evidenciando as regiões com presença de oxigênio.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Já a Figura 32, que representa o mapa composicional do carvão de eucalipto, corrobora o que é observado na Figura 31: a baixa concentração de oxigênio (O) e a alta concentração de carbono (pico mais alto na imagem) na amostra.

Figura 32: Mapa composicional do CE indicando os principais elementos presentes na amostra analisada.

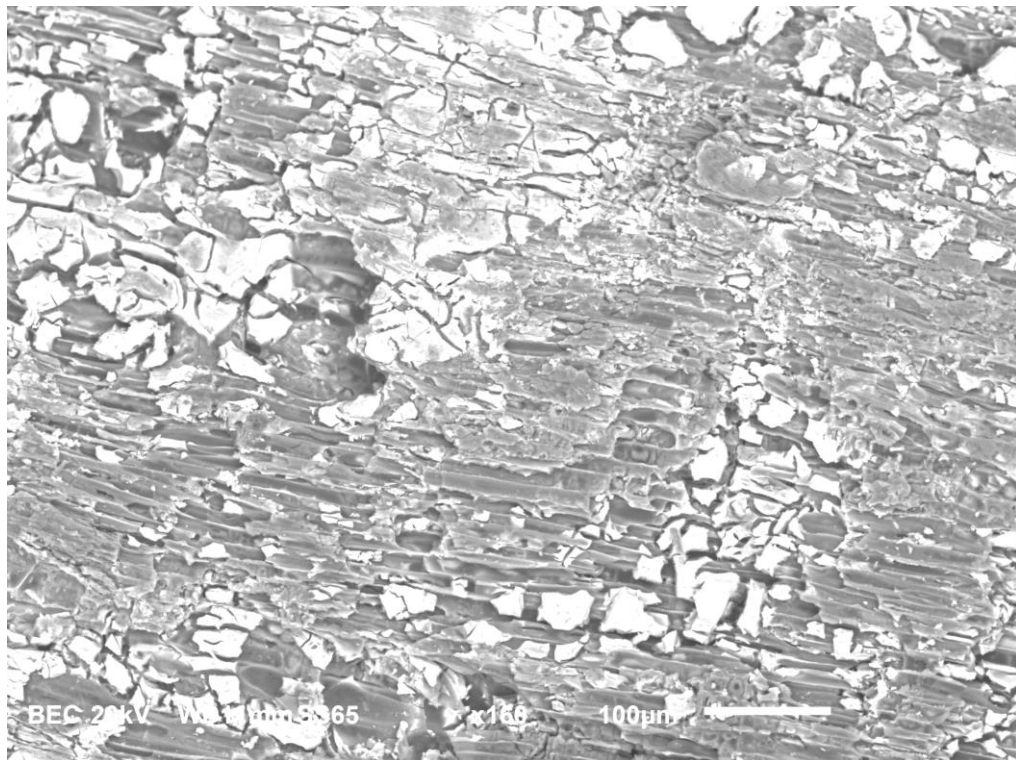


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

- **Carvão/Alumina tratado termicamente**

A análise de MEV/EDS após inserção do alumínio e do processo de tratamento térmico a 300 °C, foi fundamental para comprovar a existência de alumina no interior dos poros como bulk e na estrutura do carvão de eucálipto, como era desejado. As Figuras 33-40 apresentam as microscopias obtidas para a amostra selecionada, sendo as Figuras 33-36 obtidas com uma magnitude de x150, possibilitando uma visão mais ampla da amostra, e as Figuras 37-40 referentes à uma magnitude de x650, para uma melhor observação do interior dos poros do carvão.

Figura 33: Micrografia eletrônica do CE tratado com magnitude de x150.

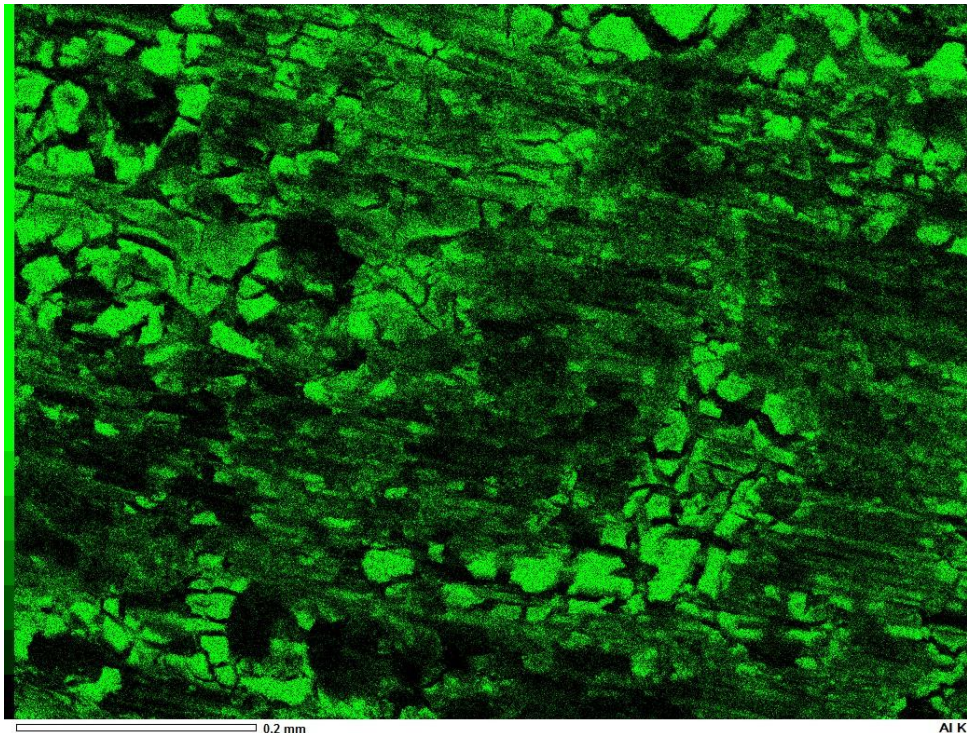


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A partir da Figura 33 é possível observar regiões em tons de cinza, que são relacionadas ao carbono oriundo da estrutura celular da biomassa carvoeja, e regiões esbranquiçadas, representando a alumina sol-gel que foi inserida no carvão por impregnação da solução coloidal de TSB-Al e geleificada por vapor. Essa micrografia com uma ampliação menor possibilita uma visão ampla de uma parte do carvão, indicando que a alumina está dispersa no carvão.

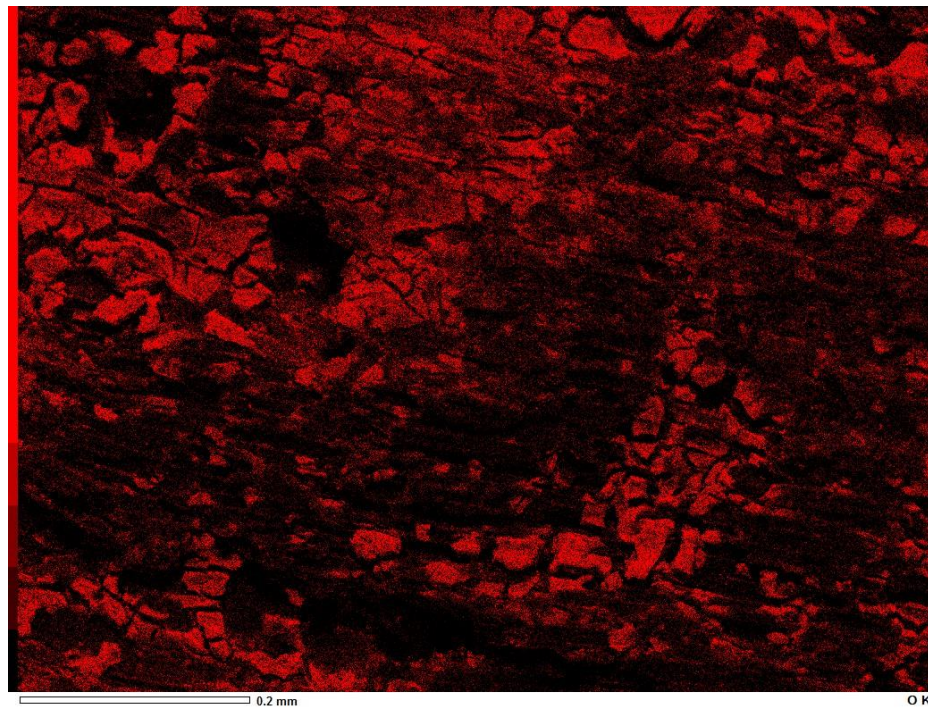
As Figuras 34 e 35 comprovam a existência de alumina como as regiões esbranquiçadas como visto na micrografia da Figura 33, pois sabe-se que a alumina é um óxido de alumínio, Al_2O_3 , e os pontos verdes, na Figura 34, e vermelhos, na Figura 35, correspondem aos elementos alumínio e oxigênio, respectivamente. Conclui-se, assim, que há a presença de óxido de alumínio na porção utilizada para o ensaio visto que os elementos alumínio e oxigênio aparecem nos mesmos locais nas Figuras 34 e 35, e é observado também a predominância da presença destes elementos em toda a região da amostra selecionada.

Figura 34: Micrografia eletrônica do CEAl tratado a 300 °C com magnitude de x150 indicando as regiões com presença de Al.



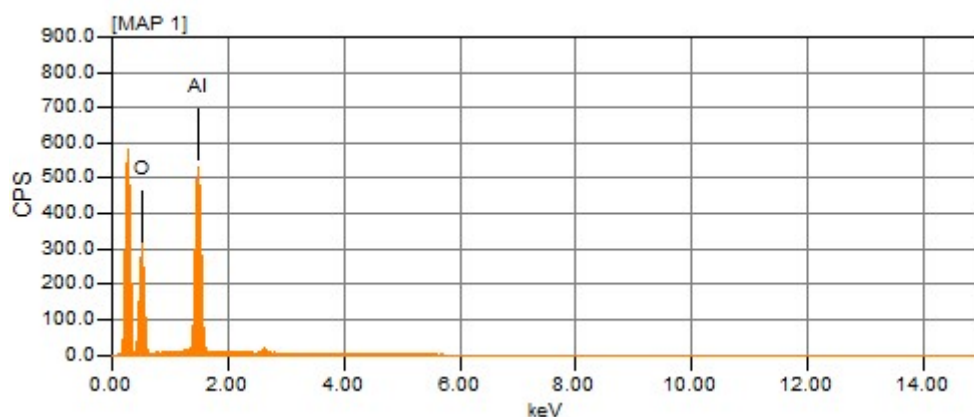
Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 35: Micrografia eletrônica do CEAI tratado a 300 °C com magnitude de x150 indicando as regiões com presença de O.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Figura 36: Mapa composicional da região indicada na micrografia do CEAI tratado a 300 °C com magnitude de x150.

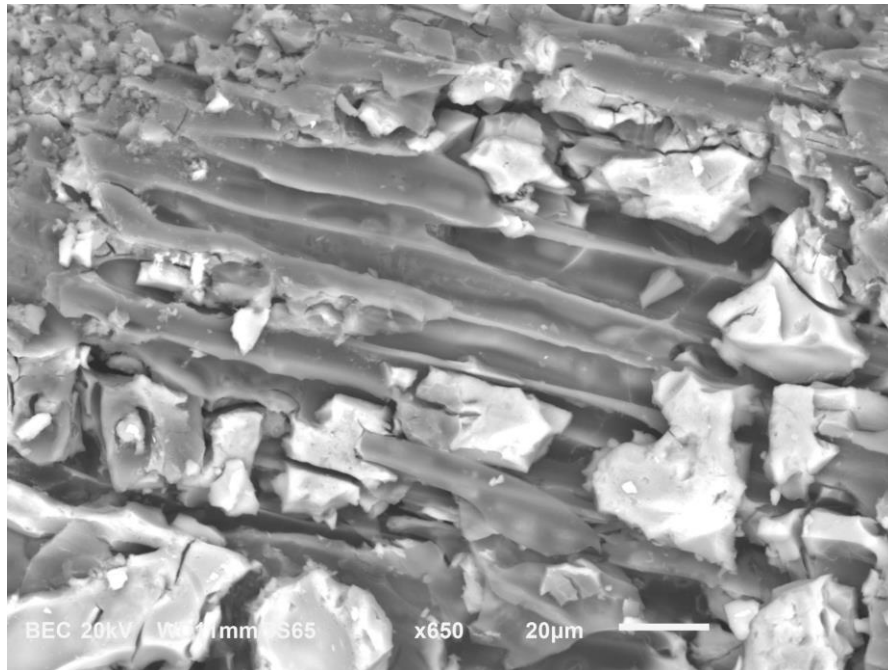


Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

A Figura 36 traz o mapa composicional do fragmento de CEAI tratado termicamente utilizado na análise de MEV/EDS. Nota-se que o carbono é o elemento químico de maior incidência nessa região da amostra, representado pelo primeiro pico do mapa, já o alumínio e o oxigênio aparecem logo em seguida. No caso do alumínio,

este é observado somente após a inserção do mesmo no carvão, seguido do aumento do elemento oxigênio, indicando a presença do alumínio na forma de óxido.

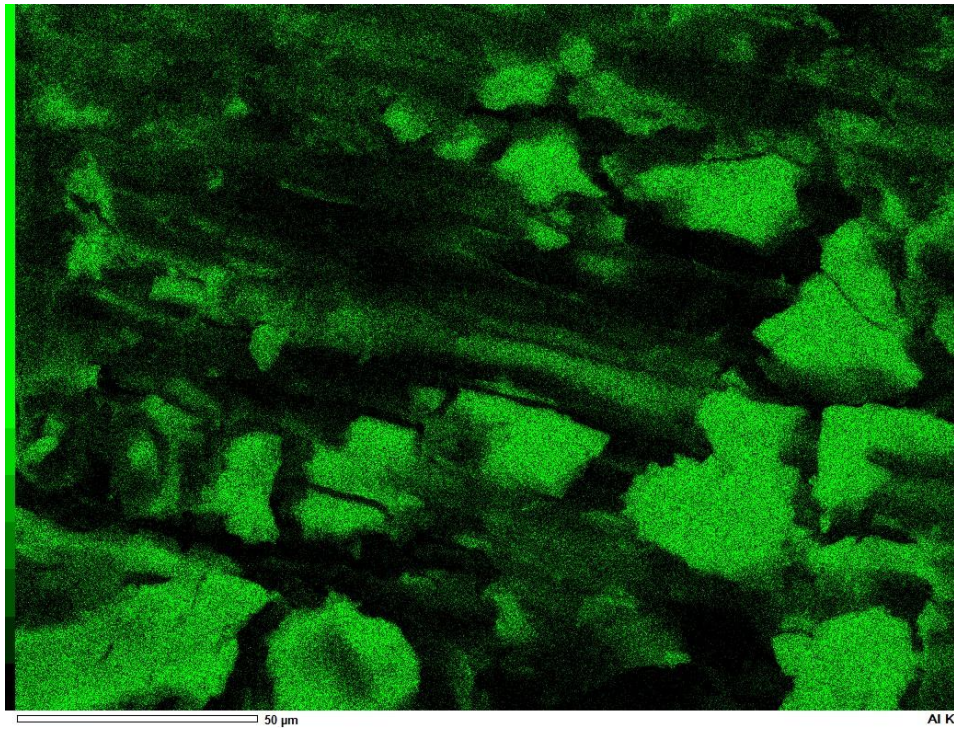
Figura 37: Micrografia eletrônica do CEAl tratado a 300 °C com magnitude de x650.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

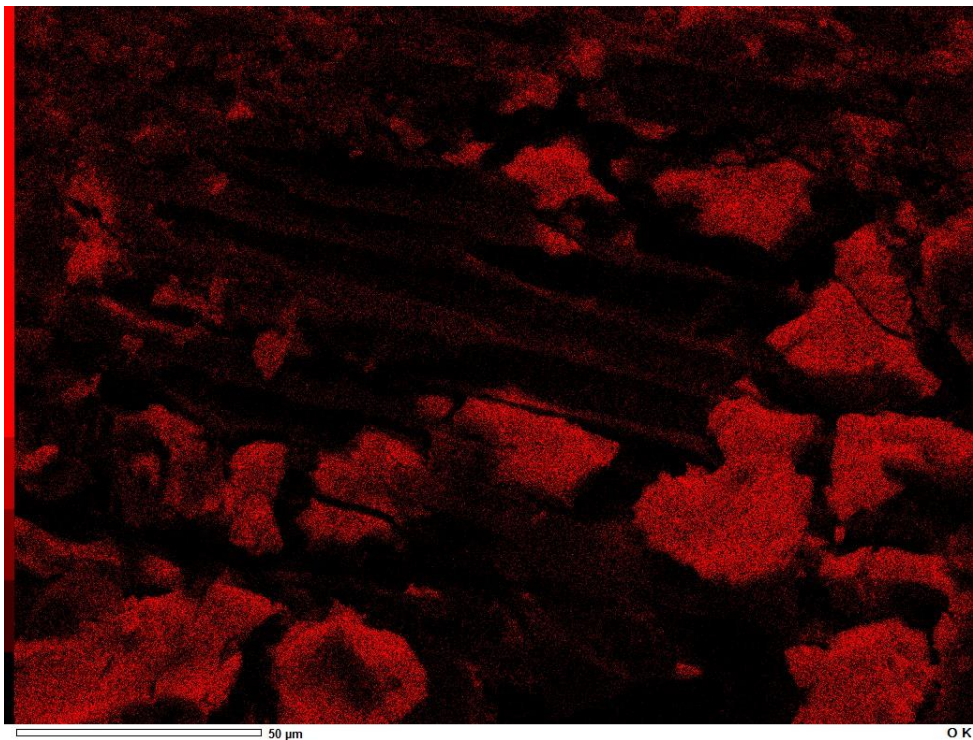
É possível observar mais nitidamente na Figura 37, que a alumina se impregna no interior dos poros do carvão, essa micrografia foi obtida a partir da mesma amostra das Figuras anteriores, porém com uma magnitude maior, de x650. Seguindo o mesmo raciocínio utilizado na análise da micrografia com magnitude de x150, tem-se que as regiões cinza escuro são referentes à matriz de carbono, já as porções esbranquiçadas estão relacionadas ao óxido de alumínio. Fato que também é comprovado pelas Figuras 38 e 39, que representam em verde e em vermelho as regiões da amostra onde se encontram os elementos alumínio e oxigênio, respectivamente. O elemento carbono não aparece nestas micrografias coloridas pois não é contabilizado pelo equipamento utilizado neste trabalho, mas que apresenta pico de dispersão no mapa composicional do EDS.

Figura 38: Micrografia eletrônica do CEAl tratado a 300 °C com magnitude de x650 indicando as regiões com presença de Al.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

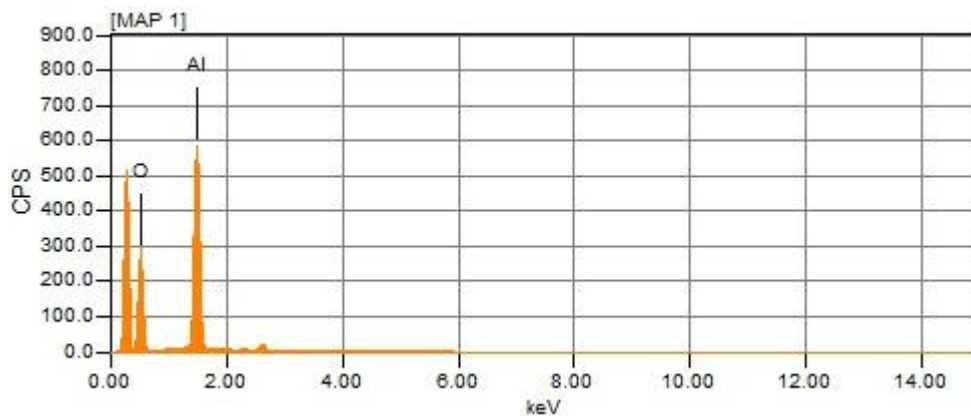
Figura 39: Micrografia eletrônica do CEAl tratado a 300 °C com magnitude de x650 indicando as regiões com presença de O.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

Além disso, o mapa composicional da porção mais ampliada, Figura 40, também confirma a presença de óxido de alumínio nesta amostra, onde o alumínio aparece como o elemento de maior incidência e o carbono e o oxigênio aparecem logo em seguida.

Figura 40: Mapa composicional da região indicada na micrografia do CEAI tratado a 300 °C com magnitude de x650 indicando os principais elementos constituintes da amostra analisada.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022).

6. CONCLUSÕES

Os solventes mais adequados para a síntese da solução coloidal precursora da metodologia “sol-gel” deste trabalho são o benzeno e acetona, em conjunto com o TSB-Al. O benzeno, como solvente orgânico, apresenta alta diluição e boa solubilidade ao TSB-Al e à acetona, porém é pouco solúvel em água, o que repeliria a mesma na hidrólise. Para que houvesse a hidrólise, a acetona foi escolhida por não dar início ao processo, mantendo baixa a viscosidade da solução coloidal e permitindo, devido sua solubilidade em água, que o vapor d'água usado para geleificação tivesse contato com o TSB-Al. O solvente toluol foi descartado por apresentar toxicidade superior ao do benzeno e a solução de amônia foi descartada por conter água e iniciar o processo de hidrólise antes da inserção da solução coloidal na matriz de carbono.

Adicionalmente, a metodologia sol-gel foi exequível devido à baixa viscosidade da solução coloidal, podendo esta ser impregnada facilmente no carvão, e a molhabilidade do mesmo dentro dos poros do carvão por vapor devido a presença da acetona.

As análises termogravimétricas, por sua vez, mostraram que o carvão de eucalipto impregnado com alumina possuiu uma perda de massa inferior à do carvão puro. Outro fator constatado através dos gráficos de TGA foi que o principal motivo da perda de massa do carvão é a sua oxidação, pois a perda de massa em atmosfera de N₂ (inerte) foi menor quando comparado com o ensaio feito em atmosfera de O₂.

A existência da alumina foi indicada com o auxílio da técnica de difração de raios X para o material tratado a 600 °C, que resultou em gráficos com picos semelhantes às já conhecidas comparadas ao padrão de difração da pseudoboemita, antes do tratamento térmico, e como γ -alumina após o tratamento. Já o gráfico de DRX do carvão puro indicou que o material era predominantemente carbonáceo de estrutura amorfa.

Adicionalmente, nas análises de área específica por método de BET e de porosidade por BJH, não foi constatado aumento significativo no volume de poros e no raio médio de poros, porém houve uma variação de aproximadamente 10% na área específica. Ademais, o material analisado se mostrou de estrutura predominantemente mesoporosa.

Além disso, as micrografias eletrônicas de varredura comprovaram visualmente, e através de mapas composicionais, que a alumina, de fato, se impregnou nos poros do carvão.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de se comprovar as aplicações sugeridas neste trabalho, são sugeridos os estudos:

- Impregnar a fase ativa no suporte e sintetizar catalisadores para processos de catálise heterogênea;
- Testar e avaliar os catalisadores sintetizados em alguns processos catalíticos como reações de produção de biocombustíveis;
- Sintetizar adsorventes utilizando o material obtido neste trabalho;
- Avaliar a capacidade de adsorção dos adsorventes sintetizados em diferentes tipos de processos;
- Comparar os catalisadores e adsorventes produzidos utilizando o material misto de carvão de eucalipto e alumínio com outros materiais usados nos processos estudados;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDOU, N. Y.; SABRY, M.; EL-FARAMAWY, N. *Thermoluminescence characteristics of different phase transitions from nanocrystalline alumina. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 331, n. 9, p. 3865-3876, 2022.
- ALBUQUERQUE, J. S. Produção de carvão vegetal: desafios e oportunidades. 2019. Disponível em: <[https://www.gov.br/aneel/pt-br/assuntos/noticias/2022/aneel-reforca-protagonismo-do-brasil-em-fontes-renovaveis-no-energyyear-2022](https://www.inflor.com.br/producao-de-carvao-vegetal-desafios-e-oportunidades/#:~:text=Energ%C3%A9tico%20Nacional%202018-,O%20Brasil%20%C3%A9%20o%20maior%20produtor%20mundial%20de%20carv%C3%A3o%20vegetal,a%20matriz%20energ%C3%A9tica%20do%20pa%C3%ADs.> https://www.inflor.com.br/producao-de-carvao-vegetal-desafios-e-oportunidades/#:~:text=Energ%C3%A9tico%20Nacional%202018-,O%20Brasil%20%C3%A9%20o%20maior%20produtor%20mundial%20de%20carv%C3%A3o%20vegetal,a%20matriz%20energ%C3%A9tica%20do%20pa%C3%ADs.> Acessado em: 15 de março de 2022.</p><p>ALEXANDRINO, A. C. Avaliação de catalisadores a base de carvão da pirólise do lodo de esgoto e carbetos de molibdênio na transesterificação metílica do óleo de soja. 2017. 135p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.</p><p>ALMEIDA FILHO, C. <i>et al.</i> Síntese de materiais via sol-gel: casos: titanato de alumínio e alumina ativada. 1998. 127p. Tese (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.</p><p>ALVES, A. K. Obtenção e controle de morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel. 2005. 104p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.</p><p>ANDRADE, T. <i>et al.</i> Adsorção de corante têxtil utilizando carvão ativado produzido a partir da palha de azevém. <i>Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão</i> 10.2. 2018.</p><p>ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica. ANEEL reforça protagonismo do Brasil em fontes renováveis no Energyyear 2022. Ministério de Minas e Energia. Disponível em: < Acessado em: 27 de outubro de 2022.
- ANTAR, M. *et al.* *Biomass for a sustainable bioeconomy: An overview of world biomass production and utilization. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 139, p. 110691, 2021.
- ARAÚJO, A. C. C. *et al.* Propriedades energéticas da madeira e do carvão vegetal de *Cenostigma macrophyllum*: subsídios ao uso sustentável. *Brazilian Journal of Forestry Research. Pesquisa, Florestal Brasileira*, 2018.
- AROLA, R. A. *Wood Fuels, how do they stack up. Forest Products Research Society*, Atlanta, Georgia, 12p. 1976.
- BARROS, T. G. Árvore do conhecimento: lenha. 2019. Disponível em: <<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000fb123vn002wx5e00sawqe3md3rkr.html>>. Acessado em: 15 de março de 2022.
- BARRY, T. S. *et al.* *Thermal and mechanical activation in acid leaching processes of non-bauxite ores available for alumina production—a review. Mining, Metallurgy & Exploration*, v. 36, n. 3, p. 557-569, 2019.

- BAUP, S.; JAFFRE C.; WOLBERT, D.; LANPLANCHE, A. *Adsorption of Pesticides onto Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Experiments – Adsorption* 6, 219-228, 2000.
- BEN, Balanço Energético Nacional - Relatório Síntese 2021. Empresa de Pesquisa Energética, 2021. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-588/BEN_S%C3%ADntese_2021_PT.pdf> Acessado em: 15 de março de 2022.
- BERNARDES, E. E. Estudo da estrutura de poros de um compósito de matriz cimentícia por meio da microtomografia de raios x. 2013. Dissertação (Programa de Pós-graduação em construção civil) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
- BRAGA, A. N. S. *et al.* Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 2, p. 60-73. 2014.
- CANDIDO, N. R. Produção e caracterização de carvões de eucaliptos ativados fisicamente com co₂ ou gás da carbonização. 2018. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.
- CETESB - Centro Tecnológico de Saneamento Básico. Acetona, FiT – Ficha de informação toxicológica. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental, São Paulo, 2p., 2012. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2020/07/Acetona.pdf>> Acessado em: 13 de março de 2022.
- CGEE, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, Modernização da produção de carvão vegetal no Brasil, Brasília, 154p., 2015. Disponível em: <https://www.cgEE.org.br/documents/10195/734063/Carvao_Vegetal_WEB_02102015_10225.PDF/a3cd6c7c-5b5b-450a-955b-2770e7d25f5c?version=1.3> Acessado em: 14 de março de 2022.
- CHAVES, S. H. R. *et al.* Caracterização por difração de raios x das etapas de obtenção de uma alumina de transição para fins catalíticos. 58º Congresso Brasileiro de Química. Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2018/trabalhos/2/1846-22371.html>> Acessado em: 03 de agosto de 2022.
- CIOLA, R. Fundamentos da Catálise, 1 edição, Ed. Moderna, São Paulo, Ed. da Universidade de São Paulo, v. 378, 1981.
- CORMA, A.; IBORRA, S.; PRIMO, J. *Catalysts for the production of fine chemicals production of food emulsifiers, monoglycerides, by glycerolysis of fats with solid base catalysts. Journal of Catalysis*, New York, v. 173, p. 315-321, 1998.
- COSTA, P. P. K. G. Catalisadores químicos utilizados na síntese de biodiesel. Embrapa Agroenergia, Brasília, 25p., 2011.
- DA SILVA, L. F. F. *et al.* Seleção de espécie, temperatura e tempo de carbonização na produção de carvão vegetal com resíduos madeireiros da Amazônia. *Pesquisa Florestal Brasileira*, v. 40, 2020.

- DA SILVA, R. C. *et al.* Influência da temperatura final de carbonização nas características do carvão vegetal de espécies tropicais. *Pesquisa Florestal Brasileira*, v. 38, 2018.
- DAMASCENO, A. *et al.* O sistema $Al_2O_3-Al(OH)_3$ e sua utilização na preparação de estruturas porosas: uma revisão bibliográfica. 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Natal, 2013.
- DE MIRANDA, R.; MARTINS, E. M.; LOPES, K. A potencialidade energética da biomassa no Brasil. *Desenvolvimento Socioeconômico em Debate*, v. 5, n. 1, p. 94-106, 2019.
- DE OLIVEIRA, E. H. C. Adsorção de corantes da indústria têxtil (Indosol) em resíduos industriais (Lama Vermelha e Argila Esmectita). 2010. 89p. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.
- DENIGRES FILHO, R. W. N. Síntese e evolução térmica de boemitas com diversas morfologias. 2016. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- DUBOC, E. *et al.* Panorama atual da produção de carvão vegetal no Brasil e no Cerrado. Embrapa Cerrados-Documents (INFOTECA-E), Embrapa. 35p. 2007.
- DUMONT, M. R. Desenvolvimento de aluminas-y mesoporosas dopada com céria e zircônia pelo processo sol-gel para aplicações em catalisadores automotivos. 2016. 195p. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2016.
- DUMONT, M. R. Síntese e caracterização de alumina-y nanoestruturada dopada com céria e zircônia, obtida por rota sol-gel, para uso em washcoat de catalisadores automotivos. 2012. 123p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- FERNANDES, J. S. Catalisadores de paládio suportado em carvão ativado para produção de biocombustíveis. 2011. 123p. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- FERREIRA, V. R. "Benzeno"; Brasil Escola. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/quimica/benzeno.htm>>. Acessado em: 21 de março de 2022.
- FILHO, C. A.; RIELLA, H. G. Síntese de alumina ativada via sol-gel. 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Departamento de Engenharia Química e de Alimentos - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 24901-24913, 1999. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbc/1999/Artigos/249.doc>> Acessado em: 03 de agosto de 2022.
- FIOCRUZ. HIDRÓXIDO DE AMÔNIO (NH_4OH). Disponível em: <http://www.fiocruz.br/biosseguranca/Bis/lab_virtual/fispq_hidroxidodeamonio.html#:~:text=Efeitos%20Agudos%3A%20A%20inala%C3%A7%C3%A3o%20pode,nos%20%C3%A1bios%2C%20boca%20e%20laringe.> Acessado em: 21 de março de 2022.

- FORNARI, A. C. Síntese e avaliação de catalisadores sol-gel destinados à reforma a vapor de metanol. 2015. 131p. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.
- FORTALEZA, A. P. *et al.* Biomassa de espécies florestais para produção de carvão vegetal. *Ciência Florestal*. v. 29, n. 3, p.1436-1451. 2019.
- GITZEN, W. H. (ed.); *Alumina as a ceramic material*. Columbus: The American Ceramic Society, Inc., p. 253, 1970.
- GRANDO, S. R. Uso da metodologia sol-gel na preparação de materiais amorfos e nanoestruturados à base de sílica contendo grupos orgânicos com propriedades específicas. 2014. 146p. Tese (Programa de Pós-graduação em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- GRAYSON, M. (ed.); *Encyclopedia of Glass, Ceramics, Clay and Cement*. New York: John Wiley, p. 925, 1985.
- GUIMARÃES, V. C. Adsorção-Dessorção de Partículas Neutras em Sistemas com Superfícies Não-Idênticas. 2015. 63p. Dissertação (Pós Graduação em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Produção da extração vegetal e da silvicultura. 2020. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9105-producao-da-extracao-vegetal-e-da-silvicultura.html?=&t=destaques>> Acessado em: 13 de março de 2022.
- ISBAEX, C. Influência da densidade do carvão vegetal na produção de Silício Metálico. 2014. 58p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.
- JÚNIOR, A. H. M. *et al.* Estudo da liberação de aciclovir em presença de pseudoboemita - ensaios in vivo - Projeto de Pesquisa. Escola de Engenharia. Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2016.
- KALTSCHMITT, M. *Renewable energy from biomass, Introduction*, in: Kaltschmitt, M., Themelis, N.J., Bronicki, L.Y., Söder, L., Vega, L.A. (Eds.), *Renewable Energy Systems*. Springer, New York. 2013.
- KOUMOULOS, E. P. *et al.* Nanomechanical properties and thermal decomposition of Cu-Al₂O₃ composites for FGM applications. *Manufacturing Review*, v. 3, p. 20, 2016.
- LAMATE - Lab. Multiusuário de Caracterização de Materiais. Analisador de Área Superficial. Disponível em: < <http://www.lamate.uff.br/index.php/bet>> Acessado em: 23 março 2022.
- LEE, A. F.; BENNETT, J. A.; MANAYIL, J. C. E WILSON, K. *Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification*, *Chem. Soc. Ver.*, v. 43, p. 7887-7916, 2014.
- LI J.; CUI L.; WU J.; YANG L.; BAI J. *The modification of the mesoporous carbon CMK-3 with the aqua regia and its adsorption desulfurization mechanism*, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*.11 p. 2018.

- LOPES, T. R. Ressonância magnética nuclear aplicada ao estudo de óxidos de alumínio nanoestruturados dispersos em materiais carbonosos porosos. 2013. 109p. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Quím. Nova*, vol.24, n.6, p.885-892. 2001.
- MACEDO, J. M. *et al.* Estudo da síntese de alumina pelo processo sol-gel utilizando um planejamento experimental fatorial 2sup (n). Paraná, Foz do Iguaçu. 2007.
- MAGALHÃES, D. Síntese, caracterização e aplicação de sílica mesoporosa esférica como adsorvente. Tese de Doutorado (Instituto de Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- MARQUES, L. F. Fabricação de fibras de alumina por extrusão a partir da rota sol-gel. 2020. 51p. Monografia (Curso de Tecnologia em Materiais) - Centro Estadual de Educação Tecnológica Paula Souza, Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo, São Paulo, 2020.
- MARTINS, A. F. *et al.* Caracterização dos produtos líquidos e do carvão da pirólise de serragem de eucalipto. *Química nova*, v. 30, p. 873-878, 2007.
- MARTINS, T. A. *et al.* Sustentabilidade agroindustrial: Processos Oxidativos Avançados (POA) utilizando bioadsorventes brasileiros. *Research, Society and Development*, v. 10, n. 5, p. e27310512830-e27310512830, 2021.
- MASSUGA, F. *et al.* A interdisciplinaridade como abordagem à sustentabilidade: uma revisão sistemática. *Contribuciones a las Ciencias Sociales*, n. 2020-01, 2020.
- MAZZARELLA, V.; KHOURI, N. Capim Elefante: fonte alternativa de energia sustentável. Conferência Bioenergia, Biorrecursos e Biorrefinarias. São Paulo, 2011.
- MEDEIROS, V. L. Síntese e caracterização de compósitos à base de quitosana e zeólita: aplicações ambientais e biomédicas. 2020. 90p. Dissertação (Pós-Graduação em Biofísica Molecular) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", São José do Rio Preto, São Paulo, 2020.
- MCKENDRY, P. *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology*, Volume 83, Número 1, maio 2002, p. 37-46, 2002.
- MOPOUNG, S., DEJANG, N. *Activated carbon preparation from eucalyptus wood chips using continuous carbonization–steam activation process in a batch intermittent rotary kiln. Sci Rep* 11, 2021.
- MORAIS, M. L. B. Avaliação de diferentes tipos de neutralizantes e suas influências no desempenho das tintas látex standard em substituição ao hidróxido de amônio. Departamento de química orgânica e inorgânica - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 57p., 2021.
- MOURA, L. N. Estudo de materiais mesoporosos a base de sílica e carbono para adsorção de corantes: adsorção de Rodamina B em SBA-15 E CMK-3. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal. 2021.

- NASCIMENTO, R. F. *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. E-book. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária. 2020. (Estudos da pós-graduação). Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>>. Acessado em: 17 de março de 2022.
- OLIVEIRA, A. C. *et al.* Parâmetros da qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. *Scientia Forestalis*, v. 38, n. 87, p. 431-439, 2010.
- ONG, H. C.; CHEN, W. H.; FAROOQ, A.; GAN, Y. Y.; LEE, K. T.; ASHOKKUMAR, V. *Catalytic thermochemical conversion of biomass for biofuel production: A comprehensive review. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 113, 109266. 2019.
- PACHAURI, R. K.; MEYER, L. A. *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2014.
- PADILLA, E. R. D. *et al.* Potencial energético da casca de coco (*Cocos nucifera* L.) para uso na produção de carvão vegetal por pirólise. *Revista Virtual de Química*, v. 10, n. 2, 2018.
- PORTHA, J. F. *et al.* Kinetics of methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation over copper–zinc oxide catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 56, n. 45, p. 13133-13145, 2017.
- PRADO, E. V.; SANTOS, W. R. Potencial Energético do Carvão Vegetal Feito a Partir do Endocarpo do Fruto da Macaúba. *Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento*. Edição 04. Ano 02, Vol. 01. pp 338-343. 2017.
- PRADO, C. M. R. *et al.* Estudo da ativação ácida e tratamento térmico de bauxita extraída de jazidas em Minas Gerais, Brasil. *Cerâmica*, v. 58, p. 111-117, 2012.
- QUESADA, D. M.; BODDEY, R. M.; REIS, V.M.; URGUAGA, S. Parâmetros qualitativos de genótipos de Capim Elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.) estudados para a produção de energia através da biomassa. *Circular Técnica* v. 8, p.1-4, 2004.
- RAMÍREZ, C. *et al.* Reinforced 3D Composite Structures of γ -, α - Al_2O_3 with Carbon Nanotubes and Reduced GO Ribbons Printed from Boehmite Gels. *Materials*, v. 14, n. 9, p. 2111, 2021.
- RAZM, A. H.; SALEM, A.; SALEM, S. *Industrial performance, reusability and mechanical reliability of mesoporous gamma alumina packed bed fabricated through boehmite extrusion for removal of reactive dyes from textile wastewaters. Journal of Hazardous Materials*, v. 429, p. 128259, 2022.
- RODRIGUES, T.; JUNIOR, A. B. *Charcoal: A discussion on carbonization kilns. Journal of analytical and applied pyrolysis*, v. 143, p. 104670, 2019.
- ROZZI, E.; MINUTO, F.D.; LANZINI, A.; LEONE, P. *Green Synthetic Fuels: Renewable Routes for the Conversion of Non-Fossil Feedstocks into Gaseous Fuels and Their End Uses. Energies* 2020, 13, 420.
- RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption & Adsorption Process*. New York: John Wiley & Sons, 1984.

- RYE, C.; WISE R.; JURUKOVSKI, V.; DESAIX, J.; CHOI, J.; AVISSAR, Y. *Biology*. Houston, Texas: OpenStax, 2016. Disponível em: <<https://openstax.org/books/biology/pages/1-introduction>> Acessado em: 16 março 2022.
- SANTOS, I. D. Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica, contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado. 2008. 57p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
- SANTOS, P. S.; COELHO, A. C. V.; SANTOS, H. S.; KIYOHARA, P. K. Preparação de sóis aquosos de pseudoboemita com fibrilas de comprimentos diferentes. *Cerâmica*, v.55, p.135-144, 2009.
- SANTOS, P. T. S. Síntese de alumina pelo método Sol-Gel empregando-se diferentes álcoois e aplicação da ozonólise do negro de eriocromo T. 2016. 87p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de São João del-Rei, Ouro Branco, 2016.
- SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Agricultura e Abastecimento. Resolução SAA nº 10, de 11 de julho de 2003. Norma de padrões mínimos de qualidade para carvão vegetal, como base para certificação de produtos pelo Sistema de Qualidade de Produtos Agrícolas, Pecuários e Agroindustriais do Estado de São Paulo, instituído pela Lei 10.481-9. *Diário Oficial do Estado de São Paulo*, São Paulo, v. 113 (129), 2003.
- SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. 1ª Edição. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.
- SHAHEEN, A. *et al.* AA14-*The Role of the Alumina Refinery Laboratory: Monitoring, Optimisation and Control of the Bayer Process. Proceedings of the 38th International ICSOBA Conference*. p. 249-261. 2020.
- SIEBENEICHLER, E. A. *et al.* Influência de temperatura e taxas de aquecimento na resistência mecânica, densidade e rendimento do carvão da madeira de *Eucalyptus cloeziana*. *Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)*, v. 8, n. 2, 2017.
- SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M.C.M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Revista Matéria*. n. 2. v. 12, p. 322-338. 2007.
- SILVA, A. S.; TEIXEIRA, R. S. S.; BARCELOS, C. A.; MARTINS, M. T. B.; MOLINARI, H. B. C.; PEREIRA JR. N.; LEITÃO, V. F.; BON, E. P. S. Biomassa como fonte de energia renovável. Livro de Forragicultura- Capítulo 39. Seção 10 - Uso estratégico de plantas forrageiras- 629-646 p. 2013.
- SILVA, N. S. G; OLIVEIRA, L. S.; SANTOS, J. H. F.; NASCIMENTO, A. W. P.; MACIEL. G. P. Evolução da produção de carvão vegetal do Brasil. IV Congresso Internacional de Ciências Agrárias –COINTER/ PDVAgro, 2019. Disponível em <<https://cointer.institutoidv.org/inscricao/pdvagro/uploadsAnais2020/EVOLU%C3%87%C3%83O-DA-PRODU%C3%87%C3%83O-DE-CARV%C3%83O-VEGETAL-DO-BRASIL.pdf>> Acessado em: 16 de maio de 2022.

- SILVA, V. F. Processos termoquímicos de conversão de biomassa. 2021. 109p. Dissertação (Energias Renováveis e Eficiência Energética) - Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança, Bragança, 2021.
- SOARES, V. C. *et al.* Análise das propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto em três idades. *Revista Cerne*, Minas Gerais, v. 21, n. 2, p. 191 – 197, 2015.
- SILVA, W. R. Preparação e aplicações de catalisadores heterogêneos suportados em compósitos nanoestruturados de carbono. 2017. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- SOUZA, A. C. *et al.* Avaliação da influência do agente precipitante na síntese da alumina utilizada como suporte para catalisadores. XIII Encontro Latino-Americano de Iniciação Científica e IX Encontro Latino Americano de Pós-Graduação. Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, 2009. Disponível em: <https://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2010/anais/arquivos/0830_0850_01.pdf> Acessado em: 08 de agosto de 2022.
- SOUZA, J. P. Produção e modificação de carvões ativados a partir de matérias-primas de baixo custo: osso bovino e cascas de sementes de moringa. 2010. 83p. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.
- STREZOV, V.; EVANS, T.; J; HAYMAN, C. *Thermal conversion of elephant grass (Pennisetum Purpureum Schum) to biogas, biooil and charcoal. Bioresource Technology*, Essex, v.99, p.8394– 8399, 2008.
- SUGANUMA, S.; NAKAJIMA, K.; KITANO, M.; YAMAGUCHI, D.; KATO, H.; HAYASHI, S.; e HARA, M. *Hydrolysis of Cellulose by Amorphous Carbon Bearing SO₃H, COOH, and OH Groups. Journal of the American Chemical Society*, 130(38), 12787–12793. 2008.
- SUPPES, G. J.; DASARI, M. A.; DOSKOCIL, E. J.; MANKIDY, P. J.; GOFF, M. J. *Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. Applied Catalysis A: General*, Amsterdam, v. 257, p. 213-223, 2004.
- TRUGILHO, P. F.; DA SILVA, D. A. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea courbaril* L.). *Scientia Agraria*, [S.l.], v. 2, n. 1, p. 45-53, 2001.
- TSENG, T. K. *et al.* A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal. *International Journal of Molecular Sciences*. n. 11, p. 2336-2361. 2010.
- TURSI, A. *A review on biomass: importance, chemistry, classification, and conversion. Biofuel Research Journal*, v. 6, n. 2, p. 962, 2019.
- UEMATSU, B. L. Avaliação da atividade fotocatalítica de nanopartículas de TiO₂ sintetizadas via método sol-gel utilizando acetona como co-solvente. 2019. 38p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.
- UFV, UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA. Sistema de fornos permite a produção de carvão vegetal de maneira sustentável. Pós-Graduação Stricto Sensu em

- Ciência Florestal. Disponível em: <<https://poscienciaflorestal.ufv.br/informativo/sistema-de-fornos-permite-a-producao-de-carvao-vegetal-de-maneira-sustentavel/>> Acessado em: 16 de maio de 2022.
- URRETAVIZCAYA, G. *et al.* *Thermal evolution of alumina prepared by the sol-gel technique. Journal of Materials Synthesis and Processing*, v. 6, n. 1, p. 1-7, 1998.
- VALENCIA, C. A. V. Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de uso agrícola. Tese (Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica) - PUC-Rio, Rio de Janeiro, p. 34-52, 2007.
- VARGAS, A. M. M. Preparação e caracterização de carvões ativados obtidos a partir de vagens de Flamboyant (*Delonix regia*) mediante ativação química com NaOH. 2010, 88f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2010.
- VASQUES, E. C. Adsorção de glicerol, mono- e diglicerídeos presentes no biodiesel produzido a partir do óleo de soja. 2010. 86p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos.) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- VIEIRA, A. C. Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas. 2012. 72p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2012.
- VIEIRA, G. J. L. *et al.* Síntese de alumina por combustão para utilização como suporte catalítico do níquel. *Anais IV CONAPESC... Campina Grande: Realize Editora*, 2019. Disponível em: <<https://editorarealize.com.br/artigo/visualizar/57229>>. Acessado em: 22/11/2022.
- WEBER, W. J.; SMITH, J. M. *Simulation and Design Models for Adsorption Processes, Environ Sci Technol.*, 21(11), p. 1040-1050, 1987.
- XIE, Y.; KOCAEFE, D.; KOCAEFE, Y.; CHENG, J.; LIU, W. *The Effect of Novel Synthetic Methods and Parameters Control on Morphology of Nano-alumina Particles. Nanoscale Research Letters*. 11. 10.1186/s11671-016-1472-z. 2016.
- ZAGO, J. F. Influência das características físico-químicas de carvões ativados na adsorção de saxitoxinas. 2010. 202p. Tese (Departamento de Engenharia Civil e Ambiental) - Universidade de Brasília, Brasília, 2010.