

VICTÓRIA BEATRIZ RONTAL MOISÉS

Caracterização de Materiais Carbonosos

Trabalho de Formatura apresentado ao
Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais da Escola Politécnica da
Universidade de

São Paulo

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Breda

Mourão

São Paulo

2017

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão, por sua posição como orientador e professor, trazendo aprendizados que marcaram e enriqueceram a minha vida acadêmica. Obrigada pela confiança e por todo o conhecimento compartilhado, foi uma honra ser sua aluna.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Todos serão, para sempre, meus exemplos de comprometimento e dedicação.

Aos meus pais, por sempre terem feito questão de me oferecer educação de qualidade, pelo amor incondicional e por terem me incentivado nos momentos mais difíceis ao longo da graduação, especialmente quando duvidei da minha capacidade. Vocês são a base da minha vida e minha maior inspiração.

Aos colegas Lina Varon, Rafael Maia e José Rubens de Carvalho, por estarem sempre à disposição para me orientar, esclarecer dúvidas e auxiliar na realização dos ensaios.

Ao Murilo Parangaba, por sempre ter acompanhado de perto minha jornada e por ter comemorado cada pequena conquista comigo.

Aos meus amigos e colegas de sala Carolina Person, Heitor Lira, Jady Auada, Laura Abrantes e Isabelle Pereira, pelo apoio e carinho diário. Obrigada por terem tornado minha época de faculdade tão memorável.

Aos meus amigos Lucas Arruda, Gabriel Alencar e Beatriz Sato, por, mesmo depois de termos saído de Santos, termos mantido essa amizade que tanto me faz bem.

Por fim, à Escola Politécnica, por me oferecer a possibilidade de crescer pessoal e profissionalmente. Sentirei saudades.

RESUMO

Um dos maiores desafios da atualidade é desenvolver e implementar combustíveis que sejam ambientalmente mais limpos de forma a substituírem os de origem fóssil. Além do carvão vegetal, o qual representa grande vantagem ambiental por reduzir a emissão de CO₂, há, atualmente, o desenvolvimento de outros carvões de biomassa.

Dentro desse cenário, destaca-se o carvão oriundo da pirólise de resíduos sólidos alimentares ricos em carboidratos, o que representa, também, uma saída para a questão crítica da disposição de lixo urbano. No presente estudo, foi realizada a caracterização do carvão produzido através de arroz, rico em amido, em diferentes condições iniciais (cru úmido e cru seco) e de temperaturas finais de carbonização distintas (variaram de 220°C a 1000°C). Para fins comparativos, carvão de eucalipto foi produzido e caracterizado nas mesmas temperaturas finais de carbonização e submetido aos mesmos ensaios.

Parâmetros como rendimento gravimétrico, cristalinidade, aspectos microestruturais e dureza foram investigados através de difração de raios X, métodos de ajuste de picos, microscopia eletrônica de varredura e ensaio de dureza Janka.

Verificou-se que os carvões de amido apresentaram propriedades que podem refletir desempenho superior em muitas operações industriais. Algumas vantagens, como maior resistência à penetração, estrutura menos organizada (o que reflete em sua reatividade) e a ausência de grandes fissuras ou de rupturas de sua estrutura foram observadas através de uma metodologia comparativa que teve o carvão vegetal de eucalipto produzido como base.

Além disso, foi constatado que o carvão de amido apresenta propriedades inferiores se produzido através de processo de torrefação (pirólise leve) de 15 horas a uma temperatura de 220°C.

Palavras chave: biomassa, amido, eucalipto, cristalinidade, DRX, microscopia eletrônica de varredura, dureza Janka

ABSTRACT

One of the major challenges of nowadays is to develop and implement fuels that are environmentally cleaner to replace those of fossil origin. Besides charcoal, which represents great environmental benefits as reduces CO₂ emissions, there is the development of others alternatives coals.

Within this scenario, stands out the charcoal originated from the pyrolysis of solid food residues rich in carbohydrates, which also represents an outlet for ther critical issue of urban waste disposal. In the present study, there is the characterization of charcoal by rice, rich in starch, in different initial conditions (moist raw and cry raw) and distinct carbonization final temperatures (ranged from 220°C to 1000°C). For comparative purposes, eucalyptus charcoal was produced and characterized at the same final carbonization temperatures and subjected to the same analysis.

Parameters such as gravimetric yield, crystallinity, microstructural aspects and hardness were investigated through XRD, peak adjustment methods, scanning electron microscopy and janka hardness assay.

It has been found that starch charcoals have properties that may reflect superior performance in many industrial operations. Some advantages, such as penetration resistance, less organized structure (which reflects in the reativity) and the absence of large cracks were observed through a comparative methodology that had the eucalyptus charcoal as a base.

Besides that, it was verified that the starch coal has worse properties if produced by a roasting process in a temperature of 220°C in a 15 hours assay.

Key words: biomass, starch, eucalyptus, XRD, Janka Hardness, SEM

Lista de Figuras

Figura 1 Fontes de biomassa. (3)	11
Figura 2 Consumo final de carvão por setor. Dados: IEA, Agosto de 2017 (1)	13
Figura 3 Produção mundial de carvão de 1971 a 2016. Dados: IEA, Agosto de 2017.....	14
Figura 4 Diagrama de Ellingham (8).....	15
Figura 5 Constituintes macromoleculares da madeira (10).....	16
Figura 6 Relação entre o teor de lignina e a densidade básica da madeira. (12)	Erro! Indicador não definido.
Figura 7. Principais produtos e subprodutos da carbonização da madeira (13).....	19
Figura 8 Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante tratamento térmico. (15).....	20
Figura 9 Diagrama termogravimétrico da madeira de Eucalyptus (16).	21
Figura 10 Tensão de ruptura do carvão vegetal de eucalipto com compressão no sentido da fibra em função da temperatura de carvoejamento. (18) (17).....	22
Figura 11 Gráfico de tensão em função da penetração da semiesfera no carvão vegetal (19) ..	23
Figura 12 Valores médios de tensão máxima suportada para fonte de variação temperaturas finais de carbonização (19)	24
Figura 13 Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido e modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilum. (22)	27
Figura 14 Comparação entre as massas observadas e o teor de carbono fixo (23)	29
Figura 15 Gráfico da variação de massa pela temperatura para o ensaio de TG para o arroz cru seco. (23)	29
Figura 16 Gráfico da variação de potencial pela temperatura para o ensaio de DTA utilizando o arroz cru seco. (23).....	30
Figura 17 Estrutura simplificada de carvão (27)	32
Figura 18 Comportamento para diferentes amostras de MDF da dimensão Lc com a temperatura de carbonização através do pico {002} (27)	34
Figura 19 Comportamento para diferentes amostras de MDF da dimensão La com a temperatura de carbonização através do pico {100} (27)	35
Figura 20 Modelo de percolação para evolução microestrutura durante a carbonização (27)....	36
Figura 21 Difratoograma de coque calcinado a diferentes temperaturas (29)	37
Figura 22 Diferença entre o difratograma da grafita pura e do coque (29)	37
Figura 23 Difratoograma de curva assimétrica (29)	38
Figura 24 Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da madeira e carvão vegetal de Eucalyptus: (A) Região de transição do cerne e alburno na madeira (aumento de 75 vezes); (B) Região de transição do cerne e alburno no carvão (aumento de 75 vezes); (C) Fibras na madeira (aumento de 4.900 vezes); (D) Fibras no carvão (aumento de 4.900 vezes). Fonte: Pereira et al. (2016) (31)	39
Figura 25 Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da madeira e carvão vegetal de Eucalyptus: (C) Cerne da madeira (aumento de 300 vezes); (D) Cerne no carvão (aumento de 300 vezes). (31)	40
Figura 26 Máquina de corte e detalhe no corte da madeira	40
Figura 27 Estufa utilizada na secagem das amostras	41
Figura 28 Padrão das amostras dentro do cadinho em cada ensaio de carbonização	42
Figura 29 Forno elétrico da marca LINDEMBER-BLUE utilizado nos ensaios de carbonização ..	42
Figura 30 Sequência de imagens que mostra o arroz sendo moído e a pasta já formada, respectivamente.	45
Figura 31 Moinho de alta energia utilizado para moer o arroz	45
Figura 32 Fluxograma da série experimental de carbonização do arroz	46
Figura 33 Sequência de procedimentos adotadas para as amostras de eucalipto. Dado Tf = Temperatura final de carbonização	47

Figura 34 Sequência de procedimentos adotadas para as amostras de arroz. Dado Tf = temperatura final de carbonização	47
Figura 35 Almofariz com amostra de arroz.....	48
Figura 36 Quatro amostras de arroz moídas e peneiradas para serem analisadas no ensaio de DRX.....	48
Figura 37 Determinação do FWHM para os picos utilizando o OriginPro	49
Figura 38 Amostras embutidas e lixadas com a respectiva numeração	50
Figura 39 Amostras separadas para embutimento a frio e os moldes utilizados	50
Figura 40 Equipamento utilizado para recobrimento por deposição metálica	51
Figura 41 Microscópio eletrônico de varredura INSPECT F 50	51
Figura 42 Diferentes seções da madeira. Fonte: Madeira, um material heterogêneo. UFPR.....	52
Figura 43 Sequência de imagens que mostra a máquina de ensaio universal adaptada para realizar o ensaio de dureza Janka	53
Figura 44 Difrátogramas das amostras 1, 2 e 3.....	56
Figura 45 Difrátogramas das amostras 4, 5 e 6.....	57
Figura 46 Comparação entre as amostras 1 (grupo G) e 3 (grupo C), carbonizadas a uma temperatura final de 400°C.	58
Figura 47 Comparação entre as amostras 2 (grupo G) e 5 (grupo C), carbonizadas a uma temperatura final de 600°C.	58
Figura 48 Difrátogramas das amostras 7 (Grupo G) e 8 (Grupo C) carbonizadas a 220°C por 15 horas	59
Figura 49 Difrátogramas das amostras 7 e 8	59
Figura 50 Difrátograma das amostras de carvão de eucalipto A, B, C e D.	60
Figura 51 Difrátogramas das amostras de arroz e a de eucalipto, todas carbonizadas a 400°C.....	61
Figura 52 Difrátogramas das amostras de arroz e de eucalipto, todas com temperatura final de carbonização de 1000°C.....	62
Figura 53 Ajuste dos picos (002) e (100) através do OriginPro para cálculo do FMWH da amostra 1 de arroz carbonizado.	63
Figura 54 Gráfico da dimensão dos cristalitos em função da temperatura final de carbonização	64
Figura 55 Largura dos cristalitos em função da temperatura final de carbonização	65
Figura 56 Microscopia eletrônica de varredura das amostras 1, 2, 3 (Grupo G) e 4, 5 6 (Grupo C) de arroz carbonizado a diferentes temperaturas. Aumento de 100x.....	68
Figura 57 Detalhe da estrutura do carvão de amido (proveniente do grupo G e C respectivamente) produzido a 400°C. Aumento de 5000x	69
Figura 58 Sequência de aumentos da amostra 7 de arroz carbonizado	69
Figura 59 Sequência de aumentos da amostra 8 de arroz carbonizado	70
Figura 60 Microscopia eletrônica de varredura das amostras A, B e C de carvão vegetal de eucalipto. A primeira coluna possui aumento de 100x. A segunda coluna apresenta um detalhe de cada amostra em aumentos diferentes.....	71
Figura 61 Detalhe da cavidade "honey comb" encontrada na amostra C. Aumento de 2000x...72	
Figura 62 Destaques das amostras A, B e C do carvão de eucalipto com 500x, 1000x e 1000x de aumento, respectivamente.....	73
Figura 63 Sequência de aumentos da amostra D de carvão vegetal.....	73
Figura 64 Detalhe da amostra de eucalipto carbonizada a 600°C. Aumento de 2000x	74
Figura 65 Gráfico de tensão x profundidade de penetração do eucalipto com temperatura final de carbonização de 400°C. Semiesfera pressionada paralelamente às fibras.	75
Figura 66. Gráfico comparativo dos valores médios calculados de RP para o carvão vegetal produzido em diferentes temperaturas de carbonização.....	76
Figura 67 Gráficos comparativos da dureza janka (RP) obtidos com as amostras de carvão de biomassa (eucalipto e amido).	77

Lista de Tabelas

Tabela 1 Variações de propriedades mecânicas em relação ao eixo radial. (11)	17
Tabela 2 Fases e produtos da degradação térmica da madeira (3)	20
Tabela 3 Dados comparativos do coque e carvão vegetal (17)	24
Tabela 4 Composição centesimal média do arroz (21)	26
Tabela 5 Grupos de madeira e condições de ensaio.....	41
Tabela 6 Detalhamento das condições de cada amostra com sua numeração correspondente	44
Tabela 7 Identificação das amostras e suas respectivas condições de carbonização	46
Tabela 8 Dados de perda de massa das amostras de eucalipto	54
Tabela 9 Rendimento das amostras de carvão vegetal	55
Tabela 10 Valor de Lc calculado para as amostras de eucalipto.....	63
Tabela 11 Valor de Lc calculado para as amostras de arroz.....	64
Tabela 12 Dimensão La calculada para as amostras de eucalipto	65
Tabela 13 Dimensão La calculada para as amostras de arroz	65

Sumário

1.	Introdução	10
2.	Objetivos.....	12
	2.1. Objetivos específicos	12
3.	Revisão Bibliográfica.....	13
	3.1. Contexto econômico do carvão	13
	3.2. Carvão e a indústria siderúrgica	14
	3.3. Carvão vegetal de eucalipto	16
	3.3.1. Características e propriedades da madeira	16
	3.3.2. Tratamento térmico da madeira e obtenção do carvão vegetal	18
	3.3.3. Propriedades químicas, físicas e mecânicas do carvão vegetal	21
	3.3.4. Diferenças entre carvão vegetal e coque na siderurgia	24
	3.4. Carvão de amido.....	25
	3.4.1. Arroz.....	25
	3.4.2. Amido.....	26
	3.4.3. Gelatinização	27
	3.4.4. Carbonização do amido.....	28
	3.5. Caracterização de propriedades químicas e físicas dos materiais carbonosos	30
	3.5.1. Análise por Difração de raios X	31
	3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura	38
4.	Materiais e métodos.....	40
	4.1 Secagem e carbonização do eucalipto	40
	4.2 Carbonização do arroz	43
	4.2.1. Procedimento com grãos inteiros	43
	4.2.2. Procedimento com moagem prévia e preparação de corpo de prova.....	44
	4.3. Resumo das amostras obtidas após carbonização	47
	4.4 Ensaio de difração de raios x (DRX).....	48
	4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
	4.6 Ensaio de obtenção da dureza Janka.....	52
5.	Resultados.....	54
	5.1 Secagem das amostras de eucalipto e rendimento	54
	5.2 Ensaio de DRX.....	55
	5.2.1. Visão geral	55
	5.2.1. Análise de cristalinidade	63

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	67
5.4 Ensaios de dureza Janka	75
6. Conclusões.....	78
7. Referências.....	80
APÊNDICE	83

1. Introdução

Dentro do contexto de busca de um desenvolvimento sustentável, os países assumem, constantemente, o compromisso de limpar a matriz energética e de oferecer alternativas que visem a diminuição dos impactos ambientais.

Um dos desafios no âmbito do desenvolvimento sustentável é o da redução da emissão dos gases de efeito estufa (GEE). O carvão fóssil, carbonáceo responsável por 41% da produção de eletricidade no mundo, aparece como um impedimento para tal objetivo. (1)

Além do vetor ambiental, outros fatores, como o constante aumento do preço dos combustíveis fósseis, fomentou as pesquisas e os investimentos na área, o desenvolvimento e implementação de novas fontes. Outros materiais carbonosos de características energéticas e físico-químicas semelhantes surgem como possíveis substituintes do carvão fóssil na produção de energia elétrica e em outros processos industriais. (1)

Em paralelo a esse cenário, há, em escala mundial, um dos principais problemas ambientais da atualidade: a destinação final ambientalmente adequada do lixo urbano. Quanto ao aspecto social, há inúmeras consequências negativas da concentração de lixo, como a proliferação de insetos, transmissão de doenças, poluição visual, entupimento de bueiros, entre outros. (2)

Pesquisas na área de reaproveitamento e de reciclagem de resíduos são cada vez mais frequentes. Nesse âmbito, surgem alternativas de utilização de resíduos alimentares como fontes energéticas, como no caso do carvão de biomassa. (3)

A biomassa, definida como toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou microrganismos, suscetível a ser transformada em energia, é uma das fontes energéticas mais antigas da humanidade. É a quarta maior fonte entre os combustíveis, ficando atrás apenas do petróleo, carvão fóssil e gás natural, e possui características que a tornam atrativas, como a de ser um recurso orgânico renovável com disponibilidade global e que pode ser produzido de forma sustentável, além de uma menor emissão de gases de efeito estufa e alta diversidade a ser explorada. (3)

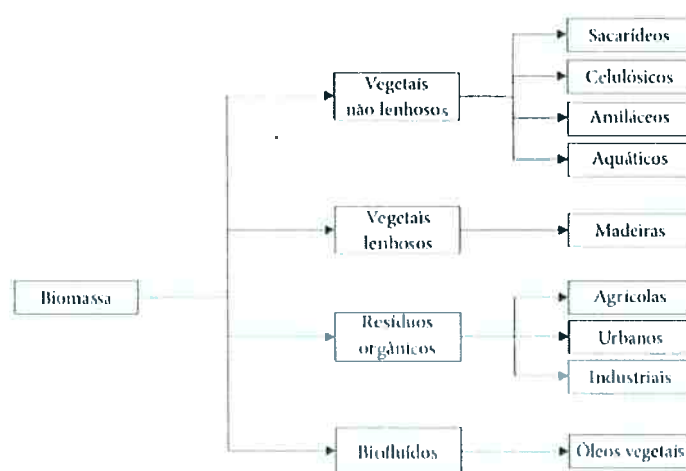


Figura 1 Fontes de biomassa. (3)

Diferentemente de biomassas vegetais, há poucos estudos referentes à utilização de resíduos alimentares e de seus subprodutos, embora representem uma alternativa promissora tanto na substituição de combustíveis fósseis quanto na questão de disposição do lixo orgânico urbano. Dentro desse cenário, destaca-se a reciclagem de resíduos ricos em amido, um polissacarídeo (assim como a celulose) e um dos maiores componentes dos resíduos alimentares.

A caracterização de subprodutos, como o carvão do amido, e de forma comparada à caracterização do carvão vegetal de eucalipto, representa uma forma de auxiliar na redução da quantidade de resíduos alimentares a serem depositados, uma vez que facilita a compreensão das propriedades e das alternativas de otimização do processo de tais produtos.

2. Objetivos

Caracterizar o carvão de amido em diversas condições de ensaio e de preparação, bem como do carvão de eucalipto para fins comparativos.

2.1. Objetivos específicos

- I. Identificar a influência da temperatura final de carbonização nas propriedades do carvão vegetal e do carvão de amido.
- II. Estudar o aspecto microestrutural dos diferentes tipos de carvão e relacioná-lo com suas condições distintas de produção.
- III. Investigar o grau de cristalinidade das amostras através de métodos quantitativos de difração de raios X.
- IV. Comparar as propriedades do carvão de amido com as do carvão vegetal produzido e submetido a condições semelhantes.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Contexto econômico do carvão

Historicamente, materiais carbonosos apresentam um papel essencial em processos industriais. No caso da Primeira Revolução Industrial iniciada no século XVIII, o carvão fóssil foi o combustível básico no contexto de desenvolvimento da industrialização, tornando-se uma das primeiras fontes de energia utilizadas em larga escala pelo homem. Atualmente, o carvão fóssil produz 41% da eletricidade no mundo. (4)

Dados recentes da International Energy Agency (IEA) mostram o papel atual do carvão por setor no cenário mundial, como mostram as imagens a seguir.

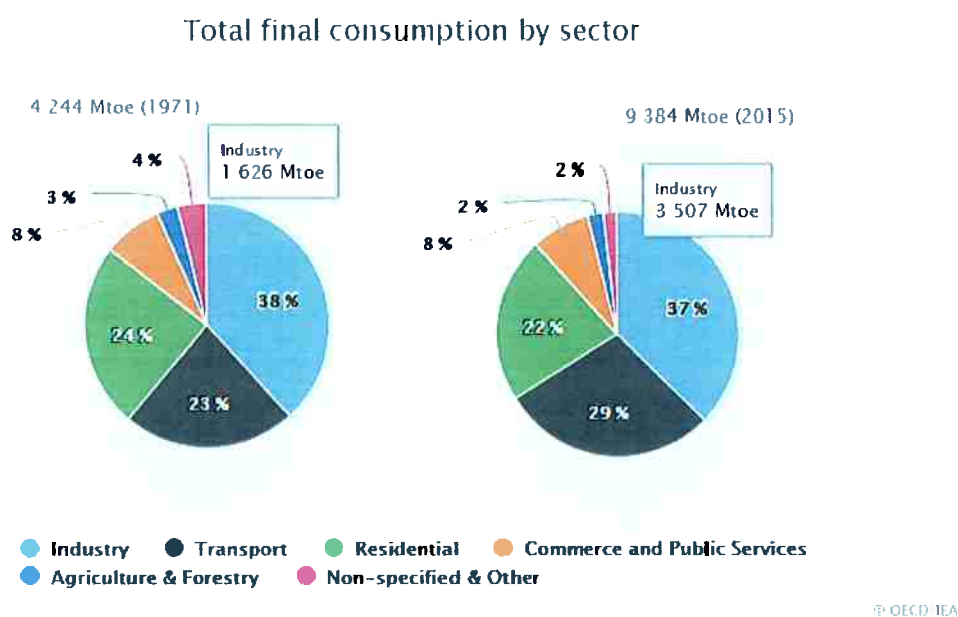


Figura 2 Consumo final de carvão por setor. Dados: IEA, Agosto de 2017 (1)

A Figura 2 mostra que, entre 1971 e 2015, o consumo total final de carvão na indústria aumentou, aproximadamente, em 2.16 vezes. Vale observar, entretanto, que a porcentagem setorial de uso de energia não mudou significativamente, com exceção do uso de energia no transporte, o qual aumentou de 23% em 1971 para 29% em 2015. (1)

World total coal production (Mt)

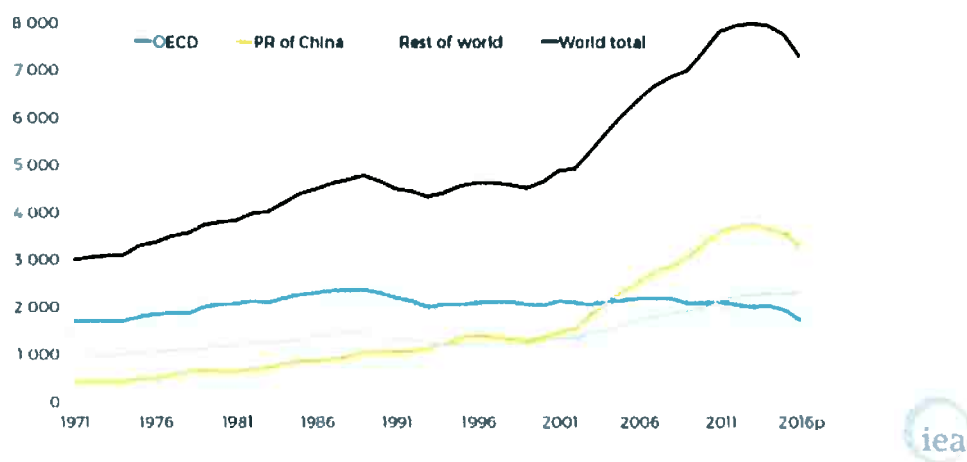


Figura 3 Produção mundial de carvão de 1971 a 2016. Dados: IEA, Agosto de 2017

A Figura 3, apresenta uma outra face do papel do carvão no cenário mundial. Através dela, observa-se que a produção global de carvão caiu significativamente em 2016. Tal produção caiu fortemente na China, maior produtor mundial, em cerca de 320 milhões de toneladas ou 9%, como resultado da queda da demanda. A produção de carvão também caiu em outros lugares, como os EUA e a Austrália, levando a uma queda global de produção de 458 milhões de toneladas. (1)

A principal restrição à utilização do carvão fóssil é o forte impacto socioambiental provocado em todas as etapas do processo, tanto de produção quanto de consumo. Dentro desse cenário de restrições e de queda mundial de produção, há espaço para o desenvolvimento de tecnologias de fontes mais sustentáveis. (5) (6)

3.2. Carvão e a indústria siderúrgica

O carbono, independentemente se proveniente de carvão fóssil ou vegetal, é um dos reagentes mais utilizados na indústria metalúrgica. Essa importância justifica-se por ele fazer tanto o papel de combustível, quanto o de agente redutor do processo. (7)

A ação do carbono como agente redutor pode ser facilmente vista através do Diagrama de Ellingham, o qual correlaciona as energias livres de oxidação do metal ao seu respectivo óxido com a temperatura. (8)

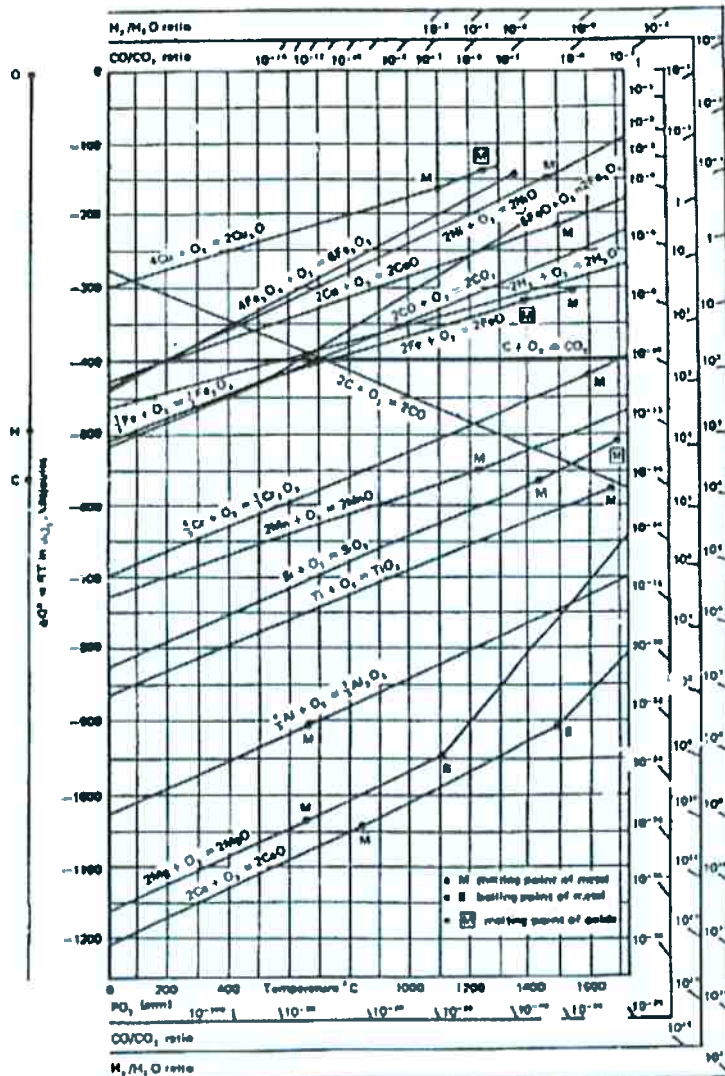


Figura 4 Diagrama de Ellingham (8)

O carbono reduz um óxido quando as condições são tais que o óxido mais estável de carbono (CO) é mais estável que o óxido a ser reduzido. (8)

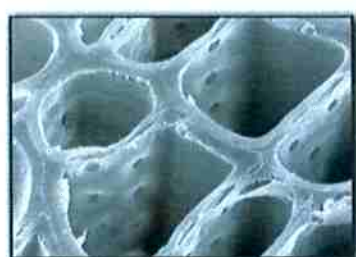
O agente redutor mais utilizado na siderurgia é o coque, proveniente do carvão fóssil. O Brasil destaca-se no cenário mundial no que se refere à utilização de carvão de biomassa na siderurgia. No período de 2003 a 2012, 32,5 milhões de toneladas anuais de ferro-gusa foram produzidos pela indústria siderúrgica. Deste total, 9,5 milhões foram obtidos a partir do carvão vegetal

como insumo para a termorredução do minério de ferro, representando um consumo médio anual de 6,9 milhões de toneladas. (9)

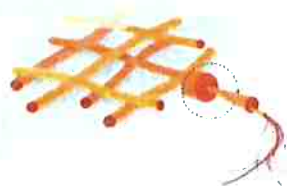
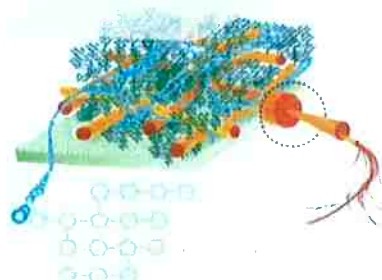
3.3. Carvão vegetal de eucalipto

3.3.1. Características e propriedades da madeira

Os principais componentes macromoleculares constituintes da parede celular de todas as espécies de madeira são: celulose, hemicelulose (poliose) e lignina, sendo a celulose o componente majoritário. Tanto a celulose quanto a hemicelulose são polissacarídeos. Uma informação possível de ser observada na figura 5 é que a lignina, do ponto de vista morfológico, é um polímero aromático de estrutura amorfa. (10)



Parede celular



Celulose



Polioses



Lignina

Figura 5 Constituintes macromoleculares da madeira (10)

Vale dizer que a lignina está sempre presente associada às polioses, não só através de interações físicas, como também através de ligações covalentes. (10)

Quanto às propriedades, a madeira é um material anisotrópico heterogêneo, o que pode afetar sua utilização final, especialmente quando industrial. A variação constante nos valores de propriedades é decorrente das características distintas entre espécies, árvores da mesma espécie e dentro da própria árvore, uma vez que há variações ao longo do eixo radial e longitudinal do tronco, sendo as variações medula-casca mais significativas. (11)

Santos (2008) mostrou que o teor de lignina na madeira pode afetar diversas propriedades, como a densidade básica da madeira, definida pela relação entre o peso da madeira seca e o seu volume obtido no ponto de saturação das fibras. Os resultados apresentados pelo estudo apontaram uma relação entre o teor de lignina e a densidade básica como sendo diretamente proporcional. (12)

Cruz et al. (2003) apontaram que a periferia, ou seja, o extremo do eixo radial, apresenta maior resistência mecânica. As explicações encontradas na literatura atribuem essas diferenças de propriedades às diferenças de espessuras de parede celular e aos ângulos de microfibrilas. A tabela a seguir ilustra essas variações de propriedade mecânica presentes no eixo radial. (11)

Tabela 1 Variações de propriedades mecânicas em relação ao eixo radial. MOEr = Módulo de elasticidade à flexão elástica; MOR = módulo de ruptura; MOEc = módulo de elasticidade à compressão paralela às fibras; RC= resistência à compressão paralela às fibras. (11)

Clones de <i>Eucalyptus camaldulensis</i> e <i>Eucalyptus urophylla</i>				
Posição	MOEr (MPa)	MOR (MPa)	MOEc (MPa)	RC (MPa)
Externo	15489	97	8113	49
Intermediário	13253	88	7250	44
Central	11901	85	6265	40

3.3.2. Tratamento térmico da madeira e obtenção do carvão vegetal

Obtém-se carvão vegetal pela pirólise lenta da madeira. A madeira seca contém, aproximadamente, 50% de carbono, 6-8% de hidrogênio e 44-46% de oxigênio. Durante processo de carbonização, o aquecimento a altas temperaturas sob uma atmosfera controlada com baixíssimo teor de oxigênio promove a remoção dos voláteis (oxigênio e hidrogênio) com a mínima perda de carbono, aumentando a concentração deste elemento. No final do processo, obtém-se um carvão vegetal com 70 a 80% de carbono fixo. (11)

O processo de carbonização da madeira pode ser dividido em fases bem distintas: (13)

- Até 200°C: consiste na fase de secagem e de desidratação da madeira. Não há perda significativa de peso seco e consiste numa fase endotérmica.
- Entre 200°C e 280°C: nessa fase, também endotérmica, há o início da liberação dos voláteis e, também, da decomposição de carboidratos da madeira. Gera-se extrato pirolenhoso e alcatrão.
- Entre 280 e 350°C: Inicia-se a fase exotérmica e de carbonização propriamente dita. Assim, há intensa decomposição dos constituintes da madeira, com perda de massa seca e decomposição das hemiceluloses.
- Entre 350 e 500°C: Fase altamente exotérmica, com grande liberação de calor. Ocorre a complementação da carbonização, com a liberação de grandes quantidades de CO₂, CO, CH₄ e hidrocarbonetos pela degradação da madeira. Deve-se evitar que a temperatura ultrapasse 500°C, pois a perda de rendimento é significativa, embora o teor de carbono fixo aumente no carvão resultante. A carbonização ideal procura não apenas aumentar o teor de carbono fixo do carvão, mas otimizar o rendimento em carbono fixo, compondo uma equação de ótimo entre teor de carbono fixo no carvão e rendimento da carbonização.
- Fase 05: Resfriamento do forno, abertura e retirada do carvão

A imagem a seguir contém os produtos e principais subprodutos da carbonização da madeira.

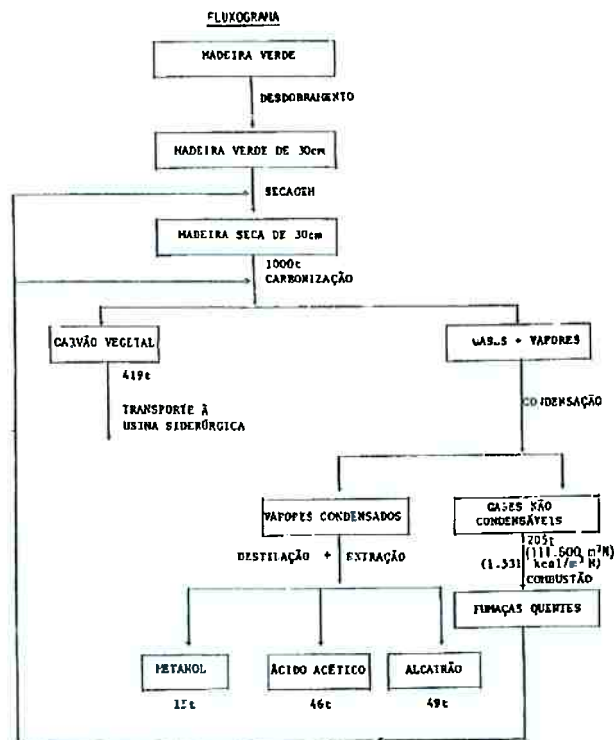


Figura 6. Principais produtos e subprodutos da carbonização da madeira (13)

Para cada tonelada de madeira seca alimentada ao forno, há a produção aproximada de 350 a 380 kg de carvão vegetal seco, 80 a 120 kg de alcatrão, 30 a 50 kg de ácido acético, 10 a 25 kg de metanol e 100 a 180 kg de gases não-condensáveis energéticos. (13)

A próxima tabela resume os intervalos de temperatura e os principais produtos em cada fase apresentada da degradação térmica da madeira. (3)

Tabela 2 Fases e produtos da degradação térmica da madeira (3)

Fase	Temperatura (°C)	Produtos
I (endotérmica)	Até 200	Água (secagem)
II (endotérmica)	200 – 280	Água e ácido acético
III (exotérmica)	280 – 380	Carvão, ácido acético, metanol e alcatrão leve
IV (exotérmica)	380 – 500	Carvão e alcatrão leve
V (exotérmica)	Acima de 500	Degradação do carvão

Outro tratamento térmico que merece destaque, além da pirólise, é o processo de torrefação. A torrefação visa a decomposição das hemiceluloses e tem um limite de aquecimento de 300°C, o que justifica seu caráter endotérmico. Nessa faixa de temperatura, há a emissão de compostos voláteis mais sensíveis ao aquecimento e obtém-se um produto intermediário entre a madeira e o carvão vegetal propriamente dito. As alterações resultantes da torrefação são: aumento da estabilidade dimensional, a redução da higroscopicidade, a diminuição das propriedades mecânicas, baixa umidade, redução significativa das cinzas e alto poder calorífico. (14) (15)

O diagrama termogravimétrico da madeira de Eucalyptus e os principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações estão presentes nas imagens a seguir.

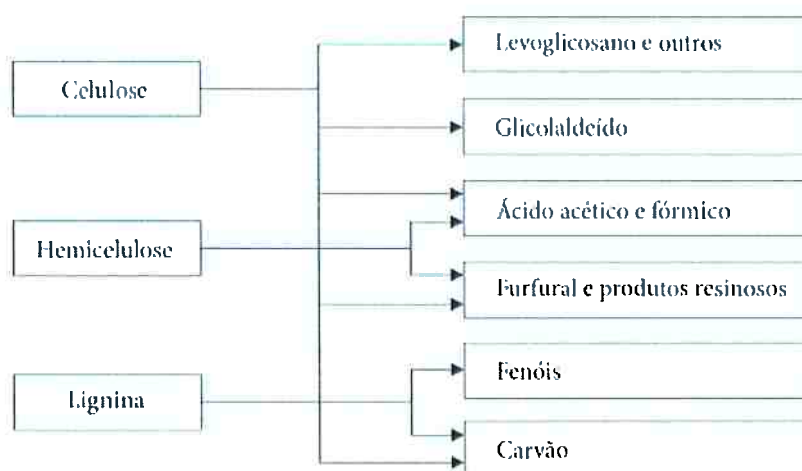


Figura 7 Principais componentes da biomassa lignocelulósica e suas transformações mediante tratamento térmico. (15)

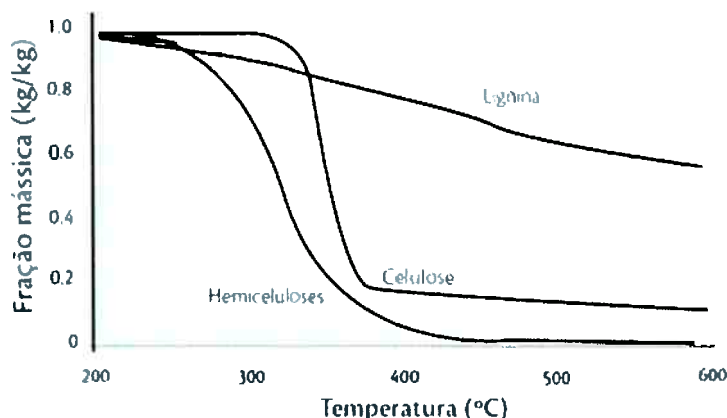


Figura 8 Diagrama termogravimétrico da madeira de Eucalyptus indicando as frações mássicas de lignina, celulose e hemicelulose. (16).

A lignina apresenta alta resistência à degradação térmica quando comparada com a celulose e com as hemiceluloses, e seu teor está diretamente associado ao rendimento gravimétrico da carbonização. (16)

3.3.3. Propriedades químicas, físicas e mecânicas do carvão vegetal

A qualidade do carvão vegetal é diretamente relacionada às suas propriedades químicas e físicas, sempre visando a finalidade do mesmo.

Quanto às propriedades químicas, destacam-se o teor de carbono fixo, de materiais voláteis (produtos residuais, compostos principalmente de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrocarbonetos, que reduzem a eficiência energética do carvão) e de cinzas. (17)

Em relação às propriedades físicas, a umidade, a porosidade e a densidade são as usualmente avaliadas. Vale dizer que altos teores de umidade afetam a capacidade energética do carvão vegetal, enquanto que uma porosidade adequada promove o aumento da permeabilidade, afetando, por exemplo, a velocidade das reações que ocorrem durante o processo de redução do minério de ferro. (17)

A relação entre densidade e porosidade é de extrema importância. Oliveira et al. mostraram que a maior redução de densidade encontra-se numa faixa de temperatura entre 300°C e 700°C. A redução da densidade é diretamente relacionada ao aumento da porosidade e que, somada ao aumento

do carbono fixo com a temperatura, implica um carvão com maior reatividade. Por outro lado, o aumento da porosidade está relacionado com uma possível redução de propriedades mecânicas. Martim (2014) sugere que os poros sempre irão existir nas estruturas carbonosas, visto que a contração do material não é proporcional à intensa perda de massa. (17) (18)

As propriedades mecânicas representam o maior fator limitante de utilização de carvões alternativos na indústria metalúrgica. Em termos de propriedade mecânica, o carvão vegetal de eucalipto já foi amplamente estudado.

Oliveira (2016) observou que, inicialmente, há uma queda da resistência do carvão vegetal em relação à madeira. O valor mínimo atingido observado é entre 400 e 600°C (por conta da decomposição dos constituintes da madeira). Após essa faixa de temperatura, o carvão passa a apresentar resistência mecânica crescente por conta da compactação, modificações no tamanho e forma das porosidades. Resultados semelhantes foram identificados por Assis et al. (2016) e Couto et al. (2015). (18) (19)

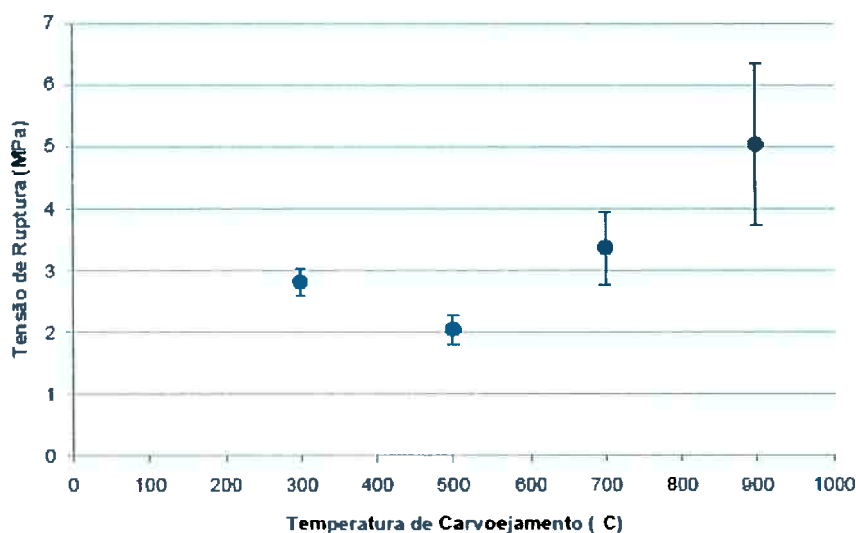


Figura 9 Tensão de ruptura do carvão vegetal de eucalipto com compressão no sentido da fibra em função da temperatura de carvoejamento. (18) (17)

Em relação aos processos siderúrgicos, para avaliar a capacidade de sustentação do leito no interior do alto forno, é de significativa vantagem que o

carvão apresente também dureza elevada, o que foi raramente encontrado na literatura. (19)

Couto et al. (2015) propuseram a adaptação do ensaio de dureza Janka, o qual consiste em pressionar, através de uma máquina de ensaio universal, uma semiesfera de 1cm² de área diametral contra um corpo cúbico de carvão. A área de contato entre a semiesfera e o corpo de prova de carvão vegetal é dado por:

$$AC = 2\pi Rh$$

Onde R é o raio da semiesfera e h é a profundidade de penetração da semiesfera.

A partir desses dados, é possível calcular as tensões em função da profundidade de penetração da semiesfera, o que permite calcular a tensão máxima suportada. Assim, calcula-se a resistência à penetração por:

$$RP = tg\alpha = \frac{\Delta tens\tilde{a}o}{\Delta profundidade\ de\ penetra\tilde{c}\tilde{a}o}$$

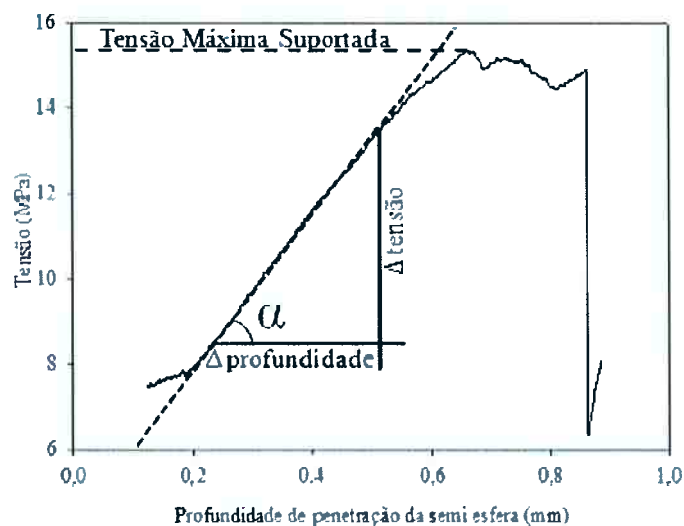


Figura 10 Gráfico de tensão em função da penetração da semiesfera no carvão vegetal (19)

Os resultados obtidos na pesquisa mostraram um incremento na tensão máxima suportada pelo carvão em decorrência do aumento da temperatura final

de carbonização em uma faixa de temperaturas que conflita com os resultados de resistência mecânica apresentados anteriormente. Tais conflitos sugerem um estudo mais detalhado.

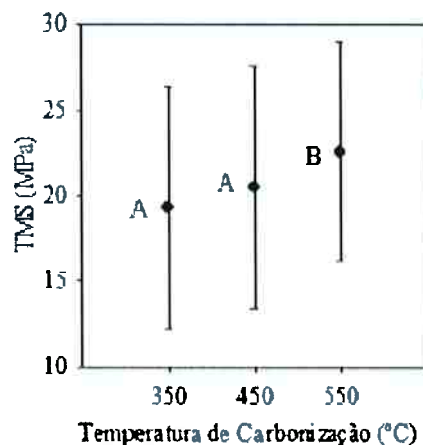


Figura 11 Valores médios de tensão máxima suportada para diferentes temperaturas finais de carbonização (19)

3.3.4. Diferenças entre carvão vegetal e coque na siderurgia

A substituição do coque siderúrgico por outras fontes de carbono é possível, mas algumas adaptações, como mudanças no projeto do forno e diferentes valores de processo devem ser consideradas. A tabela a seguir ilustra essas diferenças, apresentando os principais dados comparativos do coque metalúrgico em relação ao carvão vegetal.

Tabela 3 Dados comparativos do coque e carvão vegetal (17)

Parâmetro	Carvão vegetal	Coque
Carbono fixo (%)	70 – 80	86 – 89
Cinzas (%)	2 – 3	10 – 12
Materiais voláteis (%)	20 – 25	1 – 3
Enxofre (%)	0,03 – 0,10	0,45 – 0,70
Densidade (kg/m³)	180 - 350	550
Resistência à compressão (kg/cm²)	10 – 80	130 - 160
CRJ – Reatividade (Norma JIS) (%)	100	30

Como mostra a Tabela acima, o carvão vegetal apresenta uma reatividade muito superior à do coque. É importante pontuar que, embora aumente a velocidade de reação do alto forno, esta característica provoca um aumento da relação CO/CO₂ no gás de saída. (17)

Das desvantagens do carvão vegetal, vale-se apontar a menor resistência mecânica e a geração de gusa com maior teor de fósforo. (17)

Além da vantagem sustentável do carvão vegetal em relação à redução dos gases de efeito estufa, há outros pontos positivos do uso de carvão de vegetal em relação ao coque. A quantidade reduzida de escória por tonelada de gusa, a menor basicidade binária, as menores temperaturas do gusa e a redução da adição de fluxantes representam algumas dessas vantagens. (17) (20)

Dentre as propriedades ideais para o carvão vegetal siderúrgico, destacam-se: teor de carbono fixo superior a 75%; teor de umidade inferior a 5%; poder calorífico superior acima de 7.400 kcal/kg e densidade a granel superior a 0,25 t/m³. (13)

3.4. Carvão de amido

Além do carvão vegetal, há o desenvolvimento de outros carvões de biomassa que surgem como opções para reduzir a emissão de CO₂.

Uma das alternativas é a utilização de resíduos alimentares ricos em outros polissacarídeos, como o amido, para a produção de um carvão de biomassa. Assim como o coque, o carvão de biomassa pode ser produzido através do aquecimento lento do material, obtendo um produto com baixa umidade e maior teor de carbono fixo. (3) (21)

3.4.1. Arroz

Com uma produção anual de 606 milhões de toneladas, o arroz (*Oryza sativa*) é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, sendo considerado principal alimento para mais da metade da população mundial. (21)

O arroz é constituído principalmente por amido, apresentando quantidades inferiores de proteínas, lipídios, fibras e cinzas. A tabela a seguir

apresenta a composição centesimal média (%de matéria seca) de arroz branco. (21)

Tabela 4 Composição centesimal média do arroz (21)

Constituinte (% de matéria seca)	Arroz branco
Amido total	87,58
Proteínas	8,94
Lipídeos	0,36
Cinzas	0,30
Fibra total	2,87
Fibra insolúvel	1,05
Fibra solúvel	1,82

O percentual de amido pode variar no arroz por diversos fatores, sendo os principais deles genéticos, ambientais (o que inclui métodos de cultivo) e de processamento. (21)

3.4.2. Amido

O amido é um polissacarídeo formado por cadeias de amilose e amilopectina, sendo a fonte mais importante de carboidratos na alimentação humana, representando 80% a 90% de todos os polissacarídeos da dieta. O amido encontra-se nas plantas sob a forma de grânulos. (22)

A amilose é formada por unidades de glicose em forma de uma cadeia linear. Já a amilopectina é formada por unidades de glicose unidas em uma estrutura ramificada. O arroz, contido no grupo dos cereais, é o resíduo alimentar que contém maior concentração em massa de amido (em torno de 80%). (22)

Considera-se que a amilopectina é estruturalmente o composto mais importante, por ser capaz de formar, sozinha, os grânulos de arroz (mesmo na ausência de amilose). Acredita-se que as moléculas de amilose maiores, quando presentes, estão concentradas no centro do grânulo e, provavelmente,

participam das duplas hélices com a amilopectina, enquanto as moléculas menores presentes na periferia. (22)

A parte cristalina dos grânulos de amido é formada pelas moléculas de amilopectina, que formam estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por pontes de hidrogênio entre grupamentos hidroxila. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina. (22)

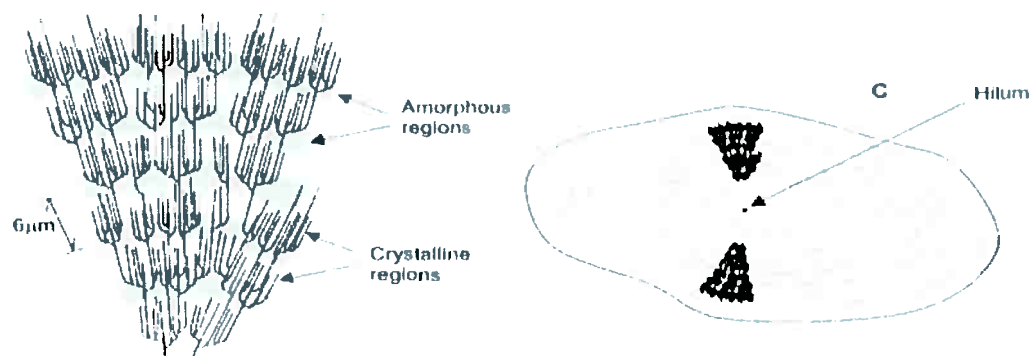


Figura 12 Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido e modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilum. (22)

3.4.3. Gelatinização

A gelatinização é o processo de transformação de amido granular em pasta viscoelástica com o aumento de temperatura, o que provoca a perda da estrutura cristalina do amido. Denomina-se como temperatura de gelatinização como a temperatura em que ocorre o desaparecimento dos cristais de amido, a qual é próxima de 60°C. (23)

É essencial que haja uma quantidade suficiente de água para que ocorra a gelatinização do amido, visto que, nessas condições, a absorção de água sob aquecimento promove o inchamento do mesmo, o qual varia de acordo com o tamanho dos grânulos e proporção entre as moléculas que o compõem. O incremento de temperatura implica a liberação de cadeias de amilose e amilopectina em meio aquoso, ocorrendo uma segunda absorção de água e a formação de um gel viscoso. A viscosidade desse produto cresce até um patamar máximo: a partir desse patamar, qualquer energia fornecida ao sistema resulta na diminuição da viscosidade do gel. Já em processos com quantidade

insuficiente de água o aquecimento de amido provoca o rompimento dos grânulos, que é indicado pela fusão do material. (23) (24)

Quando há essa quantidade suficiente de água, ocorre a quebra de todos os cristais de amido e consequente formação do gel, não sendo possível observar nenhuma mudança de fase na estrutura. Esse fato deve-se à fusão cooperativa dos cristais que compõem os grânulos, os quais possuem ponto de fusão inferior em meio aquoso em grandes quantidades. Quando não há água suficiente, não ocorre a fusão cooperativa, sendo possível observar a fusão dos cristais em diferentes temperaturas, resultando em uma solução heterogênea sem formar o gel. Nessa situação, observa-se duas reações exotérmicas: a fusão da região amorfa de polímeros de amido, que ocorre a uma baixa temperatura e a fusão da região cristalina, que ocorre a uma temperatura mais elevada. (23)

Com o resfriamento da solução, há a reaproximação das moléculas e diminuição do teor de umidade na estrutura do gel, resultando na recristalização do amido. (24)

3.4.4. Carbonização do amido

A carbonização de produtos ricos em amido é dada de forma semelhante a dos outros combustíveis sólidos: aquecimento do material sob atmosfera controlada, de forma a obter um produto com baixa umidade e maior teor de carbono fixo.

Estudo de Oliveira (2016), considerou a carbonização de três amostras distintas de arroz: cru úmido, cozido úmido e cozido seco. O ensaio de carbonização foi realizado com uma taxa de aquecimento de 3°C/min até uma temperatura de 500°C. As amostras ficaram no forno nessa temperatura por uma hora.

O gráfico referente à carbonização do arroz está apresentado na imagem a seguir. Observa-se que as amostras secas apresentaram um maior rendimento se comparado às amostras úmidas.

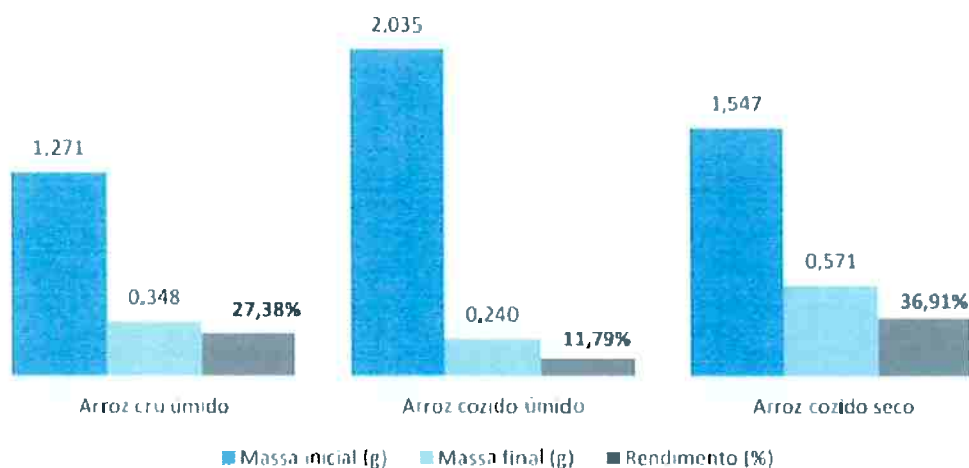


Figura 13 Comparação entre as massas observadas e o teor de carbono fixo (23)

O mesmo estudo também investigou a decomposição térmica do amido através ensaios de termogravimetria e análise térmica diferencial, como mostram as imagens a seguir.

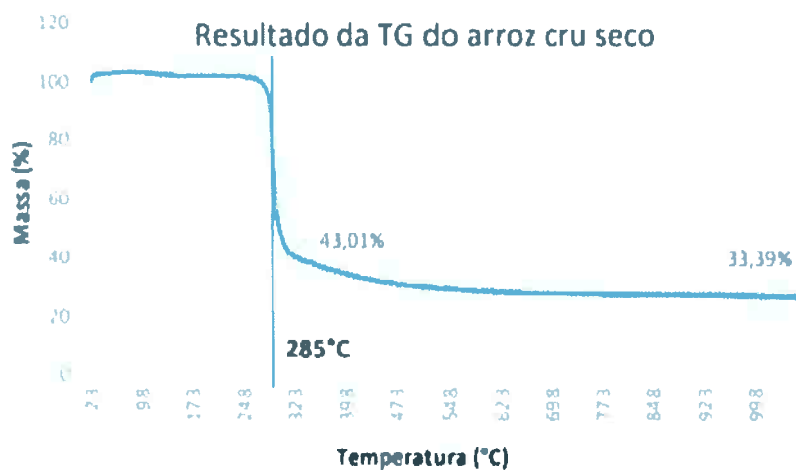


Figura 14 Gráfico da variação de massa pela temperatura para o ensaio de TG para o arroz cru seco. (23)

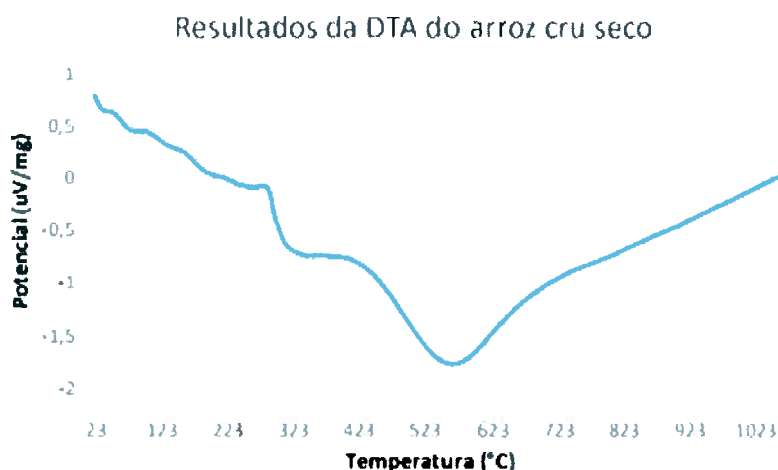


Figura 15 Gráfico da variação de potencial pela temperatura para o ensaio de DTA utilizando o arroz cru seco. (23)

Observa-se que, para o arroz cru seco, a maior queda percentual de massa ocorre a 285°C. A massa final foi de 26,47%. No caso do ensaio de DTA, é possível observar que ocorrem reações endotérmicas de menor energia até 250°C (antes do primeiro vale). Após essa temperatura, ocorre uma reação endotérmica de alta energia (primeiro vale do gráfico). Após essa reação, continua ocorrendo fluxo de calor endotérmico, até haver a estabilização do potencial da amostra através de reações endotérmicas. A maior taxa de perda de massa, que se inicia a cerca de 300°C e ocorre até 400°C ocorre juntamente com a ocorrência de reações endotérmicas, presentes de 300°C a 400°C para o arroz. (23)

Em relação ao processo de torrefação do amido, sabe-se que um dos produtos é a maltodextrina ($C_6H_{10}O_5$) $_nH_2O$ $_n$, unida inicialmente a moléculas de glucose. Na hidrólise da maltodextrina e glucose, a reação é rompida e é possível observar teores crescentes de maltodextrina com o aumento da temperatura. (24)

3.5. Caracterização de propriedades químicas e físicas dos materiais carbonosos

As propriedades estruturais dos materiais carbonosos têm recebido cada vez mais atenção por conta do efeito que elas têm sobre a reatividade dos

mesmos em processos como combustão e torrefação. A compreensão de tal estrutura prevê e permite um controle melhor dos processos envolvidos. (25)

É possível considerar que materiais carbonosos possuem dois tipos de estruturas: carbonos na forma cristalina (grafítico) e na forma amorfa. Os diferentes tipos de carvões apresentam proporções de estrutura cristalina / fase amorfa diferentes. Um melhor entendimento da estrutura dos materiais utilizados pode guiar a otimização de processos, bem como de suas propriedades. (26)

Há um notório esforço no desenvolvimento de modelos estruturais que explicam a transição "não metal-metal" que ocorre em função da temperatura de carbonização. Durante essa transição, a condutividade elétrica desses materiais cresce em ordens significativas de magnitude com a temperatura de carbonização. (27)

Uma das vantagens de se investigar o grau de ordenamento do carvão é o fato da carboxi-reatividade ser inversamente proporcional ao seu teor de grafite, uma vez que o carbono amorfo é facilmente oxidado. O estudo da porosidade do carvão também é essencial para compreender a reatividade do mesmo. (28)

3.5.1. Análise por Difração de raios X

A DRX é uma técnica não destrutiva, amplamente estabelecida para medir com boa reprodutibilidade os parâmetros estruturais dos materiais carbonosos. O valor de L_c representa a dimensão média estatística de bilhões de cristalitos na amostra, em nível nanométrico. Materiais carbonosos podem ser diferenciados a partir das dimensões de seus cristalitos. Quanto mais ordenada for a estrutura carbonosa maior será a dimensão dos cristalitos (L_c). (26)

Machado et al. (2011) afirmam que a cristalinidade de uma estrutura carbonosa pode ser identificada pela forma do pico (002) do carbono. Picos estreitos representam grande grau de ordenamento estrutural.

Normalmente, o perfil dos picos encontrados nos difratogramas de carvões mostra que há uma estrutura predominantemente amorfa. Entretanto, há a presença clara de picos (como (002) e (100)), que indicam a existência de

estruturas gráficas cristalinas, sugerindo a existência de uma estrutura intermediária entre estado amorfo e gráfico denominada de carbono turbostático. (27)

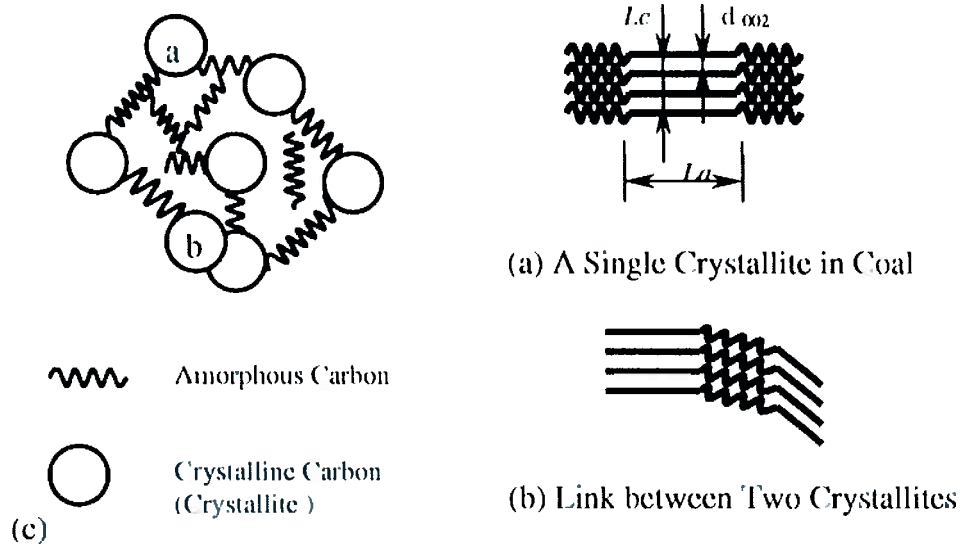


Figura 16 Estrutura simplificada de carvão (27)

A imagem acima ilustra a estrutura simplificada do carvão definida através de análise qualitativa de DRX. (27)

O grau de cristalinização (ou taxa de cristalinização relativa) pode ser obtido através dos picos de difração máxima obtidos no ensaio. A comparação pode ser feita utilizando um material totalmente cristalino. O grau de cristalinização pode ser obtido através da equação a seguir:

$$\text{Grau de cristalinização (\%)} = \frac{\sum(I_b - I_a)}{\sum(I_c - I_a)} \times 100$$

Sendo I_a a intensidade dos picos da fase amorfa, I_b intensidade dos picos da amostra e I_c a intensidade do quartzo. (25)

Um parâmetro importante da técnica de difração de raios X é o FWHM ("full width at half maximum"), o qual representa a "largura à meia altura". O valor de FWHM é dado pela diferença entre dois valores extremos de uma variável independente no qual a função atinge metade de seu valor máximo. (COLOCAR A REF)

Através do valor de FWHM calcula-se, por exemplo, a altura do cristalito (L_c), o qual representa a dimensão média estatística de bilhões de cristalitos na amostra, em nível nanométrico. O tamanho de cristalito é definido como o tamanho de um microdomínio que causa uma difração de raios x. Assim, uma reflexão (hkl) é ocasionada por cristalitos com planos (hkl) paralelos à superfície da amostra. A fórmula para o seu cálculo está representada pela equação de Scherrer a seguir:

$$L_c = \frac{0,89\lambda}{\beta_c(\cos\theta_c)}$$

Onde L_c é altura do cristalito em ângstrom; λ é comprimento de onda dos raios X incidentes; β_c é a FWHM corrigida do pico (002) em radianos e θ é o ângulo de Bragg do pico (002) em graus. (27) (26)

Outro parâmetro importante de ser analisado é a dimensão de tamanho lateral L_a do cristalito, apresentada na Figura 17. Tal dimensão também pode ser calculada pela equação de Scherrer.

$$L_a = \frac{1,84\lambda}{\beta_a(\cos\theta_a)}$$

Onde L_a é largura do cristalito em ângstrom; λ é comprimento de onda dos raios X incidentes; β_a é a FWHM do pico (100) em radianos e θ é o ângulo de Bragg do pico (100) em graus. (25) (29)

Um estudo feito por Kercher et al. (2003) de caracterização por DRX de amostras distintas de MDF carbonizadas a diferentes temperaturas mostrou o seguinte comportamento nos dados de FWHM, apresentado a seguir.

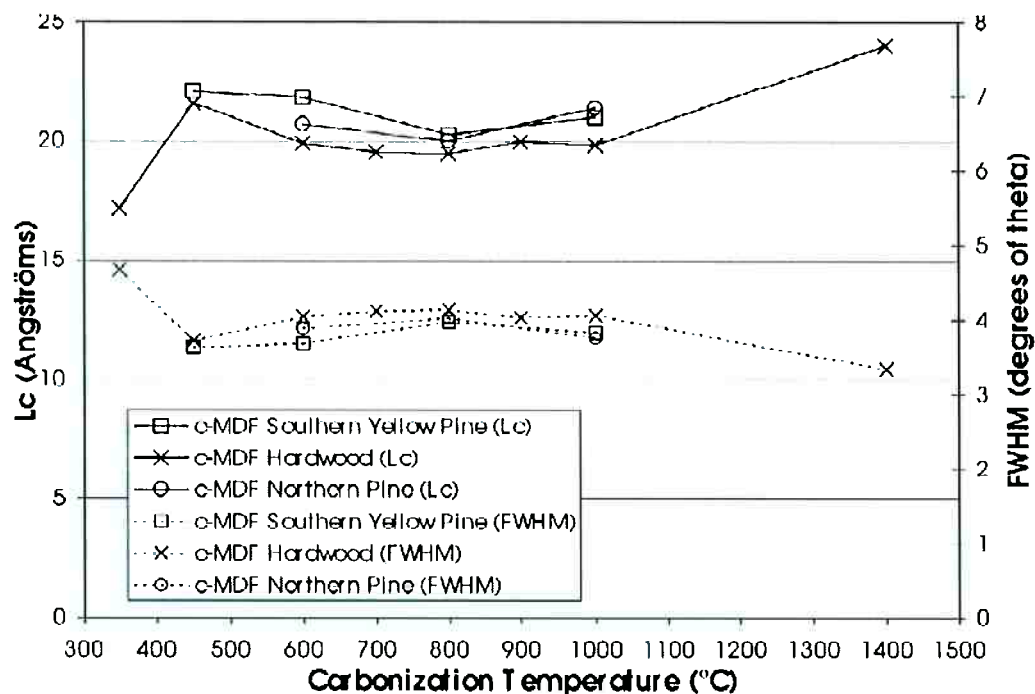


Figura 17 Comportamento para diferentes amostras de MDF da dimensão Lc com a temperatura de carbonização através do pico (002) (27)

Os dados de FWHM para o “c-MDF Hardwood” apresentaram comportamento praticamente constante para valores de temperatura de carbonização na faixa de 600 a 1000°C. O valor da dimensão Lc permaneceu constante acima da temperatura de carbonização de 600 a 1000°C.

Foram realizados, também, ensaios de DRX monolíticos. Tais ensaios apresentaram resultados distintos do DRX convencional para essa faixa de temperatura. Observou-se um aumento do pico (002) nessas temperaturas para o c-MDF H descrito anteriormente. Este estudo analisou também o comportamento da dimensão La com a temperatura de carbonização através do pico (100), o qual cresceu com o aumento desta temperatura em todas as amostras.

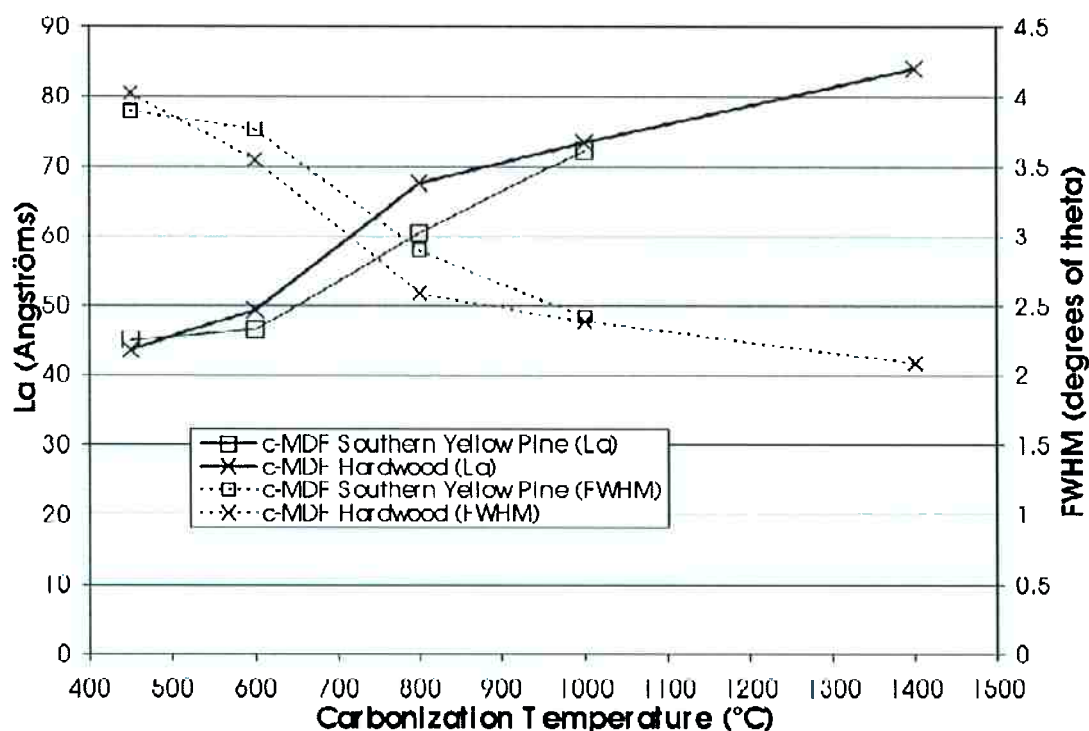


Figura 18 Comportamento para diferentes amostras de MDF da dimensão La com a temperatura de carbonização através do pico (100) (27)

Os resultados de DRX apresentados nesse artigo para as amostras de MDF carbonizadas levaram a aceitação de um modelo de percolação para a evolução microestrutural do material durante a carbonização. Um esquema deste modelo está representado na imagem a seguir. O cinza claro da imagem representa a fase desordenada de carbono, o cinza médio indica as camadas de grafeno e o cinza escuro mostra o crescimento desta última fase a temperaturas elevadas. As partes brancas da imagem mostram a porosidade. (27)

A fase desordenada do material carbonáceo é de baixa densidade, o qual se decompõe e é incorporado às camadas de grafeno com o aumento de temperatura. Essa conversão de material carbonáceo de baixa densidade a um de alta densidade de camadas de grafeno ocasiona uma contração volumétrica, a qual é observada durante a carbonização. (27)

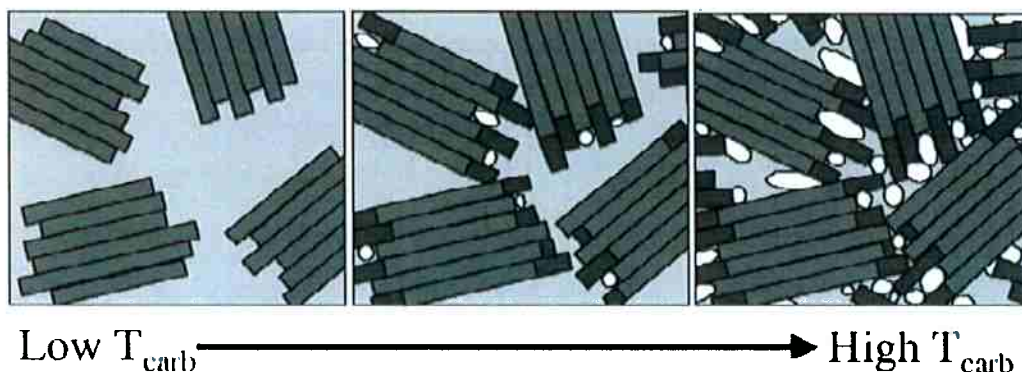


Figura 19 Modelo de percolação para evolução microestrutural durante a carbonização (27)

Quando as camadas de grafeno, devido ao seu crescimento, passam a encontrar umas às outras há uma limitação do processo de contração. Esse fator resulta em uma diminuição, depois de uma determinada temperatura, da densidade aparente do material. No caso das amostras de MDF, essa temperatura de carbonização em que houve o encontro das camadas de grafeno foi de 900°C. Como é esperado, acima desta temperatura, há a formação de microporos de estrutura do material. (27)

Outro estudo realizado investigou a cristalinidade através de difração de raios X para coques verdes e calcinados, determinando o grau de grafitação dessas amostras em casos onde não é possível utilizar a equação de Scherrer. A imagem a seguir mostra um difratograma de um coque calcinado. Nessa imagem, observa-se a sobreposição de três difratogramas diferentes que cobrem as faixas de 20 - 40 ° 2 θ , com a calcinação tendo sido realizada a 1200, 1250 e 1300 °C. (30)

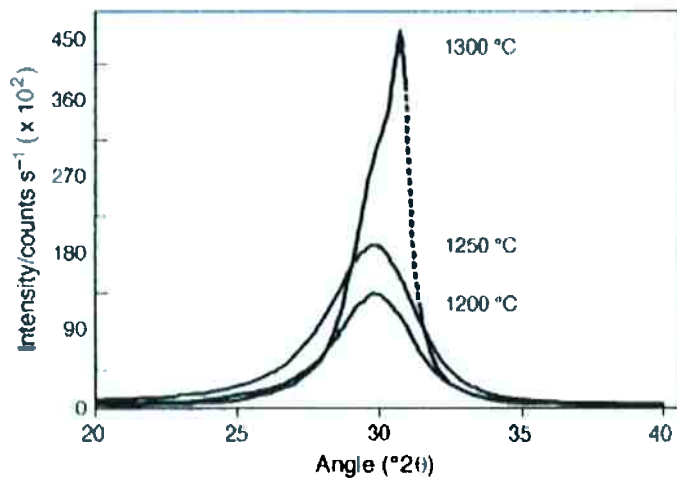


Figura 20 Difratoograma de coque calcinado a diferentes temperaturas (30)

O pico mais intenso e altamente assimétrico corresponde a amostra calcinada a 1300 $^{\circ}C$. Para este perfil de pico, a equação de Scherrer simplesmente não se aplica, visto que é composto por duas sobreposições distintas de picos. Um desses picos corresponde ao coque calcinado comum, formando a parte esquerda do pico em um ângulo menor que 2θ . O outro pico é deslocado para a direita, correspondendo a parte gráfica do coque. O grau de grafitação do coque influencia a quantidade desta parcela gráfica na amostra, e conseqüentemente, afeta a posição angular do segundo pico e sua intensidade. A próxima figura mostra as diferenças de formato de pico entre o coque calcinado (pico mais fraco e largo) se comparado a um pico de grafita pura (pico afiado e intenso). (30)

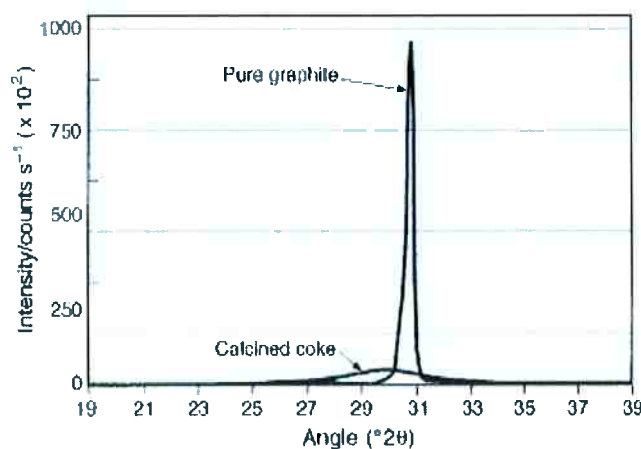


Figura 21 Diferença entre o difratograma da grafita pura e do coque (30)

Outro método de determinação do grau de grafitação proposto nesse estudo é baseado na razão de intensidade do pico de difração (002) da amostra de carvão relativa a um padrão definido de grafita para temperaturas de até 1800°C como sendo:

$$g = \frac{A_{\text{graphite}}}{A_{\text{coke}} + A_{\text{graphite}}} \times 100\%$$

Observa-se que há uma dependência, nesse método, da área normalizada (A) de superfície como aproximação, como mostra a imagem a seguir.

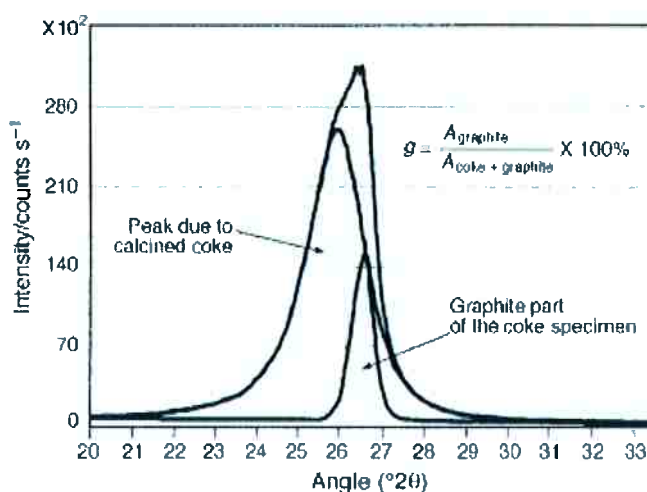


Figura 22 Difratoograma de curva assimétrica (30)

3.5.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura é um método de imagem de alta resolução que oferece informações sobre a morfologia e a identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. É considerado um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais. (31)

As imagens de MEV a seguir são de um estudo que investigou o efeito da carbonização da madeira na estrutura anatômica e na densidade do carvão vegetal de eucalipto. (32)

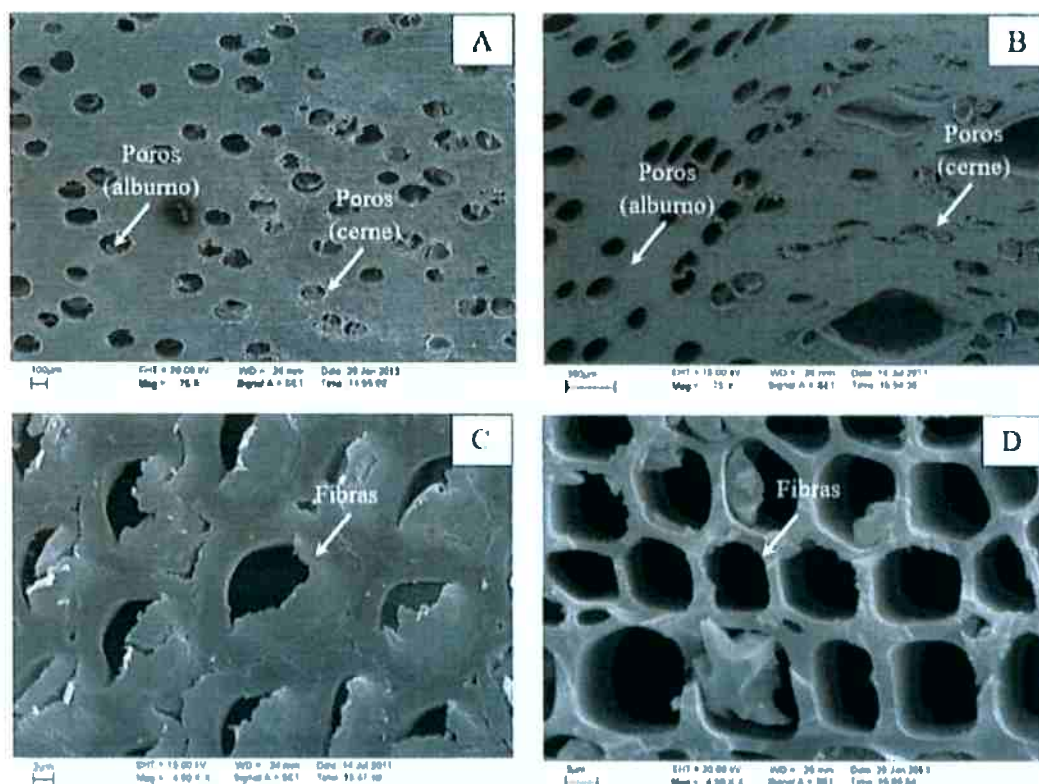


Figura 23 Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da madeira e carvão vegetal de *Eucalyptus*: (A) Região de transição do cerne e alburno na madeira (aumento de 75 vezes); (B) Região de transição do cerne e alburno no carvão (aumento de 75 vezes); (C) Fibras na madeira (aumento de 4.900 vezes); (D) Fibras no carvão (aumento de 4.900 vezes). Fonte: Pereira et al. (2016) (32)

Observou-se que, durante a carbonização, há um alongamento dos poros, o que está relacionado com a presença dos raios, que limitam a contração radial. É possível observar também que as fibras são fortemente afetadas: há uma homogeneização das camadas da parede celular, não sendo possível identificar os limites entre diferentes camadas das paredes celulares. (15)

É notável, nas imagens a seguir, a formação de grandes cavidades, as quais são referidas como “honey comb” e “disruptions” por Kim e Hanna (2006). A formação dessas cavidades está relacionada ao rompimento de células dos raios

que possuem parede celular fina, sendo formados durante a liberação dos gases.
(32)

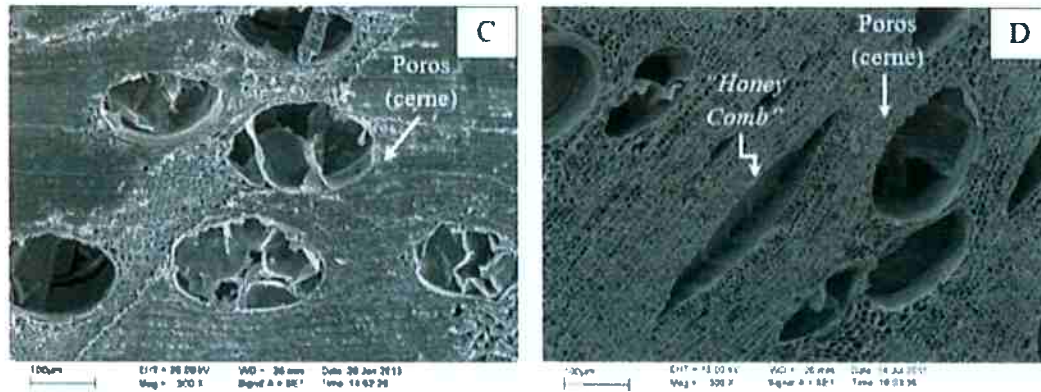


Figura 24 Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da madeira e carvão vegetal de Eucalyptus: (C) Cerne da madeira (aumento de 300 vezes); (D) Cerne no carvão (aumento de 300 vezes). (32)

4. Materiais e métodos

4.1 Secagem e carbonização do eucalipto

A madeira foi cortada em 12 cubos de 2 cm de lado e em 12 cubos de 1 cm de lado. Para fins de organização dos ensaios de carbonização, as 24 amostras foram divididas em 4 grupos (Grupo A, Grupo B, Grupo C, Grupo D), destinando-se, assim, 6 amostras de dimensões distintas para cada grupo.



Figura 25 Máquina de corte e detalhe no corte da madeira

Todos os grupos foram submetidos à secagem em uma estufa elétrica a 110°C. O tempo de secagem de todas as amostras foi de uma hora e meia. Utilizando uma balança de precisão da marca MARTE, as amostras foram pesadas individualmente antes e depois da secagem (antes do processo de carbonização).



Figura 26 Estufa utilizada na secagem das amostras

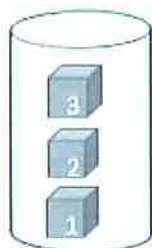
Cada grupo composto de 6 amostras foi submetido a uma temperatura final distinta, bem como o tempo de carbonização. A tabela, as seguir, apresenta os grupos e suas correspondentes condições de ensaio.

Tabela 5 Grupos de madeira e condições de ensaio

Grupo	Temperatura de carbonização da madeira	Tempo
A	220°C	15 horas
B	400°C	3 horas
C	600°C	1 hora
D	1000°C	1 hora

Como o cadinho não comportava todos os 6 cubos de madeira de cada grupo, os ensaios de carbonização foram feitos duas vezes para cada temperatura, sendo possível analisar 3 cubos por ensaio. Não há taxa de aquecimento, as amostras foram carbonizadas a uma temperatura fixa. Como as massas foram pesadas individualmente, a disposição dos cubos dentro do cadinho seguiu um padrão para a correta identificação após o ensaio. Assim, o cubo de menor numeração de identificação foi colocado primeiro, permanecendo

no fundo do cadinho, e o de maior numeração foi colocado por último, conforme mostra o esquema a seguir.



Cadinho com 3 amostras

Figura 27 Padrão das amostras dentro do cadinho em cada ensaio de carbonização

Antes de serem colocadas no cadinho, as amostras foram, cada uma, envoltas por papel alumínio, com exceção das amostras submetidas a temperatura de 1000°C

Foi utilizado um forno elétrico vertical da marca LINDBERG-BLUE para os ensaios de carbonização. Todos os ensaios foram feitos com a passagem N₂.

Após o fim do ensaio, as amostras foram, novamente, pesadas individualmente em uma balança de precisão da marca MARTE. As amostras de 1 cm foram separadas para a análise de DRX e MEV, enquanto as de 2 cm para os ensaios de dureza.



Figura 28 Forno elétrico da marca LINDEMBER-BLUE utilizado nos ensaios de carbonização

4.2 Carbonização do arroz

A carbonização do arroz ocorreu através de dois procedimentos diferentes. No primeiro, utilizou-se o arroz inteiro, enquanto o segundo ocorreu com prévia moagem do mesmo.

4.2.1. Procedimento com grãos inteiros

Para realizar a carbonização, as amostras não sofreram moagem prévia. Duas amostras diferentes foram consideradas: arroz cru puro (amostra C) e arroz cru úmido (amostra G).

A primeira atividade realizada foi uma série experimental de carbonização das duas amostras diferentes de arroz. Foram utilizados cadinhos de carvão de silício para a realização desta atividade.

Os cadinhos foram colocados no forno, que foi, então, aquecido a 90°C, permanecendo 3 horas nessa temperatura. Em seguida, aumentou-se a temperatura do forno a 220°C. As amostras permaneceram nesta temperatura 15 horas e foram, então, resfriadas.

Em seguida, cada uma das duas amostras foi dividida em outras 3 partes. As 6 novas amostras foram distribuídas em 6 novos cadinhos e colocadas no mesmo forno. Em seguida, o processo ocorreu em 3 fases:

Na primeira fase, as amostras foram submetidas a uma temperatura de 400°C durante 3 horas. Completadas as 3 horas, duas amostras (uma de arroz cru puro e outra de arroz cru úmido) foram retiradas.

Na segunda fase, aqueceu-se o forno a 600°C, submetendo as amostras nessa temperatura durante 1 hora. Em seguida, repetiu-se o processo anterior: duas amostras de tipos diferentes foram retiradas.

Na terceira fase, aumentou-se a temperatura do forno até 1000°C por 1 hora. Após esse tempo, as duas últimas amostras foram retiradas do forno.

A tabela a seguir apresenta os nomes de cada uma das oito amostras que foram obtidas com o ensaio, bem como sua numeração correspondente.

Tabela 6 Detalhamento das condições de cada amostra com sua numeração correspondente

Numeração	Tipo de amostra	Condições de ensaio
1	G	400°C / 3 horas
2	G	600°C / 1 hora
3	G	1000°C / 1 hora
4	C	400°C / 3 horas
5	C	600°C / 1 hora
6	C	1000°C / 1 hora
7	G	220°C / 15 horas
8	C	220°C / 15 horas

As amostras de numeração 1 – 8 obtidas pelo procedimento sem moagem foram destinadas à análise por difração de raios x e por microscopia eletrônica de varredura. Como o ensaio utilizado para investigar propriedades mecânicas do carvão de arroz exigia características específicas do corpo de prova, outro procedimento de carbonização foi adotado, como será descrito a seguir.

4.2.2. Procedimento com moagem prévia e preparação de corpo de prova

Para comparar com a dureza do carvão vegetal, foi utilizado, neste procedimento, apenas o arroz cru. Como a finalidade era realização do ensaio Janka, não era possível utilizar apenas o grão de arroz carbonizado. Assim, definiu-se um padrão de procedimento de preparo de amostra para realizar a carbonização.

Para produzir um cubo de arroz carbonizado de 2 cm (dimensão máxima para se colocar dentro do cadinho) de igual dimensão do cubo de carvão vegetal, foi utilizada uma mistura de arroz cru moldada manualmente.

Para realizar a mistura de arroz, dois processos em paralelo diferentes foram estabelecidos. O primeiro consistiu em deixar o arroz em repouso misturado com água por, aproximadamente, 5 horas. Em seguida, foi efetuada a

moagem manual em um almofariz cerâmico desse arroz, o que resulta em uma pasta, como mostra a imagem a seguir.



Figura 29 Sequência de imagens que mostra o arroz sendo moído e a pasta já formada, respectivamente.

O segundo processo é a moagem do arroz cru, que foi dada em um moinho de bolas de alta energia modelo 8000M. As amostras de arroz foram moídas por cerca de 5 minutos.



Figura 30 Moinho de alta energia utilizado para moer o arroz

A amostra final a ser carbonizada foi obtida através da mistura do produto obtido nos dois processos descritos. Essa mistura, que foi dada de forma manual, foi realizada nas seguintes proporções em massa: 75% de pasta de

arroz obtida pelo primeiro processo e 25% de arroz puro moído obtido pelo segundo processo.

Através dessa mistura, foi possível modelar manualmente os cubos de 2 cm de aresta, de forma a serem utilizados eficientemente como corpos de prova no ensaio de obtenção de dureza Janka. Após serem moldados nas dimensões desejadas, as amostras foram deixadas em repouso por cerca de 3 horas.

O processo de carbonização está representado no fluxograma a seguir.



Figura 31 Fluxograma da série experimental de carbonização do arroz

Para fins comparativos, as temperaturas finais de carbonização foram de 400°C, 600°C e 1000°C. Assim, a tabela a seguir resume as condições de ensaio das amostras carbonizadas. No total, foram moldados e carbonizados 9 cubos de aresta 2 cm, formando grupos de três para cada temperatura estabelecida.

Tabela 7 Identificação das amostras e suas respectivas condições de carbonização

Amostra/Identificação	Temperatura final	Tempo de permanência na temperatura final
B _a	400°C	3 horas
C _a	600°C	1 hora
D _a	1000°C	1 hora

Não foi possível realizar a torrefação a 220°C por 15 horas desse corpo de prova, visto que, após o ensaio, a amostra apresentava-se totalmente quebradiça.

4.3. Resumo das amostras obtidas após carbonização

Considerando a diversificada preparação e os processos distintos de carbonização, tanto para o eucalipto quanto para o arroz, devido aos diferentes ensaios de caracterização ao qual as amostras seriam submetidas, as imagens a seguir tem a função de esclarecer as etapas e procedimentos executados para cada variedade de amostra.

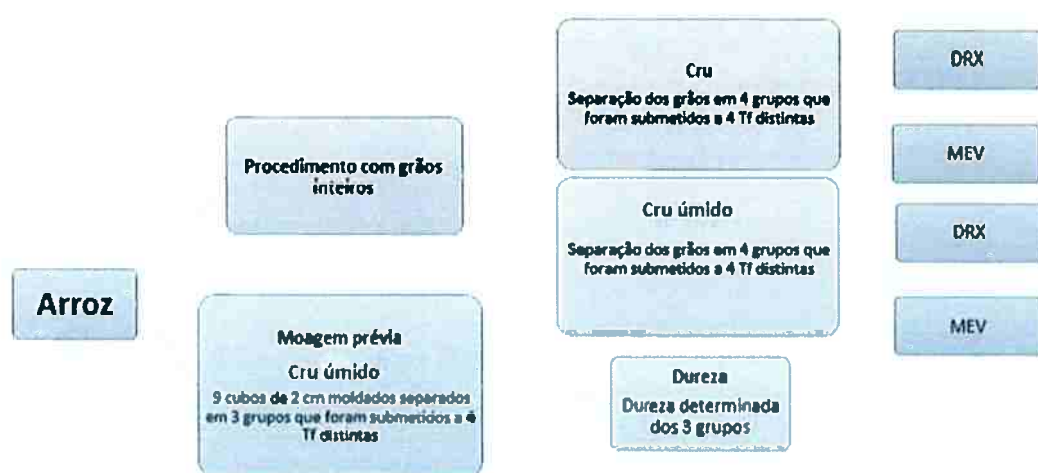


Figura 32 Sequência de procedimentos adotadas para as amostras de arroz. Dado Tf = temperatura final de carbonização

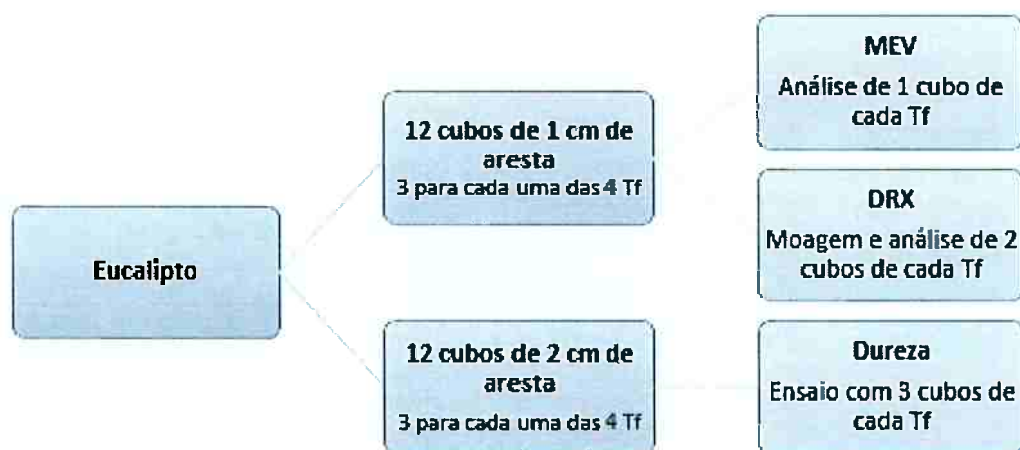


Figura 33 Sequência de procedimentos adotadas para as amostras de eucalipto. Dado Tf = Temperatura final de carbonização

4.4 Ensaios de difração de raios x (DRX)

Parte das amostras de arroz carbonizado e os cubos de 1 cm de todos os grupos (A, B, C e D) de carvão vegetal foram reservadas para os ensaios de difração de raios X. Todas as amostras foram moídas, manualmente, utilizando um almofariz cerâmico, como mostra a próxima imagem. Em seguida, foram peneiradas em peneiras de 270 mesh.



Figura 34 Almofariz com amostra de arroz sendo moída



Figura 35 Quatro amostras de arroz moídas e peneiradas para serem analisadas no ensaio de DRX

Os ensaios de DRX foram realizados pelos responsáveis do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo. O equipamento utilizado foi um DRX 02 – Philips – X'Pert PRO PW 3040/00.

As curvas obtidas nas difrações foram ajustadas, segundo um perfil do tipo gaussiano e de Lorentz (no caso do eucalipto), utilizando o programa OriginPro 8.5, para o cálculo dos valores de L_c e L_a . A imagem a seguir foi retirada do próprio OriginPro, mostrando os parâmetros calculados.

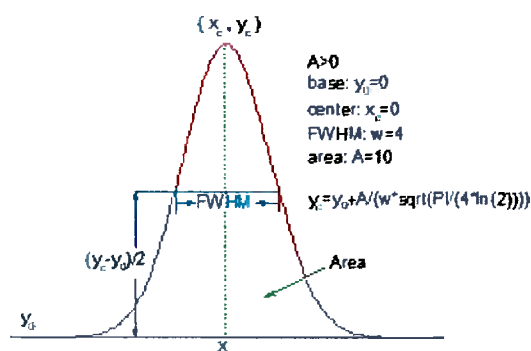


Figura 36 Determinação do FWHM para os picos utilizando o OriginPro

4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras restantes de todos os diferentes grupos de arroz carbonizado e os cubos de 1 cm dos grupos A, B, C e D foram preparadas para análise no microscópio eletrônico de varredura.

Assim, a preparação para os ensaios de MEV foi dada, inicialmente, com o embutimento a frio das amostras utilizando resina transparente de cura de 10 horas.

Prosseguiu-se com lixamento mecânico com baixa força seguindo a sequência de lixas: 100, 180, 300, 400, 600 e 1200 para cada uma das amostras. Para evitar a perda de material, não foi realizada a etapa de polimento. As imagens, a seguir, mostram algumas amostras e moldes utilizados no embutimento a frio e as mesmas após o lixamento.



Figura 38 Amostras separadas para embutimento a frio e os moldes utilizados



Figura 37 Amostras embutidas e lixadas com a respectiva numeração

Para tornar as amostras condutoras e obter imagens com boa resolução, foi utilizada uma máquina metalizadora de deposição de íons metálicos de ouro. O equipamento é da marca BALZERS modelo SCD 050.



Figura 39 Equipamento utilizado para recobrimento por deposição metálica.

As análises de imagem de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da USP. O MEV utilizado é da marca e modelo INSPECT F50.



Figura 40 Microscópio eletrônico de varredura INSPECT F 50

Os aumentos utilizados nas imagens variaram de 100 a 5000x. Vale dizer que, com o problema técnico que ocorreu com o MEV, quatro últimas amostras que estavam faltando foram analisadas no outro MEV disponível no

departamento, o qual apresenta algumas limitações em relação à resolução e aumentos disponíveis.

Vale dizer que, para a realização das imagens da madeira de eucalipto carbonizada, considerou-se a seção transversal das amostras, que foram devidamente posicionadas na resina para tal fim. A figura abaixo ilustra a seção utilizada da madeira.

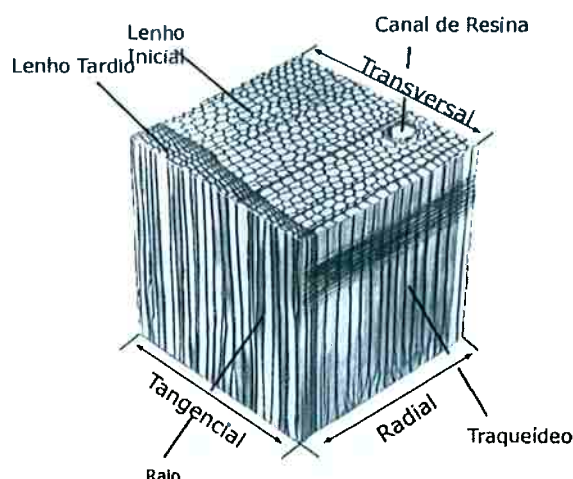


Figura 41 Diferentes seções da madeira. Fonte: Madeira, um material heterogêneo. UFPR

4.6 Ensaios de obtenção da dureza Janka

Para realização dos ensaios de dureza Janka, utilizou-se as amostras cúbicas de 2 cm de aresta de carvão vegetal (retiradas da porção mais externa do raio da madeira) e de carvão de amido.

O ensaio de obtenção de propriedades mecânicas consistiu na adaptação do ensaio de dureza Janka realizado para madeira e normalizado pela norma NBR 7190. Tal ensaio consistiu em, através de uma máquina de ensaio universal da marca KRATOS, pressionar uma semiesfera de aço de 2,5 mm de diâmetro sobre o corpo de prova cúbico de aresta de 2 cm em análise. Foi necessário realizar uma adaptação para utilizar a semiesfera na máquina universal, como mostra a imagem a seguir. (33)

O carregamento do ensaio foi monotônico crescente, obtendo-se a profundidade de penetração da semiesfera. Conforme estabelecido na norma, o carregamento foi dado até que a esfera penetre a uma profundidade próxima do seu raio e o carregamento ocorreu teve tempos de duração superiores a 1 minuto. No caso do carvão vegetal, o ensaio foi feito também nas direções paralela e normal às fibras para fins comparativos.



Figura 42 Sequência de imagens que mostra a máquina de ensaio universal adaptada para realizar o ensaio de dureza Janka

As adaptações que diferiram da norma NBR 7190 referem-se à mudança da dimensão do corpo de prova, já que o estabelecido pela norma seria maior do que a dimensão máxima que poderia ser colocada no cadinho para efetuar a carbonização.

5. Resultados

5.1 Secagem das amostras de eucalipto e rendimento

A tabela a seguir ilustra os resultados de perda de massa na secagem das amostras de eucalipto. Como foram produzidos corpos cúbicos individuais, a suas respectivas massas foram pesadas separadamente. Na tabela há o cálculo de suas médias.

O tempo de secagem foi apenas de uma hora. Para garantir que o tempo de secagem era suficiente, foi realizado um teste, deixando amostras secando por 24 horas nas mesmas condições de temperatura e não houve variação no percentual de perda de massa.

Tabela 8 Dados de perda de massa das amostras de eucalipto

	Amostras	Massa inicial (mi)	Massa após a secagem (ms)	% de perda de massa pós secagem
Grupo A	1	0.3491 g	0.3331 g	4.58
	2	0.3689 g	0.3545 g	3.9
	3	0.3987 g	0.389 g	2.43
	Média	0.3722 g	0.3589 g	3.64%
Grupo B	1	0.420 g	0.398 g	5.35
	2	0.575 g	0.554 g	3.69
	3	0.447 g	0.433 g	3.2
	Média	0.481 g	0.461 g	4.02%
Grupo C	1	0.4272 g	0.3938 g	7.8
	2	0.4652 g	0.4289 g	7.8
	3	0.4961 g	0.4591 g	7.5
	Média	0.481 g	0.427 g	7.7
Grupo D	1	0.451 g	0.4166 g	7.6
	2	0.4475 g	0.4133 g	7.6
	3	0.4078 g	0.3775 g	7.4
	Média	0.435 g	0.402 g	7.57%

A tabela a seguir apresenta a massa média final e os rendimentos gravimétricos percentuais da carbonização da madeira de eucalipto.

Tabela 9 Rendimento das amostras de carvão vegetal

	Massa antes da carbonização (ma=ms)	Massa após a carbonização (mf)	Rendimento
Amostra A	0.3589 g	0.2788 g	77.69%
Amostra B	0.4614 g	0.141 g	30.45%
Amostra C	0.4272 g	0.0953 g	22.30%
Amostra D	0.4025 g	0.0759 g	18.88%

Os rendimentos estão na faixa de 18,88% e 77,69%. O valor mais alto de rendimento gravimétrico foi obtido na amostra A, referente ao processo de torrefação a 220°C. Esse valor foi próximo aos obtido na literatura, como o obtido por Rodrigues (2009)

Comparando as amostras B, C e D, observa-se que há uma queda de rendimento conforme aumenta-se a temperatura final de carbonização. Assim como relatado por Rodrigues (2009), os resultados indicam que a transformação da madeira de eucalipto em carvão vegetal ocorreu principalmente até 400°C. E que, entre 600°C e 1000°C, a transformação do carvão vegetal ocorre, principalmente, com o rearranjo da estrutura do carvão vegetal.

5.2 Ensaios de DRX

5.2.1 Visão geral

Os resultados dos ensaios de difração de raios X estão resumidos nos difratogramas contidos nas próximas imagens. Foram realizadas comparações distintas, separadamente, entre as amostras de forma a identificar o maior número de diferenças possíveis. Todas as amostras apresentam perfis de picos que refletem uma grande proporção de materiais desordenados sob a forma de carbono amorfo. Entretanto, o padrão dos picos mostra que todos os carvões contêm algumas estruturas semelhantes à grafite (carbono cristalino) indicado pela presença de uma faixa clara (002) em torno de 26° e (100) próximo de 42°C, assim como observado por Sonibare et al. (2010).

A imagem a seguir apresenta uma análise comparativa dos difratogramas das amostras 1, 2 e 3 (grupo G), ou seja, de arroz cru úmido que foi carbonizado nas temperaturas 400°C, 600°C e 1000°C respectivamente. O objetivo dessa análise é de comparar a interferência da temperatura final de carbonização com amostras que foram igualmente preparadas.

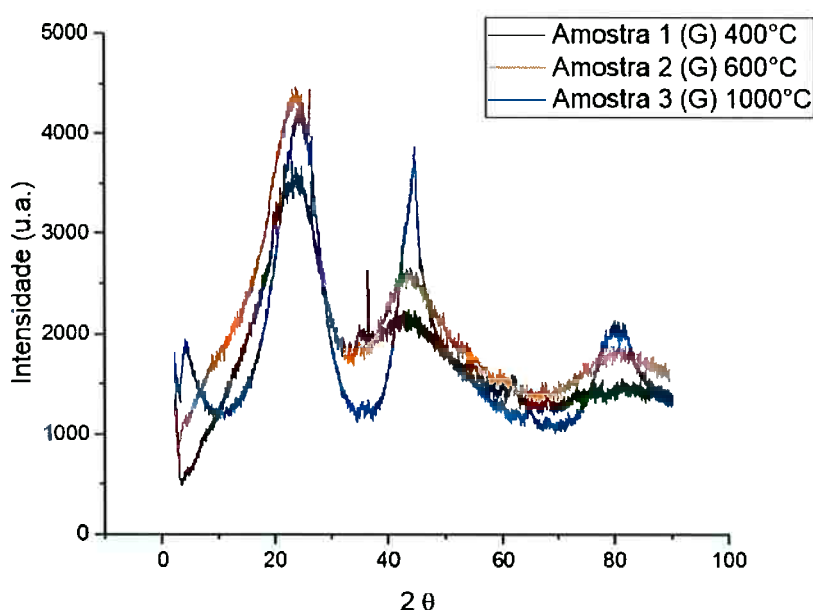


Figura 43 Difratogramas das amostras 1, 2 e 3 de arroz carbonizado.

A **umidade** possibilita o processo de gelatinização do arroz, com a ocorrência de uma fusão cooperativa da amilose (amorfa) e da amilopectina (cristalina). O grupo G de arroz cru úmido carbonizado apresentou, em todas as temperaturas distintas, estruturas cristalinas indicadas nos difratogramas e, em todas, há picos em 23.56°, 41.58° e 82.32°. A amostra 1, que foi carbonizada em uma temperatura final de 400°C, foi a que apresentou um padrão de difratograma com picos mais largos e fracos, representando uma estrutura mais amorfa que das demais amostras, que foram carbonizadas a 600°C e 1000°C (e apresentam picos mais finos e agudos). Uma diferença do difratograma da amostra 3 (1000°C), além do formato e intensidade do pico, foi a existência de outra fase cristalina no pico 2θ 5.1°.

A próxima figura mostra a comparação dos difratogramas do grupo C, referente às amostras 4, 5 e 6, as quais são resultados da carbonização do arroz cru em temperaturas de carbonização de 400°C, 600°C e 1000°C. Assim como a análise anterior, o objetivo dessa análise é também de comparar a interferência

da temperatura final de carbonização com amostras que foram igualmente preparadas.

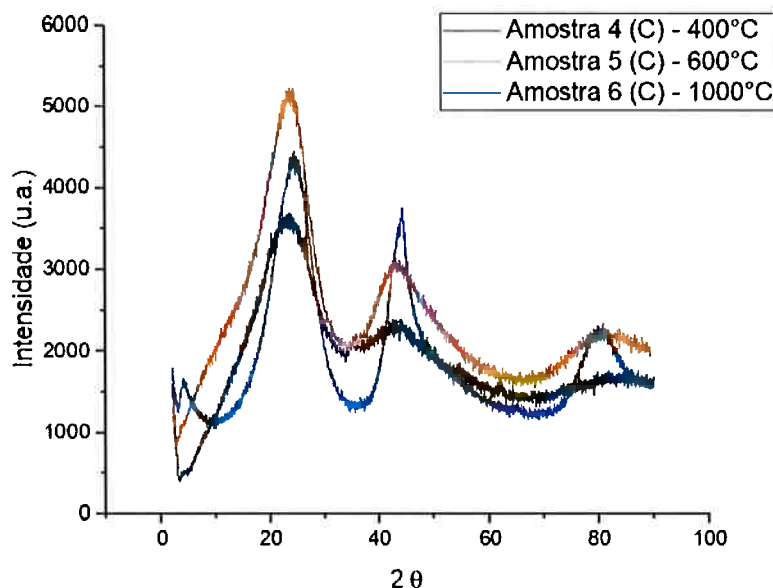


Figura 44 Difratogramas das amostras 4, 5 e 6 de arroz carbonizado.

O grupo C foi carbonizado na ausência de umidade, o que impede a gelatinização do mesmo e, assim, não há fusão cooperativa das amilose e da amilopectina (possui temperatura superior). Da mesma forma que no grupo G, a amostra 6 (1000°C) apresentou uma fase cristalina distinta em $2\theta 5.1^\circ$, além de apresentar picos mais afiados. De forma análoga, a amostra 5 (600°C) possui picos mais intensos que os da amostra 4 (400°C), inclusive maior intensidade na banda (002) em comparação ao valor apresentado pela amostra 6.

As próximas análises visam a comparação entre os diferentes grupos (C e G). Assim, para cada comparativo, fixou-se a mesma temperatura de carbonização.

A Figura 50 mostra a comparação entre os difratogramas das amostras 1 e 4, ambas carbonizadas a 400°C. Nota-se que o perfil dos picos é muito próximo, apresentando uma correlação de 99.75%.

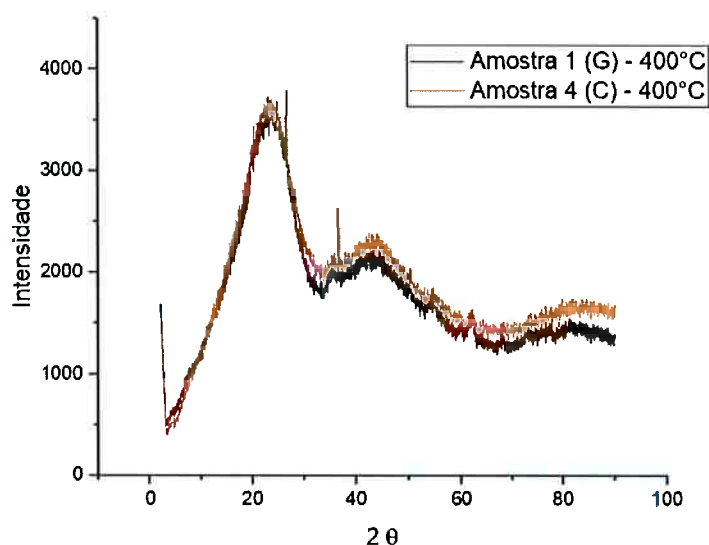


Figura 45 Comparação entre as amostras 1 (grupo G) e 3 (grupo C), carbonizadas a uma temperatura final de 400°C.

Para a temperatura final de 600°C, o padrão dos picos apresentou grande semelhança entre as duas amostras (amostra 2 e 5), representando uma correlação de 98,62%. Quase não há diferenças no formato dos picos, sendo a única diferença uma intensidade levemente maior no caso do Grupo C.

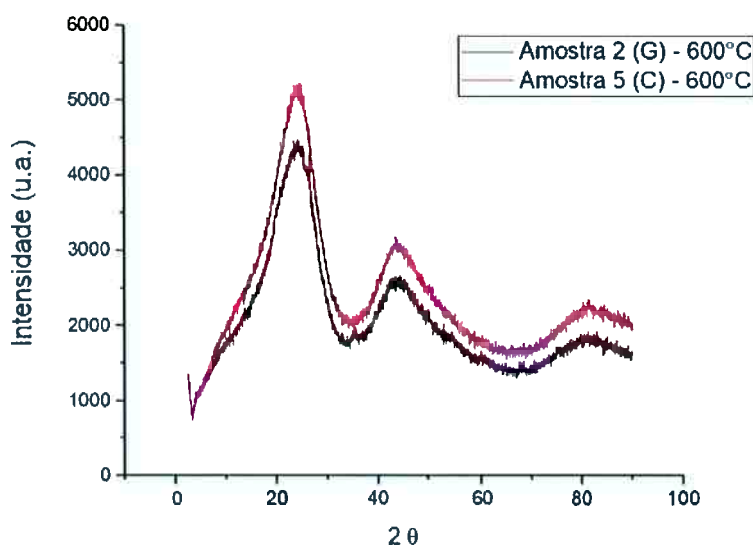


Figura 46 Comparação entre as amostras 2 (grupo G) e 5 (grupo C), carbonizadas a uma temperatura final de 600°C.

Para a temperatura final de 1000°C, também foi verificada uma grande semelhança no perfil dos picos dos difratogramas obtidos do Grupo C e G, com correlação de 99,68%.

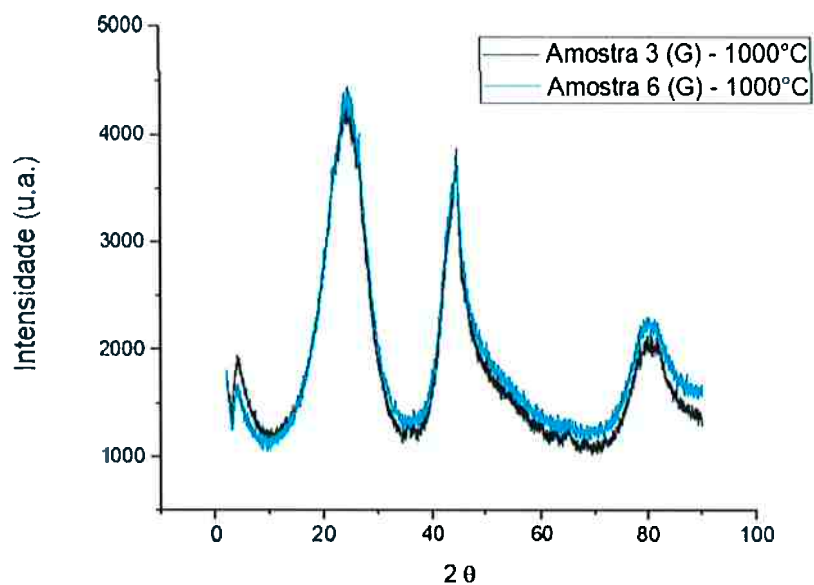


Figura 47 Difratomogramas das amostras 3 (Grupo G) e 6 (Grupo C) carbonizadas a 1000° C

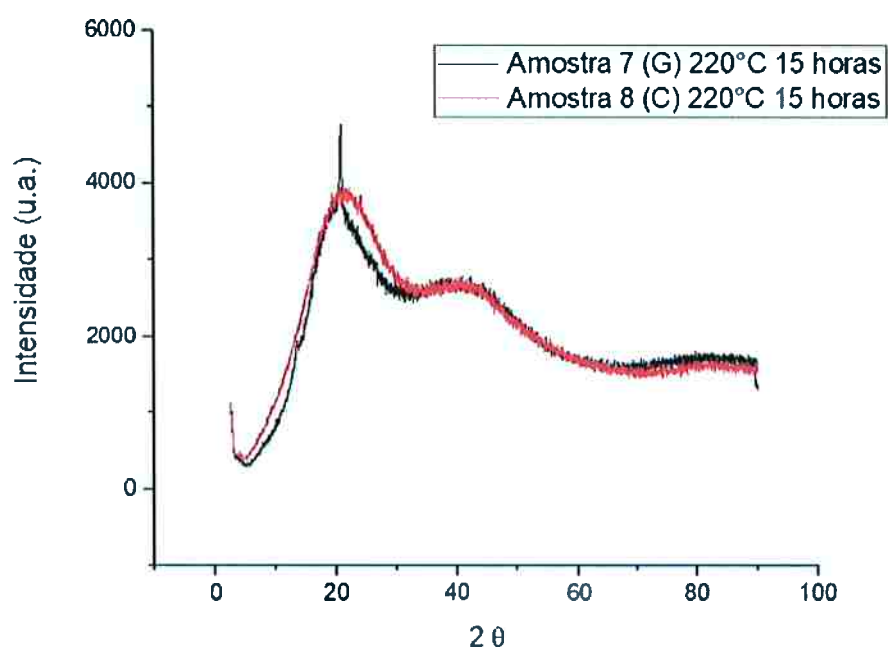


Figura 48 Difratomogramas das amostras 7 (Grupo G) e 8 (Grupo C) carbonizadas a 220°C por 15 horas

As amostras de arroz 7 e 8 submetidas à torrefação apresentaram perfil do pico de 23.59° , banda (002), distintos. Observa-se que o perfil da primeira, a qual foi gelatinizada, é mais afiado e intenso se comparado a da amostra 8.

As imagens a seguir são referentes aos difratogramas das amostras de eucalipto carbonizada.

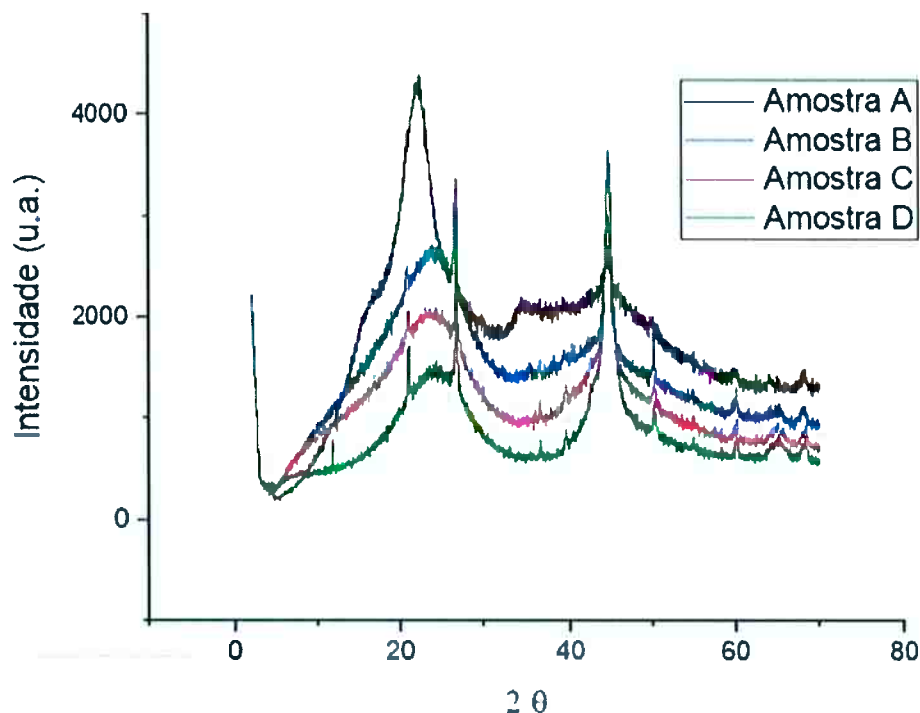


Figura 49 Difratograma das amostras de carvão de eucalipto A, B, C e D.

Observa-se que a amostra submetida ao processo de torrefação a 220°C por 15 horas (amostra A), assim como a amostra carbonizada a 1000°C (Amostra D), apresentaram um perfil de picos mais agudos e intensos que o das amostras B (400°C) e C (600°C), especialmente no pico de 23.56° .

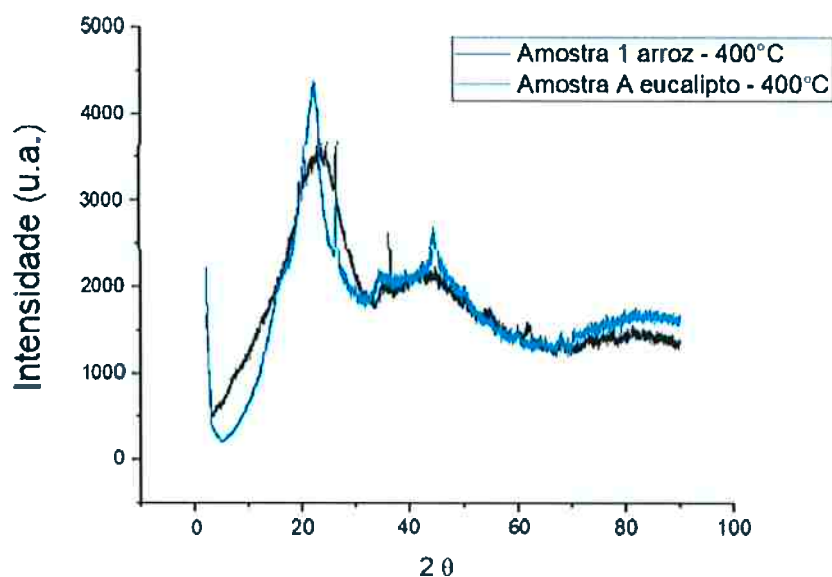


Figura 50 Difratogramas das amostras de arroz e a de eucalipto, todas carbonizadas a 400°C

Na imagem anterior, há uma comparação entre as distintas fontes de biomassa carbonizadas a 400°C. No caso, é visível que a amostra de arroz submetida a mesma condição apresentou pico (002) mais largo e fraco que o da amostra de eucalipto.

Kercher et al. (2003) esclarece que há mudanças estruturais comuns que justificam a alteração no pico (002), como: aumento médio do número de planos de grafeno por cristalito turbostrático, denominado de “efeito do aumento de L_c ” pelos autores e uma distribuição dos planos de grafeno mais próxima dos cristalitos turbostráticos.

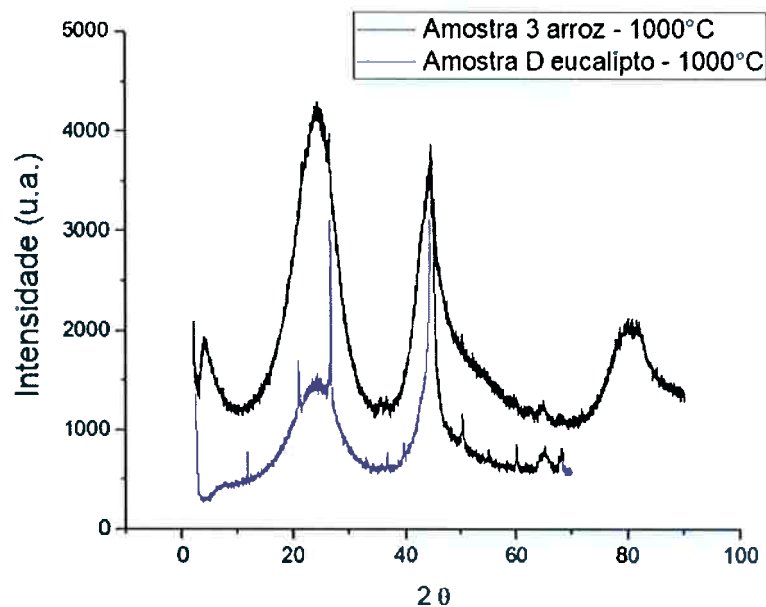


Figura 51 Difrátogramas das amostras de arroz e de eucalipto, todas com temperatura final de carbonização de 1000°C

Esse comportamento é ainda mais evidente quando comparadas as amostras preparadas a 1000°C, como observa-se na figura acima.

A hipótese oriunda de identificação visual de que as amostras de eucalipto apresentaram, na maioria dos ensaios, estruturas mais organizadas de carbono cristalino pode ser melhor analisada através do cálculo das dimensões dos cristalitos, como será feito a seguir.

5.2.1 Análise de cristalinidade

As curvas obtidas nas difrações foram ajustadas, segundo um perfil do tipo gaussiano para as amostras de arroz e segundo um perfil de Lorentz para o carvão de eucalipto. Foi realizado o ajuste assimétrico do pico (002) e (100) do carbono e calculados os valores de Lc e La a partir destes dados. A imagem a seguir mostra um exemplo de curva com os picos ajustados. O restante das curvas ajustadas encontram-se no apêndice.

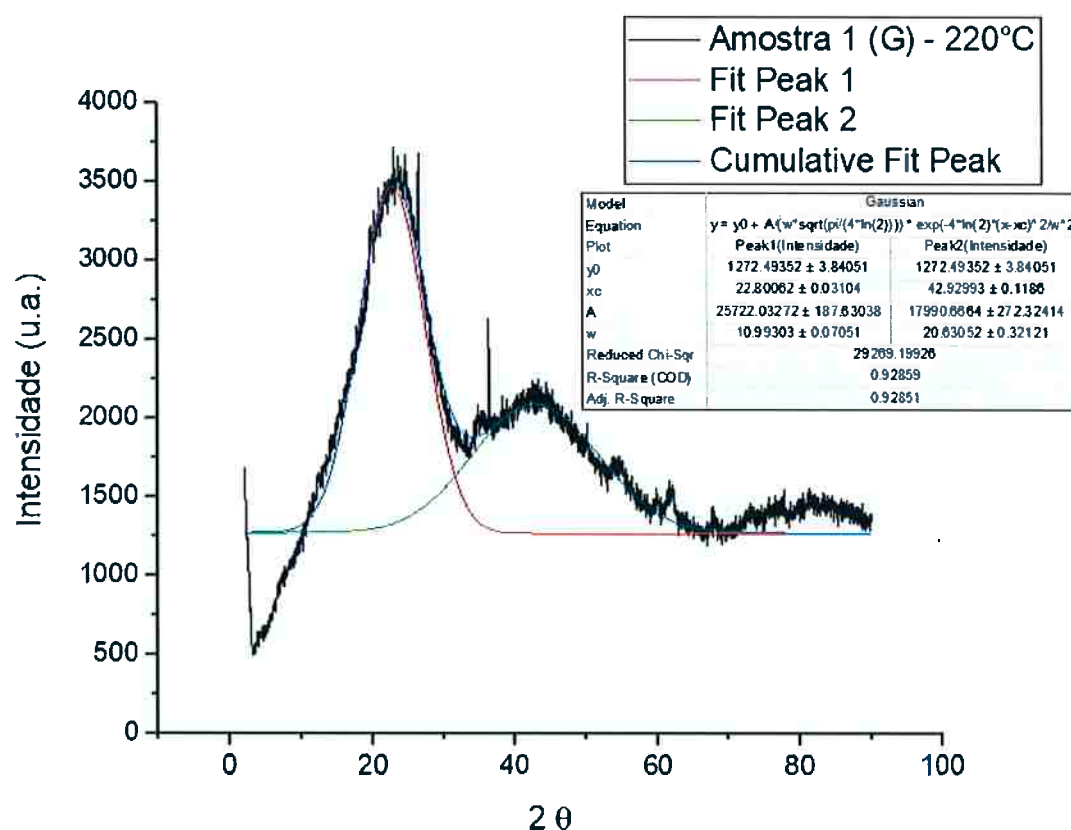


Figura 52 Ajuste dos picos (002) e (100) através do OriginPro para cálculo do FMWH da amostra 1 de arroz carbonizado.

Tabela 10 Valor de Lc calculado para as amostras de eucalipto

	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D
Bc (rad)	7.11802	11.03604	9.86076	6.95212
Erro	0.11212	0.1592	0.17756	0.17535
θ (graus)	11.78	11.78	11.78	11.78
Lc (nm)	0.193806767	0.125001399	0.139900012	0.198431621

Tabela 11 Valor de Lc calculado para as amostras de arroz

	Determinação do Lc - Pico (002)							
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
Bc (rad)	10.99303	9.69941	7.77746	11.10162	10.51029	7.65859	8.98937	11.0782
Erro	0.07051	0.0023	0.05173	0.09642	0.05718	0.0548	0.13551	0.13047
θ (graus)	11.78	11.78	11.78	11.78	11.78	11.78	11.78	11.78
Lc (nm)	0.1398087	0.142227253	0.177374161	0.124262985	0.13125427	0.180127209	0.153461304	0.124525685

As tabelas acima mostram os resultados de FWHM (Bc) do pico (002), obtidos através do OriginPro 8.5. Na tabela, constam os valores de erro de cada FWHM e o valor da altura dos cristalitos Lc obtida para cada amostra. O gráfico, a seguir, resume tais resultados em função da temperatura final de carbonização a qual cada amostra foi submetida.

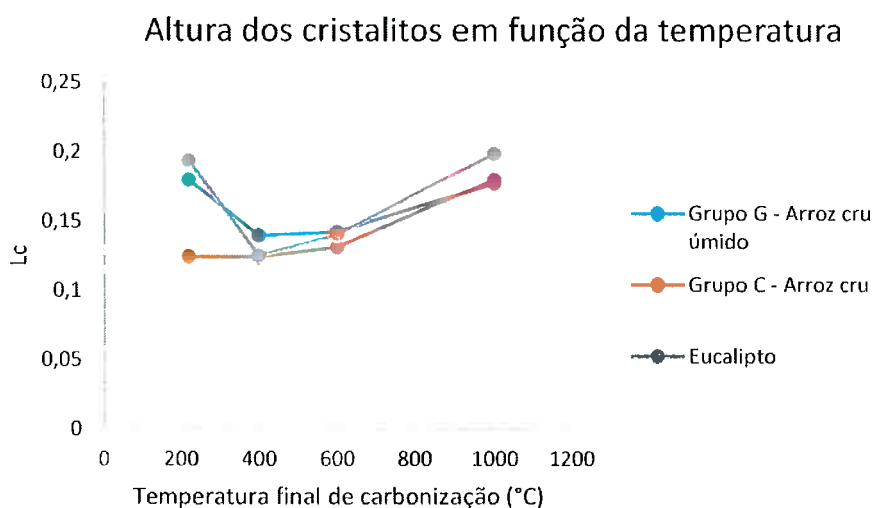


Figura 53 Gráfico da altura dos cristalitos em função da temperatura final de carbonização

Tabela 12 Dimensão La calculada para as amostras de eucalipto

	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D
Ba	62.36762	19.86941	2.9136	1.86045
Erro	1.99919	0.4629	0.0601	0.03219
θ	20.79	20.79	20.79	20.79
La (nm)	0.04769171	0.149698379	1.020873996	1.59876292

Tabela 13 Dimensão La calculada para as amostras de arroz

	Determinação do La - Pico (100)							
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 5	Amostra 6	Amostra 7	Amostra 8
Ba	20.63052	14.20073	5.20033	20.47225	11.04257	5.6142	26.21841	26.92183
Erro	0.32121	0.0904	0.06049	0.4173	0.1571	0.0698	0.51954	0.52404
θ	20.79	20.79	20.79	20.79	20.79	20.79	20.79	20.79
La (nm)	0.1441756	0.209455322	0.571967255	0.145290258	0.269359259	0.529802728	0.113447706	0.110483517

As tabelas acima mostram os resultados de FWHM (Ba) do pico (100), obtidos através do OriginPro 8.5. Na tabela, constam os valores de erro de cada FWHM e o valor da largura dos cristalitos La obtida para cada amostra. O gráfico, a seguir, resume tais resultados em função da temperatura final de carbonização a qual cada amostra foi submetida.

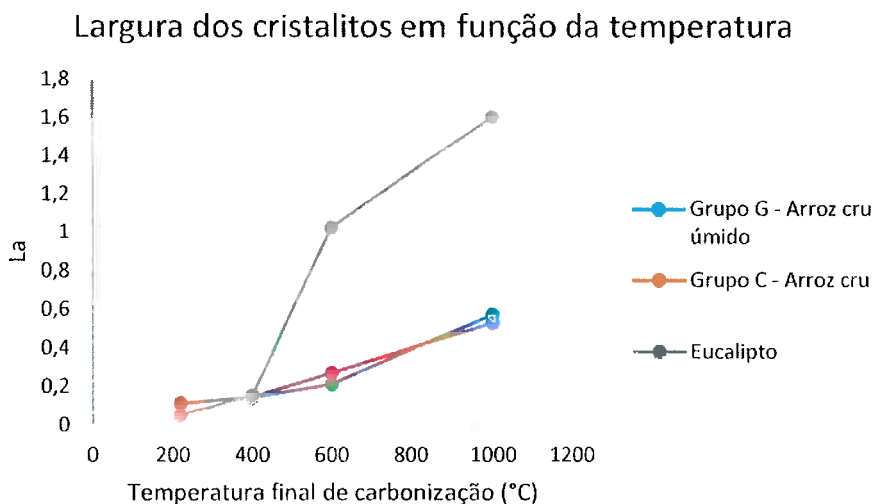


Figura 54 Gráfico da largura dos cristalitos em função da temperatura final de carbonização

Os resultados das estimativas dos valores dimensionais (L_c e L_a) dos cristalitos em função da temperatura de carbonização ofereceram informações importantes em relação às propriedades dos carvões analisados.

Quanto às amostras de eucalipto carbonizadas, obteve-se resultados semelhantes aos encontrados na literatura. Os resultados obtidos indicam que, para os ensaios de pirólise a 400°C, 600°C e 1000°C, houve um constante incremento dos valores de L_c (dimensão dos cristalitos turbostráticos perpendiculares às camadas de grafeno) e de L_a (largura dos planos de grafeno), sendo o último mais afetado pela temperatura. Esse aumento da cristalização em função da temperatura foi amplamente observado na literatura, como relatado por Kercher et al. (2002), Sonibare et al. (2010) e Zickler et al. (2006).

Observou-se, da mesma forma, um aumento no grau de ordenação estrutural em função da temperatura de carbonização (400°C, 600°C e 1000°C) das amostras de arroz, de ambos os grupos de amostra (G e C). Em relação à altura dos cristalitos, observa-se que o arroz cru e úmido (Grupo G) apresentou maior ordenação estrutural em relação ao Grupo C para a mesma temperatura de carbonização. Já quanto à largura (L_a) dos cristalitos, nota-se que não houve diferença significativa dos valores entre os dois grupos de arroz. Não foi encontrado na literatura valores dimensionais de cristalitos de carvão de biomassa de amido para fins comparativos.

A comparação dos valores dimensionais das amostras de arroz carbonizadas com os das amostras de eucalipto mostram pontos importantes que diferenciam as duas fontes de biomassa. Em relação ao tamanho L_c do cristalito, o carvão de eucalipto, carbonizado a 400°C, apresentou altura média dos cristalitos próxima da obtida com o carvão de arroz sem umidade, mas inferior ao carvão de arroz do Grupo G (com umidade). A partir de 400°C, o carvão de eucalipto apresenta uma maior taxa de ordenamento estrutural, passando a apresentar um valor de L_c maior ao das outras amostras nas demais temperaturas. Quanto à largura L_a dos cristalitos, observa-se que, a 400°C, não há diferenças significativas entre as diversas fontes de biomassa analisadas. Entretanto, a partir dessa temperatura, o incremento do valor de L_a foi superior em relação às outras amostras.

No caso das amostras submetidas à torrefação, só houve variação na altura dos cristalitos (Lc). Observa-se que o carvão de eucalipto foi o que apresentou maior valor de Lc, seguido pelo carvão de amido que sofreu gelatinização. Os valores de Lc de ambas as amostras mostrou-se próximo do valor obtido pela carbonização a 1000°C.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A figura a seguir reúne 6 imagens de 100x de aumento de amostras de arroz obtidas pela microscopia eletrônica de varredura. Há duas colunas na figura: a primeira coluna refere-se ao Grupo G (amostra crua e úmida) enquanto a segunda representa o Grupo C (amostra crua e sem umidade). No grupo G, estão apresentadas as amostras 1 (400°C), 2 (600°C) e 3 (1000°C). No grupo C, há as amostras 4 (400°C), 5 (600°C) e 6 (1000°C).

Observa-se que, nessa figura, não são visíveis grandes mudanças estruturais no carvão de biomassa de amido. No grupo G, é possível notar o aumento da quantidade de poros da amostra 1 para a 2. A amostra 3 apresentou uma quantidade inferior de poros, mas com de diâmetro superior, o que indica a ocorrência de colapso das paredes dos poros. Nesse caso, embora haja um aumento do volume de poros, há a redução da área específica, assim como relatado por Brown et al. (2006).

Quanto ao grupo C, que não sofreu fusão cooperativa, foi possível observar que não houve mudanças significativas visíveis na sequência de aumento de temperatura de carbonização. Porém, vale dizer que a distribuição dos poros apresentou um padrão. Nas três temperaturas, os poros no centro do grão apresentam diâmetros superiores aos encontrados nas extremidades.

É possível notar, também, que em todos os casos, as amostras que apresentavam umidade (e que, assim, sofreram gelatinização), apresentaram uma estrutura menos porosa se comparada a do grupo C, o qual era composto de amostras cruas e sem umidade, em que não houve fusão cooperativa.

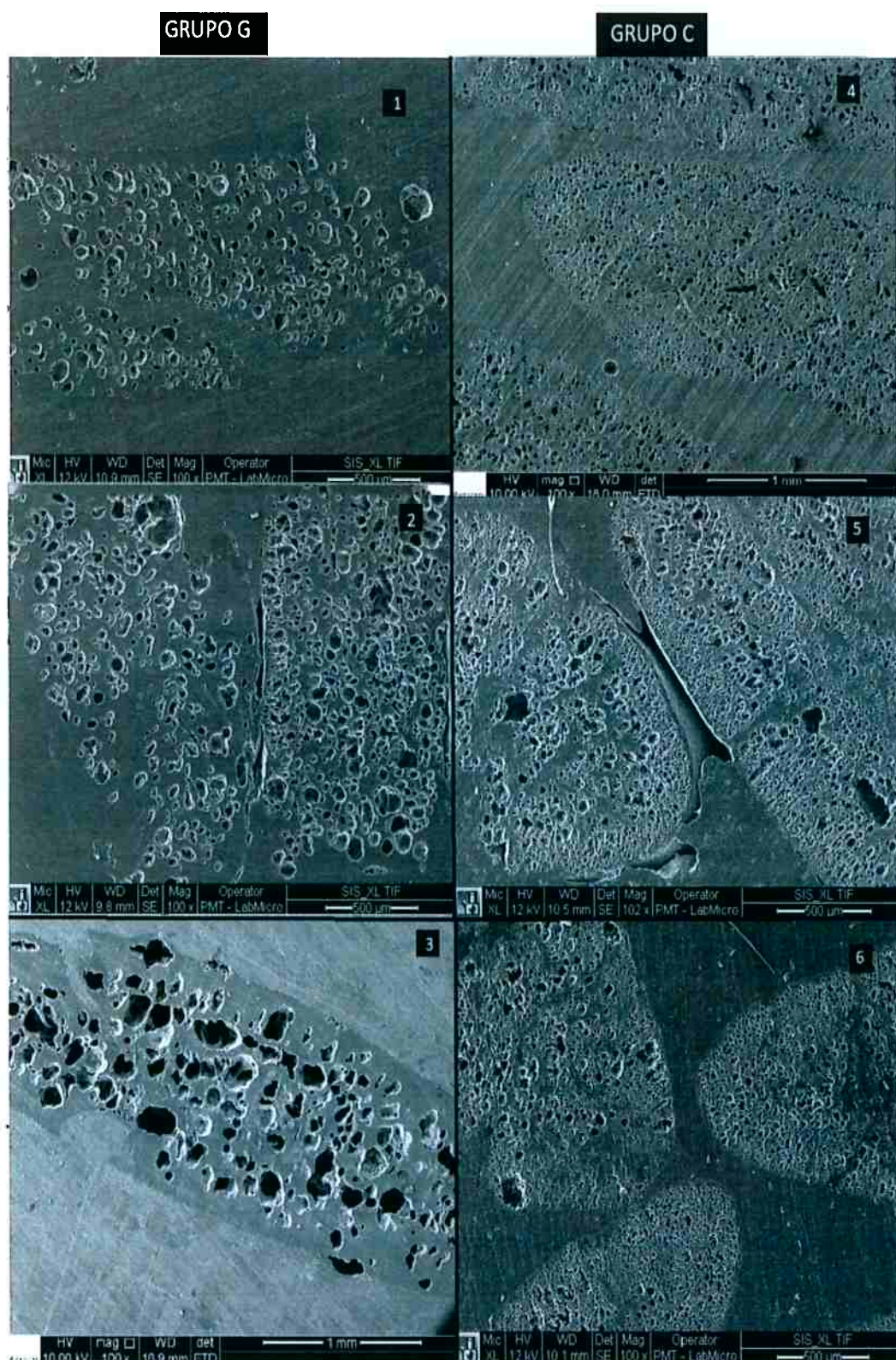


Figura 55 Microscopia eletrônica de varredura das amostras 1, 2, 3 (Grupo G) e 4, 5 6 (Grupo C) de arroz carbonizado a diferentes temperaturas. Aumento de 100x

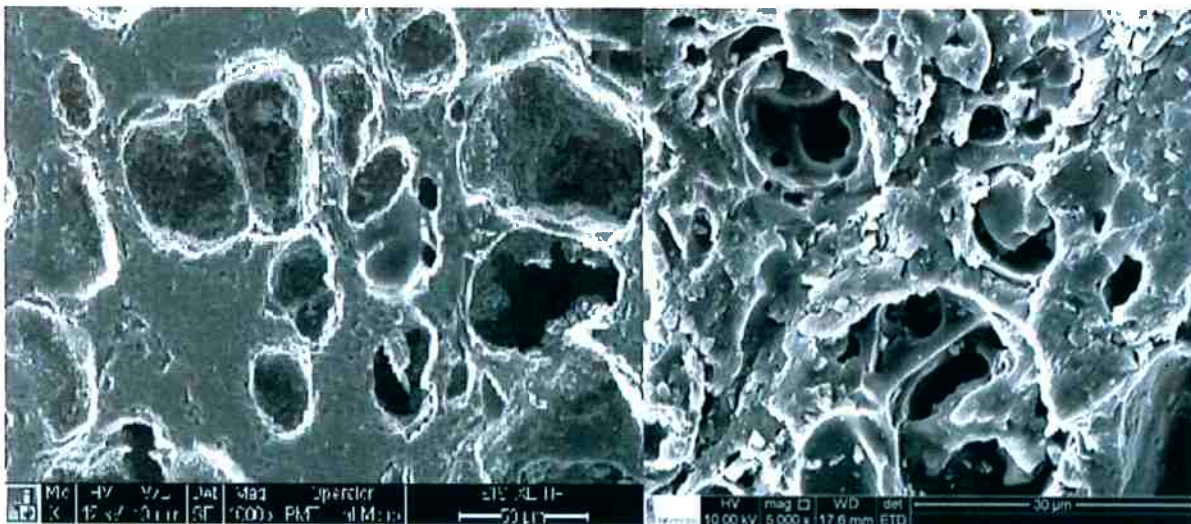


Figura 56 Detalhe da estrutura do carvão de amido (proveniente do grupo G e C respectivamente) produzido a 400°C. Aumento de 5000x

A imagem acima apresenta o detalhe da estrutura porosa do carvão de biomassa de amido, por onde passam os gases durante a carbonização. É possível notar que a superfície da amostra G (primeira imagem) apresenta-se mais homogênea em relação a da amostra C (segunda imagem). Tal diferença pode ser explicada pelo fato da primeira ter tido uma fase de fusão cooperativa, diferentemente da segunda, em que as fases cristalinas e amorfas fundiram em temperaturas distintas.



Figura 57 Sequência de aumentos da amostra 7 de arroz carbonizado

A imagem acima mostra que a amostra 7 (arroz úmido submetido a pirólise a 220°C por 15 horas) sofreu grande rompimento de sua estrutura. Tal imagem explica o fato de, durante os ensaios, não ter sido possível realizar o ensaio com os corpos de prova cúbicos de arroz úmido a 220°C por 15 horas, visto que estes, ao final do ensaio, apresentavam-se sempre quebradiços.

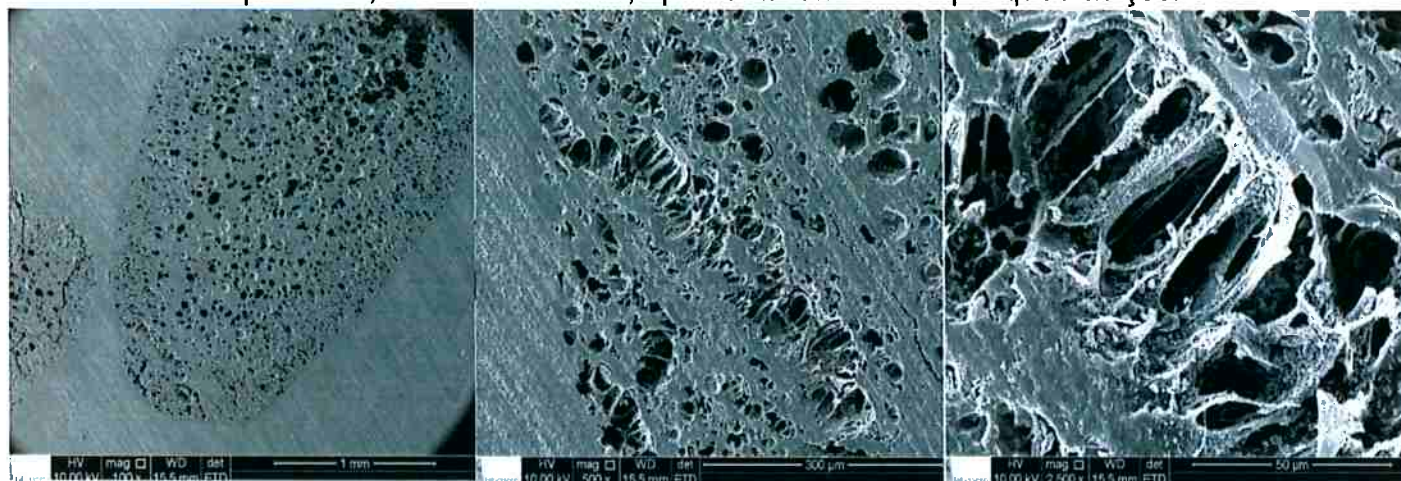


Figura 58 Sequência de aumentos da amostra 8 de arroz carbonizado

A imagem acima mostra a amostra 8, arroz cru submetido à carbonização por 15 horas a 220°C, a qual também sofreu mudanças significativas de estrutura. Há o rompimento de sua estrutura, formando grandes cavidades como a apresentada na sequência acima. Por outro lado, a estrutura da amostra 8 (crua e sem umidade) apresentou-se menos afetada se comparada a estrutura 7 já apresentada, com a ausência de grandes fissuras.

As próximas imagens representam a seção transversal da madeira de eucalipto submetida à carbonização. Observa-se que o aumento da temperatura final de carbonização alterou as feições morfológicas das amostras de madeira carbonizadas nas amostras A (220°C), B (400°C) e C (600°C). Uma das mudanças visíveis é o aumento da quantidade e do tamanho de poros e de grandes cavidades com a temperatura de carbonização, assim como foi observado por Kim e Hanna (2006).

Tais cavidades, denominadas como “honey comb” e “disruptions”, são formadas durante a passagem dos gases, o que resulta no rompimento de células dos raios que possuem parede celular fina.

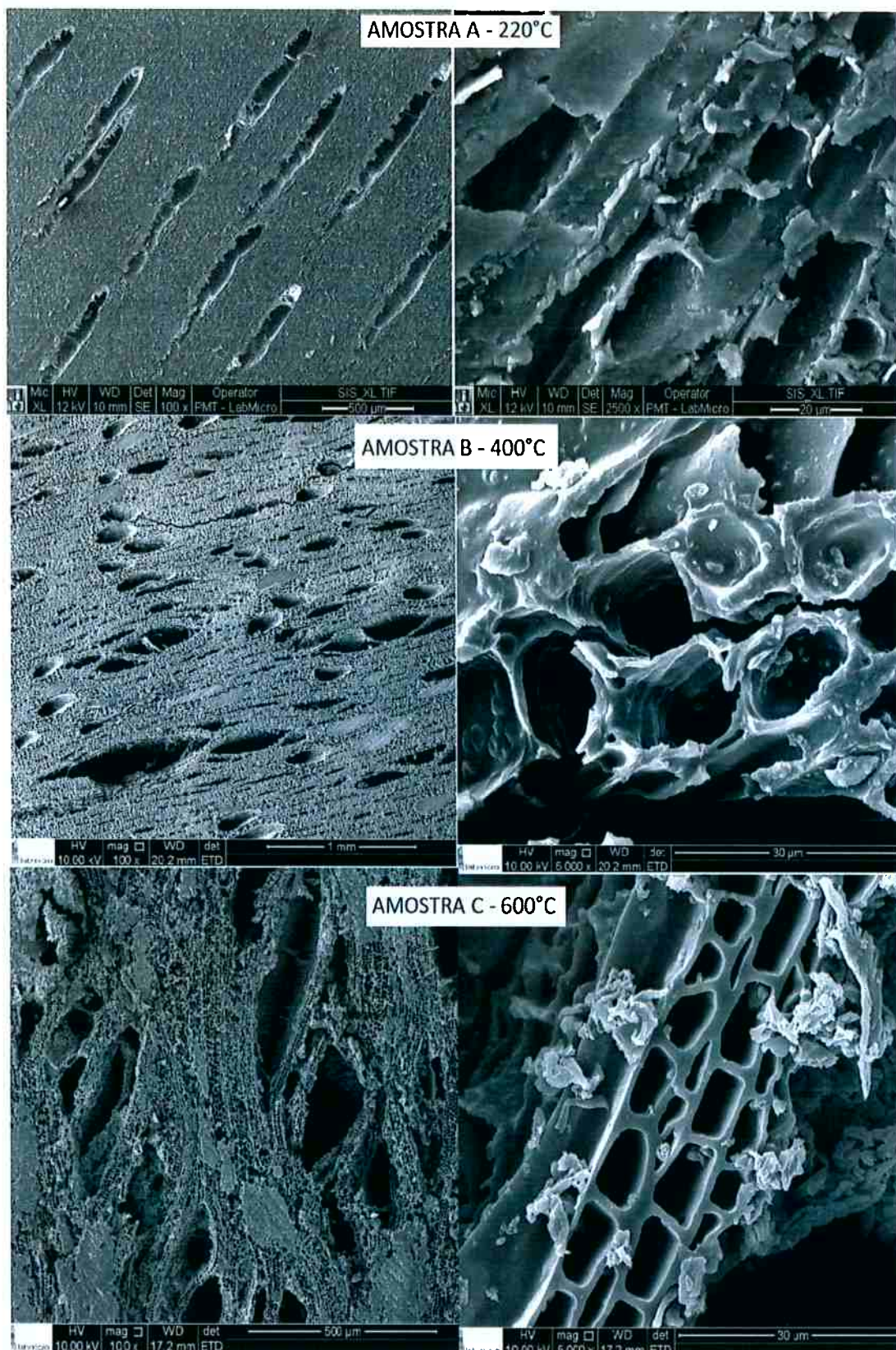


Figura 59 Microscopia eletrônica de varredura das amostras A, B e C de carvão vegetal de eucalipto. A primeira coluna possui aumento de 100x. A segunda coluna apresenta um detalhe de cada amostra em aumentos diferentes

A imagem, a seguir, mostra o detalhe da cavidade definida como "honey comb" por Kim e Hanna (2006).

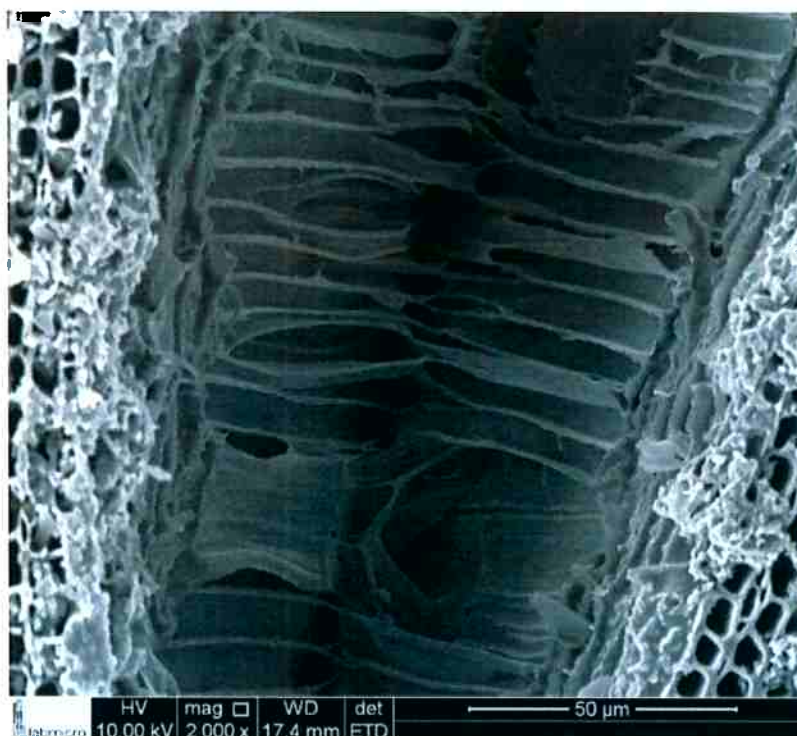
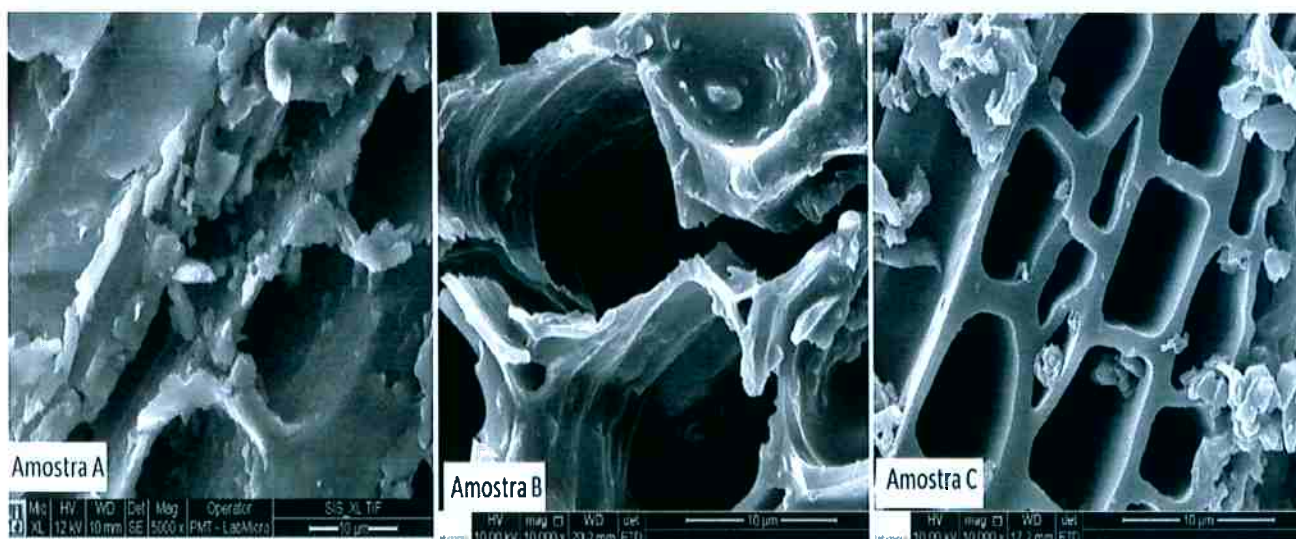


Figura 60 Detalhe da cavidade "honey comb" encontrada na amostra C. Aumento de 2000x



Observando a figura acima, é visível a alteração na parede celular, representada por uma homogeneização das camadas da parede com o aumento da temperatura, assim como relatado por Pereira et al. (2016). Essa estrutura homogênea, ocasionada pela provável fusão dos compostos remanescentes da pirólise, não apresenta mais distinção entre as diferentes camadas da parede celular. As fibras, as quais tem um importante papel na sustentação e na resistência mecânica da madeira, foram fortemente afetadas por esse processo.

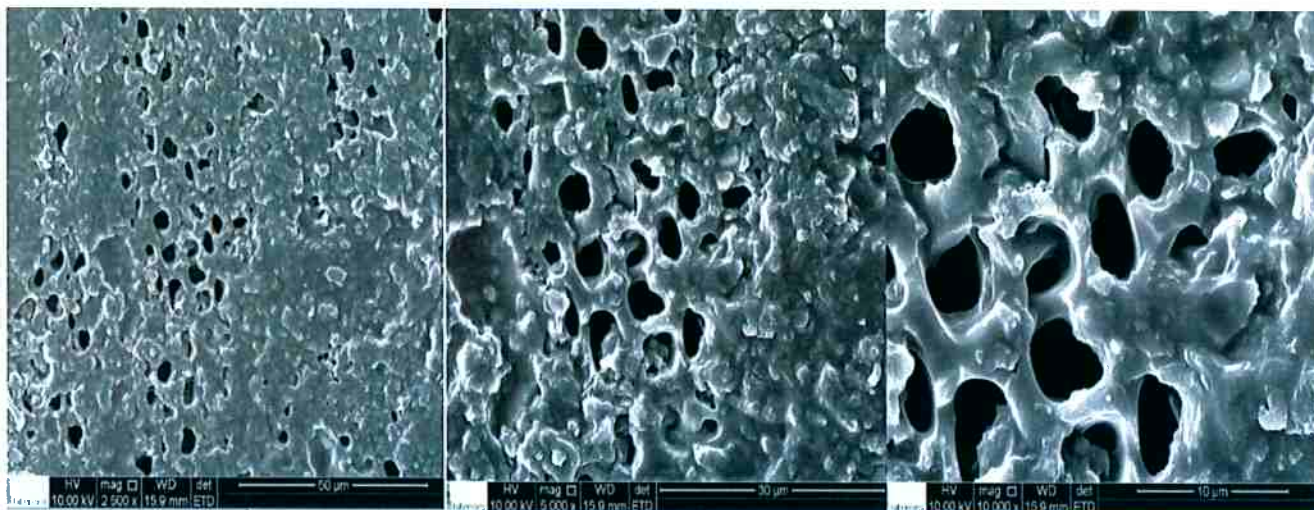


Figura 61 Sequência de aumentos da amostra D de carvão vegetal

A imagem acima, referente à amostra D carbonizada a uma temperatura final de 1000°C, mostra uma feição morfológica distinta das demais amostras. Observa-se que uma ruptura muito mais intensa da estrutura da madeira, não sendo possível observar mais as camadas de parede celular, restando poucas evidências do material de origem.



Figura 63 Detalhe da amostra de eucalipto carbonizada a 600°C. Aumento de 2000x

A última imagem apresentada obtida por microscopia eletrônica de varredura apresenta o detalhe do raio da madeira (próximo às fibras e poros), o qual é uma das causas das mudanças dos formatos dos poros (a amostra C carbonizada a 600°C).

5.4 Ensaios de dureza Janka

Os ensaios de obtenção da dureza Janka resultaram na obtenção de curvas de profundidade de penetração da semiesfera versus carga aplicada. De posse de tais dados, foi possível calcular a tensão nas respectivas profundidades de penetração, gerando os gráficos necessários para efetuar o cálculo da resistência janka à penetração (RP), a qual corresponde à tangente dessa curva. Um exemplo desse gráfico está representado na imagem abaixo, obtida pela amostra B (madeira carbonizada a 400°C), que foi pressionada paralelamente ao eixo longitudinal de suas fibras pela semiesfera. Todas as amostras apresentaram padrões de gráfico próximos ao apresentado a seguir e não serão apresentados individualmente para evitar redundância.

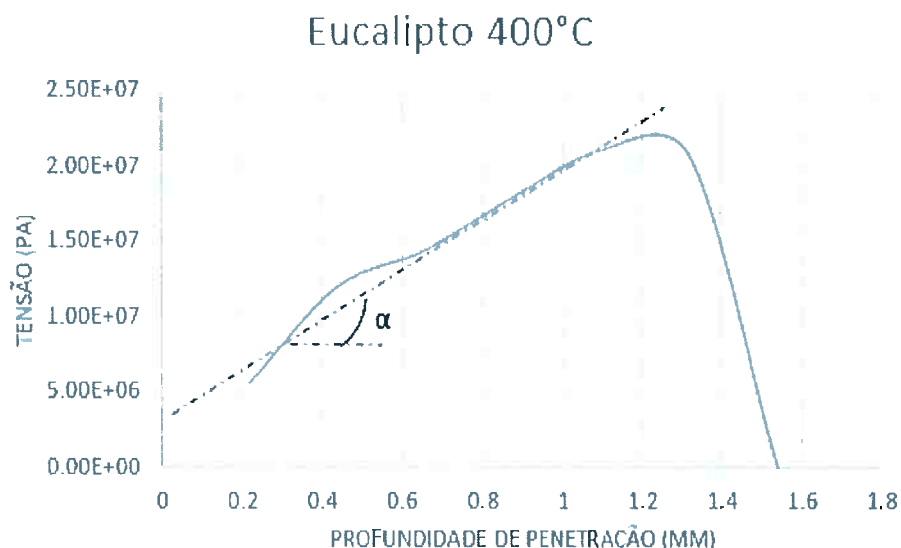


Figura 64 Gráfico de tensão x profundidade de penetração do eucalipto com temperatura final de carbonização de 400°C. Semiesfera pressionada paralelamente às fibras.

Observa-se, pelo gráfico, que há um primeiro estágio, onde se estabelece uma relação direta entre profundidade de penetração e aumento de tensão, até que o corpo de prova atinja sua tensão máxima de ruptura. A partir desse ponto, há desintegração do material, que passa resistir à penetração da semiesfera.

O gráfico abaixo, mostra a comparação entre os valores médios calculados de RP (Dureza Janka) obtidos para as diferentes amostras de carvão vegetal de eucalipto.

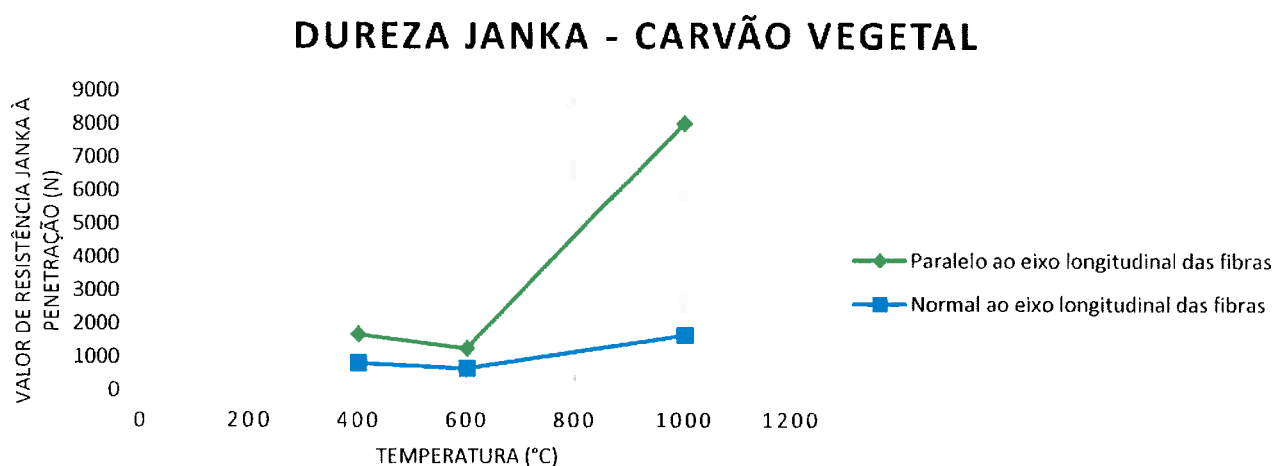


Figura 65. Gráfico comparativo dos valores médios calculados de RP para o carvão vegetal produzido em diferentes temperaturas de carbonização

É possível notar que os valores de RP obtidos para os ensaios na direção paralela e perpendicular às fibras apresentou um padrão. Em todas as temperaturas de carbonização, o valor da resistência de penetração foi superior para os ensaios de penetração paralelo ao eixo das fibras, assim como já foi observado na literatura. Tal resultado mostra comportamento semelhante ao já apontado por Costa (2016), que registrou a interferência da posição relativa de compressão, observando também resultados superiores para ensaios paralelos ao eixo longitudinal das fibras.

Outra análise importante refere-se à influência da temperatura. Observou-se que o valor de resistência Janka à penetração diminuiu entre 400°C e 600°C, resultado da decomposição dos constituintes da madeira e do aumento da porosidade. Após essa faixa de temperatura, o carvão passou a apresentar um incremento significativo de sua resistência à penetração, assim como observado por Oliveira (2016). Tal resultado tem como possíveis causas a modificações no tamanho e forma das porosidades e a reestruturação das cadeias de carbono, aproximando-se de estruturas gráficas com ligações cruzadas entre elas. Essa relação entre o aumento de cristalinidade e melhoria das propriedades mecânicas foi descrito por Blankenhorn et al. (1972) e Vieira (2009).

DUREZA JANKA - CARVÃO VEGETAL X CARVÃO DE AMIDO

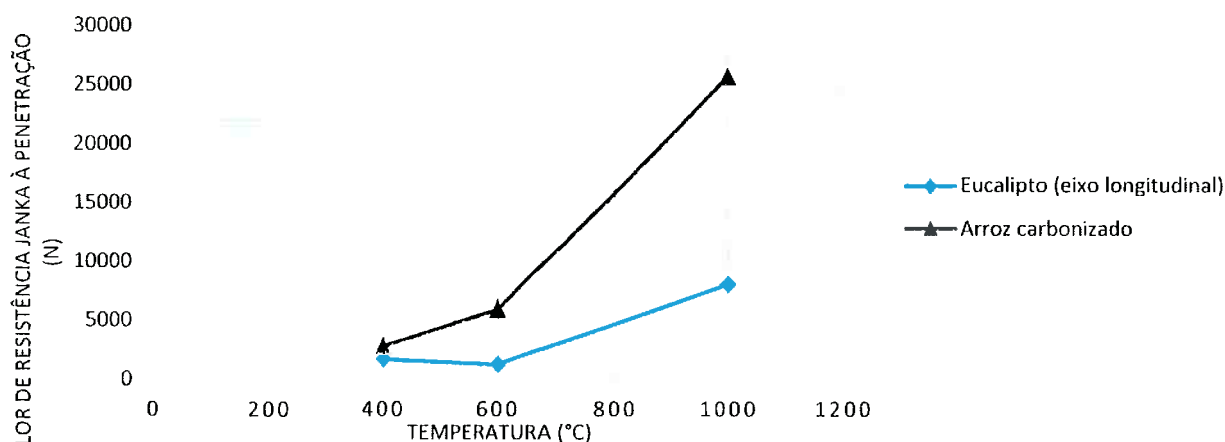


Figura 66 Gráficos comparativos da dureza janka (RP) obtidos com as amostras de carvão de biomassa (eucalipto e amido).

A imagem acima mostra os gráficos comparativos dos valores médios de dureza janka (RP) obtidos com as amostras de carvão de biomassa (eucalipto e amido). É possível observar que os valores da resistência à penetração obtidos com as amostras de carvão de amido foram superiores aos do carvão vegetal de eucalipto para todas as temperaturas de carbonização. Para 400°C, o valor de RP do carvão de amido foi 1.6 vezes maior, e tal diferença só aumentou com a temperatura, chegando, na temperatura de 1000°C, a ser 3.2 vezes maior que a apresentada pelo carvão vegetal.

Outra diferença observada foi a de que o carvão de amido apresentou incremento contínuo de sua resistência Janka à penetração, indicando constante reorganização das cadeias carbônicas. O maior aumento da RP foi visto na temperatura de 1000°C. Embora não tenha sido encontrado na literatura observações nesse âmbito, é possível sugerir que, até esta temperatura máxima, houve o colapso das paredes dos poros, como foi apresentado através da microscopia eletrônica de varredura realizada neste estudo.

6. Conclusões

Os resultados de rendimento gravimétrico do carvão vegetal mostraram um comportamento amplamente mostrado na literatura: a temperatura de carbonização mais elevada reflete na diminuição do rendimento gravimétrico, uma vez que a volatilização dos compostos orgânicos é mais acentuada.

Os ensaios de DRX e os cálculos dos valores dimensionais dos cristalitos mostraram que, para todas as amostras, houve um aumento da cristalinidade com a temperatura, o que já era esperado, no caso do carvão de eucalipto, por ser amplamente relatado na literatura.

Considerando uma temperatura final de carbonização de 400°C, não há diferença significativa em relação ao grau de ordenamento identificado nas amostras comparando-se as fontes distintas de biomassa em questão. Entretanto, temperaturas de pirólise superiores a 400°C, resultaram em diferenças consideráveis no grau de ordenamento dos carvões obtidos: os resultados indicam que os carvões de amido são mais amorfos que os de eucalipto nessas condições. Quanto às amostras de arroz com condições distintas de preparo (Grupo G e C), notou-se um ordenamento estrutural maior do Grupo G.

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura mostram que, no caso das amostras de arroz, há um visível aumento da porosidade (e da área específica) até 600°C. A partir dessa temperatura, a porosidade é reduzida e há o colapso das paredes dos poros e aumento do diâmetro dos mesmos. O grupo G de arroz apresentou maior porosidade se comparado ao grupo C.

Quanto à investigação das propriedades mecânicas através da adaptação do ensaio de dureza Janka, foi possível concluir que o carvão vegetal possui redução de sua resistência à penetração somente até uma temperatura próxima de 600°C. Após essa temperatura, possui um constante incremento de seu valor, chegando ao máximo em 1000°C, confirmando as conclusões obtidas pela literatura.

Em relação ao carvão de amido, a comparação com o desempenho do carvão vegetal no ensaio de dureza Janka mostrou uma grande vantagem da utilização do primeiro, uma vez que sua resistência à penetração da semiesfera foi superior em todas as temperaturas de carbonização, chegando a ser 3.2 vezes maior no caso da temperatura máxima. O melhor desempenho do carvão de amido é de extrema importância com base em fins comparativos, visto que uma das maiores limitações da utilização do carvão vegetal em processos industriais é sua baixa resistência mecânica. No caso da indústria siderúrgica, quanto maior a resistência à compressão e rigidez do carvão, maior a capacidade de sustentação do leito no interior do alto forno siderúrgico.

Por fim, na faixa de temperatura finais de pirólise de 400°C – 1000°C, pode-se dizer que o carvão de amido apresenta uma série de vantagens considerando fins industriais e as propriedades investigadas, como maior resistência à penetração e estrutura menos organizada (o que reflete em sua reatividade), além da ausência de grandes fissuras ou de rupturas de sua estrutura. O processo de torrefação a 220°C, a princípio, não resultou em propriedades favoráveis à obtenção do carvão de amido.

O estudo de tais parâmetros representa grande vantagem na identificação de propriedades desejadas dos carvões de biomassa com base na sua utilização final. Por isso, ter um maior domínio das propriedades obtidas com essas fontes alternativas representa um avanço na possibilidade de substituição dos combustíveis sólidos de origem fóssil, o que justifica seguintes estudos e aprofundamento na área.

7. Referências

1. International Energy Agency. *World Energy Balance Overview* . 2017, August. .
2. IPEA - Instituto de Pesquisa econômica aplicada. *Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos*. Brasília : s.n., 2012.
3. VIEIRA, Gláucia Eliza Gama et al. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. *Revista Liberato*, v. 15, n. 24, 2014.
4. BP. *Statistical Review of World Energy*. 2016.
5. Agência Nacional de Energia Elétrica (Aneel). *Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Fontes não-renováveis: Carvão mineral*. 2013.
6. World Coal Institute (WCI). *International Recommendations for Energy Statistics* . 2011.
7. SIEBENEICHLER, Evair Antonio. *CARACTERISTICAS FISICA E QUIMICAS DO CARVÃO DE EUCALIPTO*. Viçosa : s.n., 2011.
8. PMT - USP. Fundamentos da Redução de Óxidos Metálicos. Aula disponível em:
https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4124037/mod_resource/content/1/Fundamentos%20da%20redu%C3%A7%C3%A3o%20de%20%C3%B3xidos.pdf.
9. CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. *Modernização da produção de carvão vegetal*. Brasília : s.n., 2015.
10. KLOCK, Umberto et al. *Química da madeira*. Curitiba: UFPR, v. 3, 2005.
11. CRUZ, Clair Rogério da; LIMA, José Tarcísio; MUNIZ, Graciela Inês Bolzon de. Variações dentro das árvores e entre clones das propriedades físicas e mecânicas da madeira de híbridos de *Eucalyptus*. 2003. Vol, 64, p. 33 - 47.
12. SANTOS, Iris Dias. Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e na contração da madeira e no rendimento e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado. 2010.
13. *Atividade Rural. Produção de Carvão Vegetal Utilizando Madeira de Florestas Plantadas de Eucalipto*. [Online] 2014.
14. RODRIGUES, Thiago Oliveira. Efeitos da torrefação no condicionamento de biomassa para fins energéticos. 2009.
15. COSTA, Luciano Junqueira. *Caracterização mecânica do carvão vegetal de eucalipto*. Lavras : s.n., 2016.
16. JARDIM RAAD, Túlio; DA C PINHEIRO, Paulo César; YOSHIDA, Maria Irene. Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do *Eucalyptus* spp. *Cerne*, v. 12, n. 2, 2006.

17. KURAUCHI, Martim Hideki Nakayama. Uma abordagem de ensaio de resistência mecânica de carvão vegetal. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
18. OLIVEIRA, JB de; GOMES, P. A.; ALMEIDA, MR de. Carvão vegetal-destilação, carvoejamento, propriedades e controle de qualidade. Belo Horizonte, MG, CETEC: Centro Tecnológico de Minas Gerais, 1982.
19. COUTO, Allan Motta et al. Quality of charcoal from Corymbia and Eucalyptus produced at different final carbonization temperatures. *Scientia Forestalis*, v. 43, n. 108, p. 817-831, 2015.
20. PUC - RIO - *Carvão e coque na siderurgia*. 2012.
21. WALTER, Melissa; MARCHEZAN, Enio; AVILA, Luis Antonio de. Arroz: composição e características nutricionais. *Ciência Rural*, v. 38, n. 4, 2008.
22. DENARDIN, Cristiane Casagrande; DA SILVA, Leila Picolli. Estrutura dos granulos de amido e sua relação com propriedades fisicoquímicas. *Ciencia Rural*, v. 39, n. 3, 2008.
23. OLIVEIRA, Vinicius Franca. *Decomposição térmica do amido e resíduos alimentares*. São Paulo : s.n., 2016.
24. SOUZA, Roberta CR; ANDRADE, Cristina T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, n. 1, 2000.
25. SONIBARE, Oluwadayo O.; HAEGER, Tobias; FOLEY, Stephen F. Structural characterization of Nigerian coals by X-ray diffraction, Raman and FTIR spectroscopy. *Energy*, v. 35, n. 12, p. 5347-5353, 2010.
26. MACHADO, André da Silveira et al. Quantificação por DRX dos componentes carbonosos presentes no pó de balão do alto-forno. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 8, n. 4, p. 254, 2011.
27. KERCHER, Andrew K.; NAGLE, Dennis C. Microstructural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis. *Carbon*, v. 41, n. 1, p. 15-27, 2003.
28. PUC RIO. [Cited:] https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/19428/19428_4.PDF.
29. ZICKLER, Gerald A. et al. A reconsideration of the relationship between the crystallite size L a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon*, v. 44, n. 15, p. 3239-3246, 2006.
30. FERET, Frank R. Determination of the crystallinity of calcined and graphitic cokes by X-ray diffraction. *Analyst*, v. 123, n. 4, p. 595-600, 1998.
31. DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de

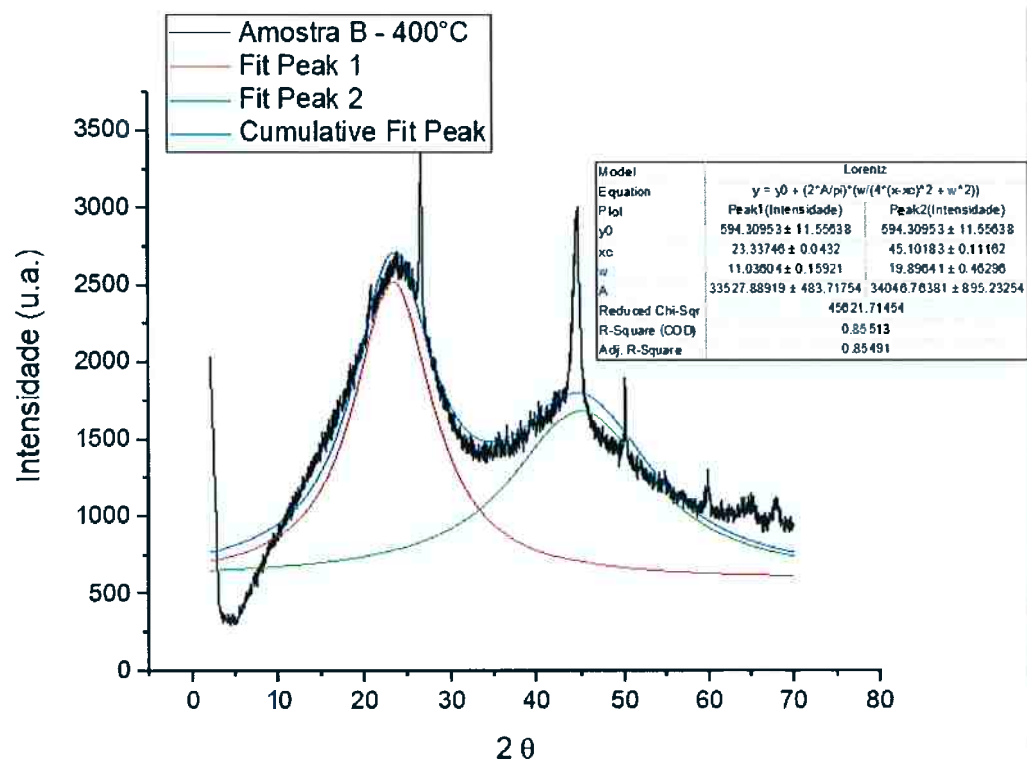
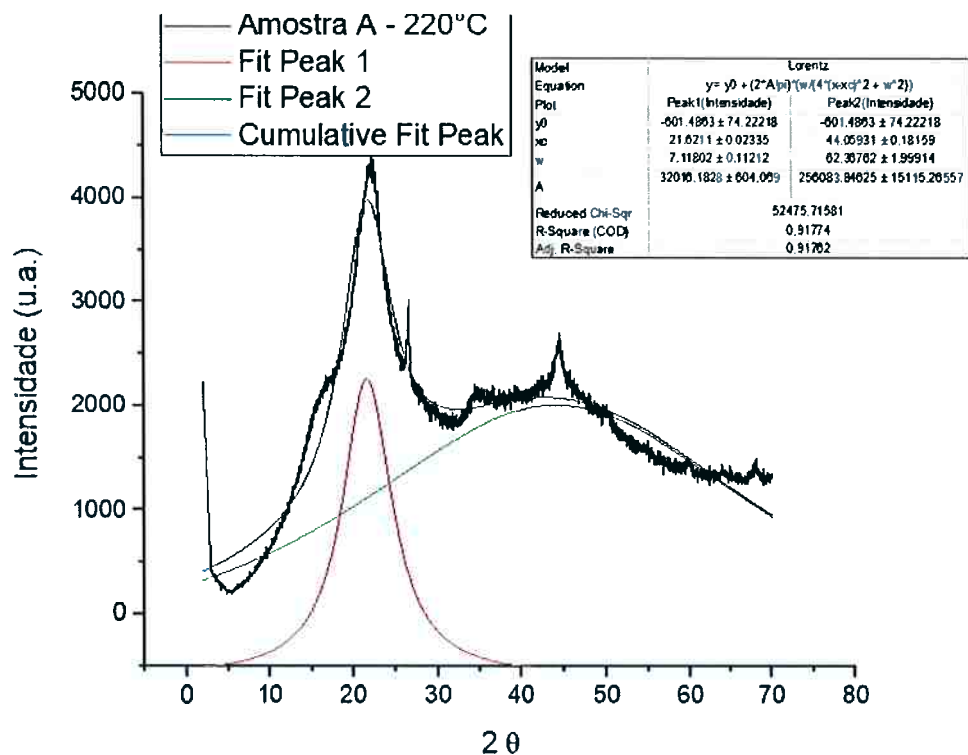
amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. EdiPUCRS, 2007.

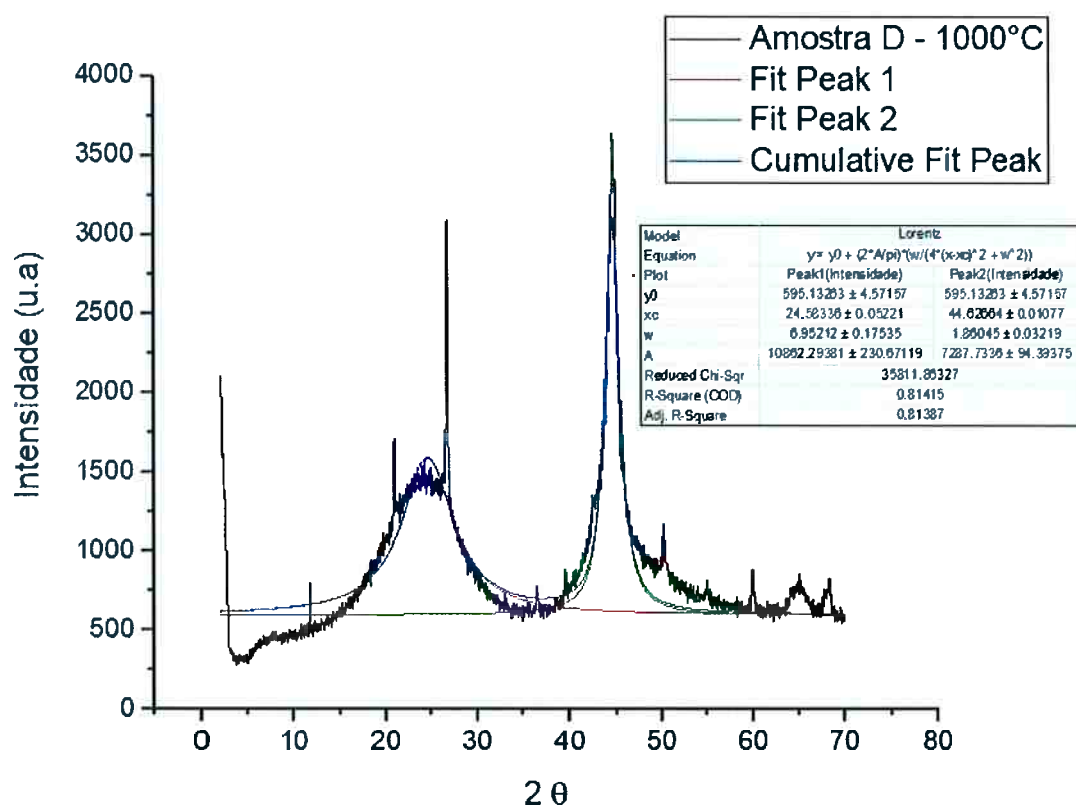
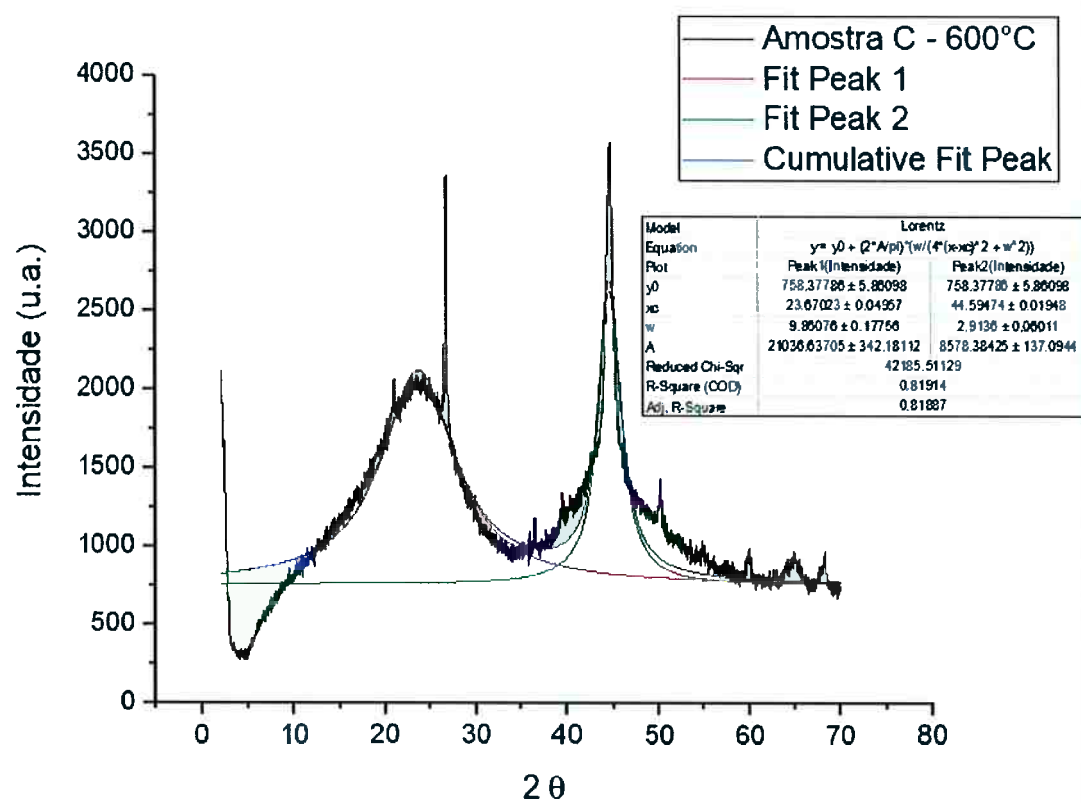
32. PEREIRA, Bárbara Luísa Corradi et al. EFFECT OF WOOD CARBONIZATION IN THE ANATOMICAL STRUCTURE AND DENSITY OF CHARCOAL FROM Eucalyptus. *Ciência Florestal*, v. 26, n. 2, p. 545-557, 2016.

33. ABNT-Associação Brasileira de Normas Técnicas. *Projeto de estruturas de madeira - NBR 7190*. 1997.

APÊNDICE

I. Amostras de Eucalipto – Ajuste Lorentz





II. Amostras de Arroz

