

Bruna Farina Lolli

Obtenção de briquetes de biomassa
compostos por arroz e carvão
vegetal

São Paulo

2016

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

Bruna Farina Lolli

Obtenção de briquetes de biomassa compostos por arroz e carvão vegetal

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Área de concentração:
Engenharia de Materiais
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão

São Paulo

2016

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família por me dar a oportunidade de chegar à Universidade de São Paulo e à Escola Politécnica, por meio de inúmeras oportunidades na minha vida e de privilégios que tive na minha educação.

Agradeço à Escola Politécnica da USP pela chance de estudar na melhor escola de engenharia da América Latina, pelo grande crescimento intelectual e resiliência obtida.

Ao Centro Moraes Rego, por me proporcionar momentos de descontração junto aos meus amigos, que foram essenciais para chegarmos até aqui com sucesso.

Agradeço ao Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão e à Lina Maria Varon Cardona pela orientação e compreensão dos resultados ao longo de todo o trabalho de formatura, para que este pudesse contribuir de alguma forma para o campo da pesquisa. Agradeço também ao Cristiano, pela grande ajuda e dedicação nos experimentos.

"But it ain't about how hard you hit. It's about how hard you can get hit and keep moving forward; how much you can take and keep moving forward. That's how winning is done!"

(Rocky Balboa)

RESUMO

A busca por briquetes de biomassa utilizando carvão vegetal e arroz de modo a substituir o carvão fóssil pode contribuir para a diminuição das emissões de CO₂ no processo de redução do ferro. O objetivo deste trabalho é encontrar um produto proveniente da combinação desses dois materiais, variando o tratamento térmico, a proporção dos componentes e o preparo dos briquetes de modo a encontrar propriedades satisfatórias para a sua utilização como a resistência à compressão. O arroz foi escolhido para atuar como aglutinante para o carvão vegetal, uma vez que ele sozinho não aglomera. Os briquetes foram preparados em matriz cilíndrica, compactados em prensa hidráulica e tratados termicamente em forno vertical aquecido com resistência elétrica sob atmosfera de nitrogênio. Foram produzidos briquetes alterando a proporção de amido, a proporção de água, o modo de mistura sendo almofariz ou moagem de alta energia, e arroz cru ou cozido. O aumento da proporção de amido nas amostras feitas com o almofariz (10% e 20% de amido) não apresentaram diferença considerável na resistência à compressão. No entanto, a densidade aparente do briquete com mais amido diminuiu devido a um aumento de porosidade. O aumento na proporção de água não alterou a resistência à compressão dos briquetes, apesar da microscopia eletrônica de varredura mostrar uma maior fluidez do amido quando colocado mais água no preparo. Os briquetes nos quais a mistura foi feita utilizando moagem de alta energia triplicaram a resistência a compressão, mas não aumentou a densidade aparente de modo significativo. A utilização de arroz cru ao invés do arroz cozido aumentou a resistência à compressão em 9% e aumentou a densidade aparente em 20%. As resistências à compressão encontradas para as amostras realizadas com a moagem de alta energia estão dentro da faixa encontrada para o carvão vegetal puro, enquanto as amostras realizadas manualmente estão abaixo.

Palavras-chave: biomassa, briquetes, amido, arroz, carvão vegetal.

ABSTRACT

The development of rice and charcoal biomass briquettes can replace the use of coal, contributing to the reduction of CO₂ emissions in the iron reduction process. The objective of this research is to find a product from the combination of these two materials, varying the heat treatment, the proportion of components and the preparation of briquettes (manually or using the high-energy milling) in order to find satisfactory properties. Rice was chosen to act as a binder for the charcoal, since it does not agglomerate if used alone. The briquettes were first prepared in cylindrical die using a hydraulic press, and then heat-treated in a vertical furnace with electric resistance, under a nitrogen atmosphere. The proportion of starch and water, the mixing mode and the rice preparation were varied. A higher proportion of starch in the samples (10% and 20% starch) did not show a higher compressive strength. However, the bulk density of briquettes with 20% of starch decreased due to increased porosity. Moreover, the increase in the proportion of water did not affect the resistance of the briquettes, despite the scanning electron microscopy showing a more fluid starch in the higher water proportion samples. The mixture that was made using high-energy milling resulted in briquettes with tripled compressive strength, while not increasing the bulk density significantly. The use of raw rice instead of cooked rice increased the compressive strength by 9% and the bulk density by 20%. The compressive strengths found for the samples made with high-energy milling are within the range found for pure charcoal, while the samples made manually are below the same range.

Keywords: biomass, briquettes, starch, rice, charcoal

Sumário

1	Introdução	8
2	Objetivos	10
3	Revisão Bibliográfica.....	11
3.1	Indústria Siderúrgica no Brasil.....	11
3.2	A siderurgia e a redução do minério de Ferro.....	12
3.3	Emissões de CO ₂ na Siderurgia	13
3.4	Carvão Vegetal e seu uso na Siderurgia.....	16
3.5	Pirólise da Madeira	17
3.6	Briquetagem de Carvão Vegetal	18
3.6.1	Fatores que influenciam na qualidade dos briquetes de carvão vegetal	20
3.6.2	Tipos de Aglutinantes.....	20
3.7	Amido.....	21
3.7.1	Características do Amido	21
3.7.2	Gelatinização do Amido.....	24
3.7.3	Retrogradação do Amido.....	25
3.8	Resíduos Alimentares.....	26
3.8.1	Tipos de desperdício para produtos vegetais:	28
3.9	Carbonização.....	29
4	Materiais e Métodos.....	30
4.1	Carvão Vegetal	30
4.1.1	Análise Imediata do Carvão Vegetal.....	30
4.2	Arroz.....	31
4.2.1	Umidade do arroz.....	32
4.2.2	Análise Imediata do Arroz Cozido.....	33
4.2.3	Análise Imediata do Arroz Cru.....	34
4.3	Preparação das Amostras	35
4.3.1	Moagem	35
4.3.2	Tamanho de Partícula	35
4.3.3	Mistura do carvão vegetal com o arroz.....	36
4.3.4	Preparação dos Briquetes	36
4.3.5	Tratamento Térmico (TT)	38
4.3.6	Briquetes obtidos.....	40
4.3.7	Preparação de Briquetes de carvão vegetal para caracterização	41
4.4	Densidade Aparente.....	42
4.5	Teste de Resistência a Compressão.....	42
4.6	Análise Imediata dos briquetes após o tratamento térmico	43
4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura	43
5	Resultados e Discussões	43
5.1	Tratamento Térmico	43
5.2	Densidade aparente	44

5.3Análises Imediatas.....	46
5.3.1 Voláteis dos briquetes após o tratamento térmico	46
5.3.2 Carbono Fixo dos briquetes após o tratamento térmico	47
5.4Resistência à compressão	48
5.5Microscopia Eletrônica de Varredura	51
5.5.1 Morfologia do amido e do Carvão Vegetal.....	51
5.5.2 Porcentagem de água adicionada	52
5.5.3 Comparação entre Almofariz e Moagem de Alta energia.....	54
5.5.4 Interação Amido e Carvão Vegetal	56
6 Conclusões	59
7 Referências	62

Índice de Figuras

Figura 1 - Parque produtor de aço no Brasil ^[3]	11
Figura 2 - Fluxograma simplificado do processo siderúrgico	13
Figura 3 - Principais insumos e efluentes da siderurgia ^[5]	14
Figura 4 –Distribuição do consumo de energia da siderurgia brasileira por fonte (Adaptado de ^[5])	15
Figura 5 - TG e DTG dos componentes macromoleculares da madeira ^[12]	18
Figura 6 - Briquetes de carvão vegetal produzido nos EUA ^[14]	19
Figura 7 - Característica do amido de arroz ^[18]	22
Figura 8 –Estrutura da amilose e da amilopectina ^[17]	23
Figura 9 – Resultado de Microscopia Eletrônica de Varredura de amido de arroz tratado termicamente. O número abaixo de cada figura representa a temperatura de tratamento (°C). ^[20]	25
Figura 10 - Etapas de transformação do amido ^[21]	26
Figura 11 – Desperdício de alimentos per capita	28
Figura 12 - Desperdício de Cereais na América Latina	29
Figura 13 - Estufa utilizada na secagem das amostras	33
Figura 14 - SPEX (Moinho de Alta Energia)	35
Figura 15 –Preparação das misturas realizadas manualmente, com auxílio do almofariz	36
Figura 16 - Prensa utilizada para a fabricação dos briquetes	37
Figura 17 – Matriz cilíndrica com 25 mm de diâmetro	37
Figura 18 - Briquete com 10% de amido a verde	38
Figura 19 - Forno Elétrico Lindberg-Blue	38
Figura 20 - Cadinho utilizado no tratamento térmico dos briquetes	39
Figura 21 - Tratamentos térmicos realizados	39
Figura 22 - Briquete com arroz cru (20% de amido) após o tratamento térmico	40
Figura 23 - Prensa mecânica utilizada para os ensaios de resistência à compressão	42
Figura 24 - (a) à esquerda, amostra 2, com 10% de amido após TT2; (b) à direita, amostra 3 com 20% de amido após TT2	45
Figura 25 – À esquerda: Amostra 4 – arroz cozido, 20% de amido, Moagem de alta energia, após TT2. À direita: Amostra 3 – arroz cozido, 20% de amido, Almofariz, após TT2	46
Figura 26 – Amostra 2 (Arroz cozido, 20% de amido, almofariz) submetido ao TT2	50
Figura 27 - Morfologia do Carvão Vegetal (TT2)	51

Figura 28 – Amostra 3 – arroz cozido, 20% de amido, Almofariz (após TT2)	52
Figura 29 - Amostra 1 – arroz cozido, 10% de amido (+20% de água), Almofariz	53
Figura 30 - Amostra 2 – arroz cozido, 10% de amido (+50% de água), Almofariz	53
Figura 31 - a) Amostra 5 – arroz cru, 20% de amido, moagem de alta energia; b) Amostra 4 – arroz cozido, 20% de amido, Moagem de alta energia c) Amostra 3 – arroz cozido, 20% de amido, almofariz	55
Figura 32 – Amostra 2 - arroz cozido, 10% de amido, Almofariz.....	56
Figura 33 - Amostra 3 – arroz cozido, 20% de amido, Almofariz.....	57
Figura 34 – Amostra 4 – arroz cozido, 20% de amido, Moagem de alta energia	58
Figura 35 - Amostra 5 – arroz cru, 20% de amido, Moagem de alta energia	58

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Ranking dos países produtores de aço ^[4]	12
Tabela 2 - Análise Imediata do Carvão Vegetal (Base Seca)	31
Tabela 3 - Dados fornecidos na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos ^[24]	32
Tabela 4 - Dados fornecidos na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos ^[24]	32
Tabela 5 - Umidade do arroz cozido	33
Tabela 6 - Análise Imediata do arroz cozido (Base Seca).....	34
Tabela 7 - Análise Imediata do arroz cru.....	34
Tabela 8 - Proporções das misturas submetidas ao TT1	40
Tabela 9 - Proporções das misturas para os briquetes submetidos ao TT2	41
Tabela 10 - Densidade aparente dos briquetes compostos de arroz e carvão vegetal após o TT2.....	44
Tabela 11 - Porcentagem de voláteis nos briquetes após o TT2	47
Tabela 12 - Porcentagem de carbono fixo nos briquetes após o TT2.....	48
Tabela 13 – Resistência à compressão dos briquetes após o TT2	49
Tabela 14 - Resistência à compressão dos briquetes de carvão vegetal.....	49

1 Introdução

Com o desenvolvimento da industrialização, ações antrópicas causaram grandes impactos ao meio ambiente. Especialmente nos últimos anos, com as mudanças climáticas cada vez mais evidentes, aumentou-se a mobilização em torno do desenvolvimento sustentável.

Na tentativa de desaceleração do aquecimento global, aumentou-se os esforços para acompanhar e medir as emissões de gases de efeito estufa, principalmente gás carbônico (CO₂). Atualmente, as maiores emissões dos gases poluentes decorrem da indústria. ^[1]

Uma das tentativas para diminuição das emissões de gases poluentes na indústria é a utilização de biomassa. Queimar biomassa resulta em emissões consideradas neutras em carbono, porque este é gerado através de seu ciclo natural. Na indústria siderúrgica, uma possibilidade encontrada foi o desenvolvimento de combustíveis produzidos com biomassa, eliminando ou reduzindo o uso de combustíveis fósseis a partir de seu uso.

Reduzir as emissões da combustão de combustíveis fósseis pela indústria é especialmente difícil por razões como constante crescimento ou incentivo ao crescimento da demanda e, conseqüentemente, necessidade de ser eficiente, além da necessidade de não aumentar os custos. A redução das emissões de gases poluentes pela siderurgia sem prejudicar a atividade econômica é um grande desafio, pois não basta encontrar apenas uma solução que funcione como substituta dos combustíveis fósseis, é preciso também que ela consiga suprir uma grande escala e que seja economicamente viável. ^[2]

Neste trabalho, com a intenção de encontrar um produto que substitua o combustível fóssil, ou seja, o carvão fóssil, procurou-se uma solução com carvão vegetal associado ao arroz. O arroz, que idealmente seria proveniente de resíduos alimentares, substituiu o carvão fóssil atuando como aglutinante, uma vez que o carvão vegetal apresenta elevada friabilidade, o que compromete o processo e dificulta sua utilização se utilizado sozinho.

Primeiramente, para obtenção dos briquetes de carvão vegetal moído com arroz, variou-se o modo de preparo do arroz, a proporção do arroz na mistura, a

quantidade de água adicionada e o modo de homogeneização da mistura, de modo a tentar encontrar um produto que possuísse as características necessárias. Com as amostras tratadas termicamente, estas foram caracterizadas com ensaio de resistência à compressão, microscopia eletrônica de varredura (MEV), densidade aparente, porcentagem de voláteis e carbono fixo.

A partir dos resultados das caracterizações, observou-se que o modo de homogeneização e o tratamento térmico foram variáveis que determinaram a resistência dos briquetes, com os melhores resultados obtidos para uma menor velocidade de reação e com uma homogeneização utilizando moagem de alta energia. Os briquetes compostos de arroz cru e carvão vegetal levaram a uma pequena melhora nos resultados em relação aos briquetes compostos de arroz cozido seco e carvão vegetal, nas mesmas condições de homogeneização.

2 Objetivos

Este trabalho de formatura tem como objetivo obter e caracterizar briquetes de carvão vegetal e arroz, variando a proporção de amido na mistura e condições de preparo, verificando a interação entre os componentes e as propriedades mecânicas.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Indústria Siderúrgica no Brasil

O Brasil tem o maior parque industrial de aço da América do Sul, composto por 29 usinas, como observado na Figura 1, sendo um parque relativamente novo, passando por um processo de atualização tecnológica constante. Possui indústrias instaladas em dez estados, com a Região Sudeste correspondendo a 94% do aço produzido no país e apresentando a maior concentração de siderúrgicas no país. [3]

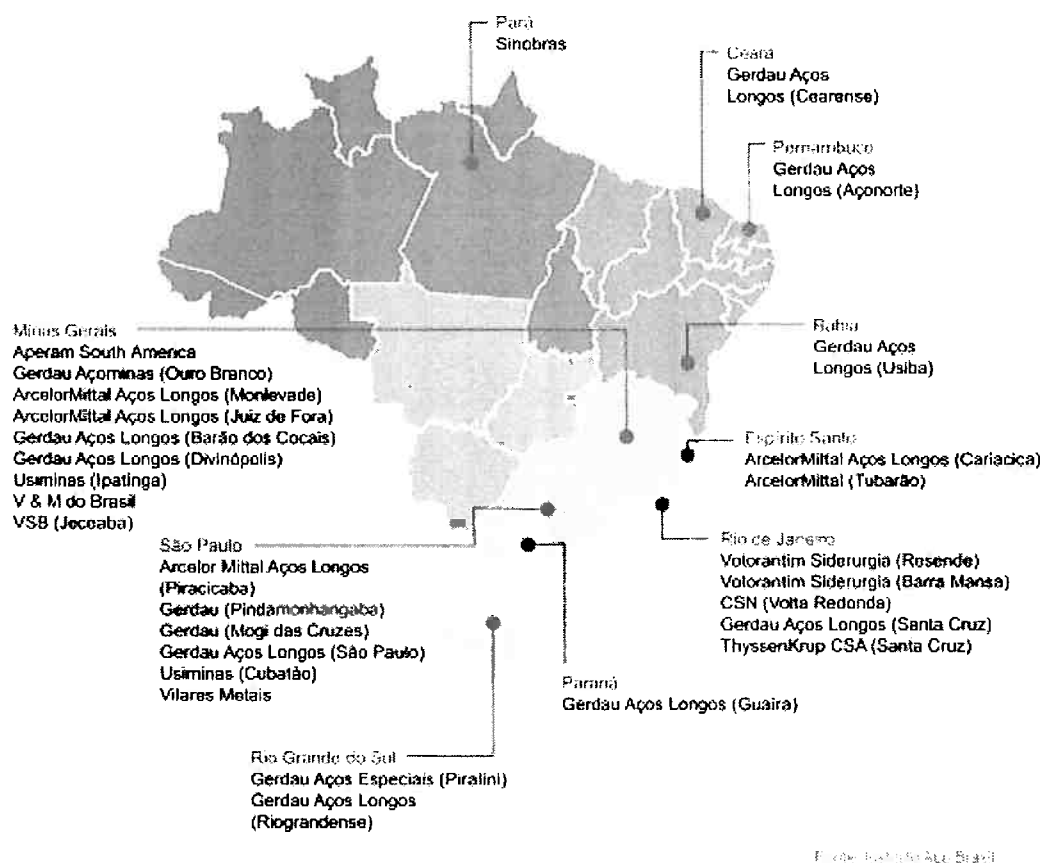


Figura 1 - Parque produtor de aço no Brasil [3]

A produção de aço no Brasil ocupa o 8º lugar, como se observa na Tabela 1 no cenário mundial, ocupando uma posição de representatividade na indústria siderúrgica e chegando a uma produção de 33,2 milhões de toneladas em 2015.

Tabela 1 - Ranking dos países produtores de aço^[4]

Ranking	País	2015 (Mt)	2014 (Mt)
1	China	803,8	822,8
2	Japão	105,2	110,7
3	Índia	89,6	87,3
4	Estados Unidos	78,9	88,2
5	Rússia	71,1	71,5
6	Coréia do Sul	69,7	71,5
7	Alemanha	42,7	42,9
8	Brasil	33,2	33,9
9	Turquia	31,5	34,0
10	Ucrânia	22,9	27,2

3.2 A siderurgia e a redução do minério de Ferro

A produção de aço pode ser dividida em três etapas: (1) Redução do minério de ferro em ferro metálico (ferro gusa ou ferro esponja); (2) Refino, no qual se retira impurezas e reduz o teor de carbono, obtendo o aço; (3) Conformação mecânica, resultado do lingotamento e laminação desejada.^[5]

A etapa (1) do processo, a obtenção do ferro primário ou ferro reduzido pode ser feita por meio de diversas rotas tecnológicas, sendo mais comumente utilizadas as seguintes rotas:

- Redução do minério (granulado, sinter ou pelota) em altos-fornos, utilizando carvão fóssil como agente termorredutor, resultando em ferro-gusa líquido, sendo transportado à aciaria.
- Redução do minério de ferro (na forma de sinter ou pelota), utilizando o carvão vegetal como termorredutor, em fornos menores, tendo como produto o ferro-gusa líquido, que pode ou não ser solidificado na forma de pão de gusa, para ser usado em etapa posterior, na produção do aço, geralmente em fornos elétricos;

- Uso de gás reformado, em geral obtido a partir do gás natural, como agente redutor do minério na forma de pelotas ou granulado, produzindo ferro-esponja (ferro primário sólido), no processo conhecido como redução direta, cuja tecnologia mais usada é a Midrex;
- Fusão redutora para produção de ferro primário, cuja tecnologia mais usada é a Corex.^[5]

Além da divisão do processo produtivo, pode-se classificar a siderurgia em usinas integradas e semi-integradas. Na usina siderúrgica integrada, a produção de aço inicia-se com a redução do minério de ferro formando o ferro gusa, que em seguida vai para o conversor a oxigênio, onde ocorre a conversão em aço. Já na usina siderúrgica semi-integrada, o processo inicia-se com a fusão de sucata de aço no Forno Elétrico a Arco (Forno Elétrico a Arco). Após essas etapas que diferenciam os dois processos, ocorre o lingotamento do aço líquido que solidifica na forma mais conveniente para as etapas seguintes e a conformação do metal na forma de produto. ^[6]

Na Figura 2, pode-se observar um fluxograma simplificado do processo siderúrgico, com as etapas para a siderurgia integrada e semi-integrada.

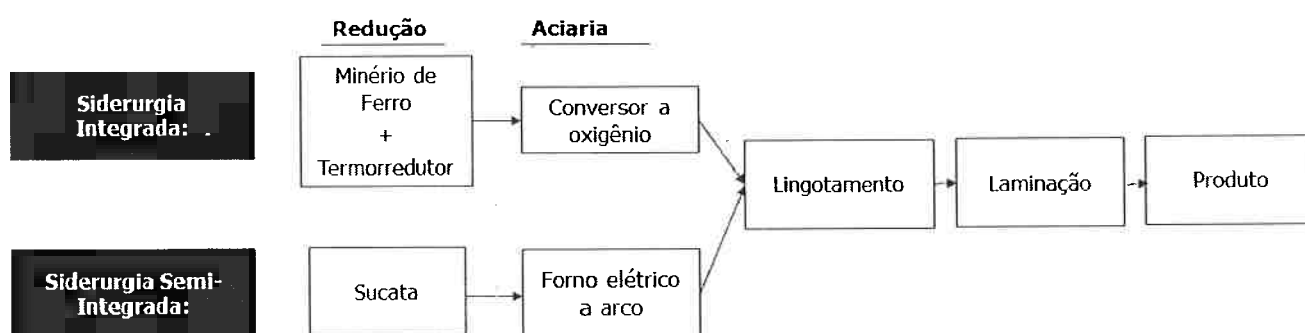


Figura 2 - Fluxograma simplificado do processo siderúrgico

3.3 Emissões de CO₂ na Siderurgia

A indústria siderúrgica produz um grande volume de emissões gasosas, efluentes líquidos e resíduos sólidos, devido às inúmeras reações físico-químicas envolvidas na fabricação do aço.

Na Figura 3, pode-se observar os principais insumos e efluentes provenientes de cada etapa da produção do aço tanto na siderurgia integrada a coque quanto na siderurgia semi-integrada.^[5]

		Principais insumos energéticos	Principais efluentes		
			Gasosos	Líquidos	Sólidos
Rota integrada a coque	Sinterização	Coque Energia elétrica (baixo consumo)	Material particulado, CO, CO ₂ , SO ₂ , NO _x , VOCS, HF e HCL	-	Pós, lamas e carepas
	Coqueria	Carvão metalúrgico Energia elétrica (baixo consumo)	Material particulado, CO, CO ₂ , SO ₂ , NO _x , VOCS, benzeno, PAH e CH ₄	Amônia, benzeno, tolueno e xileno	Material particulado e alcatrão
	Alto-forno	Coque, PCI Energia elétrica (baixo consumo)	Material particulado, CO, CO ₂ , SO ₂ , NO _x , VOCS, HF e HCL	-	Pós, lamas e escória
	Aciaria a oxigênio (LD/BOF)	Energia elétrica (baixo consumo)	Material particulado, metais (zinco), CO, VOCS, HF e HCL	-	Pós, lamas, metais solúveis, zinco e escória
	Lingotamento contínuo	Energia elétrica (baixo consumo)	-	Óleo	Sólidos suspensos e sucata
	Laminação	Gás de coqueria, gás de alto-forno ou de aciaria e energia elétrica (alto consumo)	Material particulado, CO, CO ₂ , SO ₂ , NO _x , VOCS e vapores ácidos	Óleos e ácidos	Carepas, lamas e <i>pickle liquor</i> (líquor ácido)
Rota via EAF	Aciaria elétrica	Energia elétrica (alto consumo)	Material particulado, metais (zinco, chumbo e mercúrio), CO ₂ e dioxinas	-	Pós, lamas e escória
	Lingotamento contínuo	Energia elétrica (baixo consumo)	-	Óleo	Sólidos suspensos e sucata
	Laminação	Gás natural e energia elétrica (alto consumo)	Material particulado, CO, CO ₂ , SO ₂ , NO _x , VOCS e vapores ácidos	Óleos e ácidos	Carepas, lamas e <i>pickle liquor</i> (líquor ácido)

Figura 3 - Principais insumos e efluentes da siderurgia^[5]

O setor siderúrgico é o maior emissor industrial de gases do efeito estufa (GEE) no Brasil e o segundo maior consumidor industrial de energia. Nas unidades integradas ao coque, que representaram 80,3% da produção total brasileira em 2013, as etapas que mais emitem poluentes são a sinterização, coqueria, redução no alto-forno e a aciaria. [5]

Nos últimos anos, com o aumento da preocupação com mudanças climáticas e ambientais, a indústria sofre uma pressão para se tornar mais eficiente e ao mesmo tempo, mais sustentável. Para reduzir as emissões de gases poluentes, é necessário o desenvolvimento e introdução de novas tecnologias na produção de aço que diminua essas emissões.

Na Figura 4, observa-se que o coque de carvão mineral representou de 35% a 45% do consumo energético da siderurgia brasileira, de 1970 a 2013. [5] O carvão vegetal também está fortemente presente na produção de energia na siderurgia, viável no Brasil devido a vastas áreas de florestas e da baixa qualidade do carvão fóssil no país, com alto teor de cinzas e baixo conteúdo de carbono, necessitando que este seja importado. [7].

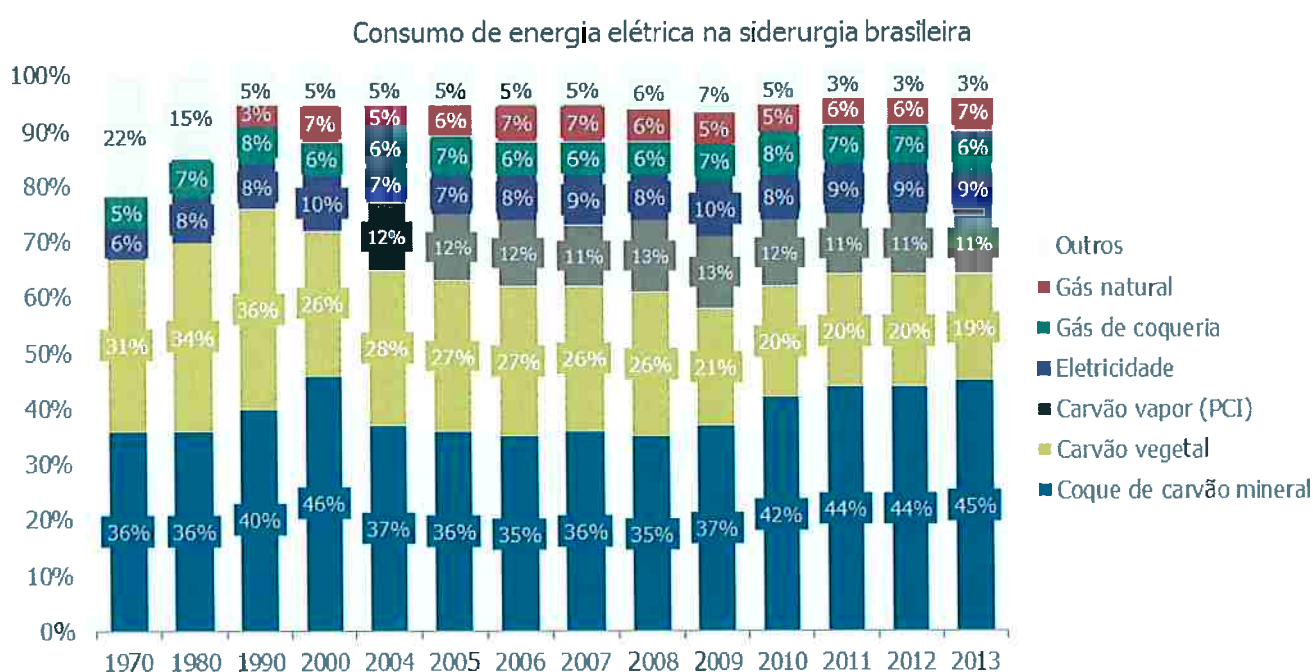


Figura 4 –Distribuição do consumo de energia da siderurgia brasileira por fonte (Adaptado de [5])

Para reduzir essas emissões, é necessário o desenvolvimento e introdução de novas tecnologias na produção de aço que diminua essas emissões.

3.4 Carvão Vegetal e seu uso na Siderurgia

Na siderurgia brasileira, 11% da produção de aço provém de redução com carvão vegetal^[8] ao invés do coque, sendo um diferencial do país em relação à siderurgia dos outros países. Possuindo vastas áreas para plantio e falta de carvão fóssil de qualidade, o carvão vegetal é uma boa oportunidade para a produção de aço no Brasil. No entanto, até o momento, não se encontrou uma possibilidade viável para substituir a produção de aço via rota integrada a coque pela de carvão vegetal, por ser uma economia de grande escala e devido a necessidade de se tornar competitivo com players mundiais. ^[8]

O carvão vegetal é proveniente de madeira de florestas, sendo uma fonte de energia renovável, além de compensar as emissões de CO₂ de sua queima por meio do processo de fotossíntese da própria floresta, captando CO₂ do ar. A madeira é a biomassa mais utilizada como matéria-prima para a produção de carvão vegetal, por originar um produto com maior densidade e maior resistência mecânica ^[9]. A madeira é constituída de Carbono (49-50%), Hidrogênio (6%), Oxigênio (44-45%) e Nitrogênio (0,1-1%), além de pequenas quantidades de Cálcio, Potássio e Magnésio. Os componentes macromoleculares constituintes da madeira são celulose, hemiceluloses e lignina.^[10]

A maior parte do carvão vegetal utilizado é originada de madeira extraída de florestas plantadas por empresas do setor e mais da metade destas florestas possuem certificações FSC de gestão florestal ou Cerflor de certificação florestal^[10], que atestam uso sustentável das áreas, por meio de técnicas social e ambientalmente adequadas de manejo florestal.

As características físicas, químicas e morfológicas determinam uma madeira de qualidade para o carvão vegetal, como por exemplo a densidade da madeira sendo um dos parâmetros de qualidade, sendo que quanto maior a densidade da madeira, maior a densidade do carvão vegetal produzido. No entanto, para o controle de qualidade do carvão vegetal em emprego siderúrgico,

é necessária uma análise menos simplista dada a funções que o mesmo exerce no alto forno de redução de minério. ^[10]

Afirma-se ^[11] que na escolha de madeiras para obtenção de carvão vegetal com melhores propriedades químicas, ou seja, maior teor em carbono fixo e menor teor em substância volátil e cinzas, deve -se procurar madeiras que possuam alto teor de lignina. Além de um alto teor de lignina, para aumentar o rendimento volumétrico, a madeira escolhida deve ter uma alta densidade básica para aumentar a quantidade de matéria seca colocada no forno de carbonização.

No caso da utilização de árvores plantadas, as empresas siderúrgicas apresentam preferência pelo eucalipto, especialmente *Eucalyptus urophylla* e *E. camaldulensis*, pois sua madeira é mais densa do que a do pinus. ^[11]

3.5 Pirólise da Madeira

O carvão vegetal é um material complexo, com propriedades que variam dependendo da fonte de biomassa. No caso da madeira, pode-se entender o processo de pirólise, analisando suas três macromoléculas: celulose, hemiceluloses e lignina.

Na Figura 5, tem-se as curvas termogravimetrias TG (wt%) e DTG (wt%/°C) dos três componentes macromoleculares. Observa-se que a hemicelulose começa sua decomposição mais facilmente, com a maior parte da massa perdida entre 220°C e 315°C com maior taxa de perda de massa a 268°C (0,95 wt%/°C), mantendo 20% do resíduo sólido até 900°C. A pirólise da celulose se dá entre 315°C e 400°, com maior perda de massa (2,84 wt%/°C) a 355°C e para temperaturas acima de 400°C, tem-se apenas 6,5wt.% de resíduo sólido. A lignina é o componente mais difícil de se decompor, acontecendo durante todo o intervalo de temperatura mas a uma pequena taxa (< 0,14 wt%/°C) restando um resíduo sólido de 45,7% em massa. ^[12]

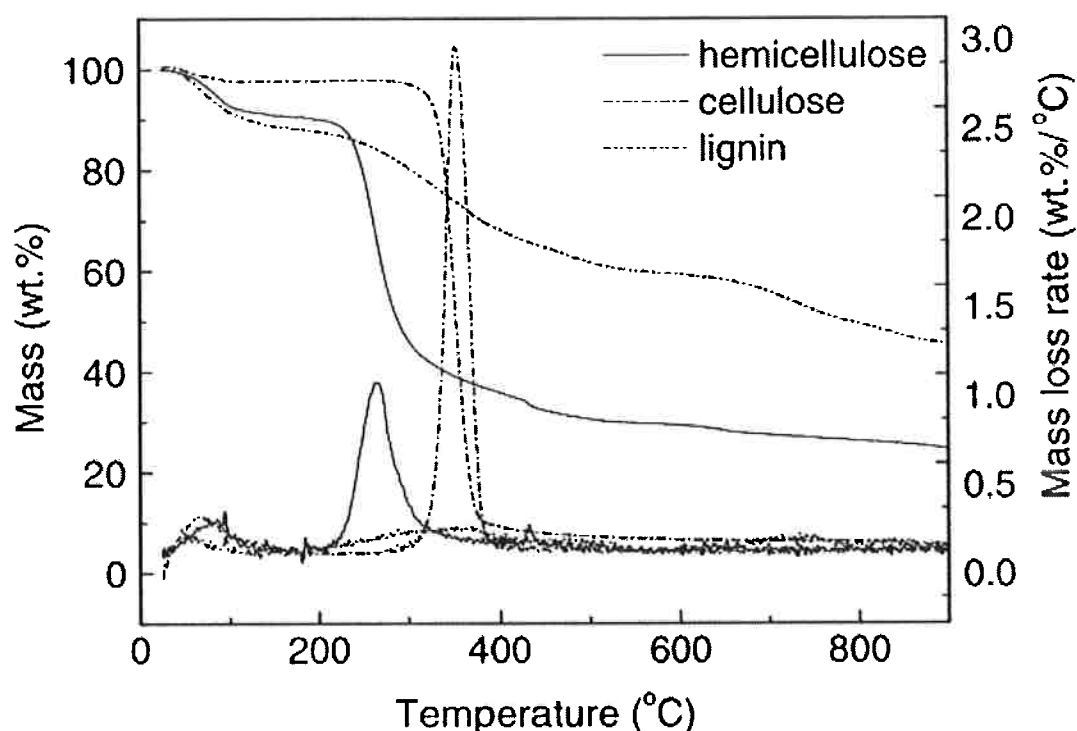


Figura 5 - TG e DTG dos componentes macromoleculares da madeira^[12]

Diferenças estruturais e químicas nos três componentes possivelmente contribuem para as diferenças observadas. A hemicelulose é composta de diversos sacarídeos, formando uma estrutura amorfa rica em ramificações, facilmente removíveis e degradáveis em baixas temperaturas. A celulose, no entanto, consiste em uma longa cadeia polimérica de glicose sem ramificações, sendo uma estrutura mais ordenada e estável termicamente. A lignina possui muitos anéis aromáticos com ramificações, com atividade das ligações químicas cobrindo um grande intervalo de temperaturas (100 - 900°C).^[12]

3.6 Briquetagem de Carvão Vegetal

O carvão vegetal é um combustível de baixa densidade e a elevada friabilidade, o que gera grande quantidade de finos na produção durante o transporte e estocagem. Seu processo de briquetagem consiste na homogeneização, aglomeração e densificação de partículas de material sólido, resultando em um combustível com homogeneidade granulométrica, maior densidade e resistência à geração de finos. O efeito de densificação proporcionado pela briquetagem produz um combustível com maior concentração

energética por unidade de volume, que, aliado à resistência adquirida, viabiliza técnica e economicamente o transporte a distâncias maiores.

Na produção de briquetes de carvão vegetal, usa-se normalmente um aglutinante para manter o empacotamento. A escolha do aglutinante é de fundamental importância no processo de briquetagem e é feita em função do custo e da qualidade final desejada, dependendo do uso final. O aglutinante não deve prejudicar as características energéticas do carvão como diminuir o rendimento calorífico, aumentar o teor de voláteis e cinzas, ou mesmo, ser usado em proporções que seu gasto inviabilize economicamente o briquete. ^[13]

Os briquetes de carvão vegetal, produzidos nos EUA e na Europa são destinados ao consumo doméstico, principalmente em churrasqueiras. O aglutinante mais usado na produção destes briquetes é o amido industrial de milho não-refinado e as composições típicas para esse briquete é de 85% de carvão vegetal, 6 a 10% de aglutinante (amido) e 5 a 8% de umidade. ^[13]

Esses briquetes apresentam geralmente forma quadrada, com os cantos arredondados (Figura 6), volume de 30cm³ e densidade na faixa de 0,4 a 0,7g/cm³. As briquetadeiras utilizadas na confecção destes briquetes podem atingir 5 toneladas/hora. ^[13]



Figura 6 - Briquetes de carvão vegetal produzido nos EUA^[14]

O processo de fabricação destes briquetes divide-se em moagem e classificação do carvão, mistura do aglutinante, prensagem e secagem dos

briquetes. Uma das etapas mais críticas do processo é a adição do aglutinante no qual o carvão moído é transportado ao misturador onde recebe uma porcentagem de água e aglutinante (amido pré-gelatinizado). A proporção deste aglutinante é função da granulometria do carvão e da qualidade final desejada ao briquete. [13]

3.6.1 Fatores que influenciam na qualidade dos briquetes de carvão vegetal

A granulometria da matéria-prima é uma das principais variáveis na produção dos briquetes, influenciando na densidade, na coesão e na quantidade necessária de aglutinante e na resistência final. O grau de moagem considerado correto é o que produz uma quantidade de pó suficiente para preencher os vazios entre as partículas maiores, evitando a desagregação na prensagem. [15]

O aglutinante utilizado também influencia fortemente na qualidade dos briquetes e devem possuir as seguintes características: alta taxa aglutinante, barato, abundante, simplicidade de uso, alta resistência mecânica, resistência à umidade e boas condições de operacionalidade. Alguns aglutinantes podem reagir quimicamente com o material compactado, conferindo boas características ao briquete, como é o caso da cal e do melaço que reagem com o carvão formando uma camada de proteção à água. Outros aglutinantes podem ter propriedades lubrificantes e funcionam reduzindo a fricção entre as partículas, aumentando a compactação e servindo também como um agente intermediário entre o briquete e as ferramentas. [15]

3.6.2 Tipos de Aglutinantes

O aglutinante utilizado na briquetagem do carvão vegetal não pode ser prejudicial às características energéticas do carvão, diminuir o rendimento calorífico, aumentar o teor de voláteis e cinzas, além da preocupação com o custo, não podendo inviabilizar economicamente o briquete.

Os aglutinantes podem ser classificados em três categorias:

- Aglutinantes tipo matriz: Formam uma matriz contínua, envolvendo completamente as partículas. Exemplos: alcatrão vegetal e mineral, asfalto, piche de petróleo ou carvão fóssil;^[9]
- Aglutinantes tipo filme: Usados geralmente como soluções ou dispersões, como o álcool, a acetona, o tetracloreto de carbono, entre outros, porém a água se destaca como o solvente mais comum. Quando úmidos, os briquetes apresentam baixa resistência, e quando secos observa-se alta resistência. Exemplos: silicato de sódio, água, amido, melão, os lignosulfatos e outros;^[9]
- Aglutinantes químicos: Aqueles que dependem de reações químicas efetivas dos componentes do aglomerado entre si ou entre o aglutinante e o material que está sendo aglomerado. Os aglutinantes químicos podem ser do tipo matriz ou filme, dependendo, principalmente, da resistência e das características dos produtos das reações. ^[9]

3.7 Amido

3.7.1 Características do Amido

O amido é um carboidrato amplamente distribuído em diversas espécies vegetais, como grãos de cereais, leguminosas, tubérculos, frutas imaturas ou verdes. É a fonte mais importante de carboidratos na alimentação humana (80 a 90% de todos os polissacarídeos consumidos em uma dieta normal do ser humano). ^[16]

Quimicamente, o amido é composto por resíduos de α -D-glicose, e por isso pode ser classificado como um polissacarídeo. Além dos carboidratos, o amido pode conter baixos teores de substâncias acompanhantes, que interferem em suas propriedades físico-químicas. Entre esses compostos de constituição citam-se os nitrogenados, lipídeos e os minerais, como o fósforo.

É encontrado na forma de pequenas unidades individuais denominadas grânulos, com tamanho e forma variando de planta para planta. Sua estrutura é basicamente composta por duas macromoléculas: a amilose e a amilopectina, que juntas representam aproximadamente 98-99% do peso seco. A proporção entre elas varia de acordo com a origem botânica e o grau de maturação da planta, o que irá conferir diferenças nas propriedades das pastas de amido. ^[17]

O arroz é um cereal muito consumido em todo o mundo, sendo o principal alimento para mais da metade da população mundial. Em sua composição, o amido corresponde a 87% em matéria seca, tornando-se um possível candidato para aglutinante. Esse amido proveniente do arroz têm-se as seguintes características, como observado na Figura 7.

Fonte	Forma do grânulo	Diametro (μm)	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Arroz		3-8	30	70

Figura 7 - Característica do amido de arroz ^[18]

A amilose é formada por uma cadeia linear de unidades de α -D-glicoses unidas por aproximadamente 99% de ligações (α 1-4) e pode conter de 350 a 6000 unidades de glicose em sua estrutura. Apresenta estrutura helicoidal, α -hélice, formada por pontes de hidrogênio entre os radicais hidroxila das moléculas de glicose. ^[17]

A amilopectina é um polímero maior que a amilose e apresenta uma estrutura ramificada, constituída por cadeias lineares de 20 a 30 unidades de α -D-glicoses, unidas em α 1-4 (aproximadamente 95% do total). Essas cadeias são unidas entre si através de ligações glicosídicas α 1-6 (cerca de 5% do total). A amilopectina é constituída por 10 a 500 mil unidades de glicose e apresenta estrutura esférica altamente ramificada, consistindo de cadeiras de amilose com uma variação de grau de polimerização (DP) de cerca de 104 – 105. ^[17]

Na Figura 8, pode-se observar as estruturas da amilose e da amilopectina.

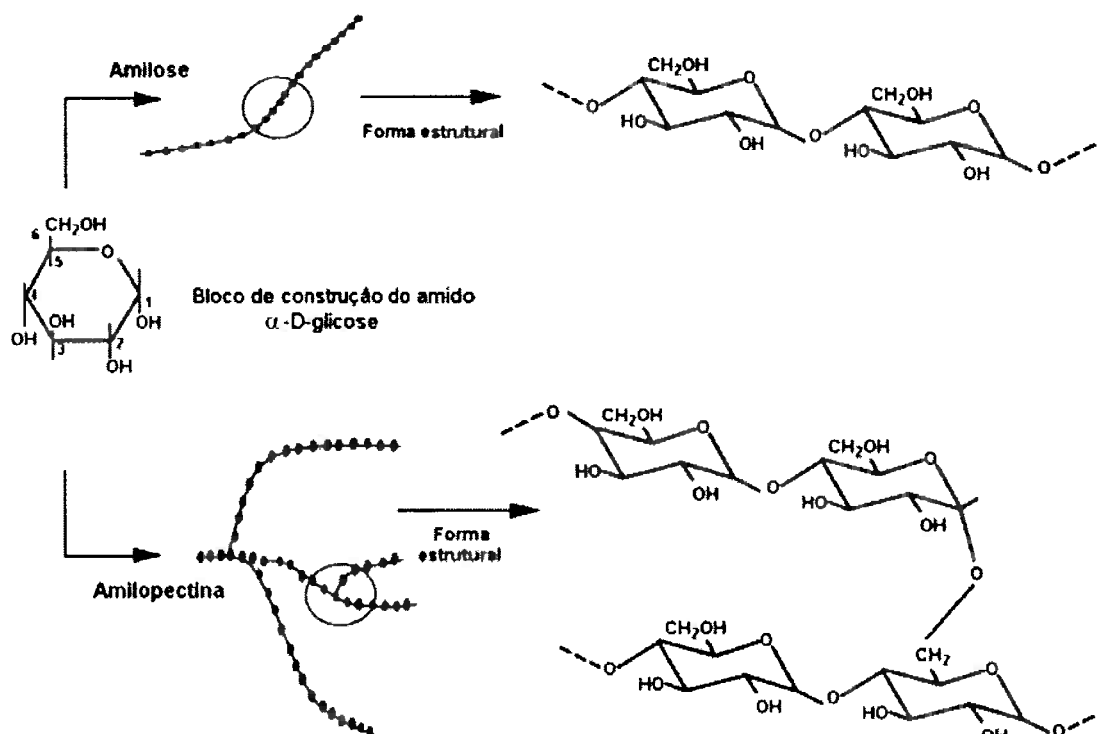


Figura 8 –Estrutura da amilose e da amilopectina^[17]

Os grânulos de amido são estruturas semi-cristalinas compostas de macromoléculas arranjadas na direção radial. Quando moléculas lineares (amilose) e ramificadas (amilopectina) estão associadas paralelamente, suas cadeias são mantidas juntas por pontes de hidrogênio, o que resulta no aparecimento de regiões cristalinas ou micelas. ^[17]

A cristalinidade do grânulo de amido se deve basicamente à molécula de amilopectina. A amilose, embora linear, não é responsável pela cristalinidade do amido, provavelmente devido ao fato de se conformar na forma de hélice, o que dificulta sua associação regular com outras cadeias. Quando observados através de luz polarizada, os grânulos de amido nativo aparecem claros, enquanto exibem uma "cruz", devido a um fenômeno conhecido como birrefringência, fenômeno que consiste na criação de dois raios refratados a partir de um único raio inicial, o que, segundo ^[17], indica um alto grau de organização molecular nos grânulos, não implicando, necessariamente, em uma forma cristalina. ^[17]

A ordem cristalina dos grânulos de amido é o fator básico que influencia as propriedades funcionais. O colapso da ordem cristalina dos grânulos manifesta mudanças irreversíveis nas suas propriedades tais como inchamento do grânulo, perda de birrefringência óptica, desenrolamento e dissociação da dupla hélice e solubilidade do amido.^[17]

3.7.2 Gelatinização do Amido

Devido às fortes ligações de hidrogênio que mantém as cadeias de amido unidas, o grânulo é insolúvel em água fria, entretanto, durante o aquecimento de dispersões de amido em presença de excesso de água, ocorre o inchamento de seus grânulos até uma temperatura nas quais os grânulos se rompem, com destruição da ordem molecular e mudanças irreversíveis nas suas propriedades, em um processo denominado gelatinização, no qual o amido granular transforma-se em uma pasta viscoelástica. ^[18; 19]

A temperatura na qual ocorre este tipo de transformação é chamada de temperatura de gelatinização, $T(G)$ e depende da origem botânica do amido, está entre 60°C e 75°C. Com a gelatinização, a viscosidade atinge o seu máximo na $T(G)$, com a quebra total dos grânulos e desaparecimento das regiões cristalinas. ^[18; 19]

Muitos fatores afetam a $T(G)$ e a temperatura de fusão (desorganização dos cristais), sendo o principal a presença de água, que atua como agente plastificante nos cristais de amido, diminuindo estas temperaturas. Além da água, outros fatores influenciam a gelatinização como a estrutura molecular da amilopectina, proporção amilose/amilopectina e a arquitetura granular (proporção de regiões amorfas e cristalinas). Altas temperaturas de transição têm sido associadas a altos graus de cristalinidade, fornecendo estabilidade estrutural e resistência à gelatinização. ^[16]

No caso específico do amido de arroz, estudos microscópicos (Figura 9) revelaram que transformações granulares irreversíveis ocorreram no amido do arroz em torno de 60°C e que a cristalinidade foi completamente perdida a 70°C.^[20]

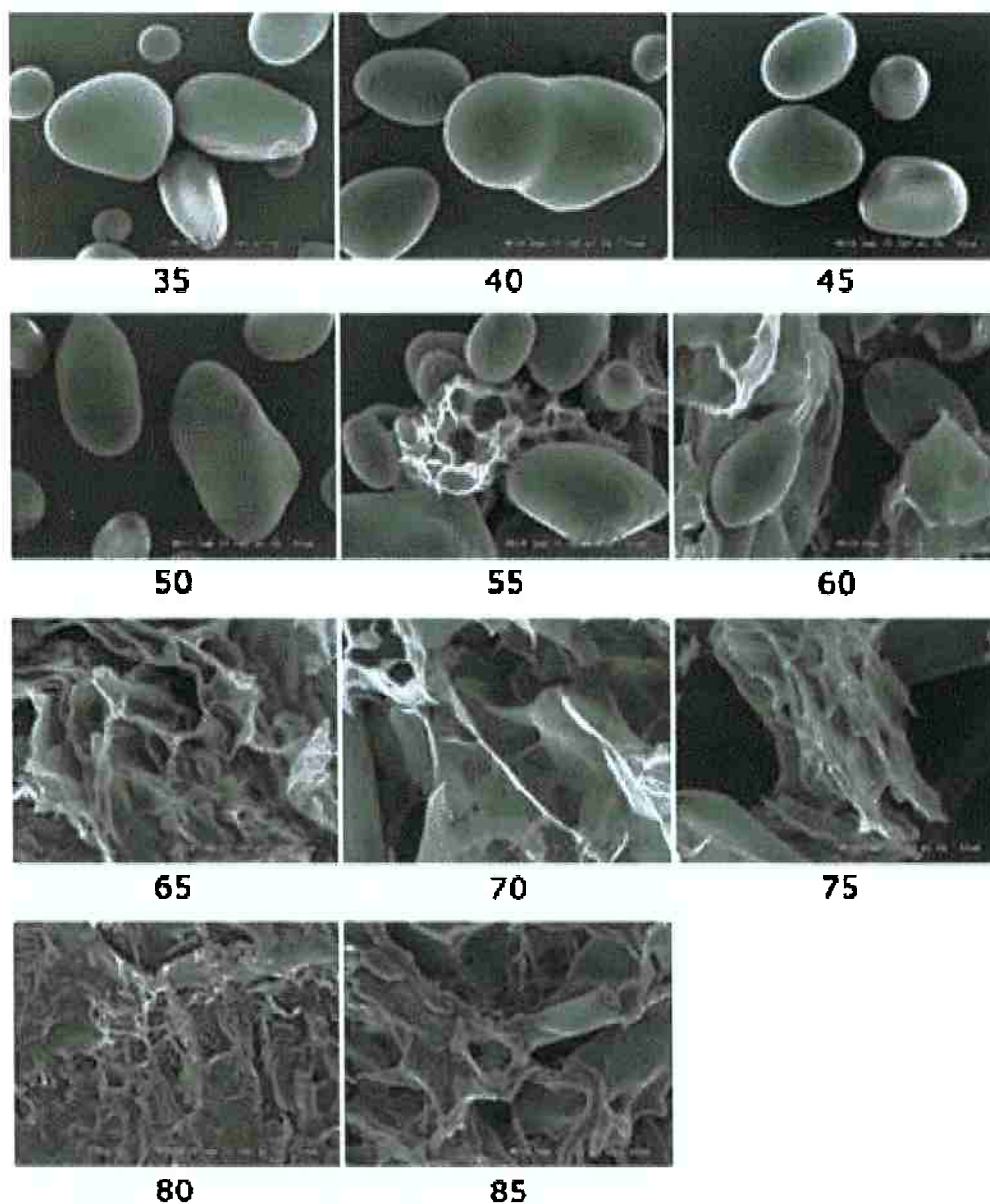


Figura 9 – Resultado de Microscopia Eletrônica de Varredura de amido de arroz tratado termicamente. O número abaixo de cada figura representa a temperatura de tratamento (°C).^[20]

3.7.3 Retrogradação do Amido

Quando o amido é aquecido em presença de água, ocorrendo a gelatinização e, em seguida é resfriado, ocorre um processo denominado retrogradação do amido.

Com a diminuição da temperatura, as moléculas de amilose e de amilopectina presentes no gel podem se reordenar em uma estrutura diferente do

amido original, deixando de ser uma estrutura totalmente amorfa para uma nova ordenação. A retrogradação é um processo contínuo, que envolve inicialmente rápida recristalização de moléculas de amilose, seguido de uma recristalização lenta de moléculas de amilopectina. [21]

Na Figura 10, pode-se observar as diferentes etapas descritas acima: (I) estado inicial do grão de amido, (IIa) inchamento do grão durante o processo de gelatinização, (IIb) rompimento da amilose, com o desaparecimento da estrutura ordenada, (IIIa) início da retrogradação, na qual ocorre a reinteração entre as moléculas de amilose durante o resfriamento do gel, (IIIb) formação de uma nova estrutura ordenada. [21]

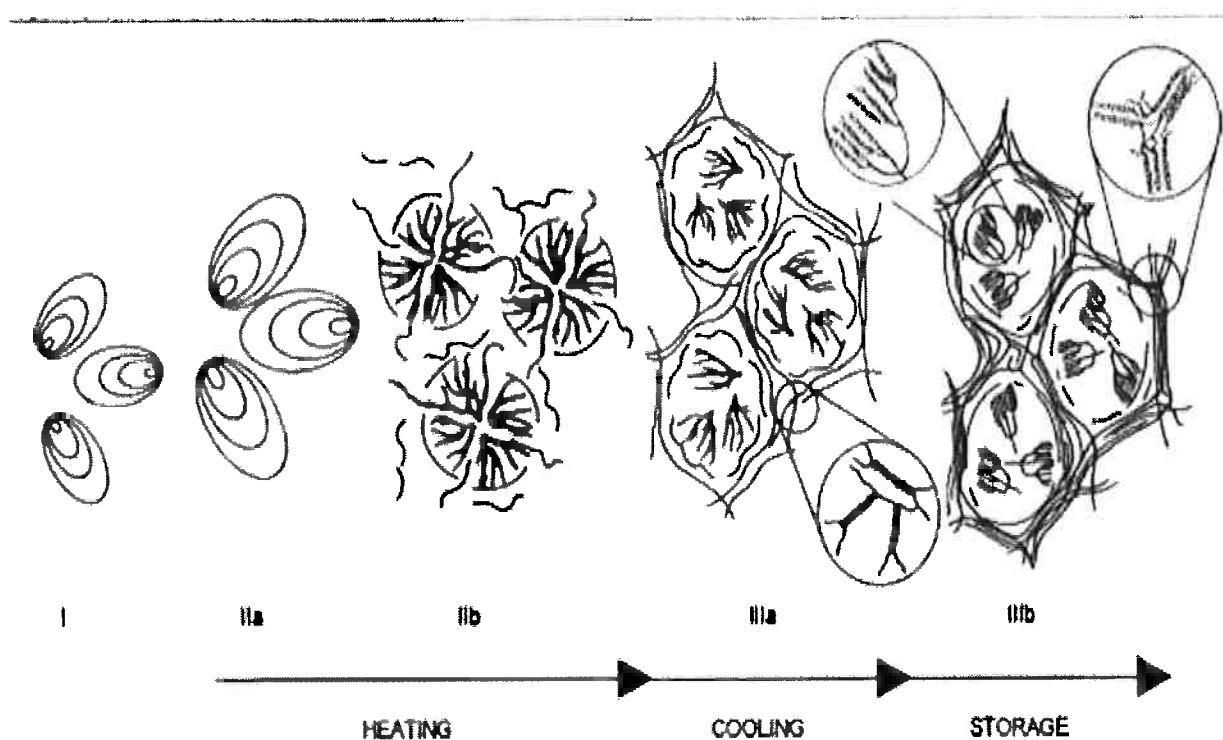


Figura 10 - Etapas de transformação do amido[21]

3.8 Resíduos Alimentares

Na busca de um aglutinante de amido para os briquetes de carvão vegetal que não prejudicasse as características energéticas do carvão e nem fosse inviável economicamente, pensou-se em utilizar arroz proveniente de resíduos alimentares. Devido aos hábitos alimentares e aos níveis de desperdício encontrados locais, aliou-se a necessidade de utilizar parte dos resíduos

alimentares à necessidade de encontrar um aglutinante sustentável para a fabricação dos briquetes.

Os alimentos são desperdiçados ao longo de toda a cadeia produtiva, desde a produção agrícola até o consumo final das famílias. Em países com renda média a alta, grande parte dos alimentos é desperdiçada na fase de consumo, ou seja, quando ela ainda é adequada para o consumo humano. Em regiões industrializadas e em países de baixa renda, a maior parte do desperdício se dá nos estágios iniciais e intermediários da cadeia produtiva, com muito menos desperdício na fase de consumo. Segundo dados do Banco Mundial, o Brasil é classificado como país com renda média superior, ou seja, com grande parte dos alimentos sendo desperdiçados na fase do consumo. [22]

As causas das perdas alimentares em países de média e baixa renda estão relacionadas ao comportamento do consumidor e também a falta de coordenação entre os diferentes atores da cadeia produtiva. Na fase de consumo, fatores como mal planejamento na compra, prazos de validade além de atitudes descuidadas do consumidor levam a grandes volumes de desperdício.[22]

Na Figura 11, observa-se a diferença na razão entre desperdício nas fases anteriores ao consumo e na fase de consumo e em como ela varia em regiões mais desenvolvidas e sub-desenvolvidas:

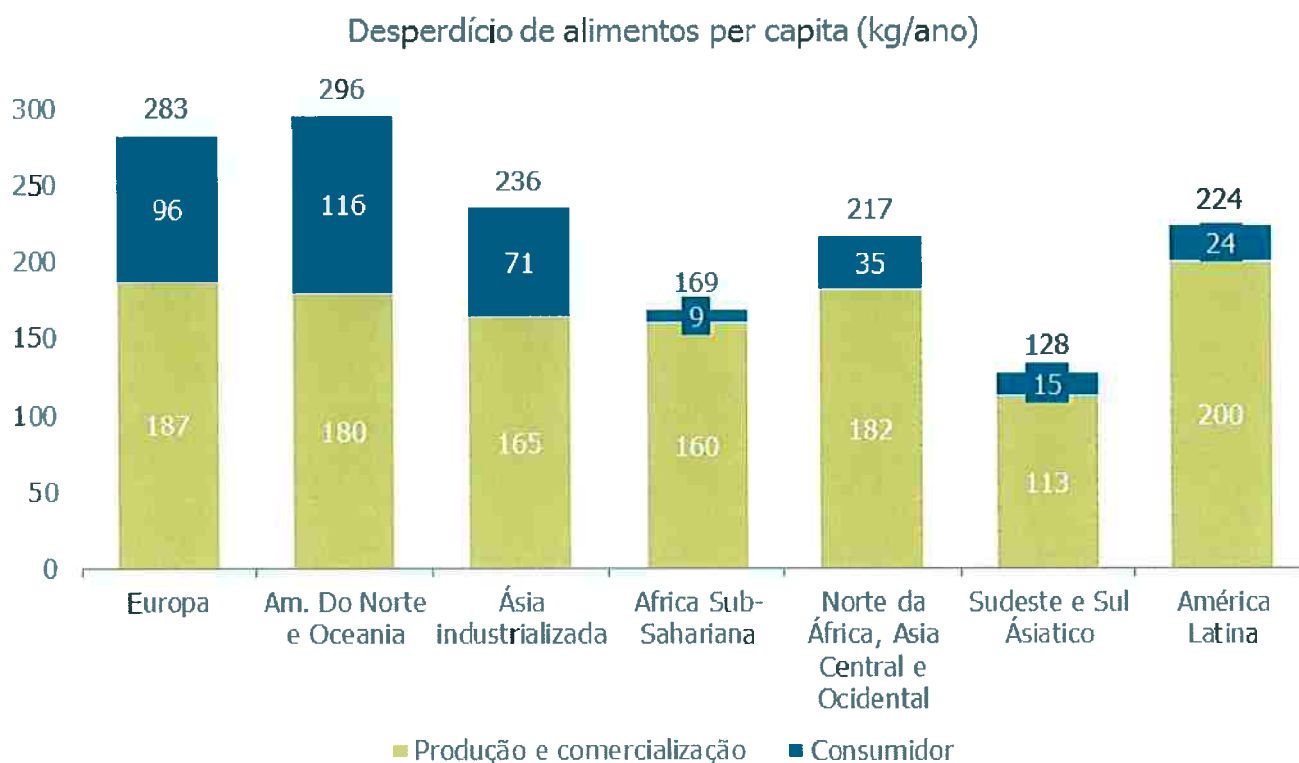


Figura 11 – Desperdício de alimentos per capita

3.8.1 Tipos de desperdício para produtos vegetais:

O desperdício para produtos vegetais é dividido nas seguintes categorias referentes ao momento da cadeia de produção:

- Produção agrícola: perdas devido a defeitos mecânicos e problemas na colheita.
- Manuseio pós-colheita e armazenamento: perdas devido a degradação durante transporte e armazenamento entre o local da plantação e a distribuição.
- Processamento: perdas durante processamento industrial ou doméstico, como, por exemplo, produção de suco, enlatamento e cozimento.
- Distribuição: perdas no sistema de vendas, incluindo supermercados, feiras, mercados.
- Consumo: perdas na última fase da cadeia, podendo ser doméstica ou em restaurantes.

Pela Figura 12, observa-se que na América Latina, 26% dos cereais produzidos são desperdiçados em alguma fase da cadeia, sendo que 8% dos desperdícios ocorrem no consumo.

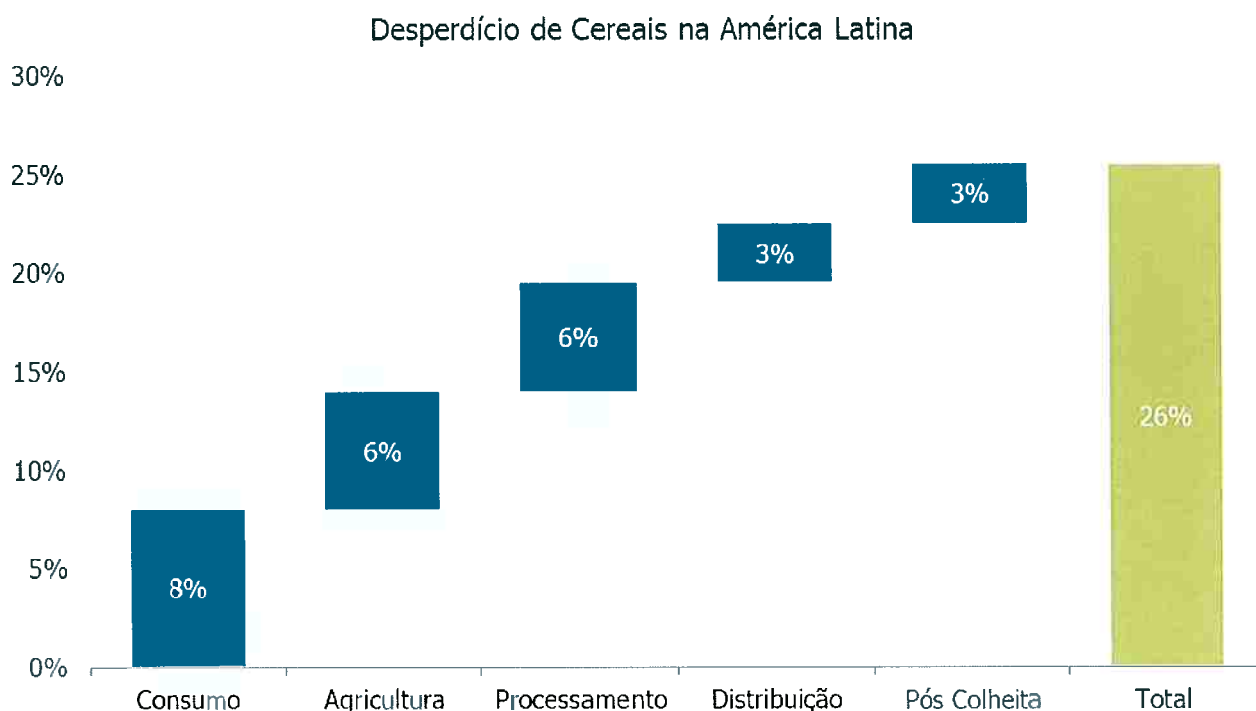


Figura 12 - Desperdício de Cereais na América Latina

3.9 Carbonização

Carbonização é definida como o processo no qual resíduos sólidos com alto teor de carbono são formados a partir da pirólise de matéria orgânica em atmosfera inerte. Durante a decomposição térmica, a umidade e os voláteis são liberados, restando um resíduo sólido (carvão), vapores condensáveis e gases permanentes.^[23]

A pirólise lenta é o processo preferível para carbonização uma vez que maximiza o rendimento do carvão e é caracterizada por baixas taxas de aquecimento, tipicamente entre 5 e 80°C/min, alto tempo de circulação de gás inerte e temperaturas relativamente baixas (entre 300 e 600°C) na ausência de oxigênio.^[23]

O mecanismo exato de decomposição e reações da conversão da maior parte das biomassas em frações sólidas, líquidas e gasosas não são integralmente entendidos devido à complexidade do processo e devido à variação das composições de biomassa.

A conversão é determinada por diversas características classificadas como:

- Termoquímicas: quantidade de cinzas e de voláteis, reatividade dos voláteis;
- Características inerentes à partícula: propriedades térmicas, teor de umidade, tamanho;
- Características externas à partícula: Transferência de calor, tempo de processo e condições de transferência de massa.^[23]

4 Materiais e Métodos

4.1 Carvão Vegetal

4.1.1 *Análise Imediata do Carvão Vegetal*

Realizou-se a análise imediata do carvão vegetal utilizado na preparação dos briquetes. Primeiramente, a amostra foi colocada na estufa a 100 °C para cálculo e retirada da umidade, que correspondeu a 9% em massa. Para todos os cálculos foi considerada a massa inicial sem umidade.

Em seguida, a amostra foi colocada no Forno Elétrico Vertical Lindberg-Blue a 900°C em atmosfera inerte por 1 hora para cálculo dos voláteis e 1h30 em presença de ar para queima, de acordo com o ensaio proposto pela norma ASTM D3172-07a.

Cálculo da porcentagem de voláteis após a amostra permanecer 1h no forno com N₂:

$$\% \text{ de voláteis} = \frac{\text{Massa Inicial} - \text{Massa}_{\text{após } 900^{\circ}\text{C}, \text{N}_2}}{\text{Massa Inicial}}$$

Cálculo da porcentagem de **carbono fixo** após a amostra permanecer 1h30 no forno em presença de ar:

$$\% \text{ de Carbono Fixo} = \frac{Massa_{\text{após } 900^{\circ}\text{C}, N_2} - Massa_{\text{após } 900^{\circ}\text{C}, ar}}{Massa \text{ Inicial}}$$

Cálculo da porcentagem de **cinzas** fixo após a amostra permanecer 1h30 no forno em presença de ar:

$$\% \text{ de cinzas} = \frac{Massa_{\text{após } 900^{\circ}\text{C}, ar}}{Massa \text{ Inicial}}$$

O resultado da análise imediata é apresentado na Tabela 2:

Tabela 2 - Análise Imediata do Carvão Vegetal (Base Seca)

Carvão Vegetal	[%]
Umidade	9%
Carbono Fixo (base seca)	71%
Voláteis (base seca)	27%
Cinzas (base seca)	2%

4.2 Arroz

O arroz utilizado na preparação dos briquetes foi o arroz branco tipo 1 da marca Camil. Nas amostras, houve variação no modo em que o arroz foi utilizado sendo eles: grãos de arroz cozido, arroz cru moído, arroz cozido seco e moído. Nas amostras em que se utilizou arroz cozido, seguiu-se o método de preparação descrito na “Tabela Brasileira de Composição de Alimentos” [24], para, assim, possuir uma boa referência da composição do arroz após o cozimento, como umidade e carboidratos.

Tabela 3 - Dados fornecidos na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos^[24]

Arroz, tipo 1, cozido (100 g)	Umidade	%	69,1
	Energia	kcal	128
	Proteína	g	2,5
	Lipídeos	g	0,2
	Carboidrato	g	28,1
	Fibra alimentar	g	1,6
	Cinzas	g	0,1
	Cálcio	mg	4
	Magnésio	mg	2

Tabela 4 - Dados fornecidos na Tabela Brasileira de Composição de Alimentos^[24]

Arroz, tipo 1, cru (100 g)	Umidade	%	13,2
	Energia	kcal	358
	Proteína	g	7,2
	Lipídeos	g	0,3
	Carboidrato	g	78,8
	Fibra alimentar	g	1,6
	Cinzas	g	0,5
	Cálcio	mg	4
	Magnésio	mg	30

A preparação de 100 g de arroz foi realizada da seguinte maneira:

- Pesar 100 gramas de arroz cru, lavar bem os grãos;
- Adicionar 100 mL de água;
- Não adicionar nenhum ingrediente ao alimento.
- Colocar a água para ferver e acrescentar o arroz tipo I.
- Cozinhar em fogo médio, adicionando água se necessário, até que os grãos estejam cozidos.

4.2.1 Umidade do arroz

A umidade do arroz foi verificada colocando-o na estufa (Figura 13) a 100°C. As amostras foram mantidas por um tempo mínimo de 36h e partir do momento em que a massa se estabilizou, calculou-se a porcentagem de umidade, como mostra a Tabela 5.

Tabela 5 - Umidade do arroz cozido

	Unidade	Umidade
Arroz cozido	[%]	71%
Arroz cru	[%]	14%



Figura 13 - Estufa utilizada na secagem das amostras

4.2.2 Análise Imediata do Arroz Cozido

Para a realização da análise imediata, uma amostra de arroz cozido foi colocada em um cadinho no forno elétrico por 1 hora a 900°C em uma atmosfera com Nitrogênio para calcular a porcentagem de voláteis na amostra. Este ensaio foi feito conforme a norma ASTM D3172-07a ajustada para o arroz. Em seguida, colocou-se novamente a amostra no forno com passagem de ar para restar apenas cinzas no cadinho e assim, obter as porcentagens de voláteis, carbono fixo e cinzas da amostra.

Para o cálculo das porcentagens, realizou-se o mesmo procedimento utilizado no item 4.1.1. Para todos os cálculos foi considerada a massa inicial sem umidade.

Cálculo da porcentagem de **voláteis** após a amostra permanecer 1h no forno com N₂:

$$\% \text{ de voláteis} = \frac{\text{Massa Inicial} - \text{Massa}_{\text{após } 900^{\circ}\text{C}, \text{N}_2}}{\text{Massa Inicial}}$$

Cálculo da porcentagem de **carbono fixo** após a amostra permanecer 1h30 no forno em presença de ar:

$$\% \text{ de voláteis} = \frac{\text{Massa}_{\text{após } 900^{\circ}\text{C}, \text{N}_2} - \text{Massa}_{\text{após } 900^{\circ}\text{C}, \text{ar}}}{\text{Massa Inicial}}$$

Cálculo da porcentagem de **cinzas** fixo após a amostra permanecer 1h30 no forno em presença de ar:

$$\% \text{ de cinzas} = \frac{\text{Massa}_{\text{após } 900^{\circ}\text{C}, \text{ar}}}{\text{Massa Inicial}}$$

A Tabela 6 mostra o resultado da análise imediata:

Tabela 6 - Análise Imediata do arroz cozido (Base Seca)

	Arroz Cozido
Carbono Fixo	13,6%
Voláteis	84,6%
Cinzas	1,8%

4.2.3 Análise Imediata do Arroz Cru

Repetiu-se o procedimento do item 4.2.2 para a realização a análise imediata do arroz cru, como visto na Tabela 7:

Tabela 7 - Análise Imediata do arroz cru

	Arroz Cru
Carbono Fixo	13,4%
Voláteis	84,9%
Cinzas	1,7%

4.3 Preparação das Amostras

4.3.1 Moagem

Para a preparação das amostras, o carvão vegetal foi moído durante 2 minutos de maneira mecânica utilizando moinho de discos.

Para as amostras em que se utilizou o arroz cru e o arroz cozido seco, o arroz foi moído utilizando moagem de alta energia.



Figura 14 - SPEX (Moinho de Alta Energia)

4.3.2 Tamanho de Partícula

Subsequente à moagem, utilizou-se a peneira de 200 mesh ($<0,074$ mm) para verificação do tamanho de partícula do carvão vegetal, retornando a parcela não passante para a etapa da moagem até que toda a amostra de carvão vegetal estivesse abaixo de 200 mesh, para, assim, ser utilizada na preparação dos briquetes.

Para as amostras em que se utilizou o arroz moído com moagem de alta energia, utilizou-se a peneira de 325 mesh ($<0,044$ mm) para verificação do tamanho de partícula granulometria, retornando a parcela não passante para a etapa da moagem até que toda a amostra estivesse abaixo de 325 mesh, para, assim, ser utilizada na preparação dos briquetes.

4.3.3 Mistura do carvão vegetal com o arroz

Foram obtidas misturas com os grãos de arroz cozido com carvão vegetal utilizando o almofariz, sendo de grande dificuldade obter a homogeneização. Misturou-se os dois componentes até tornar-se uma pasta visualmente homogênea.

Nas misturas do carvão vegetal com arroz cru e com o arroz cozido seco, a mistura foi obtida utilizando o moinho de alta energia (Figura 14), por 2 minutos. Após a etapa de homogeneização, adicionou-se água para a produção dos briquetes.



Figura 15 –Preparação das misturas realizadas manualmente, com auxílio do almofariz

4.3.4 Preparação dos Briquetes

Para obtenção de briquetes com aproximadamente as mesmas dimensões, colocou-se 10 g da mistura na matriz cilíndrica de 25 mm de diâmetro (Figura 17), com força de 1 tonelada utilizando prensa hidráulica, como se indica na Figura 16, obtendo um briquete a verde (Figura 18).



Figura 16 - Prensa utilizada para a fabricação dos briquetes



Figura 17 – Matriz cilíndrica com 25 mm de diâmetro



Figura 18 - Briquete com 10% de amido a verde

4.3.5 Tratamento Térmico (TT)

Os briquetes cilíndricos fabricados com carvão vegetal/arroz foram submetidos a tratamento térmico, realizado em forno vertical da marca Lindberg-Blue com aquecimento à resistência elétrica sob atmosfera de nitrogênio, de modo a impedir a oxidação dos briquetes. Os briquetes foram inseridos no forno utilizando o cadinho mostrado na Figura 20.



Figura 19 - Forno Elétrico Lindberg-Blue



Figura 20 - Cadinho utilizado no tratamento térmico dos briquetes

Os briquetes passaram por 2 variações de tratamento térmico apresentadas a seguir:

- **TT1:** Partindo de 300°C e mantendo esta temperatura constante por 1 hora.
- **TT2:** Partindo de 100°C; aumento da temperatura em uma taxa de 5°C/min até 300°C; Temperatura constante 300°C por 1 hora.

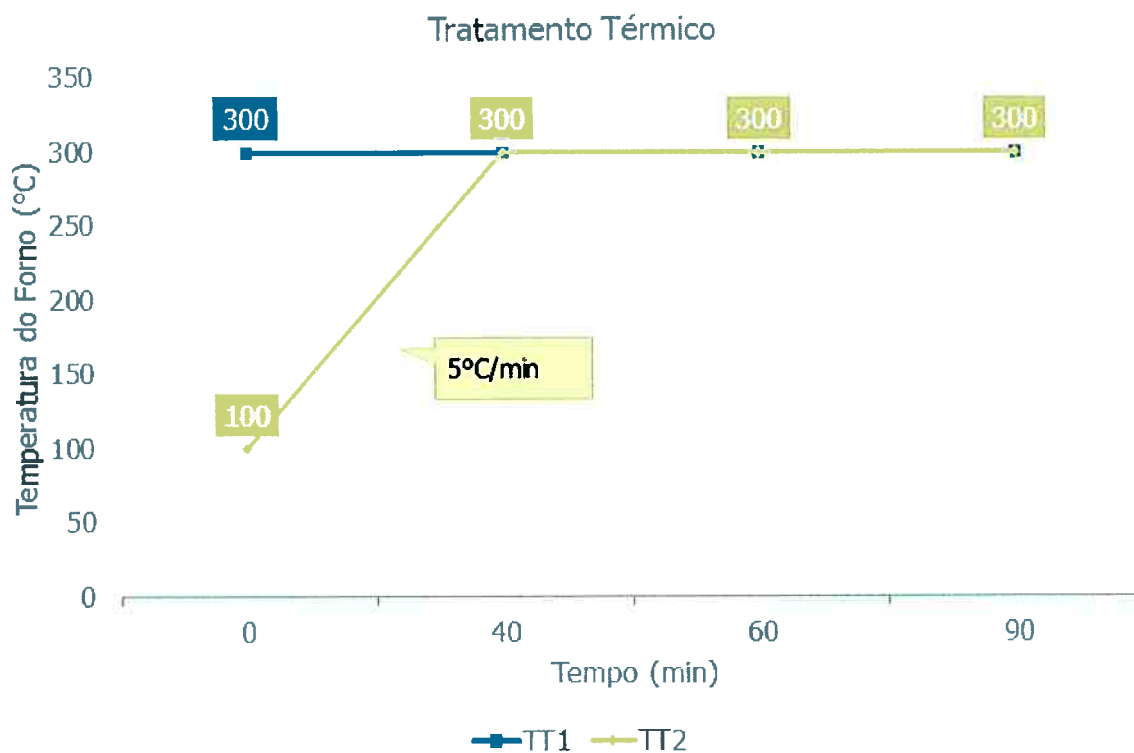


Figura 21 - Tratamentos térmicos realizados

4.3.6 Briquetes obtidos

Primeiramente, obteve-se um briquete a verde utilizando arroz cozido, com 17% e outro com 21% de amido e realizou-se o TT1, no qual o briquete com 21% não resistiu. O cálculo para obter a proporção de amido nestes ensaios preliminares foi feito a partir da porcentagem de carbono fixo desejada de cada componente na mistura. Nas outras amostras, por ser mais conveniente, escolheu-se utilizar a porcentagem de amido desejada. Na Tabela 8, são mostradas as amostras realizadas com o primeiro tratamento térmico, compatibilizando

Tabela 8 - Proporções das misturas submetidas ao TT1

Porcentagem de CF (Base úmida) do briquete proveniente do arroz	Porcentagem de Amido	Tratamento Térmico	Resistiu?
20%	21%	TT1	Não
10%	17%	TT1	Sim

Na tentativa de melhorar o resultado após o tratamento térmico, escolheu-se utilizar o TT2 para os briquetes seguintes e para a caracterização. Com arroz cozido e almofariz, fabricou-se briquetes com 10% de amido alterando a quantidade de água (Figura 22), pois isso poderia influenciar na gelatinização, e também fabricou-se briquetes com 20% de amido. Com arroz cozido e seco na estufa, fabricou-se briquetes com 20% de amido. Com arroz cru moído, também utilizou-se a proporção de 20% de amido.



Figura 22 - Briquete com arroz cru (20% de amido) após o tratamento térmico

Na Tabela 9, observa-se a relação das proporções obtidas e os ensaios subsequentes:

Tabela 9 - Proporções das misturas para os briquetes submetidos ao TT2

Amostra	Arroz	% de Amido	Homogeneização	Tratamento Térmico	Resistiu ao TT?	Ensaio a Realizar
Preliminar	Cozido	17%	Misturador Manual	TT1	Sim	-
Preliminar	Cozido	21%	Misturador Manual	TT1	Não	-
1	Cozido	20%	Misturador Manual	TT2	Sim	Densidade Aparente; Compressão; MEV; Voláteis
2	Cozido	10% (+ 20% de água)	Misturador Manual	TT2	Sim	Densidade Aparente; Compressão; MEV; Voláteis
3	Cozido	10% (+ 50% de água)	Misturador Manual	TT2	Sim	Densidade Aparente; Compressão; MEV; Voláteis
4	Cozido e Seco	20% (+ 50% de água)	Moagem de alta energia	TT2	Sim	Densidade Aparente; Compressão; MEV; Voláteis
5	Cru	20% (+ 50% de água)	Moagem de alta energia	TT2	Sim	Densidade Aparente; Compressão; MEV; Voláteis

4.3.7 Preparação de Briquetes de carvão vegetal para caracterização

Foram preparados briquetes cilíndricos com um diâmetro e altura aproximados de 25 mm a partir de pedaços de carvão vegetal, com o auxílio de um estilete e lixas, para que se pudesse calcular a densidade aparente e a resistência à compressão de briquetes de carvão vegetal puro e assim comparar com as amostras feitas utilizando arroz.

Preparou-se briquetes com a altura em duas direções diferentes (na direção das fibras e contrário à direção da fibra), de modo a obter uma faixa de resistência à compressão entre o valor máximo e mínimo, supondo que as maiores resistências seriam encontradas quando a compressão fosse aplicada na direção nas fibras.

4.4 Densidade Aparente

Para cada amostra submetida ao TT2, calculou-se a densidade aparente após o tratamento térmico, a partir da massa e do volume dos briquetes. As medidas de diâmetro e altura dos briquetes foram calculadas utilizando micrômetro e assim, o volume dos briquetes foi calculado a partir da fórmula de volume de cilindros:

$$V_{cilindro} = \left[\pi \cdot \left(\frac{D}{2} \right)^2 \right] \cdot H$$

Obtendo, assim, a densidade aparente:

$$Densidade\ aparente = \frac{m_{briquete}}{V_{briquete}}$$

4.5 Teste de Resistência a Compressão

Foi realizado o teste de resistência a compressão nos briquetes submetidos ao TT2, com estes posicionados de maneira vertical na máquina universal de ensaios mecânicos.



Figura 23 - Prensa mecânica utilizada para os ensaios de resistência à compressão

4.6 Análise Imediata dos briquetes após o tratamento térmico

Os briquetes utilizados nos ensaios de resistência a compressão foram colocadas no forno novamente a 950°C por 1h30 no forno Lindberg-Blue em atmosfera inerte para análise da quantidade de voláteis presentes no briquete já carbonizado.

A partir da porcentagem de cinzas do arroz e do carvão vegetal, calculou-se a porcentagem de carbono fixo nos briquetes.

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As morfologias dos briquetes utilizados nos ensaios de resistência à compressão foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (100x, 500x, 1000x, 2000x, 5000x). Como preparação previa à reprodução das micrografias, as amostras foram recobertas com ouro e depois submetidas a vácuo.

5 Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na caracterização e na obtenção dos parâmetros de fabricação dos briquetes compostos de carvão vegetal e arroz. Analisa-se a diferença entre tratamentos térmicos quanto a consistência dos briquetes além de comparar as diferentes amostras por meio da densidade aparente, análise imediata e resistência à compressão. Por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura, foi possível comprovar diversas hipóteses levantadas.

5.1 Tratamento Térmico

As primeiras amostras, que eram preliminares afim de conhecer o briquete composto de carvão vegetal e arroz, foram submetidas ao TT1 (300°C por 1 hora). A amostra com 21% de amido perdeu sua consistência após o tratamento térmico. No entanto, a amostra com 17% de amido ficou consistente.

Para diminuir a velocidade de reação durante o tratamento térmico, decidiu-se trocar o tratamento térmico para o TT2 (Partindo de 100°C; aumento da temperatura em uma taxa de 5°C/min até 300°C; Temperatura constante 300°C por 1 hora). Todos os briquetes tratados apresentaram consistência e facilidade no manuseio. Com isso, todos os ensaios seguintes foram feitos com o TT2.

5.2 Densidade aparente

Os resultados de densidade aparente de cada amostra após o tratamento térmico são apresentados na

Tabela 10.

Tabela 10 - Densidade aparente dos briquetes compostos de arroz e carvão vegetal após o TT2

Amostra	Composição	Densidade aparente após Tratamento térmico (g/cm³)
CV	Carvão Vegetal	0,28
1	Arroz cozido, 10% de amido (+ 20% de água) – Almofariz	0,54
2	Arroz cozido, 10% de amido (+ 50% de água) – Almofariz	0,57
3	Arroz cozido, 20% de amido – Almofariz	0,43
4	Arroz cozido e seco moído, 20% de amido – Moagem de Alta Energia	0,55
5	Arroz cru moído, 20% de amido – Moagem de Alta Energia	0,66

Em comparação com os briquetes somente de carvão vegetal, todas as amostras apresentaram uma densidade aparente maior, possivelmente devido à grande porosidade dos briquetes provenientes da estrutura natural do carvão vegetal. Além deste fato, os briquetes compostos por carvão vegetal e amido sofrem um processo de fabricação, passando por moagem e compactação que também podem afetar a densidade aparente.

Comparando as amostras 1 e 2 com a amostra 3, com diferentes porcentagens de amido nas mesmas condições de homogeneização, nota-se que

a maior proporção de amido afetou negativamente a densidade aparente, apresentando uma queda de 20% entre a amostra 1 e 3, provavelmente devido à maior porosidade na amostra com mais amido (20% de amido). Na Figura 24, observa-se o efeito do incremento da porcentagem de amido na textura dos briquetes. Em (b) na figura, observa-se as estruturas porosas do amido na amostra com 20% de amido as quais não foram encontradas na figura (a), com a amostra com 10% de amido. Essa estrutura porosa pode ser responsável pela perda de densidade aparente.

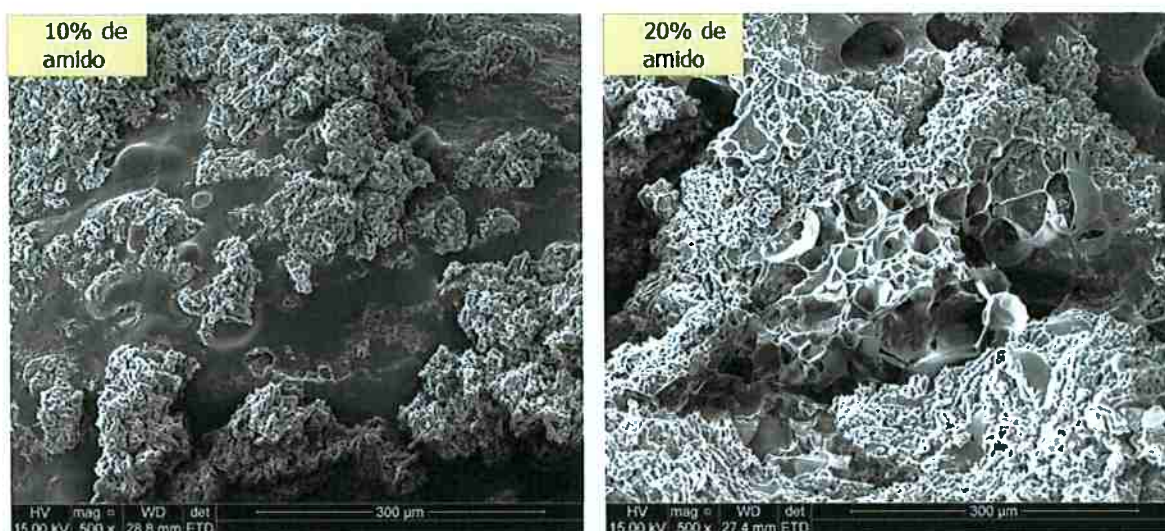


Figura 24 - (a) à esquerda, amostra 2, com 10% de amido após TT2; (b) à direita, amostra 3 com 20% de amido após TT2

Para a mesma quantidade de amido, alterando o método de mistura e as condições de preparação do arroz (amostra 3 e amostra 4), observa-se que a amostra 4, na qual foi utilizada a moagem de alta energia apresentou maior densidade aparente, possivelmente devido à maior homogeneização da mistura. As amostras misturadas manualmente aparentam estar homogêneas devido a coloração preta do carvão vegetal, que impede a visualização de partículas de arroz não misturadas. No entanto, a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 25), observa-se que nas amostras misturadas com o almofariz apresentam clusters de amido ao longo da superfície de fratura, enquanto a amostra feita por moagem de alta energia apresenta pequenos vacúolos de amido espalhados por toda a superfície, contribuindo para o aumento da densidade aparente.

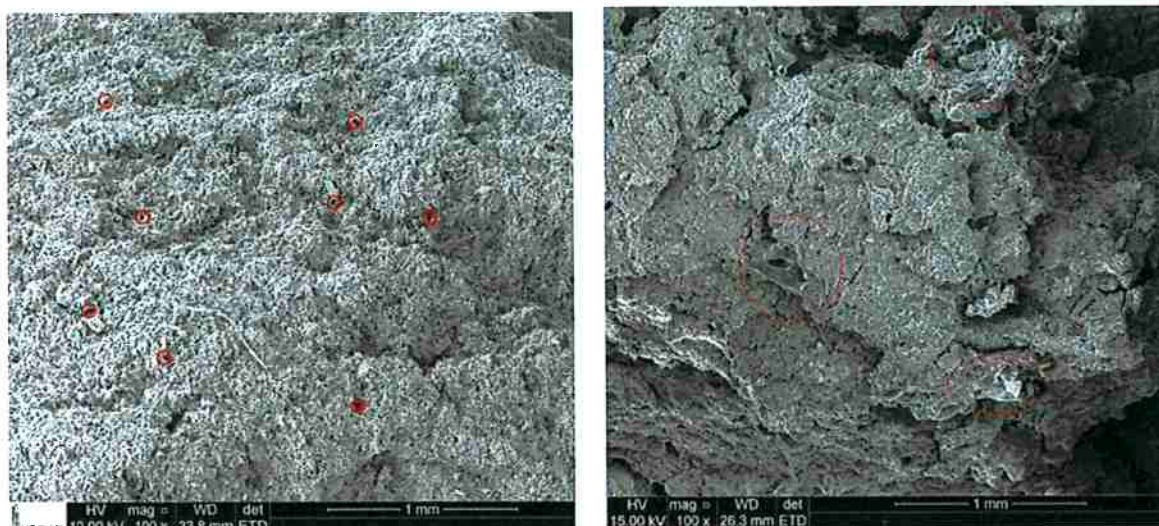


Figura 25 – À esquerda: Amostra 4 – arroz cozido, 20% de amido, Moagem de alta energia, após TT2. À direita: Amostra 3 – arroz cozido, 20% de amido, Almofariz, após TT2

A amostra 5, em que se utilizou o arroz cru foi a que apresentou a maior densidade aparente. Comparando as amostras 4 (arroz cozido) e 5 (arroz cru), têm-se que a utilização de arroz cru ao invés do arroz cozido impactou em 20% no valor da densidade aparente, com a amostra de arroz cru apresentando um valor maior. É possível pensar que o motivo da menor densidade da amostra com arroz cozido é devido ao fato de que o arroz cozido já passou por uma fase de gelatinização antes do tratamento térmico e, portanto, aglomeraria menos que a amostra com arroz cru que se gelatiniza pela primeira vez.

Entre as amostras 1 e 2, em que se modificou apenas a porcentagem de água adicionada, não houve uma variação significativa na densidade aparente.

5.3 Análises Imediatas

5.3.1 Voláteis dos briquetes após o tratamento térmico

Na Tabela 11, observa-se o teor de voláteis obtido nos briquetes após o tratamento térmico.

Tabela 11 - Porcentagem de voláteis nos briquetes após o TT2

Amostra	Composição	% Voláteis
CV	Carvão Vegetal	27%
1	Arroz cozido, 10% de amido (+ 20% de água) – Almofariz	28%
2	Arroz cozido, 10% de amido (+ 50% de água) – Almofariz	27%
3	Arroz cozido, 20% de amido – Almofariz	26%
4	Arroz cozido e seco moído, 20% de amido – Moagem de Alta Energia	29%
5	Arroz cru moído, 20% de amido – Moagem de Alta Energia	32%

Entre as amostras 1 a 3 e apenas carvão vegetal não houve alteração significativa na porcentagem de voláteis. Este fato sugere que a adição do arroz como aglutinante não alterou consideravelmente a porcentagem de voláteis dos briquetes.

Nas amostras feitas com moagem de alta energia (amostra 4 e 5), observa-se um pequeno aumento na porcentagem de voláteis em relação as amostras 1 a 3. Este fato pode estar associado com uma maior homogeneização na mistura.

A utilização de arroz cru ao invés do arroz cozido aumentou a porcentagem de voláteis do briquete em 10%, como pode ser visto nas amostras 4 e 5.

5.3.2 Carbono Fixo dos briquetes após o tratamento térmico

Na Tabela 12, observa-se o teor de carbono fixo obtido nos briquetes após o tratamento térmico:

Tabela 12 - Porcentagem de carbono fixo nos briquetes após o TT2

	Amostra	% Carbono Fixo
CV	Carvão Vegetal	71%
1	Arroz cozido, 10% de amido (+ 20% de água) – Almofariz	70%
2	Arroz cozido, 10% de amido (+ 50% de água) – Almofariz	71%
3	Arroz cozido, 20% de amido – Almofariz	72%
4	Arroz cozido e seco moído, 20% de amido – Moagem de Alta Energia	69%
5	Arroz cru moído, 20% de amido – Moagem de Alta Energia	66%

O teor de carbono fixo das amostras misturadas com almofariz e o teor do carvão vegetal são muito próximos, mostrando que a adição de arroz no briquete não alterou significativamente o teor de carbono fixo na mesma faixa do carvão vegetal sem o aglutinante.

Nas amostras feitas com moagem de alta energia (amostra 4 e 5), observa-se uma queda na porcentagem de voláteis em relação as amostras 1 a 3. A utilização de arroz cru ao invés do arroz cozido representou uma queda na porcentagem de carbono fixo do briquete em 4%, como pode ser visto nas amostras 4 e 5.

5.4 Resistência à compressão

Na Tabela 13, têm-se os resultados da resistência à compressão das amostras.

Tabela 13 – Resistência à compressão dos briquetes após o TT2

	Amostra	Resistência à compressão (kgf)
1	Arroz cozido, 10% de amido (+ 20% de água) – Almofariz	37,3
2	Arroz cozido, 10% de amido (+ 50% de água) – Almofariz	33,4
3	Arroz cozido, 20% de amido – Almofariz	39,5
4	Arroz cozido e seco moído, 20% de amido – Moagem de Alta Energia	86,4
5	Arroz cru moído, 20% de amido – Moagem de Alta Energia	94,3

Na Tabela 14, observa-se a resistência à compressão dos briquetes feitos com pedaços de carvão vegetal. Devido à grande heterogeneidade dos pedaços de carvão vegetal, observa-se uma grande variação dos resultados, permanecendo em uma faixa entre 46 e 270 kgf, com o maior valor e a maior média encontrada em um briquete feito com a altura na direção da fibra.

Tabela 14 - Resistência à compressão dos briquetes de carvão vegetal

Carvão Vegetal	Resistência à compressão (kgf)		
	Médio	Máximo	Mínimo
Altura do briquete na direção a favor da fibra	150	270	46
Altura do briquete na direção contrária à fibra	75	99	47

Comparando primeiramente os resultados obtidos das amostras com o briquete de carvão vegetal, têm-se que as amostras feitas com o almofariz resultaram em uma resistência menor do que a faixa estabelecida pelo carvão vegetal, enquanto a resistência encontrada nos briquetes feito com a moagem de

alta energia ficaram dentro da faixa estabelecida. Este aumento de resistência é proveniente da maior homogeneização da mistura e espalhamento dos vacúolos de amido, que tiveram o papel de aglutinar o carvão vegetal de forma homogênea, como visto no item 5.2. Nas amostras feitas com o almofariz, formou-se áreas em que se observa apenas o carvão vegetal e outras com clusters de amido, dificultando a ação do arroz como aglutinante e prejudicando a resistência à compressão, como visto na Figura 26.



Figura 26 – Amostra 2 (Arroz cozido, 20% de amido, almofariz) submetido ao TT2

Entre as amostras 1 e 2, nas quais apenas porcentagem de água foi variada e entre as amostras 2 e 3, nas quais variou-se a porcentagem de amido, não houve uma diferença significativa entre as resistências obtidas.

Essa semelhança entre as resistências à compressão destas amostras pode significar que a heterogeneidade entre o amido e o carvão vegetal quando utilizado o almofariz causou uma queda tão acentuada nos valores obtidos, de modo que impediu a análise de efeitos menores como a porcentagem de amido e de água. Para analisar esses efeitos individualmente, seriam necessárias novas amostras, todas feitas com a moagem de alta energia.

As amostras 4 e 5 indicam que a utilização de arroz cru ao invés de arroz cozido gerou um aumento de 10% na resistência a compressão.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

5.5.1 Morfologia do amido e do Carvão Vegetal

Na Figura 27, têm-se a morfologia do carvão vegetal moído no briquete, com partículas menores e outras maiores onde pode-se ver a estrutura típica do carvão vegetal.

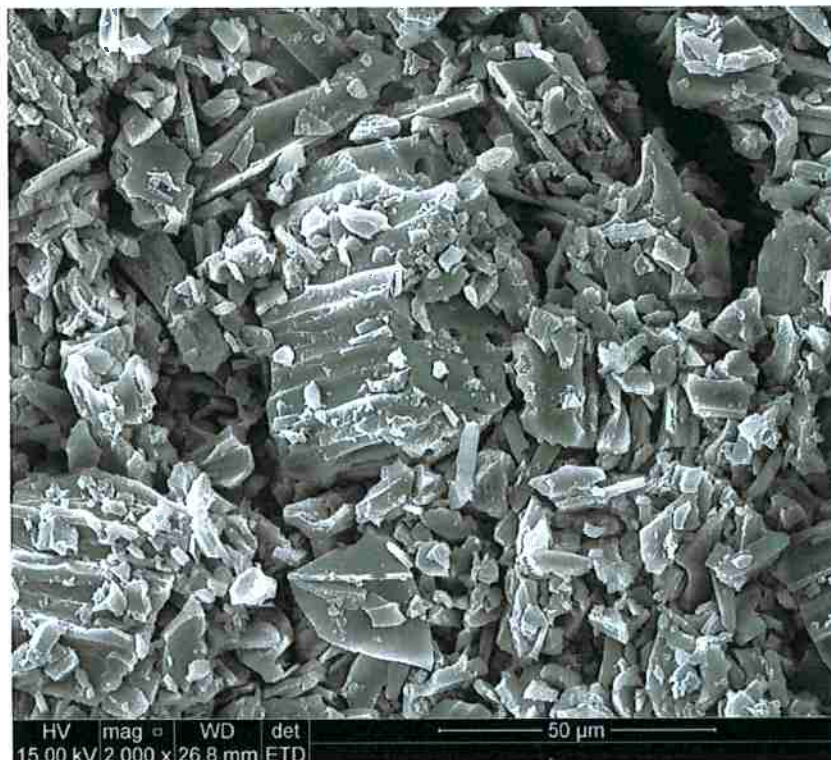


Figura 27 - Morfologia do Carvão Vegetal (TT2)

Na Figura 28, na qual a amostra possui 20% de amido, pode-se distinguir a morfologia do amido e a do carvão vegetal como indicam as setas. Quanto à morfologia do amido, pode-se observar que, nessa amostra, há regiões onde formou-se uma estrutura apenas de amido, com uma aparência fluida e muito porosa, similar a Figura 9 da revisão bibliográfica, que mostra a estrutura do amido de arroz tratada termicamente. Já o carvão vegetal não fluidifica, sendo possível observar partículas sólidas abaixo da granulometria utilizada para a briquetagem ($< 0,074$ mm para o carvão vegetal), aparentemente cobertas por um filme de amido na região da imagem.

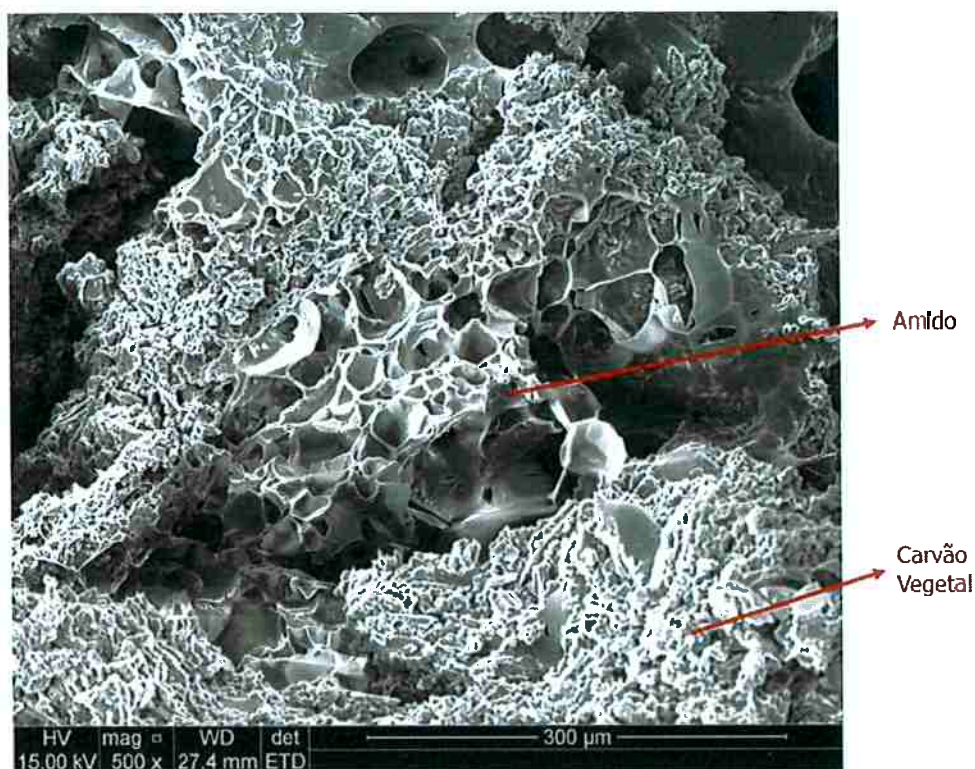


Figura 28 – Amostra 3 – arroz cozido, 20% de amido, Almofariz (após TT2)

5.5.2 Porcentagem de água adicionada

As Figura 29 e Figura 30 indicam que a maior adição de água na amostra pode ter influenciado na morfologia do amido após o tratamento térmico. Na Figura 30, o amido encontra-se mais fluido, formando uma matriz ao redor do carvão vegetal. Essa mesma estrutura não pode ser encontrada na amostra da Figura 29. Essa diferença de fluidez do amido, no entanto, não contribuiu significativamente nos índices estudados durante a caracterização (densidade aparente, resistência à compressão, teor de voláteis e carbono fixo).

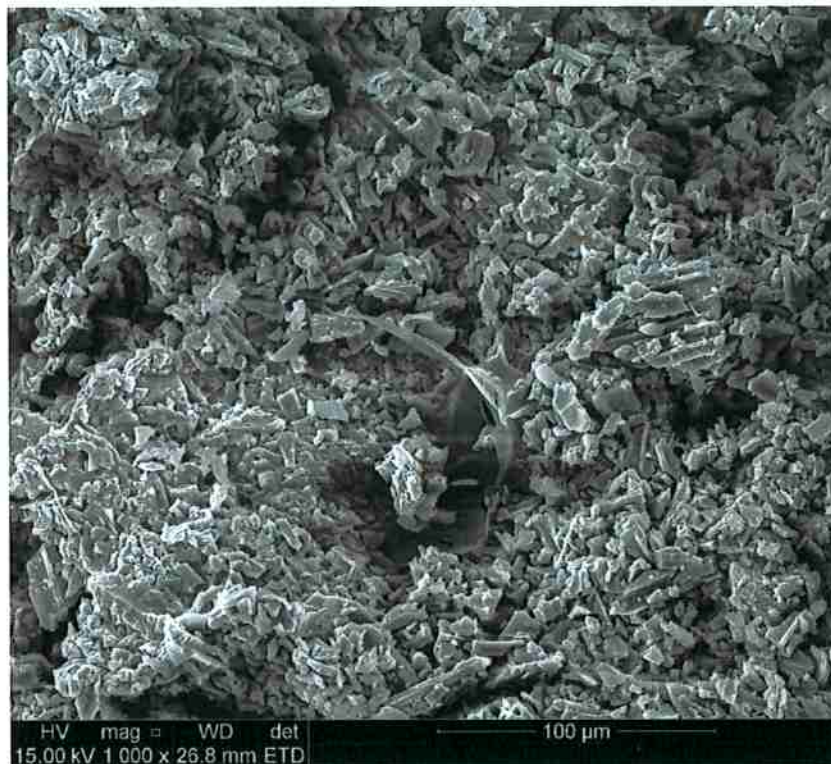


Figura 29 - Amostra 1 – arroz cozido, 10% de amido (+20% de água), Almofariz

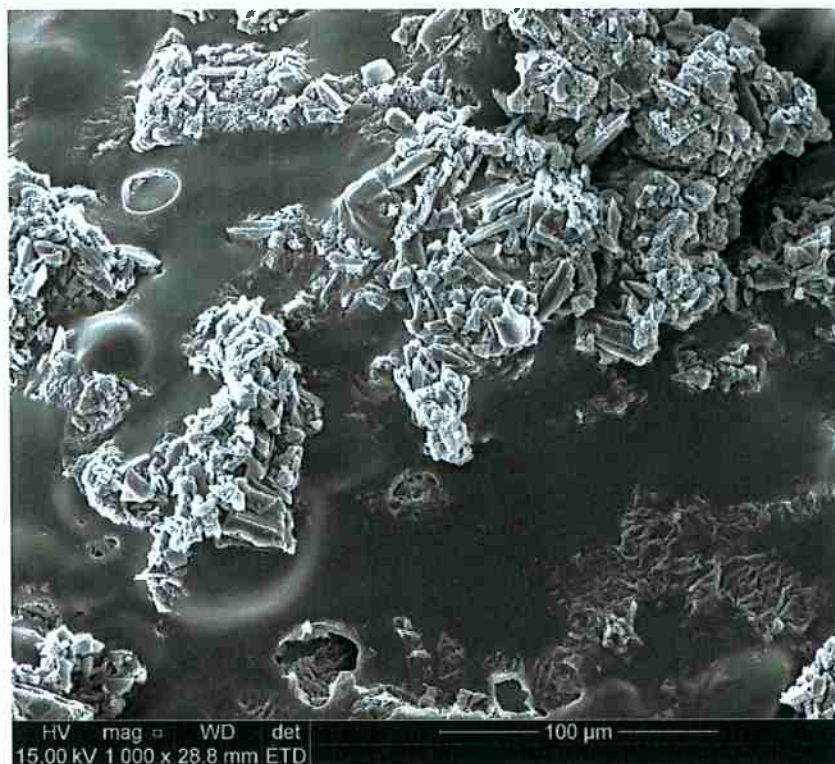


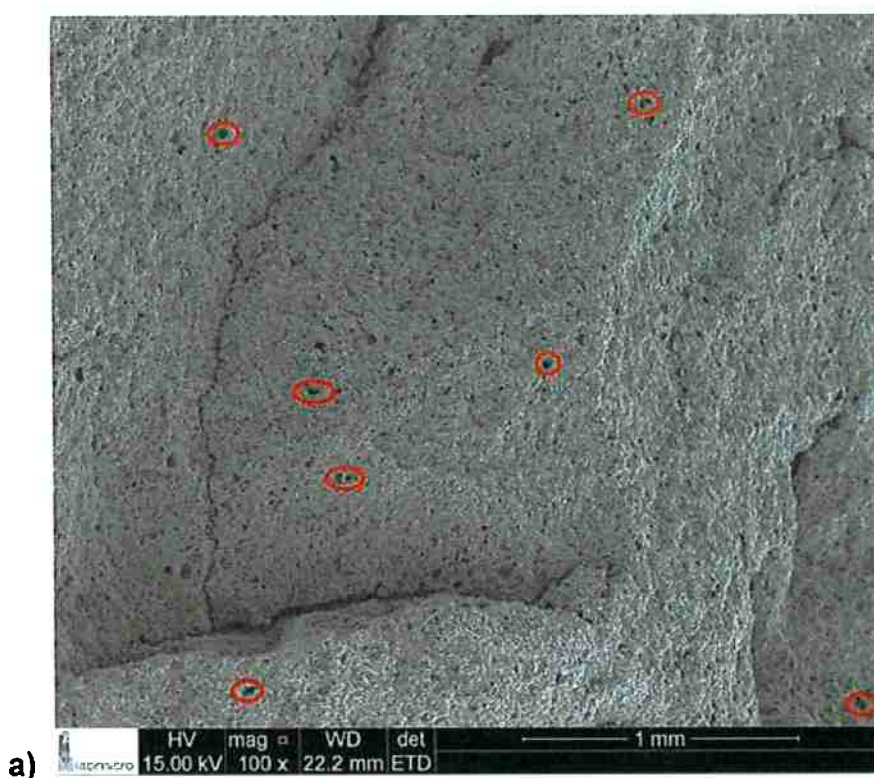
Figura 30 - Amostra 2 – arroz cozido, 10% de amido (+50% de água), Almofariz

5.5.3 Comparação entre Almofariz e Moagem de Alta energia

No item a) e b) da Figura 31, observa-se que quando o arroz foi moído e misturado com o carvão vegetal no moinho de alta energia, independente se foi usado cru ou cozido, obteve-se uma estrutura mais homogênea, com pontos de amido espalhados por toda a área, formando vacúolos que podem ser vistos na superfície de fratura. No entanto, no item c), quando se utilizou o almofariz, o amido não formou essa mesma estrutura, aparecendo em grandes quantidades em poucas regiões.

Além disso, comparando as superfícies de fratura do item a) e b) com o item c), vê-se que a superfície das amostras feita com moagem de alta energia apresentam-se menos trincada que a superfície da amostra feita com almofariz.

Portanto, a maior homogeneização da mistura para a fabricação dos briquetes parece ter sido um fator decisivo no aumento da resistência à compressão.



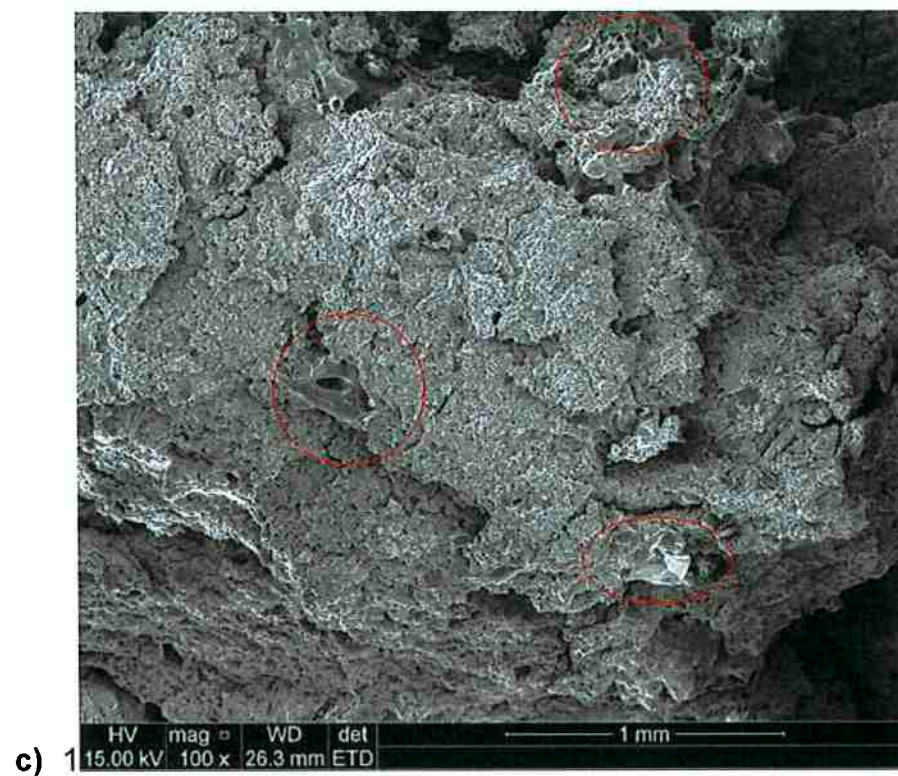
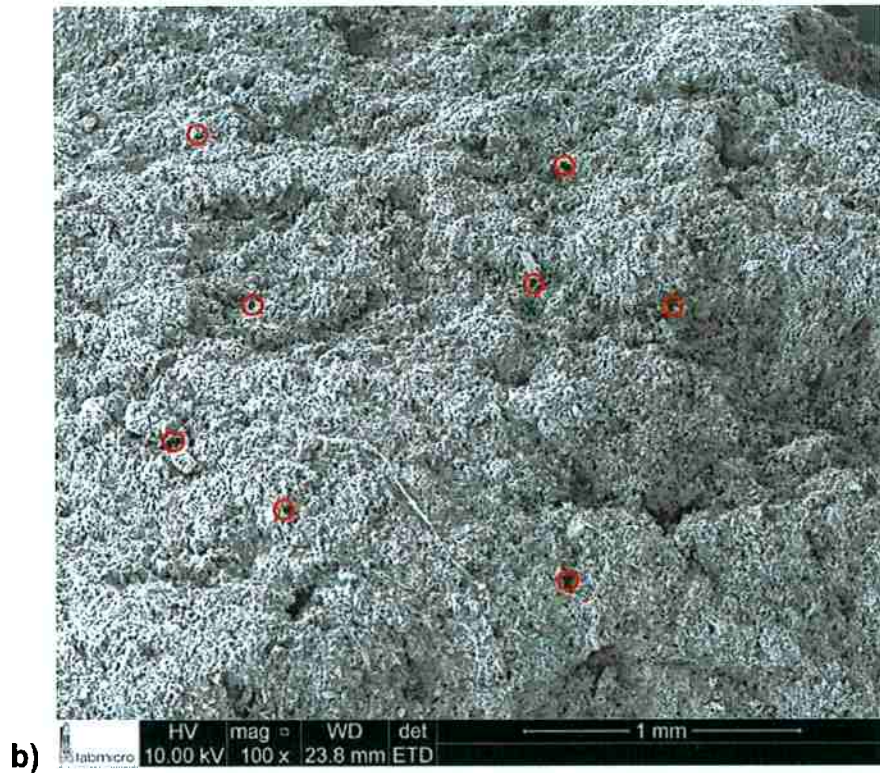


Figura 31 - a) Amostra 5 – arroz cru, 20% de amido, moagem de alta energia; b) Amostra 4 – arroz cozido, 20% de amido, Moagem de alta energia c) Amostra 3 – arroz cozido, 20% de amido, almofariz

5.5.4 Interação Amido e Carvão Vegetal

Na Figura 32, nota-se que, após o tratamento térmico, não parece haver ligação química entre o amido e o carvão vegetal e sim, apenas uma ligação física.

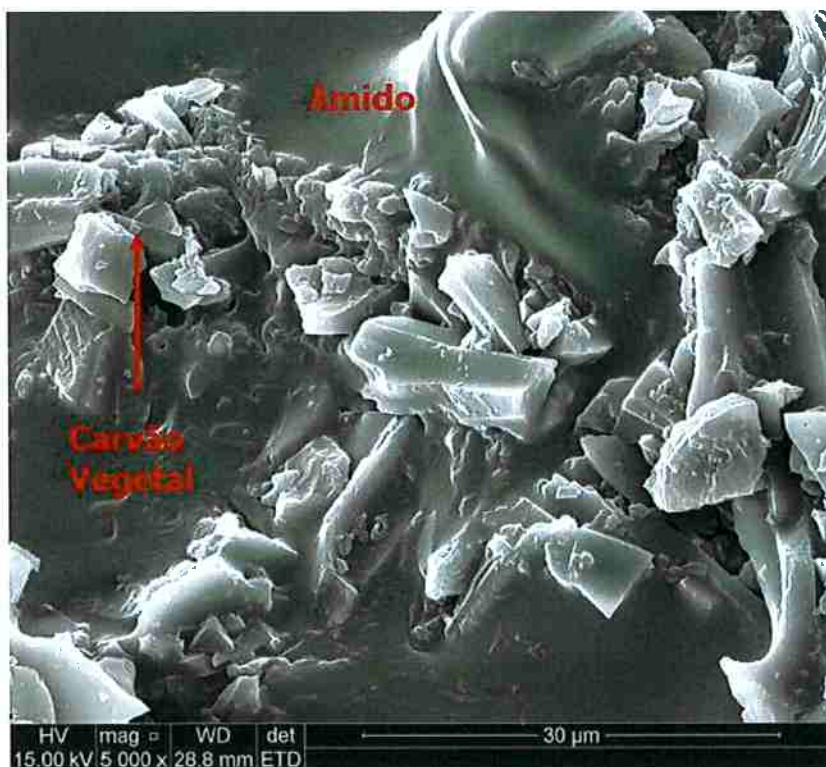


Figura 32 – Amostra 2 - arroz cozido, 10% de amido, Almofariz

Na Figura 33, observa-se que o amido formou um filme recobrindo as partículas de carvão vegetal.

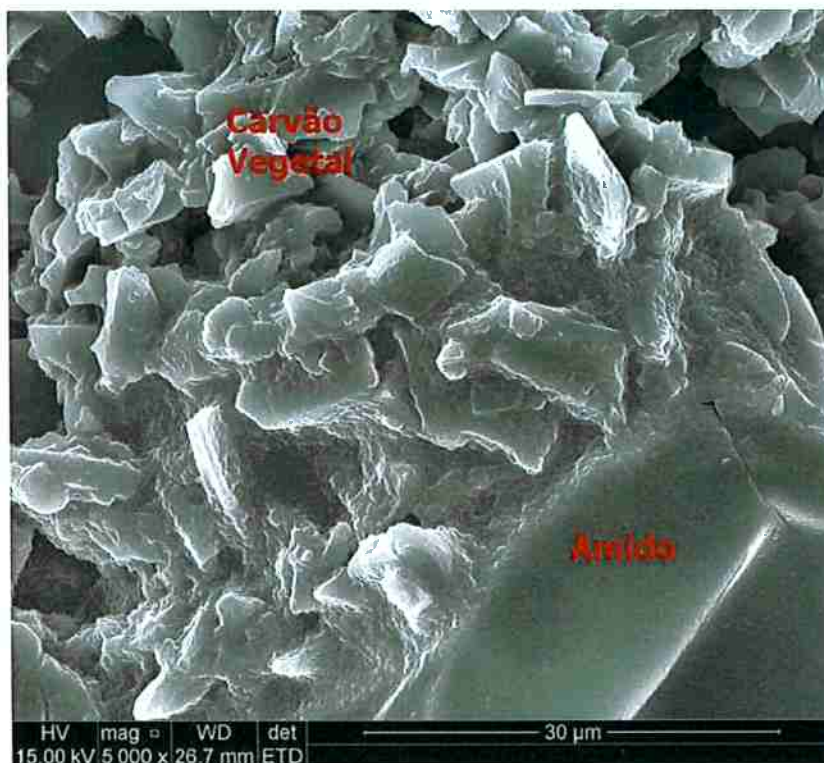


Figura 33 - Amostra 3 – arroz cozido, 20% de amido, Almofariz

Nas amostras feitas por moagem de alta energia, o amido formou vacúolos no carvão vegetal, onde pode-se enxergar um filme de amido por cima das partículas de carvão vegetal, como visto na Figura 34 e na Figura 35.



Figura 34 – Amostra 4 – arroz cozido, 20% de amido, Moagem de alta energia

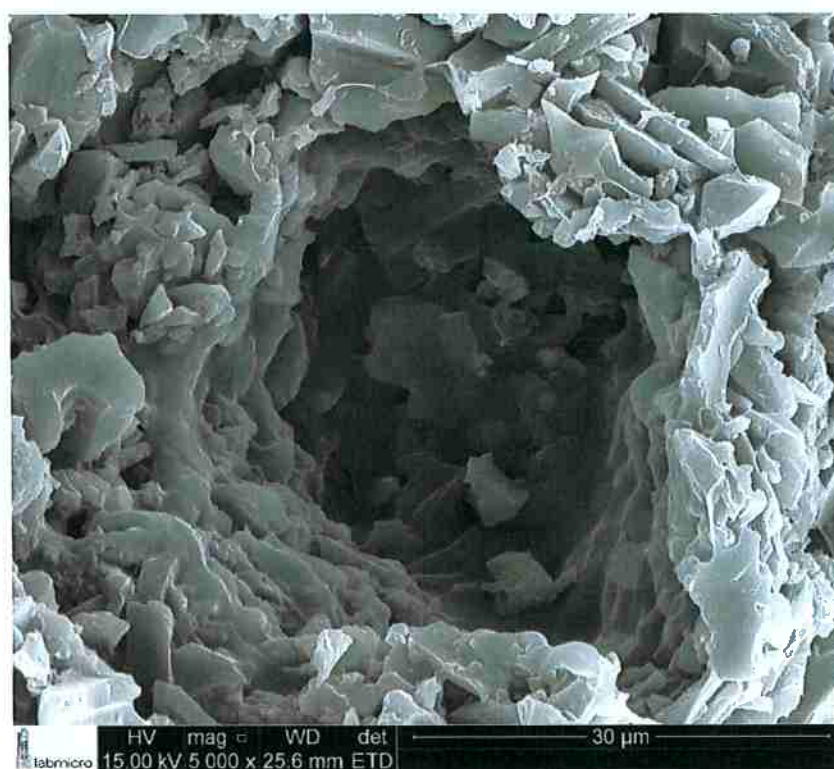


Figura 35 - Amostra 5 – arroz cru, 20% de amido, Moagem de alta energia

6 Conclusões

- Foram utilizados dois tratamentos térmicos diferentes, variando-se a temperatura inicial e a velocidade de aquecimento; A partir dos briquetes produzidos, aponta-se que o aquecimento lento é importante para que estes mantenham a consistência após o tratamento térmico, permitindo seu manuseio. Um fato que pode ter sido importante nesta diferença é a fase de gelatinização do amido, que ocorre entre 60°C e 70°C. No entanto, nesta pesquisa não foi possível obter resultados conclusivos em relação a este fato.
- A maior porcentagem de amido do briquete levou a uma menor densidade aparente, com a amostra com 20% de amido com 0,43 g/cm³ e o menor valor da amostra com 10% de amido com 0,54 g/cm³. A maior porcentagem de amido levou o briquete a uma maior porosidade, como pode ser visto também na microscopia eletrônica de varredura.
- O teor de amido adicionado como aglutinante nas amostras (10% e 20%) não alterou consideravelmente o teor de voláteis e carbono fixo nos briquetes. A média do teor voláteis ficou em 27% e de carbono fixo, 71%, iguais aos valores do carvão vegetal puro.
- A resistência à compressão também não apresentou melhora com uma variação de apenas 10% de amido entre as amostras, com a amostra de 10% de amido ficando com uma média de 35 kgf e a amostra de 20% com 39,5 kgf. No entanto, estas amostras foram realizadas utilizando o almofariz e, portanto, a não homogeneização dos grânulos de amido no briquete pode ter afetado a resistência de tal maneira que não é possível observar efeitos secundários.
- Nas amostras onde variou-se apenas a porcentagem de água, mas manteve-se a porcentagem de amido, foi possível observar uma diferença na fluidez do amido através da Microscopia Eletrônica de Varredura. Este fato pode estar atrelado a uma possível diferença na gelatinização. Essa diferença, no entanto, não alterou significativamente os resultados de caracterização dos briquetes.
- Comparando as amostras de arroz cozido feitas com o almofariz e a amostra de arroz cozido na qual a mistura foi feita utilizando a moagem

de alta energia, percebe-se uma melhora significativa nas propriedades. Pelo MEV, observou-se uma grande diferença na homogeneização do amido no carvão vegetal, com a formação de vacúolos de amido na amostra feita com a moagem de alta energia enquanto que com o almofariz, obteve-se a formação de clusters de amido, com elevada heterogeneidade. Este fato está atrelado com a grande dificuldade em se misturar o carvão vegetal com os grãos de arroz, que após a mistura com o almofariz, aparentam estar homogêneos devido a coloração preta do carvão que impede a visualização de partículas de arroz.

- As resistências à compressão das amostras feitas com moagem de alta energia ficaram dentro da faixa de resistência apresentada pelo carvão vegetal, chegando a valores maiores que parte das amostras de carvão vegetal. Já as amostras feitas com almofariz apresentaram resistências abaixo da faixa apresentada. Quanto à densidade aparente, todas as amostras apresentaram valores maiores que a do carvão vegetal puro.
- A resistência à compressão da amostra com arroz cozido utilizando moagem de alta energia apresentou grande melhora, chegando a 86,4 kgf enquanto o melhor resultado utilizando almofariz foi de 39,5 kgf. O teor de carbono fixo e de voláteis foi similar ao das outras amostras, com teor de 29% de voláteis e 69% de carbono fixo.
- A utilização de arroz cru no lugar do arroz cozido com a mesma proporção de amido elevou a densidade aparente em 20%, passando de 0,55 g/cm³ com o arroz cozido para 0,66 g/cm³ com o arroz cru. No entanto, esse efeito não ficou visivelmente claro através da microscopia eletrônica de varredura, ou seja, não foi possível observar uma grande mudança na porosidade. Essa diferença, portanto, pode estar relacionada com uma diferença na gelatinização, pois quando se utiliza o arroz cozido, este já passou previamente por uma etapa de gelatinização no cozimento, que leva a mudanças irreversíveis na estrutura enquanto o arroz cru está passando pelo processo de gelatinização pela primeira vez.
- Quanto a resistência à compressão, obteve-se um aumento de 9% quando se utilizou o arroz cru, passando de 86,4 kgf para 94,3 kgf.

- A utilização de arroz cru levou a um aumento do teor de voláteis e uma queda do teor de carbono fixo em relação à utilização de arroz cozido. Na amostra com arroz cru, o teor de voláteis foi de 32% e o teor de carbono fixo, 66% enquanto na amostra de arroz cozido foi de 29% e 69%. Esta diferença pode estar também atrelada às diferenças do processo de gelatinização, que pode ter influenciado a aglutinação, no entanto, a partir da caracterização feita neste trabalho não é possível concluir o motivo.

7 Referências

1. LINKE, P. P. Controle de Emissões de CO₂ na Siderurgia: Estratégias empresariais da ArcelorMittal Tubarão.
2. HENRY, S. ALTERNATIVE USES OF BIOMASS IN DECARBONISING INDUSTRY - A report to the Committee on Climate Change.
3. NACIONAL, S. et al. Siderurgia no Brasil. p. 1–16
4. WALTERS, N.; KIM, S. J. **World Steel Association**. Disponível em: <<https://www.worldsteel.org/media-centre/press-releases/2016/--World-crude-steel-output-decreases-by--2.8--in-2015.html>>.
5. PAULO, P.; MESQUITA, D. Sustentabilidade da siderurgia brasileira : eficiência energética , emissões e competitividade. p. 181–236.
6. MOURÃO, M. B. **Introdução à siderurgia**. ABM, 2007.
7. **PortalBrasil**. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/12/carvao-mineral-recebe-investimentos-em-tecnologia>>.
8. CNI – CONFED. NAC. DA INDÚSTRIA. INST. AÇO BRAS. **A indústria do aço no Brasil**.
9. QUIRINO, W. F.; BRITO, J. O. Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal. **LPF - Série Técnica**, n. 13, 1991.
10. IWAKIRI, S. et al. Utilização da madeira de eucalipto na produção de chapas de partículas orientadas – osb. **Cerne**, v. 10, n. 1, p. 46–52, 2004.
11. BACHA, C. J. C.; DE BARROS, A. L. M. Reflorestamento no Brasil: Evolução recente e perspectivas para o futuro. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, n. 66, p. 191–203, 2004.
12. YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781–1788, 2007.
13. QUIRINO, W. F. Aglutinantes para briquetagem de carvão vegetal. 1984.
14. ARSTAECO. **Solid Fuel**. Disponível em: <http://arstaeco.com/products/clean-energy/solid-fuel/#>>.

15. BENÍCIO, E. L. **Utilização de Resíduo Celulósico na Composição de Briquetes de Finos de Carvão Vegetal.**
16. DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. DA. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009.
17. BENINCA, C. **EMPREGO DE TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS NA ANÁLISE DE AMIDOS NATIVOS E QUIMICAMENTE MODIFICADOS DE DIFERENTES FONTES BOTÂNICAS.**
18. CORRADINI, E. et al. Amido Termoplástico. In: **EMBRAPA**. São Carlos: p. 27.
19. SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros**, v. 10, n. 1, p. 24–30, 2000.
20. RATNAYAKE, W. S.; JACKSON, D. S. A new insight into the gelatinization process of native starches. **Carbohydrate Polimers**, v. 67, n. 4, p. 511–529, 2007.
21. WANG, S. et al. Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, 2015.
22. CONGRESS, I. **Global Food Losses And Food Waste.**
23. RIUJI, C. et al. Char fuel production in developing countries – A review of urban biowaste carbonization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 1514–1530, 2016.
24. TACO. Tabela brasileira de composição de alimentos. **NEPA - Unicamp**, p. 161, 2011.