



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

KARINE ZANELLA

**Produção de briquetes de carvão vegetal por meio do beneficiamento do
bagaço da laranja (*Citrus sinensis*)**

CAMPINAS
2018

KARINE ZANELLA

**Produção de briquetes de carvão vegetal por meio do beneficiamento do
bagaço da laranja (*Citrus sinensis*)**

*Tese apresentada à Faculdade de
Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do título
de Doutora em Engenharia Química*

Orientador: Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA KARINE
ZANELLA E ORIENTADA PELO PROF. DR.
OSVALDIR PEREIRA TARANTO.

CAMPINAS

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 142447/2013-7
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5580-123>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

Z161p Zanella, Karine, 1987-
Produção de briquetes de carvão vegetal por meio do beneficiamento do bagaço da laranja (Citrus Sinensis) / Karine Zanella. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Osvaldir Pereira Taranto.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Bagaço de laranja. 2. Carbonização. 3. Carvão vegetal. 4. Briquetes. I. Taranto, Osvaldir Pereira, 1963-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Charcoal briquettes production by the processing of orange (Citrus Sinensis) solid wastes

Palavras-chave em inglês:

Orange solid wastes

Carbonization

Charcoal

Briquettes

Área de concentração: Engenharia Química

Títuloção: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora:

Osvaldir Pereira Taranto [Orientador]

Edson Tomaz

Waldir Antonio Bizzo

Jose Lino Gonçalves

Fabio Minoru Yamaji

Data de defesa: 21-06-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

FOLHA DE APROVAÇÃO

Tese de doutorado defendida por Karine Zanella e aprovada em 21 de junho de 2018 pela banca examinadora constituída dos doutores:

Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto – Orientador
FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Edson Tomaz
FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo
FEM/UNICAMP

Dr. José Lino Gonçalves
Limpgas – Tecnologia em Descarte de Gases Industriais LTDA

Prof. Dr. Fabio Minoru Yamaji
UFSCar – Campus de Socoraba

Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

“Sem o passo inicial,
ninguém vence as
distâncias”
Joanna De Ângelis

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, sem a permissão dEle, eu não chegaria até aqui.

Agradeço à minha família, em especial aos meus amados pais, Vanira e Reinaldo, que fizeram de tudo por mim, e ao meu irmão Ricardo pelo apoio de sempre. Vocês são minha luz.

Eternamente grata pelos meus queridos e amados amigos, que se tornaram minha família Campineira. Em especial à Sidi, Luizinha, Ciça, Dani, Re, Fer, Adriano, Gio, André, Leper, Fernando, Pah, Kaci. São especiais em minha vida.

Agradecimento especial ao meu namorado Victor, que apareceu em minha vida nos momentos finais da tese, e teve paciência suficiente para me aceitar. Obrigada e me desculpa por ter feito você ler a tese, mais de vez, hahaha. Eu te amo.

Aos colegas do LPTF/FEQ/UNICAMP, que sempre contribuíram para meu crescimento como pesquisadora.

Agradeço aos meus irmãos de caminhada, meus caros do Centro Espírita GEAE – Barão Geraldo. Vocês me trazem paz.

Agradeço pela oportunidade concedida de trabalhar na Rhodia, e ter podido, com isso, conhecer novos desafios e ter encontrado novos amigos no IBL. Meus queridos Fer, Nath, Gui, Ivan, Jean, Victor, Juh, Pri, Marie, Paula, Guará e Daniel. Vocês são especiais.

O meu grande agradecimento ao meu Orientador, Val, que no início de 2011 me aceitou, mesmo estando com o quadro cheio. Suas contribuições e amizade foram fundamentais em todos estes anos.

Obrigada ao Prof. Dr. Venkatesh Meda, por todo o auxílio prestado durante o período na *University of Saskatchewan*, em Saskatoon – Canadá.

Agradeço aos colaboradores da FEQ/UNICAMP, por todo o suporte prestado, em especial ao Seu Levi, que muito contribuiu para a realização deste trabalho.

Agradeço também ao CNPq pelo apoio financeiro deste projeto.

Não poderia deixar de agradecer ao Lino, que inicialmente me ajudou na etapa de densificação energética.

Agradeço imensamente ao Vinícius Concentino, aluno de IC do LPTF, que sem dúvidas, foi um anjo em minha vida.

Por fim, obrigada a todos que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho e para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química, do qual eu muito me orgulho. O caminho não foi fácil.

RESUMO

A busca por novas alternativas, visando à substituição dos combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis, tem se intensificado na comunidade científica, visto que os investimentos para produção de energia não acompanharam a demanda da mesma. Dentre estas alternativas, encontra-se a carbonização de biomassas para a produção de carvão vegetal. Os resíduos agrícolas são considerados como potenciais biomassas para este fim. No Brasil, tem-se atenção especial para os resíduos sólidos do processamento do suco de laranja (bagaço), devido à grande produção desta fruta no país. A aplicação da carbonização (pirólise lenta) nestes resíduos converte o bagaço da laranja em carvão vegetal para posterior produção dos briquetes de carvão vegetal. Como as partículas de carvão vegetal são compostas basicamente por carbono, material sem qualquer mecanismo de ligação quando compactado, para a formação dos briquetes faz-se necessário a etapa de densificação energética, onde ocorre a coesão entre as partículas de carvão vegetal, através da ação de um aglutinante, transformando as partículas em briquetes, produto de maior valor comercial e que pode ser utilizado como combustível sólido para a geração de energia. Com base no exposto, este trabalho teve como principal objetivo a produção de briquetes de carvão vegetal a partir da carbonização do bagaço da laranja utilizando quatro diferentes aglutinantes: amido de milho (AM), fécula de mandioca comercial (FMC), pectina com alto teor de metoxilação (Pec-1) e pectina com baixo teor de metoxilação (Pec-2). A carbonização foi realizada em atmosfera inerte (N_2) e em atmosfera reduzida de O_2 . Pelos resultados das análises químicas das partículas, foi escolhido trabalhar com as partículas obtidas em atmosfera reduzida de O_2 (maior rendimento, maior teor de carbono, maior poder calorífico e menor teor de cinzas). Para a formação dos briquetes, duas técnicas de misturas foram aplicadas, e três proporções mássicas dos aglutinantes (05, 10 e 15%). O tempo de compressão aplicado foi de 1 min, e a proporção entre água e partículas variou de acordo com o aglutinante aplicado. No total, foram obtidos 24 lotes de briquetes, os quais foram caracterizados e avaliados quimicamente e fisicamente pela análise química imediata, análise elementar, poder calorífico, índice de geração de finos (friabilidade), densidade aparente, resistência mecânica a compressão e com relação aos valores dos índices de combustão. Os resultados mostraram que a produção de briquetes de carvão vegetal a partir do beneficiamento do bagaço de laranja é passível de realização. Para a produção dos briquetes indica-se a aplicação da segunda técnica de mistura e o uso de 10% do aglutinante fécula de mandioca ou amido de milho, uma vez que estes aglutinantes produziram os briquetes com as mínimas exigências que um briquete com qualidade deve apresentar.

ABSTRACT

The demand for renewable alternatives to conventional fossil fuel energy sources continues to grow in the scientific community. A promising renewable energy source is charcoal production through the carbonization of biomass from agricultural residues. In Brazil, there is special interest in the solid residues of the orange juice processing (bagasse), due to the large production of the fruit in this country. The application of carbonization or slow pyrolysis to these residues converts the orange bagasse into charcoal to be used in the production of charcoal briquettes. As the charcoal particles are composed mainly of carbon, a material without any binding mechanism when compressed, densification using a binding agent is a necessary step for the formation of briquettes. This step allows the briquette to be of higher commercial value and to be used as a solid renewable fuel for power generation. So, the main objective of this work is to produce charcoal briquettes from the carbonization of orange bagasse and to determine the optimal binder using four types: corn starch (AM), cassava starch (FMC), pectin with high content of methoxylation (Pec-1) and pectin with low content of methoxylation (Pec-2). Carbonization was carried out in an inert nitrogen atmosphere (N_2) and in an atmosphere without significant amounts of free oxygen (O_2). From the results of the chemical analysis of the particles, the reduced atmosphere of O_2 was chosen to work with (higher yield, higher amount of carbon, higher calorific value and lesser content of ash). For the formation of the briquettes, two techniques of mixtures were applied and three mass proportions of binders (05, 10, and 15%). The compression time applied was 1 min, and the ratio of water and charcoal particles varied according to the applied binder. In total, 24 lots of briquettes were obtained, which were characterized and evaluated chemically and physically by the proximate analysis, elemental analysis, calorific value, generation of fines (friability), apparent density, mechanical resistance to compression and by their combustion indexes. The results showed that the production of charcoal briquettes by processing bagasse is possible. To produce the highest quality of briquette, the second mixing technique and the use of 10% of cassava starch or corn starch as the binder had the highest quality and shows promise as a renewable energy source.

LISTA DE FIGURA

Figura 3. 1. Morfologia da laranja (Adaptado de Ladaniya, 2008).....	18
Figura 3. 2. Esquema simplificado do processo de pirólise em leito fixo (Adaptado de Fagbemi, Khezami e Capart (2001).	21
Figura 3. 3. Produtos da pirólise em função do tempo de residência e da temperatura de reação (Adaptado de Mezerette e Girard (1991)).....	23
Figura 4. 1. Bagaço de laranja <i>in natura</i> e seco à 105 °C.	35
Figura 4. 2. Mufla utilizada na carbonização de bagaço de laranja.	36
Figura 4. 3. Moinho utilizado para cominuição do carvão vegetal e partículas de carvão vegetal.	37
Figura 4. 4. Molde cilíndrico e prensa hidráulica utilizados para produção dos briquetes de carvão vegetal.....	38
Figura 4. 5. Diagrama de Van Krevelen (Adaptado de Chaula et al. (2014)).....	43
Figura 4. 6. Friabilômetro utilizado para os ensaios de friabilidade dos briquetes.....	46
Figura 4. 7. Máquina universal de testes utilizada nos ensaios de compressão mecânica.	48
Figura 4. 8. Dispositivo-teste para a determinação do perfil de combustão.....	49
Figura 5. 1. Termograma e termograma diferencial do bagaço de laranja seco.....	52
Figura 5. 2. Representação gráfica da composição química determinada experimentalmente por Fluorescência de Raios-X para as partículas de carvão vegetal.	59
Figura 5. 3. Rendimento da produção dos briquetes de carvão vegetal obtidos a partir da Mix_1.....	61
Figura 5. 4. Rendimento da produção dos briquetes de carvão vegetal obtidos a partir da Mix_2.....	61
Figura 5. 5. Diagrama de Van Krevelen para os briquetes de carvão vegetal - A e B diferem entre si apenas pela escala dos eixos.....	66
Figura 5. 6. Índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal e Pec-1 (Mix_1) com 50% de água e tempo de compressão variável.	72
Figura 5. 7. Representação gráfica do índice de friabilidade do briquete de carvão vegetal produzido com o aglutinante Pec-1 e Mix_2.	74
Figura 5. 8. Briquetes de carvão vegetal produzidos com 10% de Pec-1.	75
Figura 5. 9. Briquetes de carvão vegetal produzidos com 10% de Pec-2.	77
Figura 5. 10. Representação gráfica do índice de friabilidade do briquete de carvão vegetal produzido com o aglutinante Pec-2 com a Mix_1 e a Mix_2.	78

Figura 5. 11. Representação gráfica do índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal e AM em função da razão carvão/água (m/v).	80
Figura 5. 12. Representação gráfica do índice de friabilidade do briquete de carvão vegetal produzido com o aglutinante Amido Industrial e Mix_2.	82
Figura 5. 13. Briquetes de carvão vegetal produzidos com 10% de AM para ambas as misturas.	83
Figura 5. 14. Briquetes de carvão vegetal produzidos com 10% de FMC para ambas as misturas.	85
Figura 5. 15. Representação gráfica do índice de friabilidade do briquete de carvão vegetal produzido com o aglutinante FMC e Mix_1 e Mix_2.....	86
Figura 5. 16. Índices de friabilidade dos briquetes produzidos a partir da Mix_1 (Fig. 5.16A) e Mix_2 (Fig. 5.16B).....	88
Figura 5. 17. Briquete com 10% de AM (Mix_2) antes (A) e após (B) o ensaio de compressão mecânica.....	94
Figura 5. 18. Triplicata das curvas <i>Stress</i> × <i>Strain</i> dos briquetes produzidos pela Mix_1.....	96
Figura 5. 19. Curvas <i>Stress</i> × <i>Strain</i> dos briquetes produzidos pela Mix_2.....	99
Figura 5. 20. Curvas médias <i>Stress</i> × <i>Strain</i> dos briquetes produzidos pela Mix_1 (A) e pela Mix_2 (B) com diferentes aglutinantes.....	101
Figura 5. 21. Termograma e termograma diferencial das partículas de carvão vegetal.	106
Figura 5. 22. Perfil de combustão dos briquetes produzidos com amido de milho aplicando a Mix_1 (Fig. 5.22-A) e a Mix_2 (Fig. 5.22-B).....	107
Figura 5. 23. Perfil de combustão dos briquetes produzidos com fécula de mandioca comercial aplicando a Mix_1 (Fig. 5.23-A) e a Mix_2 (Fig. 5.23-B).....	108
Figura 5. 24. Perfil de combustão dos briquetes produzidos com Pectina-1 aplicando a Mix_1 (Fig. 5.24-A) e a Mix_2 (Fig. 5.24-B).	109
Figura 5. 25. Perfil de combustão dos briquetes produzidos com Pectina-2 aplicando a Mix_1 (Fig. 5.25-A) e a Mix_2 (Fig. 5.25-B).	110
Figura 5. 28. Briquetes de carvão vegetal após os ensaios de combustão.....	113
Figura 5. 29. Perfis de concentração dos gases O ₂ e CO ₂ emitidos durante a combustão dos briquetes produzido com a Mix_1.....	116
Figura 5. 30. Perfis de concentração dos gases O ₂ e CO ₂ emitidos durante a combustão dos briquetes produzido com a Mix_2.....	117

LISTA DE TABELA

Tabela 3. 1. Variações do processo de pirólise e seus produtos primários.....	25
Tabela 3. 2. Principais aplicações dos produtos primários do processo de pirólise.	26
Tabela 4. 1. Classificação dos finos gerados pelo teste de tamboreamento.	47
Tabela 5. 1. Análise química imediata dos materiais utilizados na produção dos briquetes...54	
Tabela 5. 2. Análise elementar dos materiais utilizados para a produção dos briquetes.	55
Tabela 5. 3. Caracterização das partículas de carvão vegetal.....	57
Tabela 5. 4. Composição química determinada experimentalmente por Fluorescência de Raios-X para as partículas de carvão vegetal, apresentada na forma de óxidos.	58
Tabela 5. 5. Análise química imediata dos briquetes de carvão vegetal.	62
Tabela 5. 6. Análise elementar dos briquetes de carvão vegetal.	64
Tabela 5. 7. Poder calorífico superior dos materiais utilizados.....	68
Tabela 5. 8. Poder calorífico superior e inferior dos pós dos briquetes de carvão vegetal.....	68
Tabela 5. 9. Índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal (Pec-1, Mix_1) com 50% de água e tempo de compressão variável.	71
Tabela 5. 10. Classificação dos briquetes de carvão vegetal (Pec-1, Mix_1) com 50% de água e tempo de compressão variável.....	72
Tabela 5. 11. Índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal (Pec-1, Mix_2) com 50% de água e tempo de compressão de 1 minuto.	73
Tabela 5. 12. Índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal (Pec-2, Mix_1 e Mix_2) com 50% de água e tempo de compressão de 1 minuto.....	77
Tabela 5. 13. Índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal (Amido, Mix_1) de acordo com a razão carvão:água (m:v) e tempo de compressão de 1 minuto.....	79
Tabela 5. 14. Índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal e AM (Mix_2) de acordo com a proporção de aglutinante.	82
Tabela 5. 15. Índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal (FMC, Mix_1 e Mix_2) com 50% de água e tempo de compressão de 1 minuto.....	85
Tabela 5. 16. Índice de friabilidade de acordo com o tamanho da partícula de carvão vegetal.	90
Tabela 5. 17. Densidade aparente dos briquetes (g/cm ³) de carvão vegetal.	92
Tabela 5. 18. Valores <i>Stress</i> × <i>Strain</i> dos briquetes de carvão produzidos pela Mix_1.	95
Tabela 5. 19. Deformação dos briquetes da Mix_1 sofrida na pressão de 1,5 MPa.....	96
Tabela 5. 20. Valores <i>Stress</i> × <i>Strain</i> dos briquetes de carvão produzidos pela Mix_2.	98

Tabela 5. 21. Deformação dos briquetes da Mix_2 sofrida na pressão de 1,5 MPa.....	99
Tabela 5. 22. Módulo de Young (MPa) dos briquetes de carvão vegetal.....	102
Tabela 5. 23. Porcentagem de variação da resistência mecânica de cada briquete com relação ao valor referencial de 1,5 MPa.	103
Tabela 5. 26. Média dos valores de C,N,H,S,O dos briquetes de carvão vegetal.....	114

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. OBJETIVO PRINCIPAL.....	17
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. LARANJA	18
3.1.1. Morfologia e Composição da Laranja	18
3.1.2. Aplicação da Laranja na Indústria Química.....	20
3.2. PIRÓLISE	21
3.2.1. Classificação dos Processos de Pirólise	23
3.2.2. Etapas do Processo de Pirólise.....	26
3.3. CARVÃO VEGETAL	27
3.4. DENSIFICAÇÃO ENERGÉTICA (BRIQUETAGEM)	28
3.4.1. Etapas da Produção dos Briquetes	29
3.4.2. Aglutinantes	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1. PREPARO DA BIOMASSA	34
4.2. PIRÓLISE EM LEITO FIXO (CARBONIZAÇÃO).....	35
4.3. COMINUIÇÃO DO CARVÃO VEGETAL	37
4.4. DENSIFICAÇÃO ENERGÉTICA	37
4.5. ANÁLISES	40
4.5.1. Análise Química Imediata	40
4.5.1.1. Análise de umidade	40
4.5.1.2. Análise de voláteis.....	41
4.5.1.3. Análise de cinzas e carbono fixo	41
4.5.2. Análise Elementar.....	42
4.5.3. Análise Termogravimétrica (TGA)	43
4.5.4. Fluorescência de Raios X (XRF)	44
4.5.5. Poder Calorífico	45
4.5.6. Resistência Mecânica.....	46
4.5.6.1. Friabilidade (índice de quebra e abrasão).....	46
4.5.6.2. Densidade aparente.....	47
4.5.6.3. Análise de resistência a compressão.....	48

4.5.7. Perfil de Combustão.....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO BAGAÇO DE LARANJA	51
5.2. ANÁLISE QUÍMICA IMEDIATA DOS MATERIAIS UTILIZADOS.	54
5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE CARVÃO VEGETAL.....	55
5.3.1. Fluorescência de Raios-X (XRF).....	58
5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS BRIQUETES DE CARVÃO VEGETAL	60
5.4.1. Análise Química Imediata dos briquetes de carvão vegetal	62
5.4.2. Análise Elementar e Poder Calorífico dos Briquetes de Carvão Vegetal.....	63
5.4.3. Resistência Mecânica dos Briquetes de Carvão Vegetal	70
5.4.3.1. Friabilidade dos briquetes.....	70
5.4.3.1.1. <i>briquetes obtidos com o aglutinante Pec-1 e Mix_1</i>	70
5.4.3.1.2. <i>Briquetes obtidos com o aglutinante Pec-1 e Mix_2</i>	73
5.4.3.1.3. <i>Comparação entre os briquetes produzidos pela Mix_1 e Mix_2 utilizando Pec-1</i>	75
5.4.3.1.4. <i>Briquetes obtidos com o aglutinante Pec-2, Mix_1 e a Mix_2</i>	76
5.4.3.1.5. <i>Briquetes obtidos com o aglutinante AM e Mix_1</i>	79
5.4.3.1.6. <i>Briquetes obtidos com o aglutinante AM e Mix_2</i>	81
5.4.3.1.7. <i>Comparação entre os briquetes produzidos pela Mix_1 e Mix_2 utilizando AM como aglutinante</i>	83
5.4.3.1.8. <i>Briquetes obtidos com o aglutinante FMC, Mix_1 e Mix_2</i>	84
5.4.3.1.9. <i>Considerações finais sobre o índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal</i>	87
5.4.3.1.10. <i>Briquetes produzidos com Chia e Cal</i>	91
5.4.3.2. Densidade Aparente dos Briquetes de Carvão Vegetal	92
5.4.3.3. Resistência a Compressão Mecânica.....	93
5.4.3.3.1. Resistência a compressão dos briquetes produzidos pela Mix_1	95
5.4.3.3.2. Resistência a compressão dos briquetes produzidos pela Mix_2	97
5.4.3.3.3. Considerações finais sobre a resistência a compressão mecânica	100
5.4.4. Perfil de Combustão.....	105
5.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE OS RESULTADOS	118
6. CONCLUSÃO.....	119
REFERÊNCIAS	121

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a busca por novas alternativas para a geração de energia tem se intensificado na comunidade científica. No Brasil, os investimentos para produção de energia não acompanharam a evolução da demanda, portanto, a pesquisa sobre diferentes opções de geração adicional de energia possui importância singular. Diante deste contexto, houve um aumento no interesse do uso dos resíduos de biomassa como fonte de energia, utilizando sistemas de gaseificação, combustão e pirólise, visando a substituição dos combustíveis fósseis por fontes de energia renováveis (Carvalho e Poppe, 2010).

Em suma, biomassa é todo material orgânico, de origem vegetal, que possui energia disponível para queima. O Brasil se destaca como um país com grande potencial para o aproveitamento de biomassa no processo de conversão termoquímica, destacando-se a madeira e resíduos florestais, os resíduos pecuários e os resíduos agrícolas (Yaman, 2004; Alho, 2012).

Dentre os resíduos agrícolas, destacam-se os resíduos sólidos do processamento do suco de laranja, que quando tratado adequadamente recebe o nome de bagaço da laranja. De acordo com Korsten e Taverner (2012), o Brasil está em primeiro lugar no *ranking* entre os países mais importantes na produção de frutas cítricas. Com relação à produção de laranja, esta produção está estimada em 385,20 milhões de caixas (de 40,8 quilos) para a safra de 2017/2018 (Pes, 2017). Durante o processamento de uma laranja, cerca de 40 a 60% de seu peso é considerado como resíduo (Licandro e Odio, 2002). Logo, a busca pela utilização destes resíduos como subprodutos, torna-se interessante.

Uma alternativa à sua aplicação seria a aplicação da carbonização (pirólise lenta) nos resíduos sólidos. Segundo Tienne, Deschamps e Andrade (2004), esta técnica converteria o bagaço da laranja a carvão vegetal, ampliando seus usos e, ao mesmo tempo, facilitando o seu transporte, armazenamento e manuseio, além de possuir como vantagem adicional a redução da exploração das florestas nativas (Quirino e Brito, 1991). O Brasil destaca-se no setor mundial como maior produtor e consumidor de carvão vegetal sendo o único país no mundo no qual este insumo tem uma aplicação industrial em grande escala, como destino principal, a produção de ferro gusa e aço e ainda ferro ligas e silício metálico (AMS, 2008).

A técnica de carbonização possui como objetivo principal a obtenção da fase sólida nos produtos finais. As partículas de carvão vegetal (fase sólida) são compostas basicamente por carbono, material não deformável sem qualquer mecanismo de ligação quando compactado e, para a transformação destas partículas em briquetes faz-se necessário a etapa de densificação energética, a qual concentra a energia disponível.

Por isso, a maior dificuldade na produção de briquetes é justamente a busca de um aglutinante que promova as características necessárias que um briquete de boa qualidade deve possuir. Os aglutinantes mais utilizados no processo de densificação energética são o amido de milho e a fécula de mandioca, contudo outros aglutinantes vêm sendo estudados com o intuito de se tornarem uma alternativa a estes materiais e simultaneamente melhorar as características químicas e físicas do briquete de carvão vegetal.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO PRINCIPAL

Este trabalho teve como objetivo geral a produção de briquetes de carvão vegetal a partir do beneficiamento do resíduo sólido da laranja (bagaço), utilizando a carbonização na etapa de pirólise e quatro diferentes aglutinantes na etapa de densificação energética.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinação da atmosfera de carbonização que forneceu as partículas de carvão com melhores características, de acordo com as análises química imediata, análise elementar e análise do poder calorífico.
2. Produção de briquetes de carvão vegetal utilizando duas técnicas de mistura e diferentes aglutinantes (amido de milho, fécula de mandioca, pectina com alto teor de metoxilação e pectina com baixo teor de metoxilação).
3. Comparação dos diferentes lotes de briquetes de carvão vegetal em termos de suas características físico-químicas e das resistências mecânicas.
4. Determinação das variáveis de produção que forneceu os briquetes com características adequadas (composição físico-química pertinente à carvão vegetal, baixo teor de aglutinante, elevado poder calorífico, resistência mecânica satisfatória) para possíveis aplicações como biocombustível.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. LARANJA

A laranja (*Citrus sinensis*) é uma das frutas mais conhecidas, cultivadas e estudadas no mundo, tendo como principal produto o suco. De acordo com Korsten e Taverner (2012), o Brasil está em primeiro lugar no *ranking* entre os países mais importantes na produção de frutas cítricas. A maior parte da produção destas frutas, no Brasil, ocorre no estado de São Paulo, e de acordo com a Pesquisa de Estimativa de Safra de laranja 2017/18 (Pes, 2017), no parque comercial citrícola de São Paulo e Minas Gerais, esta produção está estimada em 385,20 milhões de caixas (de 40,8 quilos). Dentre as variedades de laranja que são comumente comercializadas no Brasil, destacam-se a produção das laranjas Pêra, Hamlin, Natal, Valencia, Pineapple e Westin, todas pertencentes ao grupo de laranjas doces (Fairchild e Gunter, 1986; Kimball, 1991).

3.1.1. Morfologia e Composição da Laranja

A laranja é composta basicamente de três partes morfológicas: epicarpo, mesocarpo e endocarpo (Ting e Rouseff, 1986). Uma representação da morfologia da laranja é apresentada na Figura 3.1 a seguir:

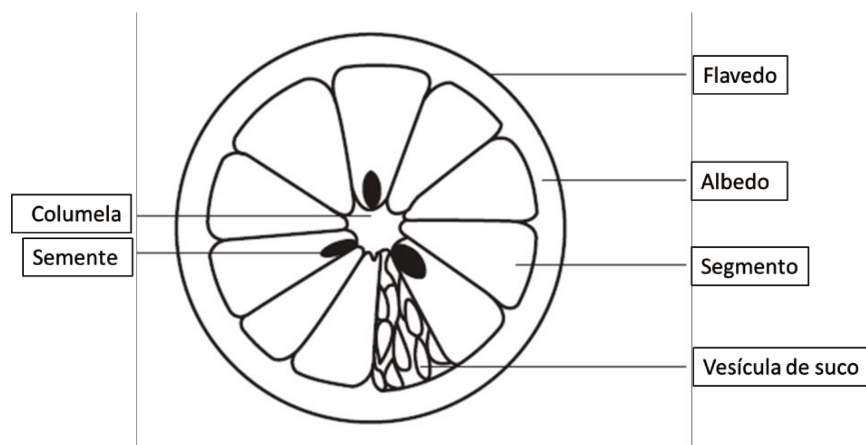


Figura 3. 1. Morfologia da laranja (Adaptado de Ladaniya, 2008).

A casca da laranja (pericarpo) consiste predominantemente de duas porções, denominadas de flavedo (epicarpo) e albedo (mesocarpo).

O flavedo consiste na porção colorida e externa da casca, é geralmente fino, e nesta camada, estão localizadas as células que contêm os carotenoides, responsáveis pela coloração das frutas cítricas. No flavedo também se encontram as glândulas que possuem os óleos essenciais aromáticos que fornecem o aroma característico, D-limoneno em maioria. O flavedo recebe este nome devido à presença de flavonoides em sua composição (Ting e Rouseff, 1986; Braddock, 1999; Ortiz, 2002; Ladaniya, 2008).

Imediatamente sob o flavedo está localizado o albedo, que é tipicamente uma camada espessa, branca e esponjosa que consiste de células parenquimatosas, ricas em lignina, substâncias pécicas, celulósicas e hemicelulósicas. A espessura e consistência do albedo divergem entre as espécies, tangerinas possuem camada fina do albedo (1-2 mm), enquanto que a laranja possui uma camada ligeiramente espessa (2-5 mm). O albedo envolve completamente o endocarpo, que é a porção comestível da fruta, protegendo-o de possíveis impactos. A nomenclatura albedo provém do latim *albus* que significa branco (Soule e Grierson, 1986; Ting e Rouseff, 1986; Braddock, 1999; Ortiz, 2002; Mendonça et al., 2006; Ladaniya, 2008).

A parte comestível do fruto (endocarpo) é composta por um conjunto de segmentos. Normalmente, os frutos cítricos possuem entre 8 e 13 segmentos. Dentro de cada segmento estão localizadas as sementes, que contêm lipídios, proteínas e carboidratos, e as vesículas de suco, também denominadas de polpa, a qual varia a intensidade da cor de acordo com o teor de carotenoides e antocianinas em sua composição. Essas vesículas contêm além do suco, outros componentes solúveis como enzimas e óleos essenciais (Ting e Rouseff, 1986; Braddock, 1999; Ortiz, 2002; Korsten e Taverner, 2012).

A parte central da fruta, conhecida como columela, apresenta consistência e textura muito similar à do albedo e é conectada a este através das membranas presentes entre os segmentos. (Soule e Grierson, 1986; Ortiz, 2002).

Muitos constituintes químicos estão presentes nos tecidos apresentados acima, e de acordo com Braddock (1999), na laranja, estão distribuídos da seguinte maneira: 85% de água e 15% de sólidos, dos quais, 10% são açúcares solúveis (glicose, frutose, sacarose, xilose e ramnose), 2% são fibras (pectina, hemicelulose, celulose e lignina), 1% são os ácidos orgânicos (ascórbico, cítrico, málico, oxálico), 1% são aminoácidos e proteínas (prolina, ácido aspártico e asparagina), 0,7% são minerais (potássio, fósforo, cálcio e magnésio) e, 0,3% são óleos (terpenos) e lipídeos (ácidos linoleico e linolênico).

3.1.2 Aplicação da Laranja na Indústria Química

Durante o processamento de uma laranja, cerca de 40 a 60% de seu peso é considerado como resíduo (Licandro e Odio, 2002) e um dos principais problemas que as indústrias processadoras de suco de laranja enfrentam é o destino do grande volume de resíduos sólidos e líquidos produzidos. Os resíduos sólidos são constituídos pelas cascas, pedaços de membranas, vesículas de suco, sementes e polpas e, quando tratados adequadamente são denominados de bagaço da laranja. Entre os resíduos líquidos, a “água amarela”, composta por proteínas, óleos essenciais, pectinas, açúcares, ácidos orgânicos e sais, é o que mais preocupa, pois contém altos índices de matéria orgânica, tornando-o um agente altamente poluidor (Tavares et al., 1998; Braddock, 1999). Diante desta situação, a busca pela utilização destes resíduos como subprodutos, torna-se interessante.

Os produtos obtidos a partir dos resíduos das indústrias processadoras do suco de laranja são de grande valor comercial e, entre eles destacam-se o farelo de polpa cítrica como complemento de ração animal, os óleos essenciais, o d-limoneno, a aplicação como material adsorvente com características semelhantes ao carvão ativado, a pectina comercial e a aplicação dos *pellets* como fonte energética (Braddock, 1999; Licandro e Odio, 2002; Arami et al., 2005).

Uma alternativa a estas aplicações, mas ainda dentro do campo energético, seria a aplicação da carbonização nos resíduos sólidos. De acordo com Tienne, Deschamps e Andrade (2004), esta técnica converteria o bagaço da laranja a carvão vegetal, ampliando seus usos e, ao mesmo tempo, facilitando o seu transporte, armazenamento e manuseio. Além de possuir como vantagem adicional a redução da exploração das florestas nativas (Quirino e Brito, 1991).

Ainda segundo os mesmos autores, este carvão vegetal produzido, briquetado ou não, poderia ser usado para queima direta em fornalhas de caldeiras, em cerâmicas, olarias, padarias, pizzarias, termoelétricas, fogões e churrasqueiras etc. Além disso, os subprodutos da carbonização (bio-óleo e gases não condensáveis), possivelmente, encontrariam uma larga aplicação nos cultivos orgânicos, na preservação de madeira, na fabricação de adesivos, na indústria alimentícia, etc.

3.2. PIRÓLISE

As crises de petróleo da década de 70 evidenciaram a forte dependência mundial deste produto fóssil. A partir destas crises iniciaram-se grandes esforços, não só para desenvolver tecnologias de produção de energia a partir da biomassa como também para a obtenção de outros subprodutos da indústria química e que até hoje são produzidos basicamente a partir do petróleo (Rocha, L. G., 2011).

A biomassa é uma fonte renovável de energia resultante do armazenamento da energia solar nas plantas. Através da fotossíntese as plantas convertem o gás carbônico (CO_2) da atmosfera em compostos orgânicos usados em seu crescimento (Camargo, 2006). As biomassas podem ser tratadas de diferentes maneiras para produzir combustíveis através de um processo de conversão. Estes métodos são divididos em biológicos e térmicos. Os principais processos biológicos de conversão são a fermentação e a digestão anaeróbica, enquanto que entre os processos térmicos de conversão destacam-se a combustão, a gaseificação, a liquefação e a pirólise (Figueiredo, 2011)

A pirólise é caracterizada pela degradação térmica de compostos orgânicos da biomassa em atmosfera não oxidante, ou com um limite mínimo de oxigênio, no qual a gaseificação não ocorra extensivamente. O objetivo principal da pirólise é obter novos produtos que possuam maior eficiência energética em relação à biomassa inicial (Mok et al., 1992). Através de tratamentos térmicos a temperaturas relativamente baixas (350-800 °C), ocorre uma série de reações químicas e de processos de transferência de massa e de calor, dando origem a gases, líquidos (ácido pirolenhoso e bio-óleo) e a um resíduo sólido rico em carbono (carvão vegetal) (Bridgwater, 2003; Yaman, 2004; Goyal et al., 2008). O esquema abaixo apresenta o processo pirolítico simplificado.

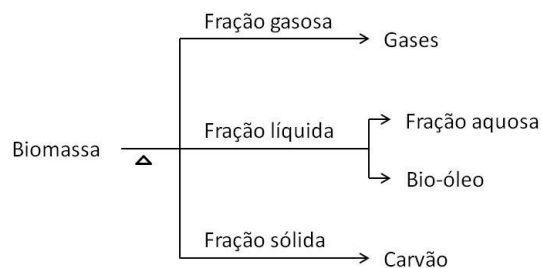


Figura 3. 2. Esquema simplificado do processo de pirólise em leito fixo (Adaptado de Fagbemi, Khezami e Capart (2001).

A modificação dos principais parâmetros envolvidos no processo de pirólise (atmosfera aplicada, temperatura final, a taxa de aquecimento, tempo de residência do sólido, o tempo de residência dos vapores e pressão) e das dimensões da biomassa a ser tratada possui como objetivo alterar a eficiência de produção e as proporções de gases, líquidos e sólidos produzidos (Beenackers e Bridgwater, 1989; Bridgwater e Peacocke, 2000; Mohan et al., 2006).

Com relação à atmosfera utilizada, para aumentar a eficiência e a diversificação dos produtos nesses processos, pode-se utilizar atmosferas inertes (por exemplo, nitrogênio e vácuo) ou reativas, como, por exemplo, hidrogênio (hidropirólise) e metano (metanopirólise). Nesses casos, variam-se os produtos obtidos e, em geral, conseguem-se compostos com menor teor de oxigênio e melhores propriedades para serem utilizados como combustíveis ou produtos químicos (Bezzon, 1998). Essas atmosferas são empregadas em pirólise de pequena escala, em laboratórios de pesquisa ou na indústria para obter determinados produtos de aplicações específicas. Em escala industrial, para produzir o carvão vegetal, não se utiliza nenhum deles, devido aos altos custos envolvidos. Nesse caso, a matéria prima é pirolisada à pressão ambiente. Permite-se também a entrada de quantidades controladas de ar para alimentar a combustão de parte da matéria-prima, gerando-se assim o calor necessário do processo de pirólise (Deglise e Magne, 1987).

A aplicação de altas taxas de aquecimento resulta em uma pirólise rápida, que proporciona altos rendimentos de líquidos (bio-óleos) com alto poder calorífico, enquanto que baixas taxas de aquecimento favorecem a formação do sólido (carvão vegetal) (Bridgwater, 1996; Rocha, Q. D. N., 2011). Já o aumento da pressão no reator pirolítico favorece altos rendimentos de sólidos e reduz consideravelmente as frações gasosas (Várhegyi et al., 1993).

Sobre a influência da matéria-prima utilizada, o tamanho do grão influencia a taxa de transferência de calor. Partículas grandes aumentam a resistência à transferência, como resultado disto, as partículas grandes pirolisam-se abaixo de 400 °C (pirólise lenta), conseqüentemente para tempos menores (pirólise rápida) exige-se partículas menores (Rocha, Q. D. N., 2011).

A Figura 3.3 representa a variação nas proporções dos três principais produtos da pirólise em função da temperatura (°C) e do tempo de residência (s).

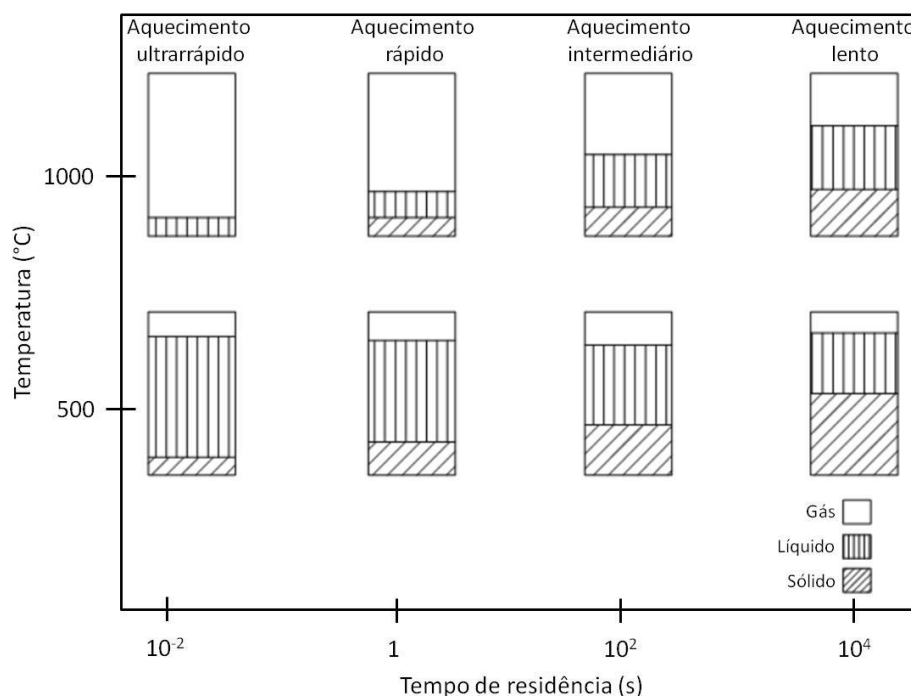


Figura 3.3. Produtos da pirólise em função do tempo de residência e da temperatura de reação (Adaptado de Mezerette e Girard (1991)).

3.2.1 Classificação dos Processos de Pirólise

O processo de pirólise pode ser classificado em função de condições operacionais no reator em três grandes categorias: Pirólise lenta (carbonização), pirólise convencional e pirólise rápida (onde também se encontram os tipos flash e ultrarrápida).

A caracterização dos principais processos de pirólise é apresentada a seguir:

- Pirólise lenta (carbonização): A carbonização é o processo mais antigo de pirólise de biomassas e possui como objetivo principal a obtenção da fase sólida nos produtos finais, sendo neste caso o carvão vegetal (Bridgwater e Bridge, 1991). É caracterizada pela baixa temperatura final da biomassa, em torno de 400 °C (Figueiredo, 2011). Ocorre sob menores taxas de aquecimento (*ca.* 1,0 °C/min) e tempos de residência (horas ou dias) muito superiores comparativamente aos processos de pirólise convencional e rápida (Berton, 2012). A lenta volatilização da biomassa provoca o prolongamento das reações de degradação secundárias entre os produtos em formação, incapacitando este processo para a produção de líquidos de boa qualidade e estabilidade química (Berton, 2012).

Constituem reatores típicos de pirólise lenta “fornos de carvão” ou mesmo sistemas contínuos na ausência de oxigênio (Laird et al., 2009). O tamanho da partícula e a umidade do material não são problemas na realização da pirólise lenta (Da Silva, 2012).

- Pirólise convencional: A pirólise convencional é definida como a pirólise que ocorre sob taxas de aquecimento intermediárias (ca. 1,0 °C/s) (Maschio et al., 1992; Demirbas, 2009). Os rendimentos dos três produtos neste processo de pirólise são bastante similares neste tipo de pirólise, cujos valores encontrados em média são representados por 35% em carvão, 35% em vapores condensáveis e 30% em gases não condensáveis (Mohan et al., 2006; Figueiredo, 2011). Segundo Demirbas (2009), a temperatura utilizada durante a pirólise convencional é de até 600°C e o tempo de residência varia entre 5 a 30 minutos. A biomassa pode ser mantida em temperatura constante ou aquecida lentamente, e a retirada dos vapores pode ser feita continuamente (Demirbas, 2009). A faixa de diâmetro das partículas utilizadas neste processo é de 5 a 50 mm (Maschio et al., 1992). Devido ao tamanho das partículas é recomendado o uso de um reator rotativo ou de leito móvel para a pirólise convencional (Da Silva, 2012).
- Pirólise rápida: A pirólise rápida é o processo de pirólise no qual a taxa de aquecimento é da ordem de centenas de graus por segundo, o tempo de residência dos vapores gerados é da ordem de 1 segundo e as temperaturas finais são moderadas, abaixo de 650 °C. Nessas condições é favorecida a formação da fração líquida (bio-óleo) e minimiza a formação da fase sólida e dos gases não condensáveis (Bezzon, 1998; Zhang et al., 2009; Rocha, Q. D. N., 2011). O rendimento da fração líquida na pirólise rápida pode ser de até 75% (Bridgwater e Bridge, 1991). A fração líquida pode ser aproveitada como combustível para turbinas, motores e caldeiras (Berton, 2012). O carvão vegetal pode ser utilizado em sistemas industriais médios ou pequenos, por ser fonte de material carbonoso de baixo custo e a mistura de gases pode ser reaproveitada como combustível para suprir energeticamente o processo. A pirólise, sob estas condições, é classificada em pirólise rápida, flash e ultrarrápida, de acordo com as taxas de aquecimento e tempos de residência empregados (Bridgwater e Bridge, 1991; Rocha, Q. D. N., 2011). Caso a pirólise rápida seja destinada a produção de gases, é necessário que esta ocorra a temperaturas maiores que 650 °C, altas taxas de aquecimento e curto tempo de residência dos gases, similares da pirólise rápida para obtenção de líquido (Figueiredo, 2011).

Para maximizar a obtenção de um determinado produto, deve-se escolher os parâmetros de operação corretos. Uma revisão feita por Bridgwater e Bridge (1991) sobre as variações dos principais parâmetros operacionais de diferentes processos de pirólise com seus respectivos produtos otimizados é apresentada na Tabela 3.1. A aplicação dos produtos primários é apresentada na Tabela 3.2.

Tabela 3. 1. Variações do processo de pirólise e seus produtos primários.

Processo de pirólise aplicado	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura máxima (°C)	Principais produtos
Carbonização	Horas/dias	Muito baixa	400	Carvão vegetal
Convencional	5-30 min	Baixa	600	Bio-óleo, carvão vegetal e gás combustível
Rápida	0,5-5 s	Relativamente alta	650	Bio-óleo
Flash Líquidos	< 1 s	Alta	<650	Bio-óleo
Gases	< 1 s	Alta	<650	Produtos químicos e gases combustíveis
Ultrapirólise	< 0,5 s	Muito alta	1000	Produtos químicos e gases combustíveis
Pirólise em vácuo	2 - 30 s	Média	400	Bio-óleo
Hidropirólise	<10 s	Alta	<500	Bio-óleo e produtos químicos
Metanopirólise	<10 s	Alta	>700	Produtos químicos

Tabela 3. 2. Principais aplicações dos produtos primários do processo de pirólise.

PRODUTOS PRIMÁRIOS DA PIRÓLISE			
	Carvão vegetal	Bio-óleo	Gás combustível
Aplicações	Vendido como combustível;	Vendido como combustível;	Vendido como combustível;
	Formação de emulsões;	Enviado as refinarias;	Queimado para secagem;
	Redutor siderúrgico;	Material aglutinante;	Queimado para aquecimento;
	Queimado para secagem;	Valorização por hidrotreatamento;	Geração de energia.
	Gaseificado (geração de energia);	Valorização por zeólitas.	
	Uso doméstico.		

3.2.2 Etapas do Processo de Pirólise

Pesquisas mostram que as etapas da pirólise da biomassa são basicamente três, sendo a primeira e a segunda etapa endotérmica, envolvendo aquecimento sensível, perda de umidade e decomposições preliminares, e a terceira etapa de natureza exotérmica (Raveendran et al., 1996; Aganda et al., 1997; Bezzon, 1998). Estas etapas são descritas a seguir.

1. A primeira etapa ocorre na temperatura de até 180 °C. Neste estágio a biomassa absorve calor, liberando a umidade restante em forma de vapor d'água. Entre 110 °C e 180 °C ocorrem reações de desidratação que envolve os grupos –OH presentes nas moléculas dos polissacarídeos. Ocorre também a produção de alguns líquidos pirolenhoso como metanol e ácido acético e uma pequena quantidade de gases não condensáveis, tais como monóxido de carbono e dióxido de carbono. Nesta etapa, o produto sólido é um material hidrófobo, com conteúdo de carbono fixo entre 25 e 40% (base seca) com rendimento de 60 a 80% em relação à biomassa seca.
2. A segunda etapa ocorre entre 180 e 370 °C, quando começam as reações da pirólise. Entre 180 e 290 °C ocorre a degradação da hemicelulose, e a degradação parcial da celulose e da lignina. Em 290 °C é alcançada a taxa máxima de degradação da hemicelulose e entre 290 e 370 °C, ocorre a degradação total da celulose atingindo a taxa máxima em 370 °C. Nessa fase ocorre a quebra das ligações glicosídicas dos polissacarídeos e o alcatrão começa a se tornar predominante com o aumento da temperatura. Há também a formação

de ácidos pirolenhosos. Nesta fase, o produto sólido perde a característica fibrosa do material original e o carvão produzido possui carbono fixo entre 50 e 70% (base seca). O rendimento em massa situa-se entre 35-50% em relação à biomassa seca.

3. A terceira etapa desenvolve-se acima de 370 °C Durante este estágio, a biomassa é transformada em carvão, caracterizada por um aumento do teor de carbono fixo do carvão, devido à degradação completa da lignina. Ocorre também a formação dos alcatrões pesados e a formação de alguns hidrocarbonetos. Carvão com alto conteúdo de carbono: Neste intervalo, ocorre a emissão da maior parte do material volátil presente e o carvão produzido possui alto poder calorífico, teor de carbono fixo entre 70 e 90% (base seca) e rendimento em massa de 20 a 35% em relação à biomassa seca.

3.3. CARVÃO VEGETAL

O carvão vegetal é definido como sendo o produto sólido, rico em carbono, da carbonização de espécies de madeira, de resíduos agroindustriais apropriados e de outras formas de biomassa (Ffuf, 2009; De Oliveira, 2013; Heinze et al., 2013). Apresenta estrutura porosa (cerca de 70 a 80% do seu volume), uma vez que a água e os compostos voláteis contidos na biomassa foram eliminados, deixando espaços vazios. Desta maneira, o carvão vegetal apresenta baixa densidade, variando de 200 a 400 kg/m³, dependendo do tempo de carbonização aplicado (Benites et al., 2010).

O Brasil é responsável por mais de 40% da produção mundial industrial de carvão vegetal, consumindo cerca de 26.830 milhões de m³ de carvão vegetal (Ams, 2013). Por não conter chumbo, enxofre e mercúrio, e por possuir baixo teor de cinzas, sua utilização apresenta grandes vantagens em comparação com o uso de carvão mineral. Essas características fazem do carvão vegetal a melhor opção no processamento no minério de ferro. Entretanto, outros usos do carvão vegetal podem ser explorados, no refino de açúcar, como carvão ativado na indústria química, farmacêutica e de alimentos, como adubo ou como matéria prima para gaseificar e produzir gases de síntese com baixo conteúdo de alcatrão, como fertilizante de solo, e também é utilizado na para produção de briquetes para uso doméstico (Bezzon, 1998; Becidan et al., 2007; Pelaez-Samaniego et al., 2008; Laird et al., 2009). De acordo com Pereira (2009), o setor

industrial consome 89,5% da produção de carvão. Já o setor residencial consome cerca de 9% e o setor comercial consome os 1,5% restantes, representado por pizzarias, padarias e churrascarias.

As tecnologias utilizadas para a produção de carvão vegetal dependem basicamente de sua aplicação. Por exemplo, se o carvão vegetal for destinado à indústria metalúrgica, este deve possuir conteúdo de carbono fixo maior que 75% e necessita ser resistente a elevadas temperaturas. Já para uso doméstico, o carvão vegetal geralmente possui de 65 a 75% de carbono fixo, chegando a um mínimo de 40%. Ainda, para uso doméstico, a baixa toxidez é a propriedade mais importante, seguida da resistência ao manuseio, facilidade de acendimento, facilidade de transporte e estocagem (Bezzon, 1998; Dias et al., 2012). A produção de carvão vegetal no Brasil provinha, em considerável porcentagem, da exploração de florestas nativas (De Oliveira, 2013), contudo estudos se intensificaram para a obtenção de um carvão vegetal de alta qualidade utilizando diversas fontes de biomassa. Por exemplo, Sugumaran e Seshadri (2009) produziram briquetes de carvão vegetal utilizando resíduos dos setores agrícola e madeireiro. O grupo de pesquisas da Fuel from the Fields (FftF) (2009) estudaram a produção de briquetes a partir do bagaço da cana-de-açúcar cultivados na Índia. Heinze et al. (2013) estudaram a produção do carvão vegetal a partir de resíduos da casca do bambu. Da Silva (2012) obteve carvão em pó a partir da pirólise da casca do café e, Figueiredo (2011) estudou a caracterização dos produtos da pirólise da casca de castanha de caju.

3.4. DENSIFICAÇÃO ENERGÉTICA (BRIQUETAGEM)

As partículas de carvão vegetal apresentam baixa densidade e elevada friabilidade. Além disso, pelas suas características, apresentam inconvenientes como, falta de uniformidade granulométrica e rápida combustão, o que implica em recargas a curtos intervalos de tempo e elevado gasto de transporte (Dias et al., 2012). Para amenizar essas características negativas das partículas de carvão vegetal, opta-se pela densificação energética.

A densificação energética (briquetagem) é uma técnica resultante da aplicação de certa pressão, em uma mistura de pequenas partículas de material sólido carbonizado com um aglutinante, dentro de moldes matrizes, através de orifícios entre cilindros rotativos ou outros artifícios semelhantes, com o objetivo de formar blocos compactos de forma definida (Dias et al., 2012).

A partir da briquetagem consegue-se um produto com homogeneidade granulométrica, de maior densidade energética por unidade de volume (cerca de 5 vezes em relação às partículas carbonizadas), de fácil manipulação, baixa umidade, com elevada capacidade de armazenagem e com resistência à geração de finos. Possuem alto poder calorífico e geram menor teor de cinzas. O processo de densificação produz, então, um produto de maior valor comercial que pode ser utilizado como combustível sólido para a geração de energia (Antunes, 1982; Diez et al., 2013).

No Brasil, apesar da grande oferta de partículas de carvão vegetal de resíduos lignocelulósicos carbonizáveis, os briquetes ainda são pouco fabricados em função do baixo preço do carvão vegetal comum (Dias et al., 2012).

3.4.1. Etapas da Produção dos Briquetes

No Brasil, ainda não há uma metodologia ou normas específicas para a fabricação e comercialização de briquetes (Vendrasco e Yamaji, 2009), contudo de maneira geral as etapas do processo de produção de briquetes podem ser divididas em quatro fases.

1. Preparação: Consiste na determinação das características de compactação do material a ser briquetado e do tipo de equipamento que deve ser utilizado. Em seguida o teor de umidade e o tipo de aglutinante devem ser especificados. O ajuste da quantidade de água na mistura torna-se ainda mais importante quando são utilizados aglutinantes solúveis em água;
2. Mistura: A mistura dos reagentes é uma das etapas mais importantes da briquetagem. É de fundamental importância que o aglutinante seja distribuído uniformemente por toda a superfície do material a ser briquetado;
3. Compactação: Consiste na aplicação de uma força de compressão com a finalidade de promover formato geométrico definido e resistência ao briquete;
4. Secagem: Durante a etapa de secagem, os briquetes são aquecidos e, em seguida, resfriados lentamente, evitando assim a formação de fraturas provenientes de choques térmicos, facilitando o manuseio.

Para que o processo de densificação energética seja eficiente, torna-se fundamental o conhecimento das características dos materiais utilizados, para que no final do processo seja obtido um produto com alta qualidade (De Oliveira, 2013).

O teor de cinzas, a umidade e principalmente a heterogeneidade no tamanho das partículas são fatores que comprometem a qualidade dos briquetes (Costa et al., 2010)

As cinzas agregam todos os elementos que não são relevantes nas reações de combustão, como o potássio, o fósforo e o cálcio, entre outros, reduzindo o aproveitamento energético do briquete (De Oliveira, 2013). Desta maneira, quanto menor a quantidade de cinzas, melhor a qualidade do briquete.

De acordo com De Oliveira (2013), quanto maior a umidade do briquete, menor será seu desempenho na queima, pois uma parte da energia será utilizada para aquecer e vaporizar essa umidade. Segundo o mesmo autor, a granulometria dos resíduos também influencia na qualidade do briquete, ou seja, quanto menor a partícula, melhor o processo de compactação e maior a resistência mecânica.

A preparação de briquetes pode ser realizada de diversas formas e os equipamentos empregados podem ser classificados em quatro grandes grupos (Chen et al., 2009):

- Prensa extrusora de pistão mecânico: Esta tecnologia é conhecida desde o início do século vinte na qual um pistão ligado a uma volante força o material a ser compactado por meio de um tronco de cone;
- Prensa extrusora de rosca sem fim: Nesta tecnologia uma rosca sem fim produz briquetes com furo central em processo contínuo;
- Prensa hidráulica: Este equipamento utiliza um pistão acionado hidraulicamente que compacta o material sob uma força pré-determinada. A prensa hidráulica não possui característica extrusiva;
- Prensa peletizadora: Este processo extrusivo é utilizado para a fabricação de pellets onde vapor é injetado para aquecer e corrigir a umidade.

3.4.2. Aglutinantes

Os aglutinantes funcionam como adesivo e contribuem para a interligação e coesão das partículas. A utilização de aglutinantes no processo de briquetagem se justifica quando o material a ser aglomerado não possui características intrínsecas de aglutinação ou, após a compactação, apresente características físicas comprometidas, como a resistência à compressão e ao impacto (Dias et al., 2012; De Oliveira, 2013).

As partículas de carvão vegetal por terem passado pelo processo de carbonização, apresentam baixa concentração de ligantes naturais e necessitam de uma carga extra de ligantes para produzir bons briquetes de carvão vegetal (Teixeira et al., 2011; Dias et al., 2012).

As principais características dos aglutinantes são: alta taxa de aglomeração, inexistência de material inerte em sua composição, alta resistência mecânica, possuir simplicidade de uso, resistência à umidade e boas condições de operacionalidade (De Melo, 2010). Os aglutinantes também não devem prejudicar as características energéticas do briquete, quer diminuindo o rendimento calorífico quer aumentando o teor de voláteis e cinzas, ou mesmo, ser usado em proporções que o custo inviabilize economicamente a produção dos briquetes (Dias et al., 2012). Em princípio, muitos materiais podem ser utilizados como aglutinantes. Mais de 50 ligantes orgânicos e inorgânicos vêm sendo empregados na densificação energética, sendo os mais comuns no Brasil o amido de milho e a fécula de mandioca devido à abundância e as propriedades físico-químicas destes, resinas sintéticas, alcatrão vegetal, o melão de cana-de-açúcar e a bentonita (Fontes et al., 1989; Dias et al., 2012).

A escolha do tipo e da quantidade de aglutinante é o ponto mais crítico na fabricação dos briquetes, sendo esta a etapa mais sensível aos custos do processo. Sua escolha é função do custo e do uso a ser dado ao briquete. Geralmente, os aglutinantes são bem mais caros que o componente principal, portanto, é necessário um balanço entre as quantidades destes componentes, a fim de se conseguir um produto economicamente viável (Gonçalves, 2010). Os briquetes de carvão vegetal com adição de amido como aglutinante são vendidos nos mercados para uso doméstico e comercial como substitutos do carvão vegetal comum para churrasco. Estes briquetes não são adequados para utilização em altos fornos industriais, uma vez que a ligação entre o aglutinante e as partículas de carvão vegetal se desintegra devido ao alto aquecimento aplicado nestes fornos. Para este fim, os briquetes devem ser produzidos utilizando aglutinantes como, por exemplo, o piche, o alcatrão e a cal (Fao, 1987; Díaz et al., 2003). De acordo com Food and Agriculture Organization (1987), a adição de aglutinante no briquete de carvão vegetal varia normalmente entre 4 e 15% em massa.

O aglutinante pode agir ou ser ativado sob altas pressões e na presença de água (para, por exemplo, sais e carboidratos solúveis em água). Quando a pressão e a umidade são removidas, o aglutinante esfria e endurece, estabelecendo pontes entre as partículas, tornando o produto resultante mais durável (Kaliyan e Morey, 2009). A relação entre as partículas de carvão e o

aglutinante é puramente física, e ocorre por efeito de força eletrostática tipo de Van Der Waals, pontes de Hidrogênio e/ou atração dipolo-dipolo. A relação química, se ocorrer, é tão pequena quanto ser insignificante (Correa, 1988; Mills, 1908).

De acordo com Pietsch (1976) *apud* Quirino e Brito (1991) os aglutinantes podem ser classificados em aglutinante do tipo matriz, do tipo filme e em aglutinante químico.

- Aglutinante tipo matriz: Esse tipo de aglutinante envolve as partículas do material formando uma matriz contínua. Normalmente exige-se uma quantidade razoável do ligante, pois ele é pouco resistente e depende de uma fase contínua que envolve todo o material. Exemplos: alcatrão vegetal e mineral e piche de petróleo.
- Aglutinante tipo filme: Esse tipo de aglutinante é usualmente utilizado como solução ou dispersão. A água se destaca como o solvente mais comum, entretanto o etanol, a acetona e o tetracloreto de carbono também são utilizados. Uma característica encontrada na aplicação deste aglutinante é a fragilidade do carvão densificado quando úmido e muito resistente quando seco. Alguns exemplos são: silicato de sódio, amido, fécula de mandioca, melão e os lignosulfatos.
- Aglutinante químico: Estes aglutinantes dependem de reações químicas efetivas dos componentes do aglomerado entre si ou entre o aglomerante e o material que está aglomerado. Podem ser do tipo matriz ou filme dependendo principalmente, da resistência e das características dos produtos da reação. Alguns exemplos são: Ca(OH)_2 + melão, Ca(OH)_2 + CO_2 + MgO + Fe_3O_4 e silicato de sódio.

A busca por novos aglutinantes vem se intensificando, principalmente para utilizar o mínimo possível deste material, desde que seja atendido aos requisitos necessários de um briquete de alta qualidade, e também no caso de exportação, visto que alguns países possuem restrição em sua legislação quanto ao uso de aglutinantes em briquetes de carvão vegetal, como é o caso da Áustria, que só permite o uso de 2% de aditivos ricos em amido para a produção de briquetes (Dias et al., 2012).

A pectina é um polissacarídeo obtido principalmente da casca de frutas cítricas. Este carboidrato é solúvel em água, que quando submetidos a condições adequadas tem a capacidade de formar gel. É amplamente utilizado na indústria de alimentos, na forma de pó, como agente gelificante na elaboração de geleias e compotas, agente espessante, floculante, estabilizador, em glacês e recheios de produtos de panificação, além de molhos para saladas, e substituto de

gordura na produção de manteiga, margarina, patê, etc. (Rolin e De Vries, 1990; Thakur et al., 1997; Smith e Hong-Shum, 2003). De acordo com Dias et al. (2012) e com Tumuluru et al. (2011), a pectina é considerada como sendo um aglutinante natural da biomassa, assim como a lignina, as proteínas, as gorduras e o amido. Por assim sendo classificada, o estudo da aplicação da pectina como um aglutinante capaz de produzir briquetes com qualidades específicas para uso doméstico e comercial é de grande interesse.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos para a produção de carvão vegetal foram desenvolvidos aplicando a pirólise lenta (carbonização) em leito fixo, utilizando como biomassa o resíduo sólido da extração do suco da laranja (bagaço de laranja), cedido por restaurantes locais.

Os experimentos foram divididos basicamente em duas etapas. Na primeira foram realizadas análises na biomassa *in natura* e estipulada uma metodologia para obtenção do carvão vegetal, incluindo a cominuição do bagaço *in natura*, a desidratação inicial da biomassa em estufa, a carbonização, a moagem das partículas de carvão, a mistura destas partículas de carvão vegetal com os aglutinantes em estudo, a densificação energética desta mistura resultante e a secagem do briquete de carvão vegetal. A segunda etapa foi constituída em caracterizar as partículas de carvão vegetal produzido pelo processo pirolítico, bem como caracterizar os briquetes de carvão vegetal. As metodologias que foram aplicadas são explicitadas a seguir.

4.1. PREPARO DA BIOMASSA

O bagaço de laranja (*ca.* 20 kg), obtido de restaurantes locais, passou primeiramente por um processo de cominuição, o qual foi cortado manualmente em pedaços de aproximadamente 1,0 cm². Apesar de a pirólise lenta não exigir partículas pequenas da biomassa *in natura*, a etapa de cominuição trouxe homogeneidade da matéria-prima, com a intenção de assegurar ao fim do processo, a carbonização de toda a biomassa.

No processo de pirólise ocorre a formação de grande quantidade de água, parte direcionada para a produção do bio-óleo. Como o objetivo principal deste estudo foi a obtenção do produto sólido (carvão vegetal), uma secagem prévia da amostra foi realizada. Esta secagem teve por objetivo retirar a umidade livre da biomassa, e conseqüentemente aumentar o rendimento do produto sólido e diminuir o tempo total da carbonização (Antal e Gronli, 2003). A secagem prévia foi realizada em estufa (520, Fanem®) com circulação forçada de ar a 105 °C, no qual uma camada de biomassa posta em uma forma ficou exposta a esta temperatura por um período de 24 horas, atingindo umidade (base úmida) de aproximadamente 4%. Após a secagem, o bagaço da laranja seco foi armazenado em sacos hermeticamente fechados dentro de um

dessecador, até posterior uso. A Figura 4.1 mostra o bagaço de laranja antes e depois da etapa de secagem em estufa.



Figura 4. 1. Bagaço de laranja *in natura* e seco à 105 °C.

4.2. PIRÓLISE EM LEITO FIXO (CARBONIZAÇÃO)

O sistema de pirólise em leito fixo é composto de uma mufla adaptada para entrada e saída de gases (Figura 4.2). Devido ao fato de a mufla não ser totalmente estancada, não foi possível a coleta do bio-óleo por meio do processo de condensação dos gases gerados pela carbonização.. A temperatura final da carbonização (450 °C) foi determinada de acordo com a análise termogravimétrica do bagaço da laranja, a qual indicou a temperatura de degradação dos principais componentes da biomassa: a hemicelulose, a celulose e a lignina. A mufla (LF00910,

Jung®) utilizada para este estudo foi modificada para que fosse possível a entrada controlada do gás N₂, para que ensaios de pirólise fossem realizados tanto com fluxo forçado de atmosfera inerte, quanto sem fluxo forçado de ar, ou seja, em atmosfera com pouco ar oxidante.



Figura 4. 2. Mufla utilizada na carbonização de bagaço de laranja.

A metodologia de pirólise lenta, utilizada por Alho (2012), foi aplicada neste estudo. Certa quantidade do bagaço previamente seco, foi colocada em cadinhos tampados e insediros na mufla. Uma taxa de aquecimento de 10 °C/min foi aplicada até atingir a temperatura de 450 °C, na qual a amostra permaneceu por 60 minutos (tempo definido por ensaios preliminares). Após o término da carbonização, era esperado a mufla atingir a temperatura ambiente e o carvão vegetal foi encaminhado para o processo de cominuição.

O rendimento do produto sólido foi obtidos pela seguinte equação:

$$R_{fs}(\%) = \frac{m_{sc}}{m_{si}} \times 100 \quad (4.1)$$

Em que:

R_{fs} é a porcentagem do rendimento da fração sólida obtida no proceso de pirólise;

m_{si} é a massa de sólido inicial previamente seco em estufa (g);

m_{sc} é a massa de sólido coletado (g);

4.3. COMINUIÇÃO DO CARVÃO VEGETAL

A cominuição do bagaço de laranja carbonizado foi necessária para evitar que partículas grandes prejudicassem a ação dos materiais aglutinantes e as características finais dos briquetes de carvão vegetal. A moagem do carvão vegetal foi realizada utilizando um moinho para partículas sólidas (TE-633, Tecnal®). A Figura 4.3 apresenta o moinho utilizado e as partículas de carvão produzidas. Após a moagem, as partículas de carvão vegetal (<4,0 mm) foram armazenadas em sacos plásticos hermeticamente fechados e guardados em dessecador até posterior uso.

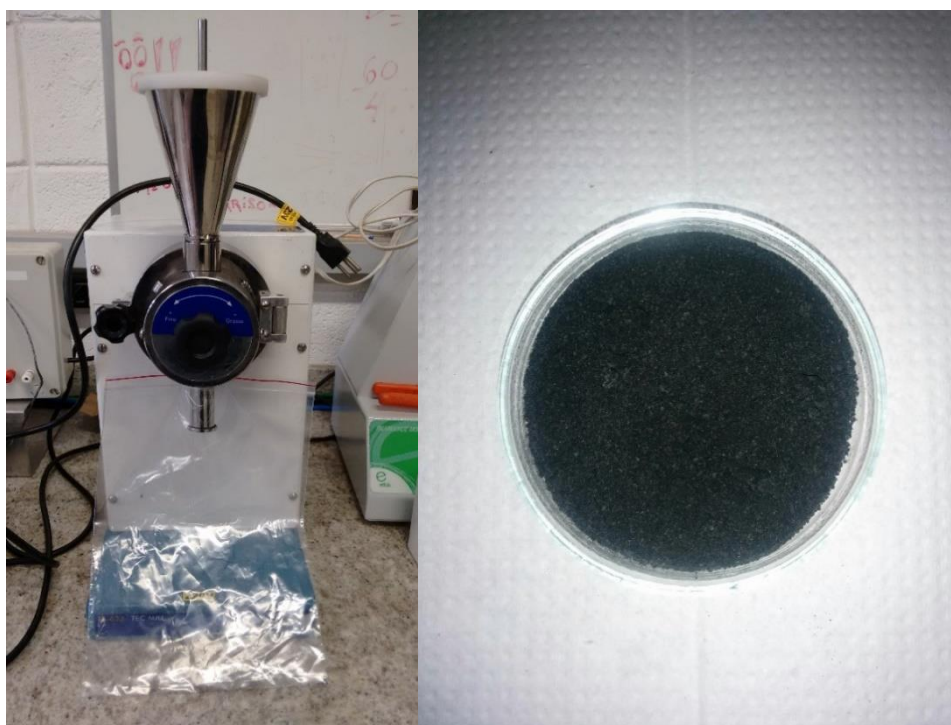


Figura 4. 3. Moinho utilizado para cominuição do carvão vegetal e partículas de carvão vegetal.

4.4. DENSIFICAÇÃO ENERGÉTICA

A etapa de densificação energética foi realizada para que as partículas de carvão pudessem adquirir formato geométrico definido e principalmente resistência mecânica para seu transporte e armazenamento. Entretanto, para que ocorra a ligação entre as partículas de carvão, há a necessidade da adição de um aglutinante. Neste trabalho, os seguintes aglutinantes foram

utilizados: amido de milho (AM), fécula de mandioca comercial (FMC), pectina com alto (60%) teor de metoxilação (Pec-1) e pectina com baixo (35%) teor de metoxilação (Pec-2).

O aglutinante AM foi cedido pela empresa Agrícola Horizonte, a FMC foi obtida comercialmente (Lote 0516, Kaiuby®) e as pectinas foram cedidas pela empresa CpKelco. Os aglutinantes AM e FMC foram utilizados como aglutinantes padrões, pois já são amplamente utilizados, devido apresentarem alto poder adesivo e assim, gerarem briquetes com elevada resistência mecânica.

Os aglutinantes testados como novidade no processo de densificação energética, foram as Pectinas Genu® Explorer de alto (60%) e baixo (35%) teor de metoxilação. A Pectina Genu® Explorer apresenta propriedades diferenciadas. Estas propriedades fazem com a quantidade necessária seja reduzida em até 40% (peso) quando comparada com a pectina comercial padrão, por isso sua escolha.

O processo de briquetagem neste estudo foi realizado a partir da utilização de uma prensa hidráulica uniaxial manual (P15ST, Bovenau®) e de um molde cilíndrico (matriz), apresentados na Figura 4.4. A carga aplicada, pela prensa sobre o corpo, foi de 5 toneladas.



Figura 4. 4. Molde cilíndrico e prensa hidráulica utilizados para produção dos briquetes de carvão vegetal.

As variáveis aplicadas no processo de densificação energética foram a porcentagem dos aglutinantes na mistura com as partículas de carvão (5, 10 e 15%), razão entre partículas de carvão e água (massa:volume) (1:0,5; 1:1; 1:1,5) e o tempo de compressão (1, 3 e 5 min).

A mistura entre os aglutinantes, a água e as partículas de carvão foi realizada de duas maneiras, com o intuito de verificar qual seria a influência desta sobre as propriedades mecânicas dos briquetes. As misturas ocorreram em um béquer, com o auxílio de um bastão de vidro. Para padronizar a mistura, cada etapa durou aproximadamente 1 minuto. Cada briquete possuía massa úmida em torno de 12 gramas.

- Mistura Tipo_1 (Mix_1): Nesta mistura, os aglutinantes foram misturados com as partículas de carvão, e à esta mistura foi adicionada a água. No caso da FMC e do AM essa mistura foi aquecida em torno de 90 °C, para “ativar” o aglutinante e se prosseguiu para a etapa de densificação energética, enquanto que para os aglutinantes Pec-1 e Pec-2, a prensagem foi feita em temperatura ambiente.
- Mistura Tipo_2 (Mix_2): Nesta mistura, primeiramente o aglutinante em questão foi misturado com água, e à esta mistura foram adicionadas as partículas de carvão e o processo seguiu para a etapa de densificação energética. No caso da FMC e do AM, a mistura entre o aglutinante e a água foi aquecida em torno de 90 °C para “ativar” o aglutinante. Após atingida esta temperatura o carvão foi adicionado. Para os aglutinantes Pec-1 e Pec-2, a prensagem foi feita em temperatura ambiente.

Após a compactação da mistura, os briquetes, agora com forma definida, foram destinados ao processo de secagem, que foi realizada em uma estufa com circulação forçada de ar à temperatura de 80 °C, até um teor de umidade final de *ca.* 15% (base úmida). Após a secagem, os briquetes de carvão vegetal passaram por as análises físico-químicas para sua caracterização.

O rendimento mássico (R_{bcv}) da produção do briquete foi calculado utilizando a Eq. 4.2.

$$R_{bcv}(\%) = \frac{\sum_1^i m_i}{(m_{pcv} + m_{ag})} \times 100 \quad (4.2)$$

Em que:

i é o número de briquetes produzidos por batelada;

m_i é a massa seca de cada briquete;

m_{pcv} é a massa total de partículas de carvão utilizada na mistura;

m_{ag} é a massa total de aglutinante utilizada na mistura.

4.5. ANÁLISES

O projeto de sistemas específicos para a utilização das biomassas com fins energéticos exige o pleno conhecimento das propriedades físicas e químicas tanto do material lignocelulósico quanto do combustível obtido.

Análises comuns aplicadas à biomassa, às partículas de carvão e aos briquetes de carvão vegetal são necessárias para verificar a influência do processo de pirólise e do processo de densificação energética. As análises comuns aplicadas neste estudo foram: análise química imediata, análise elementar e análise termogravimétrica. A análise de fluorescência de Raio-X foi realizada apenas nas partículas de carvão vegetal. Já as análises pertinentes apenas à caracterização dos briquetes de carvão vegetal foram: friabilidade, densidade aparente, resistência a compressão mecânica, poder calorífico e perfil de combustão. Todas estas análises foram realizadas em triplicata. Quando utilizadas, as análises estatísticas foram realizadas utilizando o *Minitab 17 Statistical Software*.

4.5.1. Análise Química Imediata

A análise química imediata tem por objetivo quantificar, através de uma sequência de etapas, os teores de umidade, voláteis (condensáveis e não condensáveis), cinzas e carbono fixo contidos em uma determinada amostra.

O Brasil não possui normas para a realização de análise imediata em biomassa. Desta maneira, os ensaios seguiram a norma brasileira (NBR 8112) aprovada pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para carvão vegetal.

4.5.1.1. Análise de umidade

A primeira análise a ser feita nas amostras foi a de umidade higroscópica, determinado através do método gravimétrico estatístico utilizando uma estufa com circulação

forçada de ar (520, Fanem®). A amostra foi submetida ao processo de secagem em temperatura de 105 °C, até peso constante. O teor de umidade da amostra foi calculado pela equação a seguir:

$$X_{bu}(\%) = \left(\frac{m_i - m_{ss}}{m_i} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

Em que X_{bu} é o teor de umidade em base úmida (%), m_i é a massa inicial da amostra (g) e m_{ss} é a massa de sólido seco (g), obtido ao final da análise.

4.5.1.2. Análise de voláteis

Posteriormente é determinado o teor de voláteis. Esta análise consiste em submeter a amostra previamente seca, à temperatura de aproximadamente 850 °C durante 7 minutos, em um forno mufla (LF00910, Jung®). O teor de voláteis foi obtido utilizando a Eq. 4.4. Necessariamente, o teor de voláteis é expresso em base seca.

$$T_v(\%) = \left(\frac{m_{av} - m_{dv}}{m_i} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

Em que T_v é o teor de voláteis em base seca (%), m_{av} é a massa da amostra (g) antes da análise, m_{dv} é a massa da amostra (g) depois da análise de voláteis (g) e m_i é a massa inicial da amostra (g). Após a extração dos voláteis, resta como resíduo o carbono fixo e as cinzas.

4.5.1.3. Análise de cinzas e carbono fixo

As cinzas são resultantes da combustão dos componentes orgânicos e da oxidação dos inorgânicos em um forno mufla sob rígido controle de massa, temperatura, tempo e atmosfera. A amostra, sem umidade e voláteis, é colocada em um cadinho e levada ao interior de uma mufla (LF00910, Jung®). Sua temperatura é então elevada para 710 °C e, nessa condição, permanece por uma hora. Ao final da análise, dentro do cadinho restam somente as cinzas da amostra. O teor de cinzas foi calculado pela Eq. 4.5. Necessariamente, o teor de cinzas é expresso em base seca.

$$T_c(\%) = \left(\frac{m_c}{m_i} \right) \times 100 \quad (4.5)$$

Em que T_c é o teor de cinzas em base seca (%), m_i é a massa inicial da amostra (g) e m_c é a massa da amostra (g) resultante da análise de cinzas.

Após a determinação dos teores de umidade, de matéria volátil e de cinzas da amostra, o teor de carbono fixo T_{cf} (%) foi obtido por diferença, conforme a Eq. 4.6.

$$T_{cf}(\%) = 100 - T_v(\%) - T_c(\%) \quad (4.6)$$

4.5.2. Análise Elementar

A análise elementar é um procedimento utilizado para fornecer as frações mássicas de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre do material. A fração mássica do oxigênio é determinada por diferença. As amostras são sujeitas a combustão em uma atmosfera de oxigênio puro (99,999%) e os gases formados dessa combustão são quantificados em um detector DCT (detector de condutividade térmica).

A análise elementar foi realizada em triplicata na biomassa, nas partículas de carvão e nas partículas provindas dos briquetes de carvão vegetal. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. O equipamento utilizado foi um Analisador Elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre (Vario MACRO Cube, Elemental®).

Com as frações de carbono, hidrogênio e oxigênio definidas, é possível realizar o cálculo da razão atômica entre C/H e O/C e, com essas razões, construir o diagrama de Van Krevelen (Fig. 4.5). Este diagrama é um método gráfico que pode ser utilizado para compreender as mudanças na estrutura química e para caracterizar a composição de carvões. Também é utilizado para inferir sobre o valor do poder calorífico destes materiais, quando utilizados com algum referencial. Neste diagrama, também é possível verificar em qual região carbonácea o material se encontra (Xu et al., 2013).

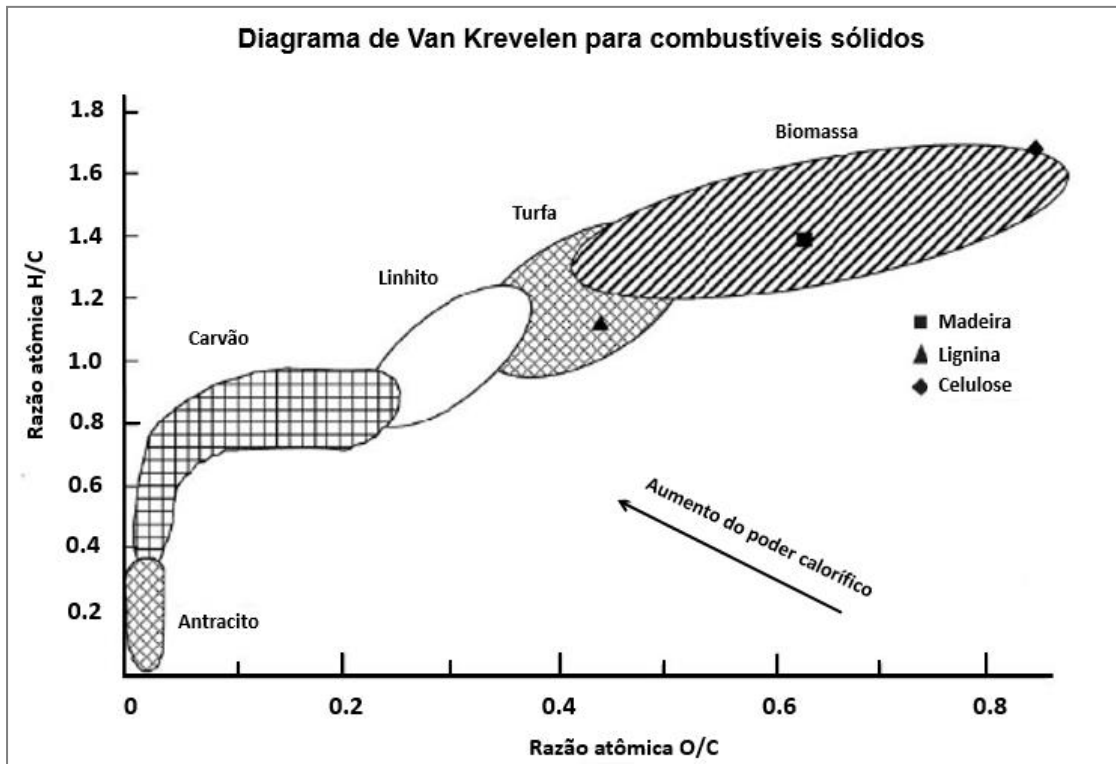


Figura 4. 5. Diagrama de Van Krevelen (Adaptado de Chaula et al. (2014)).

4.5.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

Análise termogravimétrica (TGA) é a técnica na qual a variação da massa de um determinado material é medida em função de uma variação de temperatura.

De acordo com Costa, Martinelli e Matos (2004), a caracterização termogravimétrica pode auxiliar na escolha de faixas de temperaturas utilizadas no processo de carbonização, buscando a economia de energia utilizada nos fornos, além de identificar as principais fases da reação de liberação ou absorção de energia, e perda de massa, que estão diretamente ligados à qualidade do combustível.

Esta análise também pode ser utilizada para investigar a reatividade de matérias carbonosas. A temperatura de pico é identificada no perfil de queima, o ponto no qual a taxa de perda de massa devido à combustão é máxima (Demirbas et al., 2004).

Contudo, o comportamento pirolítico da biomassa e o poder de queima do carvão não são só refletidos pelas perdas de peso específico das amostras, mas também pelo comportamento

das diferentes espécies que estes possuem em sua composição química. Para tanto, a análise termogravimétrica (TGA e DrTGA) foi realizada tanto para o bagaço da laranja quanto para as partículas de carvão vegetal, para ter uma breve ciência de como a biomassa se comportaria durante sua carbonização e o briquete durante a combustão.

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma ampla faixa de temperatura. A temperatura inicial foi a ambiente e a temperatura final de 900 °C. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C por minuto até atingir os 110 °C, permanecendo nesta durante 20 minutos, para remoção da água presente na amostra. Após este período, a taxa foi 5 °C por minuto até atingir a temperatura de 900 °C. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. O equipamento utilizado foi um Analisador Termogravimétrico (TGA-50, Shimadzu®), utilizando nitrogênio como atmosfera em uma vazão de 100 ml/min.

4.5.4. Fluorescência de Raios X (XRF)

A Fluorescência de Raios X tem por finalidade efetuar a varredura química da amostra, resultando na porcentagem aproximada dos elementos detectados. A radiação gerada em um tubo de Raios X incide sobre a amostra que pode estar na forma sólida de pastilha prensada, fundida ou em filmes. Esta radiação faz com que uma energia discreta, característica de cada elemento químico seja emitida e, com base nos valores apresentados, é possível sugerir qual o elemento está presente na amostra. O resultado desta análise é apresentado na forma de varreduras onde é possível avaliar quais são os picos de fluorescência de cada composto na amostra avaliada. Através de um programa estes picos são avaliados e são apresentados resultados semiquantitativos sobre a composição química elementar da amostra.

A análise de XRF foi realizada neste estudo com o intuito de determinar de maneira semiquantitativa a composição química elementar das partículas de carvão vegetal. A técnica foi realizada no Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, utilizando um equipamento de fluorescência de Raios X (Axios 1KW, Panalytical®).

4.5.5. Poder Calorífico

O poder calorífico de um combustível é o número de calorias liberadas na combustão completa de uma unidade de massa do combustível, sendo expresso geralmente em kcal/kg para combustíveis sólidos e líquidos e em kcal/m³ para combustíveis gasosos (Barcellos, 2007).

O poder calorífico divide-se em superior e inferior. O poder calorífico superior (PCS) é aquele em que a combustão se efetua a volume constante e no qual a água formada durante a combustão é condensada e o calor que é derivado desta condensação é recuperado. O poder calorífico inferior (PCI) é a energia efetivamente disponível por unidade de massa de combustível após deduzir as perdas com a evaporação da água (Dias et al., 2012).

Neste estudo, determinou-se o poder calorífico do bagaço seco, das partículas de carvão vegetal e das partículas dos briquetes de carvão vegetal.

O PCS destes materiais foi determinado utilizando a técnica da bomba calorimétrica (C200, IKA®). Esta técnica mede o calor liberado no processo de combustão completa de uma determinada quantidade do material em análise introduzida em recipiente submerso em banho de água. Esta análise foi realizada no Laboratório de Processos Térmicos e Engenharia Ambiental, unidade vinculada à Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM) da UNICAMP.

O PCI foi determinado através de uma equação empírica (Eq. 4.7) que subtrai do PCS, o valor da entalpia de vaporização da água (2240 kJ/kg) formada na combustão do hidrogênio constituinte e da água presente no combustível na forma de umidade. Esta equação foi obtida na literatura (Bizzo, 2003). O termo $9h$ está relacionado com a combustão do hidrogênio, em que 1 g de hidrogênio gera 9 g de água (Ferreira, 2006).

$$PCI = PCS - 2440(9h - u) \quad (4.7)$$

Em que:

h é o teor de hidrogênio constituinte do combustível (kg/kg);

u é o teor de umidade no combustível (kg de H₂O/kg de combustível seco)

4.5.6. Resistência Mecânica

A resistência mecânica do carvão vegetal foi caracterizada pelas análises de friabilidade, densidade e resistência a compressão. Estas estão descritas a seguir.

4.5.6.1. Friabilidade (índice de quebra e abrasão)

A friabilidade de um material, resistência mecânica referente ao seu manuseio natural, é a propriedade que ele possui de ser transformado em pó. No caso do carvão vegetal, entende-se como friabilidade a propriedade que este possui de gerar finos, quando manuseados ou durante o armazenamento e transporte (Gomes e Oliveira, 1980; Tumuluru et al., 2011)

Para a determinação da friabilidade, foi utilizado o método de “Tamboreamento” (NBR 8740). Neste método é avaliada a diferença entre a massa inicial e final de um briquete submetido ao ensaio (Eq. 4.8.).

$$Frb = \frac{m_{i_b} - m_{f_b}}{m_{i_b}} 100 \quad (4.8)$$

Em que:

Frb Refere-se à friabilidade do briquete;

m_{i_b} Refere-se à massa inicial do briquete;

m_{f_b} Refere-se à massa final do briquete (massa após o teste).

Uma amostra por vez foi colocada em um friabilômetro (300, Ethik), apresentado pela Figura 4.6, e submetida a 25 rpm. Depois de 500 rotações, o material foi retirado e analisado.

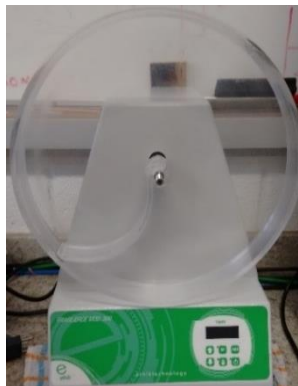


Figura 4. 6. Friabilômetro utilizado para os ensaios de friabilidade dos briquetes.

A classificação dos finos gerados pelo teste seguiu a metodologia por Oliveira e Almeida (1982) para carvão vegetal. Esta classificação é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4. 1. Classificação dos finos gerados pelo teste de tamboreamento.

Classificação	% Perdas
Muito friável (MF)	≥ 30
Bastante friável (BF)	25 – 29
Friabilidade média (FM)	15 – 24
Pouco friável (PF)	10 – 15
Muito pouco friável (MPF)	<10

Para comparação entre os lotes, a análise de friabilidade foi realizada para os briquetes produzidos tanto com granulometria variada de partículas quanto com granulometria definida, ou seja, para briquetes produzidos com partículas de diâmetro menor que 2,83 mm e maior que 0,59 mm.

4.5.6.2. Densidade aparente

Densidade aparente é uma característica importante na qualidade do carvão vegetal. Quanto maior seu valor, maior a razão energia/volume. Somado a isso, produtos de alta densidade são desejáveis em termos de transporte, armazenamento e manuseio. A densidade dos briquetes depende da densidade da matéria-prima, da força aplicada na etapa de briquetagem, e em certo grau, do tempo e temperatura de processamento (Demirbas et al., 2004). Geralmente os materiais com maior umidade e tamanhos de partículas maiores tendem a reduzir a densidade do produto final, enquanto que as temperaturas e pressões de processo mais elevadas aumentam a densidade dos produtos (Dias et al., 2012).

Para a obtenção da densidade aparente, os briquetes de carvão vegetal foram pesados em uma balança analítica (AUY220, Shimadzu®) e suas medidas foram aferidas por um paquímetro digital (100.174BL, Digimess®) após a etapa de secagem. O valor da densidade aparente foi determinado através da razão entre a massa e o volume de cada briquete.

4.5.6.3. Análise de resistência a compressão

A resistência à compressão dos briquetes foi determinada para verificar qual o comportamento mecânico destes quando submetidos a uma determinada carga ou esforço, uma vez que esta resistência é um parâmetro significativo na avaliação do briquete quanto ao seu armazenamento e transporte (De Melo, 2010). Indiretamente, esta análise também avalia a qualidade da compactação feita na etapa de densificação energética, uma vez que briquetes com boa compactação apresentarão boa resistência.

Os ensaios de compressão mecânica foram realizados em uma máquina universal de testes (MTS) no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM) da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP). A Figura 4.7 apresenta o equipamento aplicado neste teste. Os parâmetros utilizados foram: velocidade pré-teste (0,3 cm/min), velocidade de teste (0,3 cm/min), velocidade pós-teste (0,3 cm/min) e célula de carga (10 kN). No ensaio, o briquete foi submetido à pressão contínua e progressiva até que o mesmo fraturasse. Os briquetes foram posicionados na direção axial para a realização dos ensaios. O valor das velocidades de teste foi baseado no trabalho de Quirino e Brito (1991). As análises de resistência a compressão foram realizadas nos briquetes de carvão vegetal em triplicata.



Figura 4. 7. Máquina universal de testes utilizada nos ensaios de compressão mecânica.

4.5.7. Perfil de Combustão

O perfil de combustão tem como finalidade avaliar qualitativamente o desempenho dos briquetes de carvão vegetal durante sua combustão. Este teste possibilita a verificação da temperatura e da massa que está sendo consumida a cada instante durante a combustão. A partir dessas informações é possível elaborar gráficos de temperatura e massa *versus* tempo.

Para a determinação do perfil de combustão dos briquetes de carvão vegetal, foi aplicada a técnica proposta por Quirino & Brito (1991). Foi elaborado um dispositivo-teste (Figura 4.8), constituído por dois recipientes de alumínio separados por um isolante térmico, um recipiente para o álcool, uma tela para sustentar o briquete, uma balança semi-analítica (UX4200H, Shimadzu), e um termopar (tipo K) conectado a um sistema de aquisição de dados que registrava os dados de temperatura da chama a cada segundo no *software* TC Central. Uma chaminé foi desenvolvida e acoplada no equipamento, para que fosse possível mensurar os gases de combustão (CO_2 e O_2) utilizando um analisador de gases (310, Testo®).



Figura 4. 8. Dispositivo-teste para a determinação do perfil de combustão.

Foram utilizados 15 ml de álcool etílico PA para a ignição, colocados no recipiente abaixo da tela onde o briquete era posicionado axialmente, devido melhor estabilidade. Esta quantidade de álcool era consumida em aproximadamente um ou dois minutos. O gás aplicado como comburente foi o ar comprimido e a vazão utilizada foi de 0,03 m³/min. O tempo final de combustão foi variável, por isso este foi considerado o intervalo de tempo do início da combustão até a última temperatura de chama de 100 °C. O valor da massa foi anotado a cada 5 minutos a partir do tempo inicial de teste.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente fez-se uma análise na matéria prima a ser utilizada, ou seja, o bagaço de laranja, para ver se seria possível prosseguir com esta para a produção das partículas e posteriormente dos briquetes de carvão vegetal. Para isso, fez uso da análise termogravimétrica, a qual indicou a temperatura com a qual trabalhar e uma base do rendimento de material sólido que a carbonização fornece. Após este estudo, análises foram realizadas a fim de se conhecer os materiais que seriam utilizados na produção dos briquetes. Fez-se então um estudo inicial sobre a quantidade de água necessária para formação da mistura e sobre o tempo de compactação que forneceriam briquetes menos friáveis. Após determinadas essas variáveis, os restantes dos briquetes foram produzidos (24 lotes no total) e suas características determinadas fisicamente e quimicamente pela análise química imediata, análise elementar, poder calorífico, índice de geração de finos (friabilidade), densidade aparente, resistência mecânica a compressão e quanto aos valores dos índices de combustão. Após a realização destas análises, foi possível indicar qual proporção de aglutinante, qual aglutinante e qual mistura aplicar para a obtenção dos briquetes com as características necessárias que um briquete de boa qualidade deve apresentar. Os resultados e as discussões de cada etapa realizada neste estudo são apresentas a seguir.

5.1. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO BAGAÇO DE LARANJA

A análise termogravimétrica do bagaço de laranja seco a 105 °C, foi realizada no sentido de compreender o comportamento térmico desta biomassa durante a sua carbonização, visto que o tratamento térmico produz uma variedade de mudanças químicas e físicas em materiais orgânicos.

A Figura 5.1 representa o termograma e o termograma diferencial do bagaço de laranja seco aquecido sob fluxo de N₂ até uma temperatura final de 900 °C. Em geral, os principais processos térmicos até 700 °C estão relacionados ao processo de desidratação e à degradação térmica da biomassa lignocelulósica (Ranzi et al., 2008; Amutio et al., 2012). Portanto, a temperatura aplicada nesta análise foi adequada para verificar o perfil térmico do resíduo sólido da laranja.

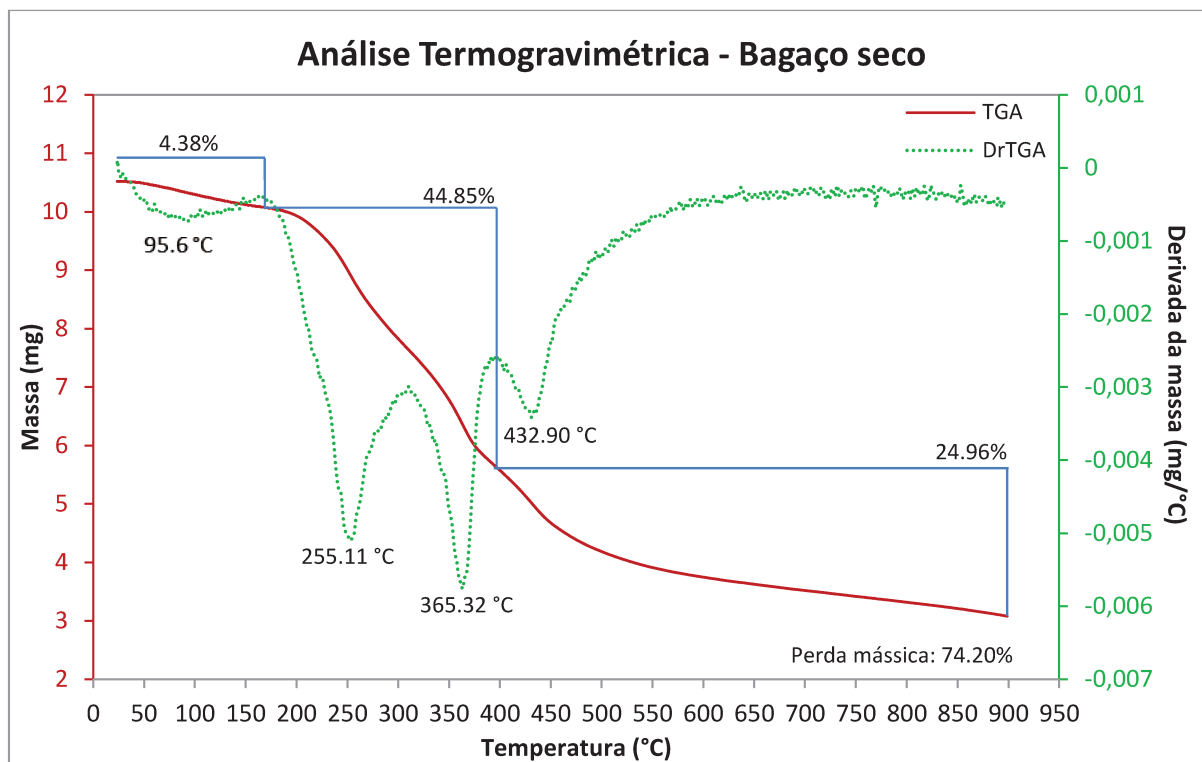


Figura 5. 1. Termograma e termograma diferencial do bagaço de laranja seco.

Pela análise das curvas correspondentes à degradação da massa bagaço de laranja seco, se observa três estágios de degradação (TGA) e quatro principais eventos térmicos (DrTGA) e, suas atribuições podem ser feitas com base na literatura (Mohan et al., 2006; Miranda et al., 2009; Santos et al., 2012; Lopez-Velazquez et al., 2013; Pereira et al., 2013; Zanella, 2013; Boumediene et al., 2015; Protásio et al., 2017).

No primeiro estágio, que corresponde à fase de desidratação do bagaço de laranja, se observou perda de massa de 4,38%, com taxa máxima de decomposição na temperatura de 95,6 °C. Nessa fase ocorre perda das moléculas de água fisicamente adsorvidas na parede celular da biomassa e também à volatilização de pequenas moléculas de compostos orgânicos voláteis. As seguintes perdas de massa estão associadas com a desvolatilização ou pirólise dos componentes majoritários da biomassa.

No segundo estágio, que se inicia logo após a estabilidade térmica e se estende até a temperatura de 375 °C ocorreu a maior perda mássica (44,85%) e dois eventos térmicos, referentes à degradação da hemicelulose e da celulose. A hemicelulose, uma mistura de vários açúcares neutros e ácidos urônicos, apresentou o pico de degradação da massa em 255,11 °C, enquanto que a celulose apresentou este pico em 365,32 °C. Este valor está de acordo com a

literatura, que aponta que a degradação da celulose está completa em torno de 360 °C (Mohan et al., 2006). O pico de perda de massa para a celulose é posterior à degradação térmica das hemiceluloses devido à maior quantidade de energia necessária para a despolimerização da cadeia de celulose e a quebra de seus monômeros (Luo et al., 2004). Neste estágio de decomposição, abaixo de 450°C, uma fração da lignina é degradada simultaneamente, cerca de 30 a 50% de acordo com VÁRHEGYI et al. (1997).

A partir das temperaturas referentes à degradação da hemicelulose e celulose, verifica-se que a degradação térmica se tornou menor, apresentando pico de degradação mássica em 432,90 °C e uma perda de 24,96% no intervalo de temperatura de 398,00 a 892,00 °C. Este estágio corresponde principalmente à degradação da lignina, ocorrendo nesta etapa a ruptura das ligações carbono-carbono entre as unidades estruturais deste polímero.

A degradação da lignina não é interessante para a produção de carvão vegetal, visto que esta é considerada como sendo a molécula primária responsável pela formação de carvão devido à sua maior estabilidade térmica em comparação com celulosas e hemiceluloses, pois apresenta estrutura predominantemente aromática, uma das características do carvão vegetal (Gani e Naruse, 2007; Yang et al., 2007; Sanchez-Silva et al., 2012). Portanto, o rendimento em carvão vegetal está intimamente relacionado à composição química da biomassa, no que se diz respeito a elevados teores de lignina, aliado às variáveis do processo de produção.

A literatura ressalta que a temperatura de 450 °C é a máxima recomendada para a produção de carvão vegetal, sendo possível atrelar maiores rendimentos à boa qualidade de carvão vegetal nessa temperatura. A partir deste limiar, a degradação da lignina começa a ser mais intensa, o que prejudica o rendimento e as propriedades do carvão vegetal (Pereira et al., 2013). Portanto, a partir dos dados experimentais obtidos e da revisão literária, a temperatura de 450 °C foi escolhida como temperatura de trabalho na etapa de carbonização do bagaço da laranja.

Em resumo, durante o processo pirolítico até 900 °C, cerca de 75% em peso da biomassa podem ser volatilizados, apresentando assim, rendimento em carvão vegetal de 25%, corroborando com a literatura para a carbonização de biomassas e, podendo assim ser considerado termicamente estável (Santos et al., 2012). Esses valores são inferiores aos comumente obtidos para o rendimento gravimétrico em carvão vegetal obtido em mufla, que se apresenta entre 30 e 36% (Botrel et al., 2007; Oliveira et al., 2010). Tal fato é devido, principalmente, à maior área superficial das amostras nas análises termogravimétricas.

5.2. ANÁLISE QUÍMICA IMEDIATA DOS MATERIAIS UTILIZADOS.

A análise química imediata e a análise elementar foram realizadas em triplicata para todos os materiais utilizados na produção dos briquetes de carvão, ou seja, para o bagaço de laranja úmido (BLU), bagaço de laranja seco (BLS) e para os quatro aglutinantes aplicados, amido de milho (AM), pectina com alto teor de metoxilação (Pec-1), pectina com baixo teor de metoxilação (Pec-2) e fécula de mandioca comercial (FMC). Os dados referentes à análise química imediata estão expostos na Tabela 5.1.

Tabela 5. 1. Análise química imediata dos materiais utilizados na produção dos briquetes.

Amostra	Umidade (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo* (%)
BLS	2,494 ± 0,298	75,690 ± 0,082	3,928 ± 0,183	20,382 ± 0,687
AM	11,537 ± 0,184	79,646 ± 0,317	-	20,354 ± 0,317
Pec-1	8,192 ± 0,015	85,530 ± 0,751	4,277 ± 0,026	10,193 ± 0,759
Pec-2	6,305 ± 0,014	76,630 ± 1,295	6,490 ± 0,034	16,880 ± 1,329
FMC	12,648 ± 0,458	85,859 ± 0,477	-	14,141 ± 0,477

*Obtido por diferença ($\%CF = 100 - \%V - \%C$)

É interessante observar pelos dados obtidos que os aglutinantes possuem características diferentes entre si. Enquanto que o AM e a FMC não apresentaram teor de cinzas em sua composição, os mesmos apresentaram teor de umidade semelhantes entre si e uma leve diferença entre os valores de carbono fixo. Isto é devido aos valores dos respectivos componentes voláteis, ou seja, ao apresentarem mesma composição de umidade e cinzas, o aglutinante com maior teor de voláteis, diminui seu teor de carbono fixo.

É importante para a fabricação de briquetes, que o material utilizado como aglutinante apresente maior teor de carbono fixo e menor quantidade de cinzas, pois estes valores influenciam no poder de queima do briquete. Nesse sentido, pela Tabela 5.1, o melhor aglutinante a ser aplicado seria o AM, pois não apresenta teor de cinzas e possui o maior valor de carbono fixo entre os quatro aglutinantes analisados. O aglutinante menos apropriado seria a Pec-2, pois apresenta o maior teor de cinzas entre os quatro.

Contudo, como a quantidade de aglutinante utilizada não é tão elevada, esses valores de cinzas apresentados pela análise química não afetariam em tão alto grau a composição final do

briquete, principalmente para o caso de ser utilizado 5 e 10% de aglutinante na mistura. Por isso, foi decidido em se manter os quatro aglutinantes nas próximas etapas do estudo.

Para complementar a análise química imediata, fez-se a análise elementar dos materiais. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5. 2. Análise elementar dos materiais utilizados para a produção dos briquetes.

Amostra	% Elementar				
	C	N	H	S	O*
BLU	50,741 ± 1,487	1,300 ± 0,172	6,025 ± 0,018	0,468 ± 0,072	41,465 ± 1,263
BLS	48,950 ± 0,291	1,437 ± 0,036	5,828 ± 0,023	0,184 ± 0,007	43,600 ± 0,238
AM	40,787 ± 0,234	0,084 ± 0,002	6,075 ± 0,035	0,147 ± 0,015	52,908 ± 0,252
Pec-1	41,442 ± 0,022	0,246 ± 0,005	5,614 ± 0,008	0,189 ± 0,006	52,509 ± 0,019
Pec-2	37,603 ± 0,112	0,449 ± 0,004	5,360 ± 0,020	0,111 ± 0,001	56,476 ± 0,135
FMC	46,416 ± 0,054	0,184 ± 0,017	6,644 ± 0,020	0,226 ± 0,081	46,530 ± 0,131

*Obtido por diferença ($\%O = 100 - \%C - \%N - \%H - \%S$)

Através dos dados obtidos na análise elementar, nota-se que não há diferença considerável entre os valores obtidos para BLU e para BLS. Este comportamento era esperado, já que ambas as amostras são provenientes do mesmo material, apenas com diferentes valores de umidade.

Com relação aos aglutinantes, observa-se que esses são semelhantes em composição elementar, salvo a FMC, que é o aglutinante que apresentou maior porcentagem de carbono em sua composição. Entretanto, este aglutinante é o que apresentou menor carbono fixo em sua composição (ver Tabela 5.1). Isto indica que a maior parte do seu carbono se encontra na forma de voláteis, como hidrocarbonetos por exemplo.

Resultados semelhantes à análise química e à análise elementar para o bagaço de laranja podem ser encontrados na literatura (Aguiar et al., 2008; Adewale et al., 2014; Benevides, 2015; M'hiri et al., 2015).

5.3. CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE CARVÃO VEGETAL

A carbonização do bagaço de laranja seco (BLS) foi realizada em duas atmosferas diferentes (inerte e reduzida), com o objetivo de verificar qual destas forneceria carvão vegetal de

melhor qualidade, diante das análises química, elementar e do poder calorífico. A atmosfera inerte se deu a partir da aplicação do fluxo forçado de gás nitrogênio (N_2) dentro da mufla (adaptada para entrada e saída de gases). A segunda atmosfera de carbonização, denominada de atmosfera reduzida de oxigênio, deu-se ao fato de que no início do processo de carbonização havia uma quantidade mínima de oxigênio dentro da mufla, o qual era consumido nos primeiros minutos. Após esse consumo inicial de oxigênio, nenhum outro gás foi inserido dentro da mufla, continuando assim a pirólise lenta.

As partículas de carvão carbonizadas nestas duas atmosferas foram analisadas para sua caracterização e para determinar em qual atmosfera de carbonização os próximos ensaios seriam realizados. As análises realizadas, bem como os valores obtidos para cada uma delas estão apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5. 3. Caracterização das partículas de carvão vegetal.

Análise aplicada	Partículas de Carvão	
	Sem fluxo de N₂	Com fluxo de N₂
% Rendimento ($g_{\text{carvão}}/g_{\text{bagaço seco}}$):	27,751 ± 1,136	24,651 ± 1,748
Análise química imediata:		
% Teor de Umidade (b.u)	4,490 ± 0,085	4,703 ± 0,813
% Teor de Voláteis (b.s.)	37,946 ± 1,909	44,777 ± 0,206
% Teor de Cinzas (b.s.)	11,189 ± 0,068	12,293 ± 1,453
% Teor de Carbono fixo (b.s.)*	50,864 ± 1,158	42,930 ± 1,281
Análise Elementar (CNHS)		
% Carbono	77,304 ± 0,224	75,548 ± 0,163
% Nitrogênio	2,216 ± 0,070	1,793 ± 0,104
% Hidrogênio	3,339 ± 0,071	3,332 ± 0,025
% Enxofre	0,201 ± 0,004	0,224 ± 0,004
% Oxigênio*	16,940 ± 0,130	19,104 ± 0,037
Razão atômica H/C	0,515 ± 0,005	0,525 ± 0,005
Razão atômica O/C	0,165 ± 0,002	0,190 ± 0,001
Poder Calorífico (PC)		
PC Superior (kJ/kg)	28968,50 ± 70,93	28082,00 ± 18,00
PC Inferior (kJ/kg)	28118,10 ± 70,93	27236,98 ± 18,00

*Obtido por diferença.

A partir resultados obtidos das análises realizadas nas partículas de carvão obtidas nas duas atmosferas, a carbonização em atmosfera sem fluxo de nitrogênio foi definida como sendo mais adequada para a realização dos ensaios futuros. Isto porque as partículas de carvão carbonizadas nessa atmosfera, quando comparadas com a atmosfera inerte (com fluxo de nitrogênio), apresentaram maior rendimento gravimétrico (12,57% maior), maior valor de teor de carbono fixo (18,48% maior), maior quantidade de carbono em sua composição elementar (2,34% maior), e também pelo fato de que estas partículas terem maior poder calorífico (3,17% maior). O poder calorífico das partículas pode ser verificada tanto pela razão atômica H/C e O/C (Diagrama de Van Krevelen, Fig. 4.5) quanto pela análise realizada em bomba calorimétrica. Somado a isto, a não adição do gás de arraste na etapa, reduz o custo da carbonização, o que contribuiu positivamente para a esta escolha.

O valor do PCS para o carvão vegetal obtido em atmosfera sem fluxo de N₂ é semelhante, ou se apresenta acima, dos valores encontrados na literatura, provenientes de outras biomassas (Demirbas, 2001; Borowski et al., 2017; Ozyuguran e Yaman, 2017; Pehlivan, 2017).

Além disso, este valor de PCS é semelhante ao valor de PCS de carvão de madeira (*ca.* 30.000 kJ/kg) (Barcellos, 2007; Teixeira et al., 2011), induzindo que as partículas carvão vegetal oriundo de bagaço de laranja, possuem elevado poder calorífico e podem vir a tornar-se uma alternativa aos biocarvões já existentes.

5.3.1. Fluorescência de Raios-X (XRF)

Com o intuito de realizar uma análise semiquantitativa das impurezas contidas nas partículas de carvão vegetal carbonizado em atmosfera reduzida de O₂, a técnica analítica nuclear de fluorescência de raios-X (XRF) foi aplicada. Os resultados da composição química inorgânica, expressa na forma de óxidos, estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5. 4. Composição química determinada experimentalmente por Fluorescência de Raios-X para as partículas de carvão vegetal, apresentada na forma de óxidos.

Composto	Fórmula molecular	Teor (%)
Óxido de potássio	K ₂ O	50,41
Óxido de cálcio	CaO	38,56
Pentóxido de fósforo	P ₂ O ₅	5,46
Óxido de magnésio	MgO	2,22
Óxido sulfúrico	SO ₃	1,81
Óxido de estrôncio	SrO	0,28
Óxido de ferro (III)	Fe ₂ O ₃	0,23
Cloro	Cl	0,22
Dióxido de silício	SiO ₂	0,15
Óxido de rubídio	Rb ₂ O	0,13
Óxido de cobre (II)	CuO	0,12
Óxido de zinco	ZnO	0,12
Óxido de manganês (II)	MnO	0,10
Óxido de sódio	Na ₂ O	0,10
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	0,10
Total	-	100%

A representação gráfica da composição química do carvão vegetal é apresentada pela Figura 5.2 a seguir.

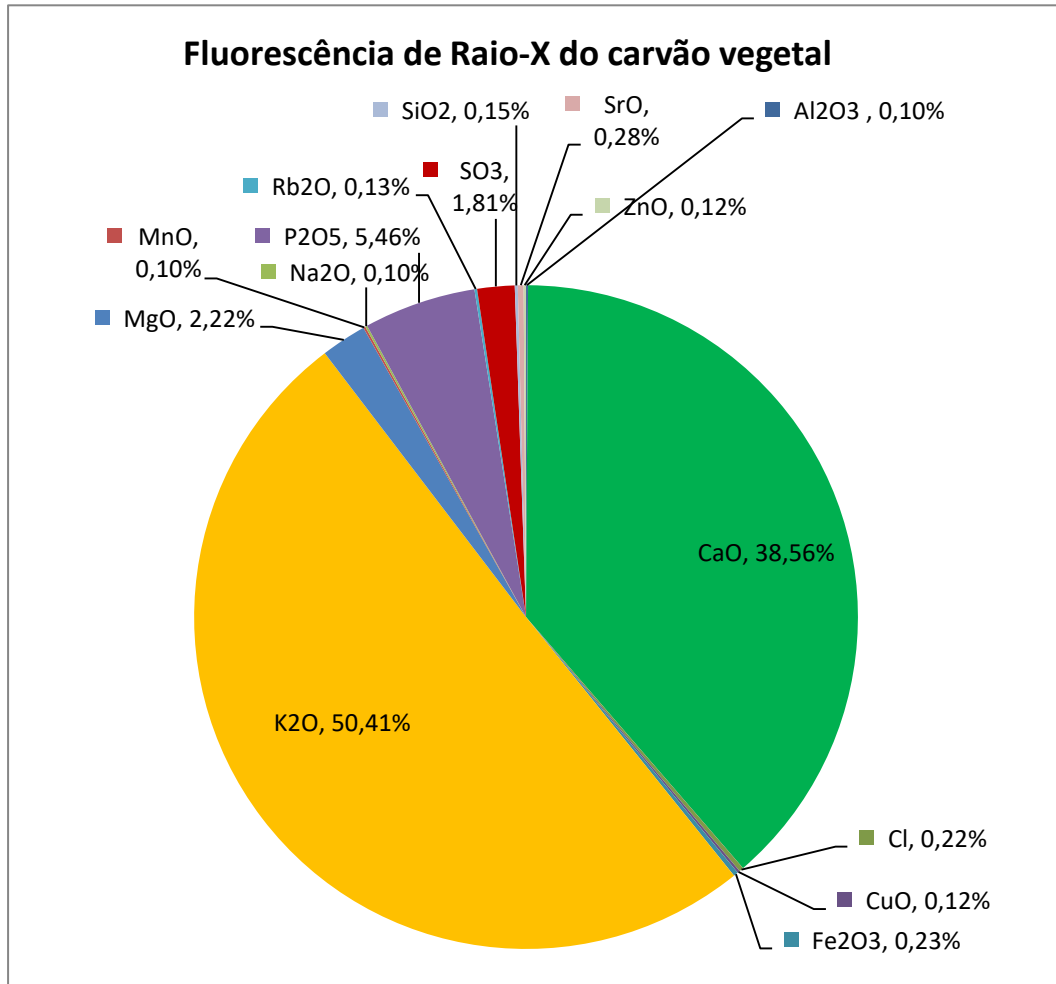


Figura 5. 2. Representação gráfica da composição química determinada experimentalmente por Fluorescência de Raios-X para as partículas de carvão vegetal.

Os resultados demonstram que os óxidos de K₂ (50,41%), Ca (38,56%) e P₂ (5,46%) são predominantes nas partículas de carvão provenientes do bagaço de laranja (> 90%). A elevada proporção de pentóxido de fósforo se deu, possivelmente, pelo fato deste composto ser utilizado como fertilizantes em solo, e o elevado teor de óxido de cálcio indica que as cinzas do material possuem características básicas, portanto certos cuidados devem ser tomados para manuseá-las em grande quantidade (Machado et al., 2010). Outros óxidos importantes encontrados foram os de Mg (2,22%) e de S (1,81%). Estes resultados estão em concordância com a literatura para os componentes majoritários do bagaço de laranja, apresentado por Mafra et

al. (2013), e para carvões vegetais obtidos com outras biomassas (Klug et al., 2015). Nota-se a presença de Cl (0,22%) nas partículas deste carvão vegetal, gerando preocupação quanto às possíveis emissões de furanos e dioxinas durante a queima, pois estes apresentam toxicidade aguda e crônica (Partata, 2007). Embora este composto esteja em pequena proporção, um estudo mais aprofundado é necessário antes de eventual aplicação da combustão destas partículas de carvão, principalmente para fins residenciais. Em caso afirmativo da não aplicação destes para biocombustíveis, outras aplicações podem ser destinadas a este carvão vegetal, como por exemplo, seu uso como carvão ativado ou ainda como sequestrante de carbono no solo, uma vez que a aplicação de materiais carbonizados aos solos pode propiciar benefícios ambientais, tais como alterações nas comunidades microbianas do solo, supressão das emissões de metano e óxidos nitrosos, redução da necessidade de fertilizantes e redução das lixiviações de nutrientes (Novotny et al., 2012).

5.4. CARACTERIZAÇÃO DOS BRIQUETES DE CARVÃO VEGETAL

Após a determinação da atmosfera a ser utilizada na etapa de carbonização do bagaço de laranja, os briquetes de carvão vegetal foram produzidos, conforme descrito no item 4.4 (materiais e métodos). Ao total foram produzidos 24 lotes de briquetes, com no mínimo seis briquetes em cada um. O rendimento mássico ($g_{\text{briquete_seco}}/g_{\text{mix_seca}}$) da produção para os lotes é apresentado nas Figuras 5.3 e 5.4.

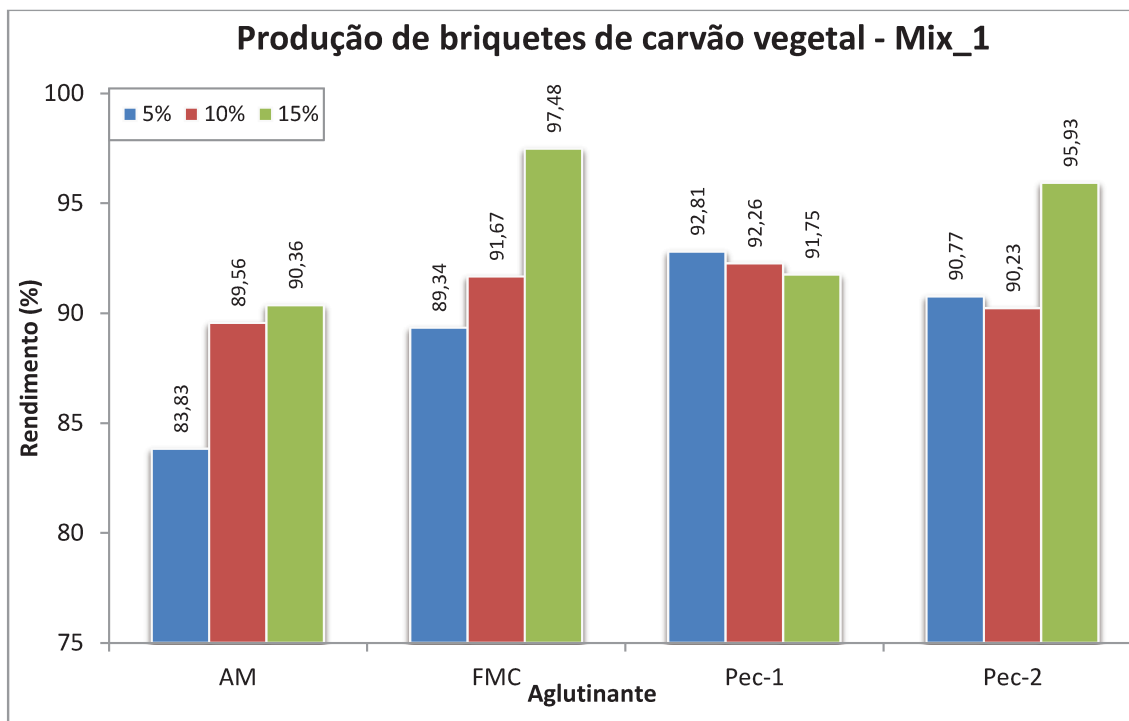


Figura 5. 3. Rendimento da produção dos briquetes de carvão vegetal obtidos a partir da Mix_1.

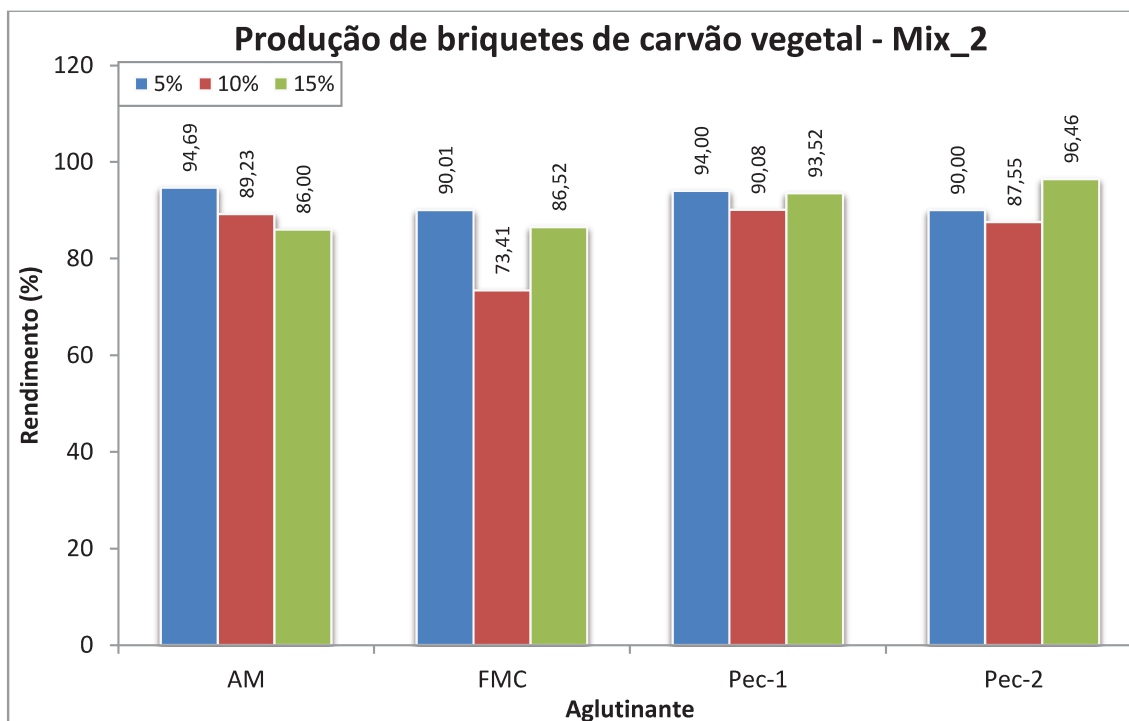


Figura 5. 4. Rendimento da produção dos briquetes de carvão vegetal obtidos a partir da Mix_2.

No caso da produção dos briquetes de carvão vegetal, assim como em qualquer processo industrial, houve perdas durante as etapas de produção. No caso dos briquetes de carvão

vegetal, produzidos neste estudo, estas perdas mássicas estão concentradas em duas principais parcelas. São estas divididas na quantidade de material que ficou retida nas paredes do recipiente em qual se encontrava a mistura e na quantidade de massa que ficou retida no molde de produção. Entretanto, por ser um processo manual, o rendimento em produção de briquetes foi considerado aceitável.

5.4.1. Análise Química Imediata dos briquetes de carvão vegetal

Para a avaliação química dos briquetes, não foi considerado o tipo de mistura utilizado, uma vez que a composição dos materiais utilizado nas misturas é, em teoria, a mesma, diferindo entre si apenas pela ordem da mistura. Para nível de conhecimento, as análises foram realizadas nos briquetes produzidos com a Mix_1.

A primeira análise realizada nos briquetes foi a análise química imediata. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5. 5. Análise química imediata dos briquetes de carvão vegetal.

Briquete	Umidade	Voláteis	Cinzas	Carbono Fixo
05% AM	2,964 ± 0,059	57,520 ± 1,566	8,911 ± 0,588	33,568 ± 1,538
10% AM	4,972 ± 0,246	54,513 ± 1,445	10,212 ± 0,637	32,275 ± 0,894
15% AM	4,988 ± 0,194	55,079 ± 3,546	9,708 ± 0,429	35,213 ± 3,845
05% Pec-1	5,212 ± 0,031	40,001 ± 1,914	11,635 ± 0,104	48,364 ± 1,909
10% Pec-1	2,751 ± 0,041	37,793 ± 0,908	11,562 ± 0,842	50,645 ± 1,358
15% Pec-1	1,931 ± 0,064	39,610 ± 1,151	11,272 ± 0,936	49,118 ± 1,178
05% Pec-2	3,391 ± 0,203	40,270 ± 2,272	9,767 ± 0,168	49,963 ± 2,562
10% Pec-2	4,182 ± 0,298	40,668 ± 2,029	11,791 ± 1,294	47,541 ± 3,036
15% Pec-2	5,320 ± 0,123	42,354 ± 0,563	10,461 ± 0,140	47,185 ± 0,448
05% FMC	5,425 ± 1,144	49,360 ± 3,937	9,655 ± 0,240	40,985 ± 4,004
10% FMC	5,186 ± 0,109	47,267 ± 2,874	10,820 ± 0,192	41,913 ± 2,946
15% FMC	4,110 ± 0,085	56,963 ± 1,764	10,831 ± 0,254	32,206 ± 1,630

Observa-se pelos dados obtidos que a quantidade de cinzas não se alterou em nenhum briquete em relação à quantidade de cinzas contida nas partículas de carvão. Isso se deve,

provavelmente, ao fato de que o valor do teor de cinzas dos aglutinantes puro é inferior ao do carvão (11,189%).

Outra informação que pode ser extraída dos dados apresentados é com relação à interação entre os aglutinantes e as partículas de carvão vegetal. Ao analisar o teor de voláteis dos briquetes, observa-se que para os briquetes produzidos com a Pec-1 e a Pec-2 houve pouca interação dos aglutinantes com as partículas, visto que estes aglutinantes possuem elevada quantidade de voláteis quando puros, mas este valor não influenciou os teores de voláteis e carbono fixo dos briquetes, indicando, provavelmente, a baixa interação. O oposto deste comportamento ocorre quando é utilizado FMC e AM como aglutinantes, ou seja, há um aumento no teor de voláteis dos briquetes e consequente diminuição no teor de carbono fixo dos mesmos, indicando a boa ligação entre estes aglutinantes e as partículas de carvão vegetal, seguindo a mesma premissa de que estes aglutinantes, quando analisados individualmente, possuem elevado teor de voláteis.

De acordo com Neves (2012), os teores de carbono fixo obtidos para estes briquetes estão abaixo da média considerada ideal para fins siderúrgicos (*ca. 75%*), mas possuem aplicações em outras áreas, como: queima direta em fogões, fornalhas de caldeiras, caieiras de olarias, fornos de cerâmicas e de cal, pizzarias, padarias, churrasqueiras, fornalhas de alambiques, secadores de grãos, churrasqueiras e lareiras, forjas, dentre outras aplicações.

Quanto maior o teor de matérias voláteis no combustível, maior será a capacidade do mesmo de gerar chamas (Júnior et al., 2014). Desta maneira, para aplicações que exijam a presença de chamas durante o aquecimento (fornalhas de alambiques e de caldeiras, caieiras de olarias, etc.) é preferível o uso dos briquetes produzidos com FMC e AM. Por outro lado, nos usos onde não é recomendável a formação de chamas durante o aquecimento (churrasqueiras, lareiras, pizzarias, padarias e forjas), os briquetes mais indicados são aqueles produzidos com as pectinas. Em ambos os casos, devido aos baixos teores de carbono observados, os briquetes não são indicados como termorreduzores, tanto em aplicações siderúrgicas e metalúrgicas, quanto em fornos de cimento.

5.4.2. Análise Elementar e Poder Calorífico dos Briquetes de Carvão Vegetal

A segunda análise química realizada nos briquetes de carvão vegetal foi a análise elementar. Os resultados obtidos para esta análise estão apresentados na Tabela 5.6. Para efeito

de comparação, na tabela é reapresentado o valor da análise elementar para a partícula de carvão vegetal carbonizada em atmosfera sem fluxo de N₂.

Tabela 5. 6. Análise elementar dos briquetes de carvão vegetal.

Briquete	% Elementar					Razão atômica	
	C	N	H	S	O*	H/C	O/C
05% AM	74,095 ± 0,743	2,609 ± 0,055	3,311 ± 0,020	0,175 ± 0,003	19,810 ± 0,711	0,532 ± 0,002	0,201 ± 0,009
10% AM	74,761 ± 0,015	2,580 ± 0,006	3,199 ± 0,010	0,192 ± 0,001	19,269 ± 0,019	0,510 ± 0,001	0,193 ± 0,000
15% AM	71,934 ± 0,239	2,038 ± 0,053	3,304 ± 0,048	0,193 ± 0,000	22,262 ± 0,138	0,547 ± 0,010	0,232 ± 0,002
05% Pec-1	77,965 ± 0,018	2,453 ± 0,083	3,338 ± 0,003	0,222 ± 0,000	16,023 ± 0,097	0,510 ± 0,001	0,154 ± 0,001
10% Pec-1	74,685 ± 0,524	1,930 ± 0,040	3,273 ± 0,028	0,212 ± 0,003	19,935 ± 0,453	0,517 ± 0,008	0,200 ± 0,006
15% Pec-1	73,422 ± 0,321	1,937 ± 0,003	3,278 ± 0,007	0,216 ± 0,011	21,147 ± 0,321	0,532 ± 0,004	0,216 ± 0,004
05% Pec-2	73,486 ± 0,126	2,499 ± 0,031	3,212 ± 0,002	0,174 ± 0,002	20,630 ± 0,099	0,521 ± 0,001	0,211 ± 0,001
10% Pec-2	72,673 ± 0,308	2,273 ± 0,105	3,235 ± 0,010	0,179 ± 0,007	21,640 ± 0,221	0,530 ± 0,001	0,224 ± 0,003
15% Pec-2	70,500 ± 0,221	2,221 ± 0,031	3,187 ± 0,017	0,163 ± 0,003	23,930 ± 0,232	0,539 ± 0,005	0,255 ± 0,003
05% FMC	80,773 ± 0,049	2,359 ± 0,074	3,488 ± 0,009	0,172 ± 0,010	13,208 ± 0,105	0,515 ± 0,002	0,123 ± 0,001
10% FMC	79,084 ± 0,122	2,147 ± 0,010	3,536 ± 0,013	0,190 ± 0,005	15,043 ± 0,124	0,535 ± 0,003	0,143 ± 0,001
15% FMC	78,182 ± 0,235	1,986 ± 0,003	3,654 ± 0,015	0,199 ± 0,010	15,979 ± 0,234	0,557 ± 0,004	0,153 ± 0,003
Partículas de carvão**	77,304 ± 0,224	2,216 ± 0,070	3,339 ± 0,071	0,201 ± 0,004	16,940 ± 0,130	0,515 ± 0,005	0,165 ± 0,002

*Obtido por diferença; **Valor apresentado na Tabela 5.3 para atmosfera reduzida em O₂.

Nota-se que alguns dos briquetes (05, 10 e 15% FMC e 05% Pec-1) apresentaram maior teor em carbono do que a própria partícula de carvão. Entretanto, como foi utilizado mais de um lote de bagaço de laranja para a produção dos briquetes, este fato é compreensível. De qualquer maneira, este evento em particular não altera a discussão sobre esta análise.

Verifica-se a partir dos dados apresentados na Tabela 5.6 que há uma sequência lógica nos valores obtidos. Ou seja, quanto maior a proporção de aglutinante adicionado nas partículas de carvão, menor é a quantidade de carbono que o mesmo apresenta. Esse resultado era esperado, pois a quantidade de carbono nos aglutinantes é inferior ao da partícula de carvão vegetal. Este fato eleva o valor da razão H/C e conseqüentemente diminui o poder calorífico do material.

Para o estudo do poder calorífico dos briquetes, duas análises foram realizadas e avaliadas simultaneamente. A análise qualitativa, através do Diagrama de Van Krevelen, e a análise quantitativa, obtida pela utilização da bomba calorimétrica, a qual forneceu o poder calorífico superior. Por ora será discutida a análise qualitativa.

A Figura 5.5 representa o Diagrama de Van Krevelen para os briquetes de carvão vegetal, onde é possível observar a relação entre as razões atômicas H/C e O/C, obtidas a partir da análise elementar.

As razões atômicas H/C e O/C são usadas para determinar o grau de maturação e aromatização do carvão, provavelmente devido à desidratação, descarboxilação e condensação ocorrida durante a etapa da pirólise lenta. A redução na relação H/C implica maior estabilidade estrutural em carvões vegetais devido ao aumento das estruturas aromáticas durante a carbonização (Kloss et al., 2012; Schimmelpfennig e Glaser, 2012), enquanto que a redução no valor da relação O/C indica o grau mais alto de carbonização devido à eliminação de grupos funcionais hidrofílicos na estrutura do carvão vegetal por efeito da carbonização (Jeong et al., 2016). Portanto, o diagrama de Van Krevelen pode ser utilizado para indicar sobre as mudanças na estrutura química de materiais ricos em carbono (Canellas e Santos, 2005), e também para indicar sobre o poder calorífico superior de um determinado material, dependendo da região do diagrama em que este se encontra.

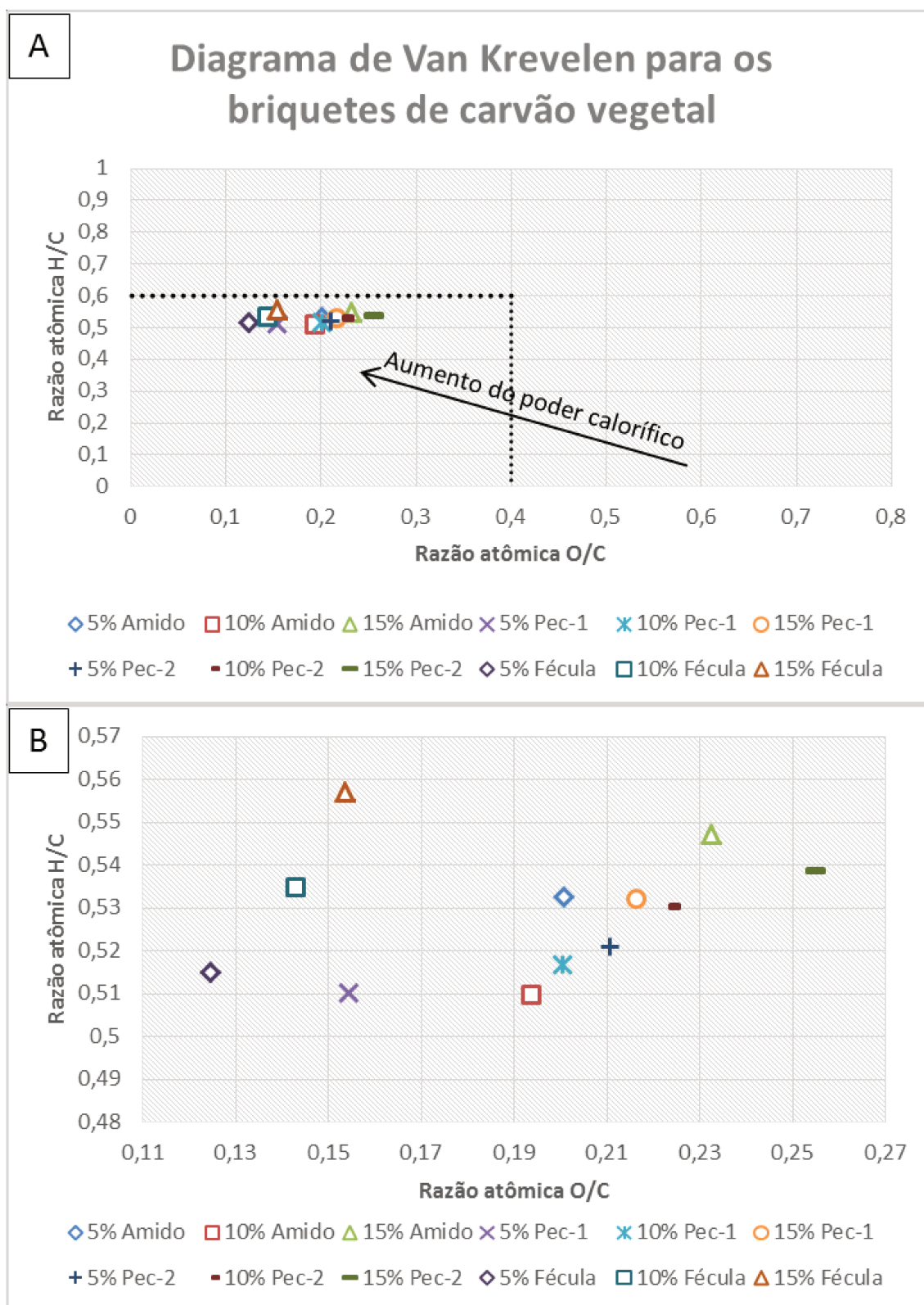


Figura 5. 5. Diagrama de Van Krevelen para os briquetes de carvão vegetal - A e B diferem entre si apenas pela escala dos eixos.

Ao analisar o diagrama de Van Krevelen, nota-se, pela imagem A, que os briquetes possuem poderes caloríficos semelhantes entre si, pois se encontram relativamente na mesma região do gráfico, indicando que a adição de diferentes aglutinantes não alterou significativamente a estrutura química dos briquetes. Pequenas diferenças podem ter ocorrido devido à heterogeneidade no tamanho das partículas de carvão (Hedges et al., 2000). Pela imagem B (menor intervalo nos eixos), é possível verificar quais briquetes apresentam maiores valores de poder caloríficos. Assim, observa-se que os briquetes com maiores poderes caloríficos são os produzidos com FMC (todas as proporções) e com 5% de Pec-1, pois se encontram na região de menor valor de O/C, uma vez que apresentaram as maiores quantidades de carbono na estrutura. Entretanto, para o caso especial do briquete com 5% de Pec-1, notou-se visualmente que não houve aglutinação satisfatória, e ao comparar seus valores das razões atômicas com os valores da partícula de carvão (O_2 reduzido), observa-se certa semelhança, portanto, conclui-se que para este caso, não houve suficiente interferência do aglutinante, e o briquete foi produzido basicamente por carvão.

Os valores obtidos neste estudo das razões atômicas H/C e O/C estão de acordo com a literatura para a região de carvão vegetal obtido de diferentes biomassas (Hedges et al., 2000; Nocentini et al., 2010; Lee et al., 2013; Yadav et al., 2013; Paiva, 2014; Jeong et al., 2016; Pehlivan, 2017). Em adição, de acordo com Schimmelpfennig e Glaser (2012) e Paiva (2014), para o carvão vegetal, é desejável que as razões atômicas H/C e O/C sejam menores que 0,60 e 0,40 (representado pelo pontilhado na Fig. 5.5.A), respectivamente, pois especificam material com quantidade considerável de compostos aromáticos (o carvão vegetal é rico em estruturas aromáticas) e pequenas quantidades de grupos funcionais, indicando estabilidade química contra a degradação microbiana. Neste sentido, como alternativa ao uso de biocombustível, o carvão vegetal obtido neste trabalho pode vir a ser aplicado no sequestro de carbono no solo para aumentar a fertilidade do mesmo, entretanto, estudos mais aprofundados devem ser realizados para confirmar esta aplicação.

Um ensaio complementar à análise das razões atômicas H/C e O/C e, pertinente ao poder de queima dos briquetes, deu-se a partir da aplicação da bomba calorimétrica, a qual quantificou o valor do poder calorífico de todos os materiais utilizados e dos briquetes obtidos através da aplicação da Mix_1. Na Tabela 5.7 se encontram os valores do poder calorífico superior do bagaço de laranja seco a 105 °C, das partículas de carvão vegetal e dos aglutinantes

utilizados. Lembrando que as partículas de carvão vegetal foram obtidas através da carbonização em atmosfera reduzida de oxigênio.

Tabela 5. 7. Poder calorífico superior dos materiais utilizados.

Material	PCS (kJ/kg)
BLS	18066,40 ± 562,83
Partícula de carvão	28968,50 ± 70,93
AM	16092,00 ± 109,00
Pec-1	15148,00 ± 127,00
Pec-2	14303,00 ± 124,00
FMC	14922,50 ± 102,50

Como o valor do poder calorífico dos aglutinantes é inferior ao da partícula de carvão, tem-se como premissa de que com a adição desses na mistura, haja uma redução no poder calorífico do briquete. Esta influência pode ser vista pelos valores do poder calorífico superior (PCS) de cada briquete apresentados na Tabela 5.8. Nesta tabela também são apresentados os valores do poder calorífico inferior (PCI), obtidos com a Eq. 4.7.

Tabela 5. 8. Poder calorífico superior e inferior dos pós dos briquetes de carvão vegetal.

Briquete	PCS (kJ/kg)	PCI (kJ/kg)
05% AM	26875,00 ± 67,00	26073,37 ± 67,00
10% AM	26379,00 ± 28,00	25548,84 ± 28,00
15% AM	25640,50 ± 53,50	24786,84 ± 53,50
05% Pec-1	27226,50 ± 82,50	26359,31 ± 82,50
10% Pec-1	26942,50 ± 17,50	25154,73 ± 17,50
15% Pec-1	25491,50 ± 31,50	24723,61 ± 31,50
05% Pec-2	26746,50 ± 36,50	25955,50 ± 36,50
10% Pec-2	26407,00 ± 9,00	25590,10 ± 9,00
15% Pec-2	26166,50 ± 43,50	25329,53 ± 43,50
05% FMC	27317,50 ± 38,50	26411,57 ± 38,50
10% FMC	26933,00 ± 136,00	26083,03 ± 136,00
15% FMC	26593,50 ± 162,50	25686,50 ± 162,50

Como dito anteriormente, o valor do PCS dos briquetes reduziu conforme houve um aumento na proporção de aglutinante na mistura, diminuindo a quantidade de carbono na estrutura de carvão, reduzindo assim a energia contida por unidade de peso e conseqüentemente o poder calorífico. Comportamento semelhante foi encontrado por Pereira et al. (2008), ao produzirem briquetes a partir de finos de carvão vegetal de *Eucalyptus* sp aglutinados com adesivo de silicato de sódio.

Ao comparar o PCS dos briquetes com a quantidade de carbono que os mesmos apresentaram pela análise elementar (Tabela 5.6), é observada uma correlação entre as duas análises, ou seja, quanto maior a concentração de carbono no briquete, maior o seu poder calorífico. Esta correlação também pode ser analisada pelo diagrama de Van Krevelen para os briquetes (Figura 5.4), isto é, os maiores valores de PCS foram obtidos para os briquetes produzidos com FMC (todas as proporções) e Pec-1 (5%), que possuem maiores quantidades de carbono, e o menor valor do PCS para o briquete produzido com 15% de Pec-1, que possui menor quantidade de carbono. Para o caso da Pec-1 (5%), a mesma conclusão sobre as razões atômicas pode ser apresentada.

É sabido que os valores do PCI indicam as condições reais de processo, uma vez que este desconsidera a entalpia de condensação da água (umidade do material e quantidade de hidrogênio). Como os valores da umidade do briquete e da quantidade de hidrogênio são relativamente semelhantes para cada aglutinante, as mesmas considerações apresentadas acima podem ser feitas quando se relaciona o valor do PCI com a quantidade de carbono e com o diagrama de Van Krevelen.

Os valores do PCS obtido pelos briquetes deste trabalho de pesquisa estão em concordância ou acima dos valores encontrados na literatura para briquetes de carvão vegetal de diferentes biomassas (Quirino e Brito, 1991; Pereira, 2009; De Melo, 2010; Júnior et al., 2014; Donato et al., 2015). Isto corrobora para o fato de que os briquetes produzidos com carvão vegetal do bagaço da laranja podem ser utilizados como fonte de energia em diversas aplicações.

5.4.3. Resistência Mecânica dos Briquetes de Carvão Vegetal

A resistência mecânica dos briquetes de carvão vegetal foi avaliada a partir das seguintes análises: friabilidade, densidade aparente e resistência à compressão. Os resultados destas análises são expostos a seguir.

5.4.3.1. Friabilidade dos briquetes

Para facilitar a apresentação dos resultados e discussão referentes à análise de friabilidade, os resultados deste índice estão apresentados de acordo com o tipo de aglutinante utilizado para a produção do briquete de carvão vegetal. Dentro da sessão de cada aglutinante, estão expostos os resultados obtidos para os dois tipos de misturas que foram aplicadas neste estudo para a produção dos briquetes.

5.4.3.1.1. Briquetes obtidos com o aglutinante Pec-1 e Mix_1

Inicialmente foram elaborados ensaios para que fossem definidos o tempo de compressão e a proporção entre água e partículas de carvão a serem trabalhados. Para verificar como estas variáveis se comportavam, se utilizou como resposta o índice de friabilidade. Os ensaios iniciais foram realizados utilizando o aglutinante Pec-1 e a primeira maneira de misturar (Mix_1). Esta mistura foi escolhida devido à literatura exposta por Teixeira et al. (2011), o qual obteve briquetes com melhor qualidade, em seus estudos, quando produzidos desta maneira.

Primeiramente, fixou-se o tempo de 5 minutos de compressão (baseado no trabalho apresentado por Teixeira et al. (2011) e foram realizados três ensaios preliminares para definição da quantidade de água (25, 50 e 100%) na razão entre $\text{massa}_{\text{água}}:\text{massa}_{\text{carvão}}$. Quando utilizado 25% de água, o briquete de carvão vegetal ficou visivelmente friável, ou seja, com a fricção manual este já desmanchava, portanto, os testes de friabilidade não foram passíveis de reprodução. Já nos briquetes produzidos com 50% e 100% de água foi possível realizar o teste.

Para os briquetes com 100% de água e 5 minutos de compressão, os resultados da friabilidade foram os seguintes: $36,608 \pm 4,204\%$ para 5% de aglutinante, $23,299 \pm 3,328$ para 10% de aglutinante na composição do briquete e $12,342 \pm 3,395\%$ de perda mássica quando utilizado

15% de aglutinante. De acordo com a classificação apresentada por Oliveira e Almeida (1982), estes briquetes são classificados como muito friável (5% de Pec-1), friabilidade média (10% de Pec-1) e pouco friável (15% de Pec-1).

Após estes ensaios, outros foram realizados com 50% de água na composição do briquete e 5 minutos de compressão. Ao analisar os resultados de friabilidade dos briquetes produzidos com 100% e 50% de água, verificou-se que, de maneira geral, a utilização de 50% de água produziu briquetes mais resistentes à geração de finos do que os briquetes produzidos com 100%. Desta maneira, a proporção de 50% foi mantida para a produção dos briquetes com Pec-1 e fez-se um estudo da variável operacional tempo de compressão. Os resultados de friabilidade para os briquetes produzidos com Pec-1, 50% de água e com 1, 3 e 5 minutos de compressão são apresentados na Tabela 5.9. A representação gráfica dos dados é exposta pela Figura 5.6.

Tabela 5. 9. Índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal (Pec-1, Mix_1) com 50% de água e tempo de compressão variável.

Briquete de carvão vegetal	Friabilidade dos briquetes (Pec-1, Mix_1)		
	1 min	3 min	5 min
05% Pec-1	42,442 ± 1,294 ^a	32,704 ± 2,802 ^b	48,047 ± 1,057 ^a
10% Pec-1	13,822 ± 0,900 ^a	13,617 ± 0,096 ^a	20,263 ± 1,502 ^b
15% Pec-1	10,177 ± 1,082 ^a	8,017 ± 0,638 ^a	7,472 ± 1,245 ^a

OBS: Pelo teste de Tukey, letras iguais na mesma linha, indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias.

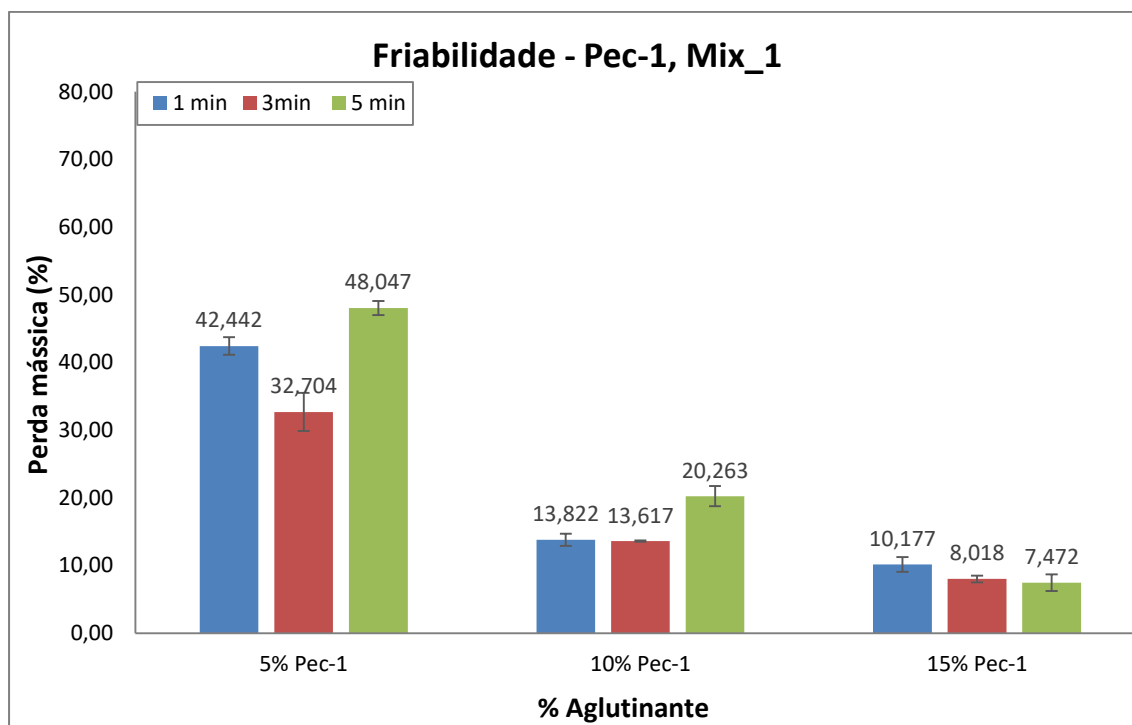


Figura 5. 6. Índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal e Pec-1 (Mix_1) com 50% de água e tempo de compressão variável.

Para facilitar a interpretação dos resultados, a classificação dos briquetes de acordo com sua perda mássica é apresentada na Tabela 5.10.

Tabela 5. 10. Classificação dos briquetes de carvão vegetal (Pec-1, Mix_1) com 50% de água e tempo de compressão variável.

Briquete	Classificação (Pec-1, Mix_1)*		
	1 min	3 min	5 min
05% Pec-1	MF	MF	MF
10% Pec-1	PF	PF	FM
15% Pec-1	PF	MPF	MPF

*Classificação apresentada por Oliveira e Almeida (1982)

Nota-se, tanto pelo valor de perda mássica (vide Tabela 5.9) quanto pela classificação dos briquetes, que o seu índice de friabilidade diminuiu à medida que aumentou a concentração de aglutinante, variando de muito friável (MF) a muito pouco friável (MPF). Este comportamento já era esperado, visto que as partículas de carvão não possuem características

intrínsecas de aglutinação. Portanto, quanto maior a adição de aglutinante na mistura, mais resistente mecanicamente se torna o briquete.

Pelos resultados obtidos foi possível verificar que não houve tendência a ser seguida com relação ao tempo de compressão, por exemplo, diminuir a perda de massa conforme aumentasse o tempo de compactação. Essa tendência só pôde ser observada quando utilizado 15% do aglutinante Pec-1, entretanto para as porcentagens 5 e 10% de aglutinante ocorreu o contrário, ou seja, com o tempo de 5 minutos de compressão houve um aumento na friabilidade. Esta falta de padrão nos resultados pode ter ocorrido por falta de homogeneidade da mistura final, visto que a mesma era feita manualmente.

Tomando como base a quantidade de 10% de Pec-1 como um montante aceitável de aglutinante, é possível observar que não houve variação significativa entre os valores de friabilidade para os tempos de compressão de 1 e 3 minutos (melhores resultados). Desta maneira, optou-se por trabalhar com o menor tempo de compressão para a realização dos ensaios seguintes, ou seja, 1 minuto.

5.4.3.1.2. Briquetes obtidos com o aglutinante Pec-1 e Mix_2

Previamente determinados, aplicando a Mix_1, o tempo de compressão de 1 minuto e a proporção de 50% entre água e partículas de carvão, a Mix_2 foi utilizada para a produção dos briquetes de carvão vegetal, ainda utilizando a Pec-1 como aglutinante. Os resultados do índice de friabilidade para estes briquetes, bem como sua classificação estão expostos na Tabela 5.11. A representação gráfica é exposta pela Figura 5.7.

Tabela 5. 11. Índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal (Pec-1, Mix_2) com 50% de água e tempo de compressão de 1 minuto.

Briquete	Friabilidade (Pec-1, Mix_2)*	Classificação (Pec-1, Mix_2)**
05% Pec-1	59,058 ± 1,677 ^a	MF
10% Pec-1	16,207 ± 2,921 ^b	FM
15% Pec-1	10,248 ± 1,995 ^b	PF

*Pelo teste de Tukey, letras iguais na mesma coluna, indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias; **Classificação apresentada por Oliveira e Almeida (1982)

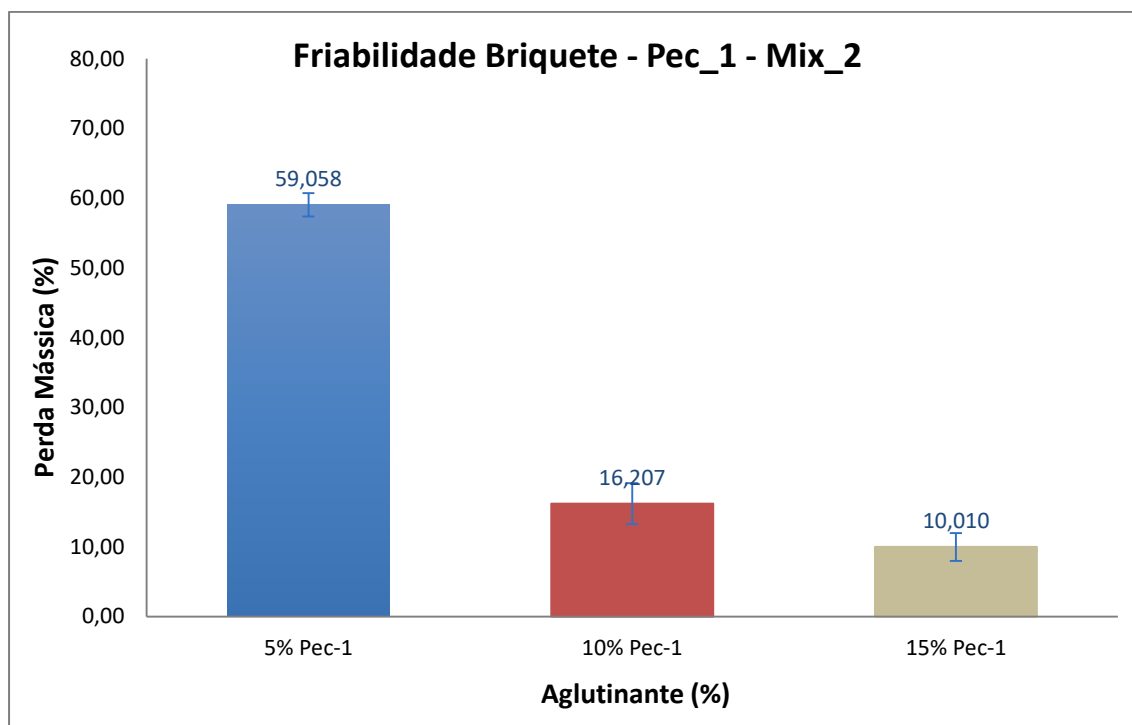


Figura 5. 7. Representação gráfica do índice de friabilidade do briquete de carvão vegetal produzido com o aglutinante Pec-1 e Mix_2.

Assim como observado nos resultados apresentados anteriormente, para os briquetes produzidos com Pec-1 pela Mix_2, quanto maior a quantidade adicionada de aglutinante, menor o índice de friabilidade do briquete de carvão vegetal, sendo os mesmos considerados como muito friável (MF), com friabilidade média (FM) e pouco friável (PF) quando adicionado 5, 10 e 15% de aglutinante respectivamente.

A análise dos dados apresentados na Tabela 5.11, mostra que apesar de estatisticamente (ao nível de confiança de 95%) os valores do índice de friabilidade para 10 e 15% de aglutinante não diferirem entre si, ao comparar a classificação dos mesmos, de acordo com a perda mássica, há diferença entre friabilidade média (FM) e pouco friável (PF). Isto ocorre, pois na classificação dos briquetes não é considerado o desvio padrão das análises. Portanto, neste cenário de produção dos briquetes, de acordo com a classificação proposta, apenas os briquetes produzidos com 15% de Pec-1 em sua composição, para a Mix_2, são considerados resistentes para manuseio e transporte e, poderiam ser considerados para futuros estudos.

5.4.3.1.3. Comparação entre os briquetes produzidos pela Mix_1 e Mix_2 utilizando Pec-1

Fotos dos briquetes de carvão vegetal produzidos com 10% de Pec-1 para as misturas 1 e 2 são apresentadas pela Figura 5.8.

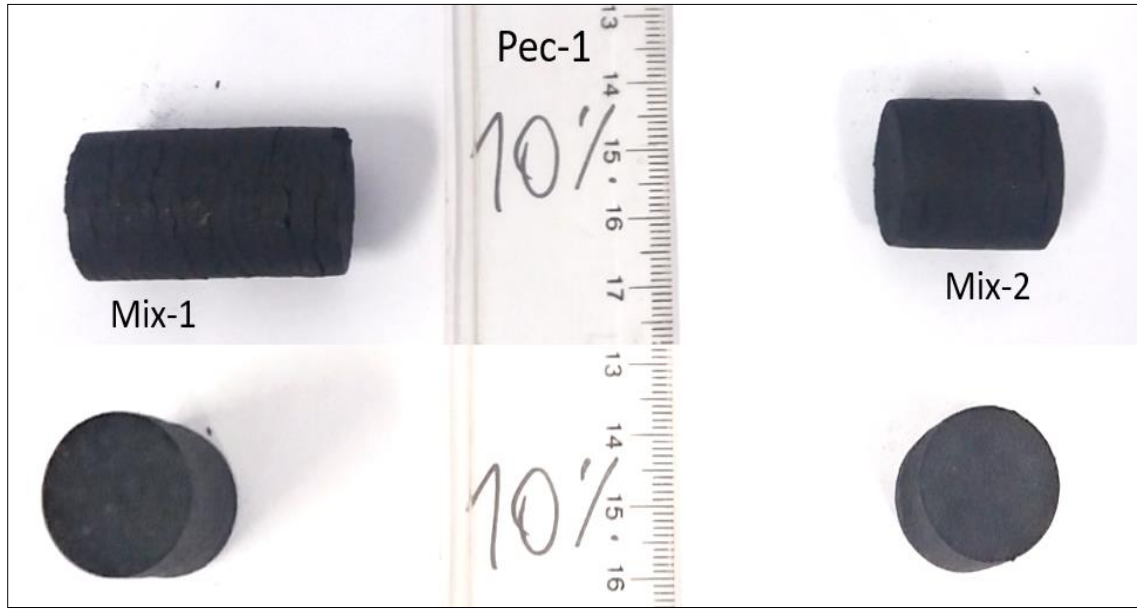


Figura 5. 8. Briquetes de carvão vegetal produzidos com 10% de Pec-1.

Pelas fotos apresentadas acima, se observa que os briquetes produzidos pela Mix_1 possuem mais rachaduras em sua estrutura, o que o caracterizaria como mais friável, diferentemente dos dados obtidos. Entretanto, essas rachaduras que se apresentam na estrutura externa, estão mais relacionadas com o molde utilizado do que com a resistência do briquete propriamente, isto porque o molde em si pode conter fissuras em sua estrutura quando utilizado por várias vezes.

Ao comparar os valores obtidos para o índice de friabilidade, quando aplicada as duas técnicas de mistura, o aglutinante Pec-1 e 1 min de compressão (Tabela 5.9 e Tabela 5.11), é verificado que os briquetes com menor perda mássica, em valores absolutos, foram obtidos quando utilizada a Mix_1. Ainda, de acordo com a classificação proposta por Oliveira e Almeida (1982), a proporção de 10% de aglutinante para a Mix_1 é aceitável, pois produziu briquetes que são considerados como pouco friável (PF). Entretanto, ao analisar a porcentagem de perda mássica de 13%, nota-se que esta perda é considerável se a escala for aumentada.

Ao se considerar a quantidade de 15% de aglutinante na massa do briquete, se observa que com esta proporção, independentemente do tipo de mistura aplicado, os briquetes possuíram valores de perdas mássicas estatisticamente iguais, de 10,177% para a Mix_1 e 10,248% para a Mix_2. Portanto não há aqui, influência da técnica aplicada e ambos os briquetes são considerados como pouco friável (PF). Contudo, financeiramente a aplicação de 15% do aglutinante Pec-1 não é interessante, devido ao elevado preço da pectina, o que implicaria em um aumento no valor final dos briquetes.

Se fossem levados em conta apenas os resultados obtidos do índice de friabilidade, nas condições operacionais aplicadas neste estudo, a produção dos briquetes de carvão utilizando como aglutinante Pec-1 não é favorável. Entretanto, todas as análises devem ser levadas em consideração antes da conclusão sobre o descarte deste aglutinante.

5.4.3.1.4. Briquetes obtidos com o aglutinante Pec-2, Mix_1 e a Mix_2

Como a Pec-2 é semelhante à Pec-1, diferindo apenas o grau de metoxilação (DM) entre si, concluiu-se que ambas teriam comportamento semelhantes para a produção dos briquetes. Por isso, com o tempo de 1 min de compressão e com a quantidade de 50% de água já definidos pelos resultados anteriores, ensaios foram realizados com a Pec-2, aplicando ambas as técnicas de mistura.

Fotos dos briquetes produzidos com 10% de Pec-2, 50 % de água, 1 minuto de compressão e aplicando as duas técnicas de misturas são apresentadas na Figura 5.9. Novamente é possível verificar a presença de ranhuras na superfície dos briquetes, produzidas devido à condição do molde.

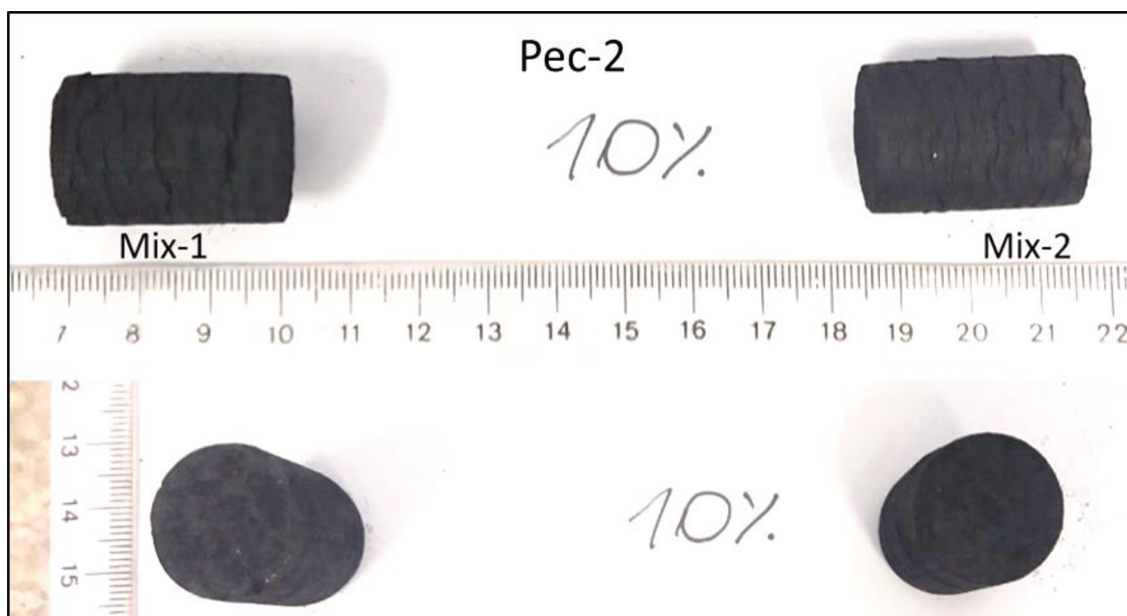


Figura 5. 9. Briquetes de carvão vegetal produzidos com 10% de Pec-2.

Os resultados para o índice de friabilidade dos briquetes, produzidos a partir das premissas anteriores, são apresentados pela Tabela 5.12. A Figura 5.10 traz a representação gráfica destes dados.

Tabela 5. 12. Índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal (Pec-2, Mix_1 e Mix_2) com 50% de água e tempo de compressão de 1 minuto.

Briquete	Pec-2, Mix_1		Pec-2, Mix_2	
	Friabilidade (%)	Classificação*	Friabilidade (%)	Classificação*
05% Pec-2	27,488 ± 2,211 ^a	BF	26,388 ± 4,569 ^a	BF
10% Pec-2	16,911 ± 0,792 ^b	FM	7,797 ± 0,476 ^b	MPF
15% Pec-2	14,032 ± 1,358 ^b	PF	6,958 ± 0,730 ^b	MPF

OBS: Pelo teste de Tukey, letras iguais na mesma coluna, indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias; *Classificação apresentada por Oliveira e Almeida (1982)

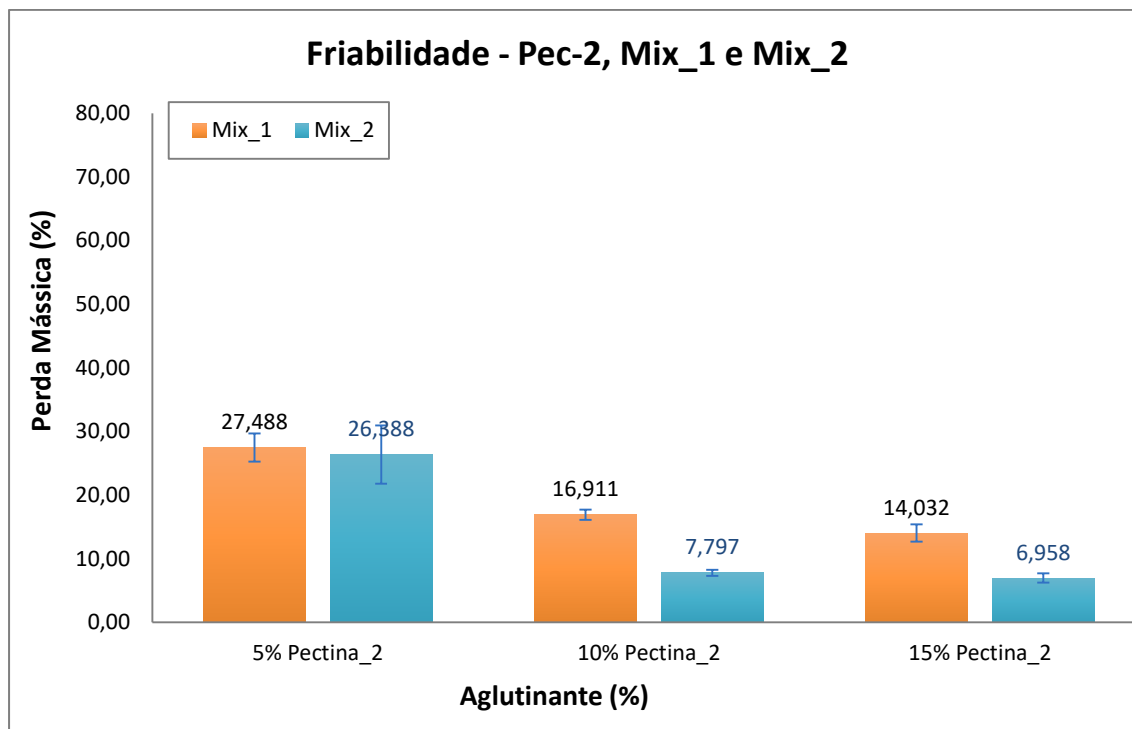


Figura 5. 10. Representação gráfica do índice de friabilidade do briquete de carvão vegetal produzido com o aglutinante Pec-2 com a Mix_1 e a Mix_2.

Com base nos resultados apresentados acima, observa-se novamente concordância nos dados, ou seja, conforme há um aumento na proporção do aglutinante Pec-2 na mistura final, menor é o valor da perda mássica dos briquetes.

Este comportamento é verificado independentemente do tipo de mistura utilizado, indicando que houve boa homogeneização da mistura final nas duas técnicas aplicadas, para a análise de friabilidade. Contudo, se observa que ao ser utilizada a Mix_2, há uma queda significativa no valor da perda mássica dos briquetes, produzidos com 10 e 15% de Pec-2, quando comparados aos briquetes produzidos com a Mix_1. Isto é, há uma redução de perda mássica de 53,89% e de 50,41%, quando utilizados 10% e 15% de Pec-2, respectivamente, na composição do briquete.

Esta melhora no índice de friabilidade, quando comparadas as duas técnicas de mistura, também pode ser observada através da classificação dos briquetes, os quais passaram de friabilidade média (FM) para pouco friável (PF) quando utilizado 10% de Pec-2 e de pouco friável (PF) para muito pouco friável (MPF) quando utilizado 15% do aglutinante. Entretanto,

este comportamento não ocorre quando utilizado 5% de Pec-2, provavelmente por não ser uma quantidade suficientemente adequada para efeito de aglutinação das partículas de carvão.

Diante dos dados expostos para o aglutinante Pec-2, se conclui que é preferível trabalhar com a segunda técnica de mistura, visto que esta indica melhor aglutinação entre as partículas de carvão vegetal. Com relação à quantidade de aglutinante, esta seria de 10%, pois estatisticamente não há diferença entre os valores de perda mássica quando utilizados 10 e 15% de Pec-2. Portanto, para obtenção de futuros briquetes nestas condições operacionais, ou para um possível *scale-up* se optaria por trabalhar com 10% deste aglutinante.

5.4.3.1.5. Briquetes obtidos com o aglutinante AM e Mix_1

Definido o tempo de compressão de 1 minuto e a razão entre as partículas de carvão vegetal e água, passou-se a trabalhar com o aglutinante amido de milho industrial (AM). Entretanto, como cada aglutinante possui características particulares, a proporção de 50% de água, definida anteriormente para a Pec-1 e Pec-2, não resultou em bons resultados para o briquete em termos de índice de friabilidade. Desta maneira, se fez necessário realizar outros ensaios para determinar a melhor proporção entre partículas de carvão e água para a produção dos briquetes utilizando amido de milho como aglutinante.

Além da quantidade de 50% de água (1:0,5), ensaios foram realizados com 100% (1:1) e 150% (1:1,5) de água em relação à massa de carvão, com proporções de 5, 10 e 15% do aglutinante. Estes ensaios foram realizados aplicando a Mix_1. Os resultados do índice de friabilidade, bem como a classificação dos briquetes, são apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5. 13. Índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal (Amido, Mix_1) de acordo com a razão carvão:água (m:v) e tempo de compressão de 1 minuto.

Briquete	Friabilidade (%) e classificação dos briquetes (AM, Mix_1)		
	1:0,5	1:1	1:1,5
05% AM	39,541 ± 4,004 ^a (MF)	31,461 ± 3,312 ^{a, c} (MF)	19,694 ± 2,782 ^b (FM)
10% AM	36,805 ± 1,827 ^a (MF)	4,320 ± 0,310 ^{b, d} (MPF)	3,710 ± 0,270 ^b (MPF)
15% AM	10,000 ± 3,576 ^a (MPF)	3,811 ± 0,852 ^{b, d} (MPF)	3,148 ± 0,705 ^b (MPF)

OBS: Pelo teste de Tukey, letras iguais na mesma linha (primeira letra) e coluna (segunda letra), indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias.

É observado pelos dados apresentados na Tabela 5.13 que, assim como nos resultados já obtidos com os aglutinantes Pec-1 e Pec-2, há uma queda no valor da perda mássica do briquete conforme há um aumento da quantidade do aglutinante AM na mistura. A representação gráfica destes resultados é apresentada pela Figura 5.11.

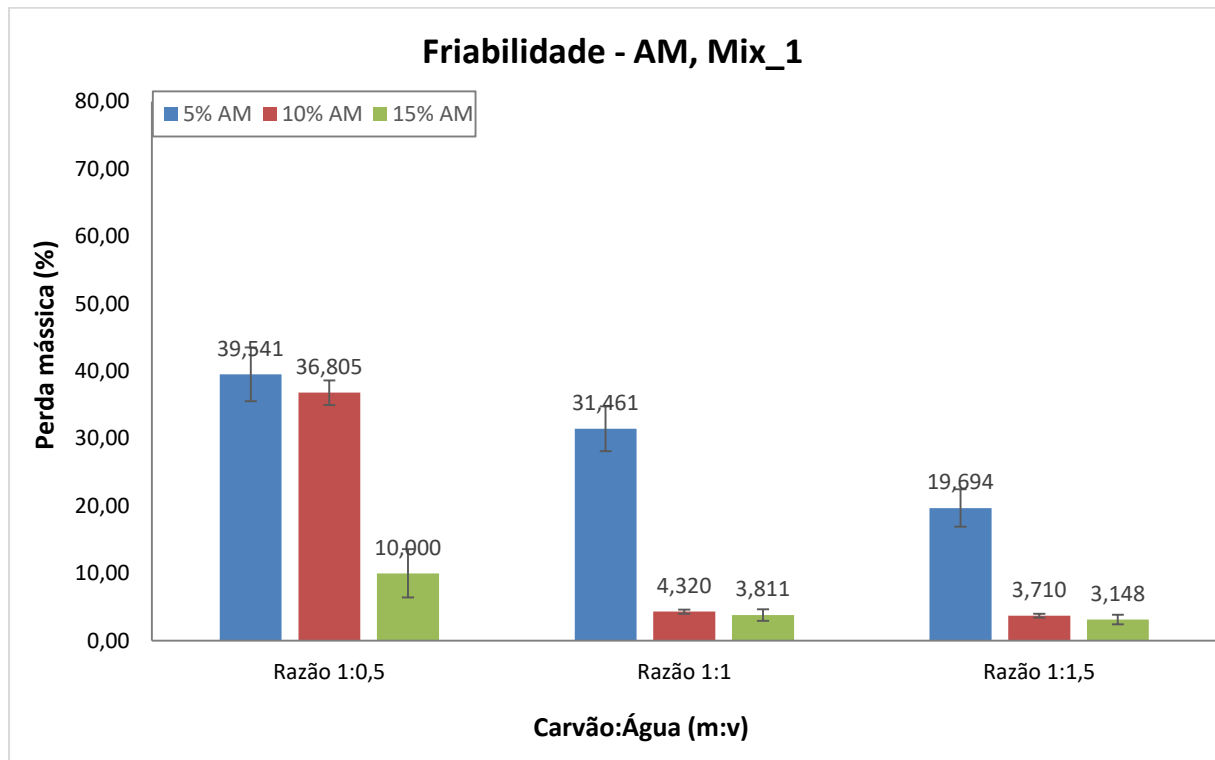


Figura 5. 11. Representação gráfica do índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal e AM em função da razão carvão/água (m/v).

Percebe-se também, que houve queda significativa no índice de friabilidade em relação ao aumento da quantidade de água na mistura, principalmente na transição da razão de 1:0,5 para 1:1 e para a proporção de 10% de amido. Já o aumento da razão de água de 1:1 para 1:1,5 só teve influência significativa quando utilizado 5% de amido de milho, porém, mesmo assim, este aumento na razão não foi suficiente para a obtenção de um briquete com baixa friabilidade.

Pela classificação dos briquetes, nota-se que a razão de 1:0,5 é que a apresenta as piores classificações em relação à perda mássica, sendo esta classificação só considerada aceitável quando utilizado 15% de amido. Já para as razões de 1:1 e 1:1,5, os resultados são satisfatórios para as proporções de 10 e 15% de aglutinante. Apesar de ocorrer uma diminuição nos valores da friabilidade dos briquetes entre estas proporções de AM (10 e 15%), essa diferença

não é considerada a nível estatístico, independentemente da quantidade de água adicionada. Portanto, a composição de 10% de AM seria escolhida como sendo suficiente para a produção de briquetes com baixa geração de finos.

Ensaio prévios aos apresentados foram realizados com amido de milho comercial (Maizena®, Lote PC170) com a razão de 1:2 (carvão:água). Esta razão foi definida com base no trabalho proposto por Teixeira et al. (2011). Os resultados obtidos para o índice de friabilidade foram os seguintes: 35,381% \pm 0,333% (MF, muito friável) de perda mássica quando utilizado 5% de amido comercial, perda mássica de 14,246% \pm 0,908% (PF, pouco friável) quando utilizado 10% de amido comercial e perda mássica de 5,838% \pm 0,651% (MPF, muito pouco friável) ao ser utilizado 15% de aglutinante. A análise dos dados mostra que uma maior quantidade de água adicionada, traz uma piora nos resultados de friabilidade.

Diante dos dados expostos acima, ao analisar todos os dados obtidos para a friabilidade dos briquetes produzidos com a Mix_1 e o aglutinante AM, tem-se como escolha final, para este conjunto de estudo, a proporção de 1:1 (carvão:água). Isto porque não há necessidade de se adicionar uma quantidade maior de água (processo mais dispendioso) em razão de que os resultados obtidos na proporção de 1:1 são considerados satisfatórios e estatisticamente idênticos aos apresentados para a razão de 1:1,5, os quais em valores absolutos se apresentaram menores.

5.4.3.1.6. Briquetes obtidos com o aglutinante AM e Mix_2

Definida a melhor proporção entre partículas de carvão vegetal e água, para o aglutinante AM (1:1) e seguindo com o tempo de compressão de 1 min, se passou a trabalhar com a Mix_2 no preparo da mistura para a produção dos briquetes com 5, 10 e 15% de aglutinante. Os resultados do índice de friabilidade e a classificação dos briquetes estão apresentados na Tabela 5.14. A representação gráfica dos dados é apresentada pela Figura 5.12.

Tabela 5. 14. Índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal e AM (Mix_2) de acordo com a proporção de aglutinante.

Briquete	Friabilidade (AM, Mix_2)*	Classificação (AM, Mix_2)**
05% AM	14,090 ± 2,064 ^a	PF
10% AM	3,403 ± 0,806 ^b	MPF
15% AM	2,705 ± 0,054 ^b	MPF

*Pelo teste de Tukey, letras iguais na mesma coluna, indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias; **Classificação apresentada por Oliveira e Almeida (1982).

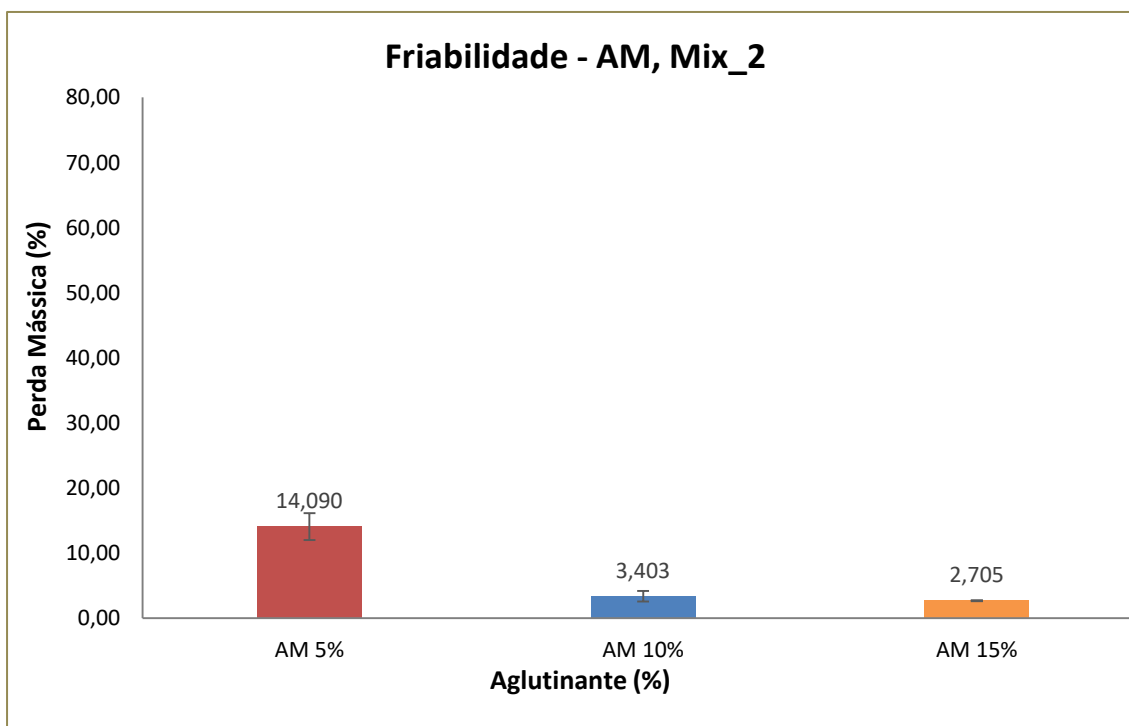


Figura 5. 12. Representação gráfica do índice de friabilidade do briquete de carvão vegetal produzido com o aglutinante Amido Industrial e Mix_2.

Conforme esperado, houve uma queda no valor do índice de geração de finos à medida que se aumentou a proporção do AM na composição final da mistura. A queda mais significativa ocorreu quando houve a mudança de 5% para 10% de aglutinante, apresentando uma redução de 75,85% na perda mássica.

Observa-se pelos valores da Tabela 5.14 que, tanto estatisticamente (95% de confiança), quanto pela classificação apresentada, não há diferença nos valores da friabilidade entre os briquetes produzidos com 10 e 15% de aglutinante, ou seja, ambos apresentaram baixo

índice de friabilidade. Sendo assim, para estas condições operacionais, opta-se pela quantidade de 10% de amido na composição final do briquete de carvão vegetal quando utilizada a Mix_2.

5.4.3.1.7. Comparação entre os briquetes produzidos pela Mix_1 e Mix_2 utilizando AM como aglutinante

A comparação entre os briquetes foi realizada de duas maneiras, visualmente e através dos dados coletados. As fotos dos briquetes de carvão vegetal produzidos com 10% de amido de milho industrial para ambas as misturas são apresentados pela Figura 5.13.

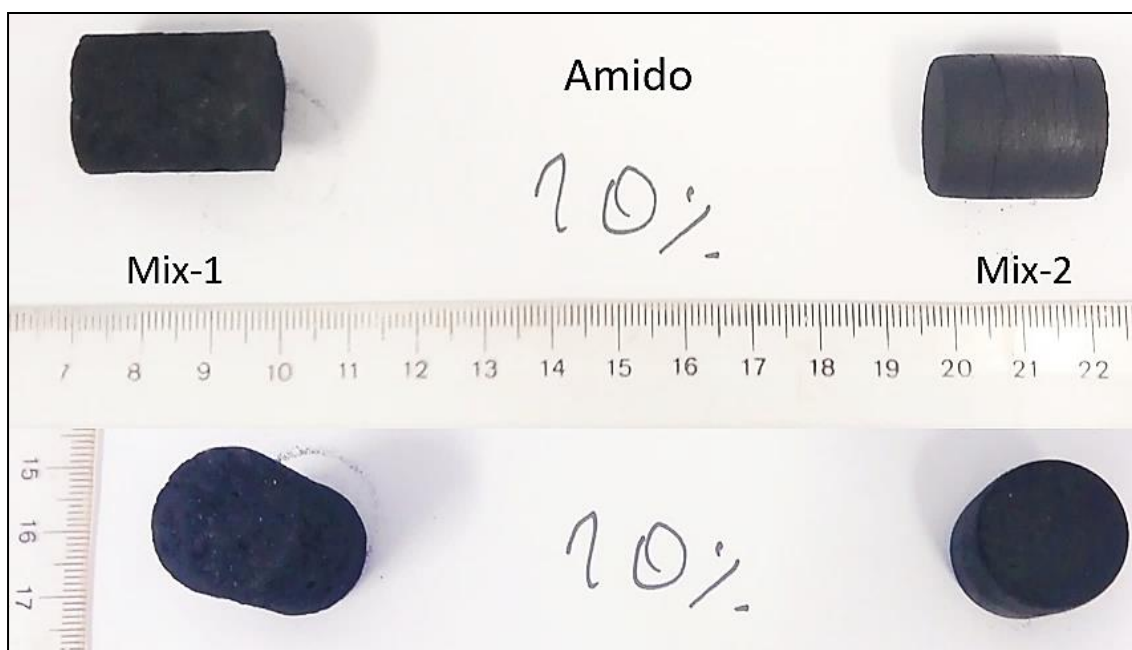


Figura 5.13. Briquetes de carvão vegetal produzidos com 10% de AM para ambas as misturas.

Nota-se pela foto da Mix_1, a presença de pontos brancos no briquete. Estes pontos brancos são, provavelmente, as partículas de amido que não foram dissolvidas na água durante a mistura. Lembrando que para o amido de milho, houve necessidade de se aquecer a água para “ativar” o aglutinante. Verifica-se que, independente de não ter ocorrido completa dissolução do amido na mistura, principalmente na Mix_1, houve boa aglutinação entre as partículas de carvão. Esta observação pôde ser concluída pelos dados apresentados pelas Tabelas 5.12 e 5.12, as quais mostraram que os briquetes produzidos com 10% de AM são considerados muito pouco friáveis, tanto para a Mix_1 quanto para a Mix_2, levando em consideração a razão entre partículas de carvão e água de 1:1.

Pelos valores obtidos do índice de friabilidade e pela classificação apresentada, não há diferença entre os briquetes produzidos pelas duas maneiras de misturar. Sendo assim, nas condições operacionais aplicadas, não há possibilidade de se escolher a melhor maneira de misturar, quando analisando a geração de finos. Portanto, outros testes devem ser levados em consideração.

5.4.3.1.8. Briquetes obtidos com o aglutinante FMC, Mix_1 e Mix_2

Com relação à produção dos briquetes com FMC, inicialmente era esperado que este aglutinante se comportasse de maneira parecida ao amido de milho, portanto a primeira batelada de briquetes foi produzida utilizando a razão de 1:1 entre partículas de carvão e água, utilizando a Mix_1, 10% de aglutinante e 1 min de compressão. Entretanto, os briquetes produzidos nestas condições, se apresentam com muitas rachaduras e foram friáveis à fricção manual. Portanto, nenhuma análise foi realizada nos mesmos.

Desta maneira, novos ensaios foram realizados com 50% de água e, pela análise visual foi verificado que esta quantidade de água produziu briquetes satisfatórios. Portanto, essa medida foi mantida e o processo de produção do briquete utilizando FMC como aglutinante nas proporções de 5, 10 e 15% foi realizado, utilizado as duas maneiras de misturar e com tempo de compressão de 1 min. Para este aglutinante não houve necessidade de aquecimento da mistura final. Fotos dos briquetes produzidos com 10% de FMC, tanto pela Mix_1 quanto pela Mix_2, são mostradas na Figura 5.14. Pouca diferença visual é observada pelas imagens dos briquetes.



Figura 5. 14. Briquetes de carvão vegetal produzidos com 10% de FMC para ambas as misturas.

A Tabela 5.15 traz os valores dos índices de friabilidade obtidos para estes briquetes, bem como a classificação dos mesmos. A representação gráfica dos valores é apresentada pela Figura 5.15.

Tabela 5. 15. Índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal (FMC, Mix_1 e Mix_2) com 50% de água e tempo de compressão de 1 minuto.

Briquete	FMC, Mix_1		FMC, Mix_2	
	Friabilidade (%)*	Classificação**	Friabilidade (%)*	Classificação**
05% FMC	31,843 ± 1,176 ^a	MF	21,189 ± 3,045 ^a	FM
10% FMC	3,277 ± 0,571 ^b	MPF	5,270 ± 0,382 ^b	MPF
15% FMC	1,356 ± 0,203 ^b	MPF	3,833 ± 0,468 ^b	MPF

*Pelo teste de Tukey, letras iguais na mesma coluna, indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias; **Classificação apresentada por Oliveira e Almeida (1982)

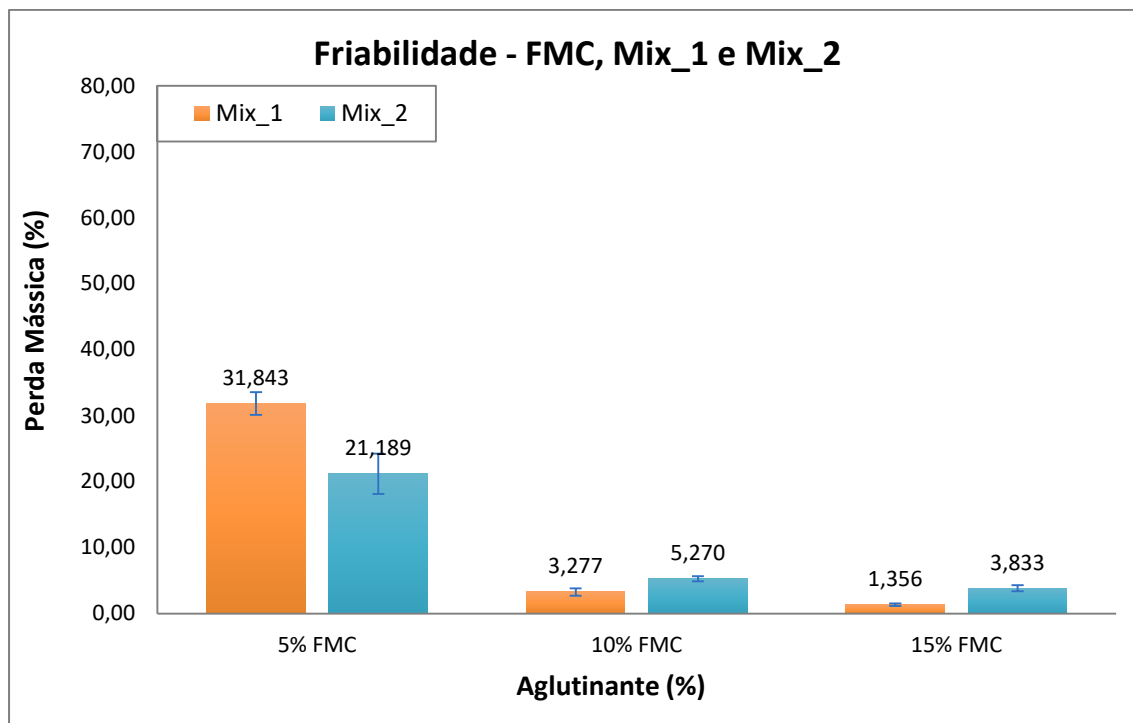


Figura 5. 15. Representação gráfica do índice de friabilidade do briquete de carvão vegetal produzido com o aglutinante FMC e Mix_1 e Mix_2.

A análise dos dados obtidos mostra que, novamente, quanto maior a proporção de aglutinante adicionado da mistura final, menor o índice de friabilidade apresentado pelo briquete, já que este aumento do teor de aglutinante implica em maior coesão entre as partículas de carvão. Assim como nos outros briquetes, esse comportamento é verificado independentemente do tipo de mistura aplicada.

A única diferença com relação à técnica de mistura aplicada é observada quando utilizado 5% de FMC, pois pela classificação dos briquetes, pela Mix_1 é obtido um briquete considerado muito friável e quando utilizada a Mix_2 com 5% de FMC, o briquete possui friabilidade média. Esta diferença na classificação não é observada se utilizado 10 e 15% de FMC. Nestas composições, os briquetes produzidos são considerados muito pouco friáveis. Com relação ao índice de friabilidade, também não houve diferença estatística ao comparar os briquetes produzidos com 10 e 15% de FMC na mesma maneira de misturar.

Assim como ocorreu quando utilizado o AM como aglutinante, nestas condições operacionais e tendo como resposta o índice de friabilidade, não há como escolher uma maneira

de misturar que forneceu o briquete com maior resistência e, portanto, outros testes devem ser levados em consideração para possível escolha.

5.4.3.1.9. Considerações finais sobre o índice de friabilidade dos briquetes de carvão vegetal

Para comparação direta entre os valores dos índices de friabilidade dos briquetes produzidos a partir dos quatro aglutinantes utilizados e das duas maneiras de misturar, todos os resultados obtidos para 1 min de compressão são apresentados graficamente pela Figura 5.16. Lembrando que com exceção do amido de milho, que foi misturado com 100% de água (carvão:água), todos os outros aglutinantes (FMC, Pec-1, Pec-2) foram misturados com 50% de água (carvão:água).

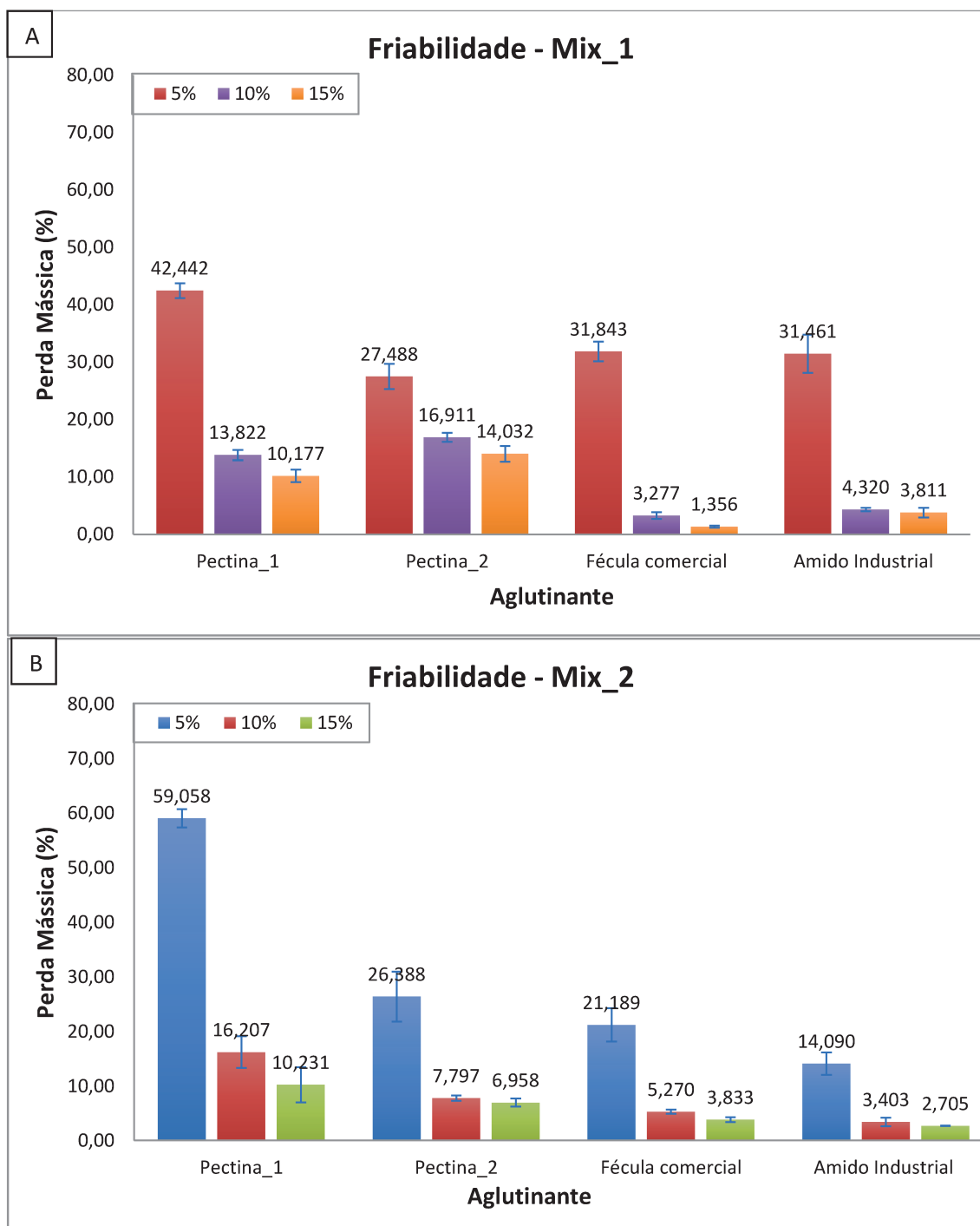


Figura 5. 16. Índices de friabilidade dos briquetes produzidos a partir da Mix_1 (Fig. 5.16A) e Mix_2 (Fig. 5.16B).

Analisando os dados apresentados, se observa que, independentemente do tipo de mistura aplicada, conforme é adicionada maior quantidade de aglutinante, menos friável o briquete de carvão vegetal se torna. Como discutido anteriormente nos tópicos individuais dos

aglutinantes, este comportamento é esperado devido ao fato de que com a adição do aglutinante há a adesão entre as partículas de carvão, portanto, quanto maior essa proporção adicionada, maior será a adesão.

Entretanto, nota-se que há grande queda no índice de friabilidade ao se passar de 5% para 10% na proporção entre carvão e aglutinante, seja qual for este. Este comportamento indica que a quantidade de 5% não foi suficiente para produzir briquetes com índices de friabilidade satisfatórios em nenhum dos casos estudados neste trabalho. Contudo, a passagem de 10% para 15% na proporção entre carvão e aglutinante não fornece uma queda significativa nos valores de friabilidade, quando comparados com a outra passagem, indicando que a quantidade de aglutinante suficiente para produzir briquetes com friabilidade satisfatória foi determinada.

A partir do exposto acima, passou-se a verificar a influência da técnica de mistura aplicada e, foi possível concluir que houve diferença nos valores de friabilidade dos briquetes produzidos com o mesmo aglutinante, mas por misturas diferentes. Entretanto, essa diferença não se comportou identicamente para todos os aglutinantes e proporções dos mesmos. Tendo como base a classificação dos briquetes (apresentada por Oliveira e Almeida, 1992), para o aglutinante Pec-1, os briquetes produzidos apresentaram melhores resultados quando aplicada a Mix_1. Já para a Pec-2 os briquetes se apresentaram menos friáveis ao serem produzidos pela Mix_2. Para os aglutinantes AM e FMC, houve melhora na classificação dos briquetes apenas quando utilizado 5% destes na produção. Esta melhora ocorreu quando utilizada a Mix_2. Para as proporções de 10 e 15% não houve diferença na classificação.

Diante disto, é possível concluir que cada aglutinante se comporta de maneira diferente dependendo do tipo de mistura aplicada, mas que de maneira geral, a Mix_2 mostrou-se mais eficiente. Esta eficiência deve-se ao fato de que, provavelmente, quando ocorreu primeiramente a mistura entre o aglutinante e a água, houve melhor homogeneização destes compostos, “ativando” mais facilmente o aglutinante, fornecendo assim, boa conformação e ligação das partículas de carvão vegetal, unindo-se entre si de uma forma mais organizada, durante a formação do briquete.

Considerando a Mix_2 como sendo a mais adequada e tendo como pressuposto que a quantidade de 10% de aglutinante na mistura final é razoável para a produção dos briquetes, não há motivo para se trabalhar com a Pec-2, sendo que esta faria com que o processo ficasse mais

dispendioso. Portanto, este aglutinante, para esta análise estaria descartado para possível aumento de escala de produção.

Por assim sendo, como conclusão para os resultados dos índices de friabilidade obtidos, tem-se que os aglutinantes escolhidos para produção dos briquetes seriam o AM e/ou a FMC, visto que estes produziram briquetes semelhantes entre si. Contudo, outras análises nos briquetes devem ser levadas em consideração para uma conclusão mais apropriada.

Alguns detalhes foram observados posteriormente à produção e que podem ter influenciado no valor do índice de friabilidade, estão relacionados com o formato dos briquetes e com o tamanho das partículas utilizadas para a produção dos briquetes.

Segundo Richards (1990), o formato de um briquete afeta a abrasão em um teste de tamboreamento. De acordo com ensaios realizados pelo autor, com o restante das variáveis do processo sendo mantidas iguais, briquetes com bordas afiadas mostraram-se mais friáveis do que os briquetes com formas arredondadas. Este comportamento foi evidenciado nos ensaios realizados em briquetes de formato cilíndrico, os quais tiveram as partes superiores e inferiores desgastadas até ficarem arredondadas, enquanto as partes centrais dos cilindros não foram afetadas.

Com relação à granulometria utilizada para a fabricação dos briquetes, algumas literaturas sugerem que se utilizadas partículas finas ou com separação granulométrica (Ellison e Stanmore, 1981; Rubio et al., 1999; Deniz, 2014), o efeito na geração de finos pode ser minimizado, produzindo briquetes com maior resistência mecânica. Desta maneira, as partículas de carvão vegetal foram separadas granulometricamente em duas faixas de tamanho, maiores que 2,83 mm e menores que 0,59 mm. Essas partículas foram encaminhadas para a produção de briquetes utilizando 10% de AM como aglutinante e aplicando a Mix_2. Os resultados obtidos para o índice de friabilidade são apresentados na Tabela 5.16. Para efeito comparativo, o resultado médio do índice de friabilidade obtido para os briquetes produzidos sem a separação granulométrica com AM (10%) e Mix_2, é novamente apresentado.

Tabela 5. 16. Índice de friabilidade de acordo com o tamanho da partícula de carvão vegetal.

Abertura da malha (mm)	Friabilidade*	Classificação**
< 2,83	8,930 ± 0,772 ^a	MPF
> 0,59	7,362 ± 0,997 ^a	MPF

AM 10%

3,403 ± 0,806^b

MPF

*Pelo teste de Tukey, letras iguais na mesma coluna, indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias; **Classificação apresentada por Oliveira e Almeida (1982)

A análise dos valores dos índices de friabilidade dos briquetes produzidos por diferentes granulometrias mostra que não houve influência dessa característica na resistência mecânica à geração de finos. Devido a isto, optou-se pela produção dos briquetes sem a necessidade de separação granulométrica. Estes resultados estão de acordo com alguns artigos publicados na literatura. Para Clarke e Marsh (1989), diferença a no tamanho da partícula não influenciou nos testes de resistência mecânica. Outro trabalho interessante com relação à granulometria das partículas foi publicado por Trommer (1976) *apud* (Ellison e Stanmore, 1981). Este autor afirma que a distribuição do tamanho das partículas é tão importante quanto o tamanho das mesmas para a produção de um briquete. Para comprovar, Trommer elaborou um índice de distribuição cumulativa que leva em conta a medida de dispersão do tamanho da partícula (m). Se $m = 0$, todas as partículas eram do mesmo tamanho e se $m = 1$, significa que houve uma distribuição linear destas partículas de carvão. Após a realização dos testes de resistência mecânica, Trommer verificou que quando $m = 0,6$ os briquetes apresentavam maior valor de resistência e, interpreta este valor indicando que os finos de carvão preenchem os interstícios das partículas maiores e, por consequência, aumentam a área de contato entre as partículas, melhorando a capacidade de coesão das mesmas.

Portanto, de acordo com os dados obtidos neste estudo e com a literatura apresentada, verifica-se que não há necessidade de separar as partículas granulometricamente para a produção de briquetes que apresente resistência mecânica satisfatória.

5.4.3.1.10. Briquetes produzidos com Chia e Cal

Com o intuito de aumentar o portfólio de aglutinantes utilizados na etapa de densificação energética, foi decidido por avaliar mais dois materiais, a semente de chia moída e o óxido de cálcio (cal hidratada). A escolha da chia se deu devido ao seu poder de gelificação quando em contato com a água. A escolha da cal foi devido aos estudos prévios sobre aglutinantes na literatura (Brito e Nucci, 1984; Benício, 2011; Speight, 2016).

Testes iniciais foram realizados, variando a quantidade de água utilizada e o aquecimento da mistura, entretanto nenhum dos materiais se apresentou como uma boa alternativa para a aglutinação das partículas de carvão vegetal. Os briquetes produzidos mostraram-se extremamente friáveis, voltando para a forma de partículas através da fricção manual. Devido a estes resultados, nenhum outro teste foi realizado para estes briquetes, sendo, portanto, a chia e a cal descartadas como aglutinantes neste trabalho.

5.4.3.2. Densidade Aparente dos Briquetes de Carvão Vegetal

Os valores médios das densidades aparentes dos briquetes de carvão produzidos pelas Mix_1 e Mix_2, são apresentados na Tabela 5.17.

Tabela 5. 17. Densidade aparente dos briquetes (g/cm³) de carvão vegetal.

Aglutinante (%)	Mix_1			
	Pec-1	Pec-2	FMC	AM
05%	0,653 ^a ± 0,020	0,656 ^a ± 0,002	0,693 ^a ± 0,014	0,711 ^a ± 0,018
10%	0,681 ^a ± 0,011	0,665 ^{ab} ± 0,005	0,712 ^a ± 0,048	0,597 ^b ± 0,025
15%	0,714 ^a ± 0,039	0,681 ^b ± 0,010	0,771 ^a ± 0,008	0,666 ^{ab} ± 0,008
Mix_2				
05%	0,676 ^a ± 0,003	0,692 ^a ± 0,003	0,715 ^a ± 0,003	0,745 ^a ± 0,004
10%	0,710 ^a ± 0,007	0,701 ^a ± 0,011	0,727 ^a ± 0,008	0,775 ^a ± 0,005
15%	0,711 ^a ± 0,024	0,745 ^b ± 0,007	0,761 ^b ± 0,005	0,678 ^b ± 0,025

OBS: Pelo teste de Tukey, letras iguais na mesma coluna, indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias.

A densidade é um parâmetro importante que caracteriza o processo de briquetagem e, quanto maior for o valor da densidade do briquete, maior será a razão entre energia/volume disponível no material (Davies e Davies, 2013).

A partir da análise dos valores obtidos para as densidades dos briquetes de carvão vegetal, nota-se que, com exceção dos briquetes produzidos com AM, os briquetes com 15% de aglutinante na composição foram os que apresentaram valores absolutos mais elevados. Provavelmente estes briquetes foram os que apresentaram melhor mistura e/ou compactação durante a etapa de densificação energética, o que faz sentido, visto que estes apresentam maior

quantidade de aglutinante. Entretanto, de maneira geral, não houve diferença estatística entre os valores das densidades aparentes dos briquetes, indicando que o grau de compactação briquetes são semelhantes (Clarke e Marsh, 1989).

Essa pequena variação nos valores pode ter ocorrido devido à granulometria utilizada, ao equipamento, à temperatura, ao tempo utilizado e à maneira na qual o processo de briquetagem foi realizado. Alguns autores citam que quanto menor o tamanho das partículas utilizadas, a densidade do briquete resultante será maior, devido à uma maior área de contato entre as partículas e o aglutinante (Chrisostomo, 2011; Gonçalves et al., 2012; Yamaji et al., 2013). Neste contexto, como neste estudo houve uma amplitude granulométrica na metodologia aplicada, essas diferenças nos valores de densidade podem ser explicadas. Além disto, as misturas foram realizadas manualmente, e isso pode ter tido influência na homogeneização da massa resultante.

Segundo Fontes et al (1989), os briquetes de carvão vegetal apresentam geralmente densidade na faixa de 0,4 a 0,7g/cm³ e, mesmo com as particularidades citadas acima, os valores obtidos neste estudo estão em concordância ou apresentam valores acima de alguns briquetes encontrados na literatura (Quirino e Brito, 1991; Pereira, 2009; Júnior et al., 2014; Donato et al., 2015; Martins et al., 2016). Com isso, se conclui que, para a densidade aparente, a compactação do material foi considerada satisfatória.

5.4.3.3. Resistência a Compressão Mecânica

Os ensaios de compressão mecânica foram realizados até que ocorresse a ruptura do briquete, percebida sensorialmente e visualizada graficamente pelo software instalado junto à máquina universal de testes. Por questões econômicas, os ensaios finais de compressão só foram realizados nos briquetes produzidos com 10% dos aglutinantes em sua composição, para ambas as misturas. Entretanto, o fato de não ter sido realizado este ensaio mecânico nos briquetes com outras proporções de aglutinante, não modifica a análise final comportamental dos briquetes em si, visto que 10% é uma porcentagem razoável de aglutinante na composição do briquete para que conclusões pudessem ser observadas.

Imagens do briquete produzido com AM e pela Mix_2 antes do ensaio e imediatamente após a ruptura do corpo de prova, são apresentadas na Figura 5.17.

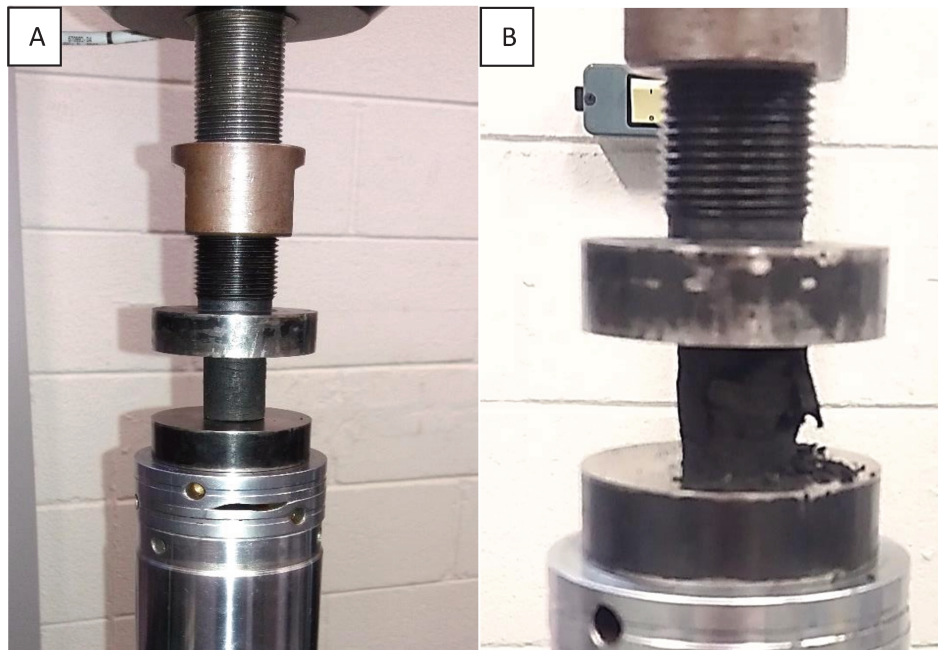


Figura 5. 17. Briquete com 10% de AM (Mix_2) antes (A) e após (B) o ensaio de compressão mecânica.

Os resultados obtidos pelos ensaios de compressão são expressos, geralmente, por uma curva denominada *Stress* \times *Strain*, a qual é obtida através dos valores da força aplicada (*Stress*), em uma determinada área, necessária para produzir uma deformação (*Strain*) no corpo de prova.

O valor do *Stress* está diretamente relacionado à resistência do material, ou seja, quanto maior for seu valor, maior será a resistência do briquete. Já o valor do *Strain* está relacionado com o deslocamento (em relação ao tamanho inicial) que ocorre no corpo de prova até a sua ruptura. De maneira geral, para o estudo da resistência de mecânica de briquetes de carvão vegetal, essa deformação está relacionada com a porosidade do corpo de prova (Borowski, 2011).

Para facilitar a interpretação dos dados, optou-se por apresentar os resultados dos ensaios de compressão separadamente de acordo com o tipo de mistura que foi aplicada para a produção dos briquetes e, posteriormente fazer uma comparação entre estes resultados.

5.4.3.3.1. Resistência a compressão dos briquetes produzidos pela Mix_1

As médias obtidas para o valor máximo da resistência a compressão e para a deformação no corpo dos briquetes, produzidos a partir da Mix_1, são apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5. 18. Valores *Stress*×*Strain* dos briquetes de carvão produzidos pela Mix_1.

Briquete	Stress (MPa)	Strain - ϵ (%)*
10% AM	3,360 ^a ± 0,418	10,913 ^c ± 1,520
10% Pec-1	2,117 ^b ± 0,369	10,823 ^c ± 0,224
10% Pec-2	1,780 ^b ± 0,069	13,133 ^c ± 1,045
10% FMC	3,213 ^a ± 0,145	12,190 ^c ± 0,417

*Valores observados graficamente ** Pelo teste de Tukey, letras iguais na mesma coluna, indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias.

Observa-se pela Tabela 5.18, por seus valores absolutos, que o briquete com maior resistência à compressão é o que possui AM em sua composição, seguido do briquete produzido com FMC, o qual apresenta resistência 4,38% menor que o anterior. Entretanto, estatisticamente, a um nível de confiança de 95%, a resistência média à compressão apresentada por estes briquetes é considerada análoga. Já os briquetes que apresentaram menor resistência foram os que possuem Pec-1 e Pec-2 em sua composição, respectivamente, estando o último com um valor médio de resistência 47,15% menor que o briquete produzido com AM e 44,72% menor que o briquete produzido com FMC, valores estes significativos. Em relação aos briquetes produzidos com a Pec-1, os briquetes com Pec-2 em sua composição apresentaram redução de 16,11% na resistência a compressão. Por fim, os briquetes produzidos com a Pec-1, apresentaram uma redução do valor da resistência de 37,00 e 34,11% quando comparados com os briquetes produzidos com AM e FMC, respectivamente.

Pelos valores expostos acima, haveria uma potencial indicação de se aplicar o AM como aglutinante para a produção dos briquetes. Entretanto, também é preciso considerar o valor da deformação destes briquetes, para verificar se há correlação entre as mesmas, tornando interessante a análise conjunta destas características. Desta maneira, as curvas *Stress* × *Strain* dos ensaios, realizados em triplicatas, para cada aglutinante são apresentadas pela Figura 5.18.

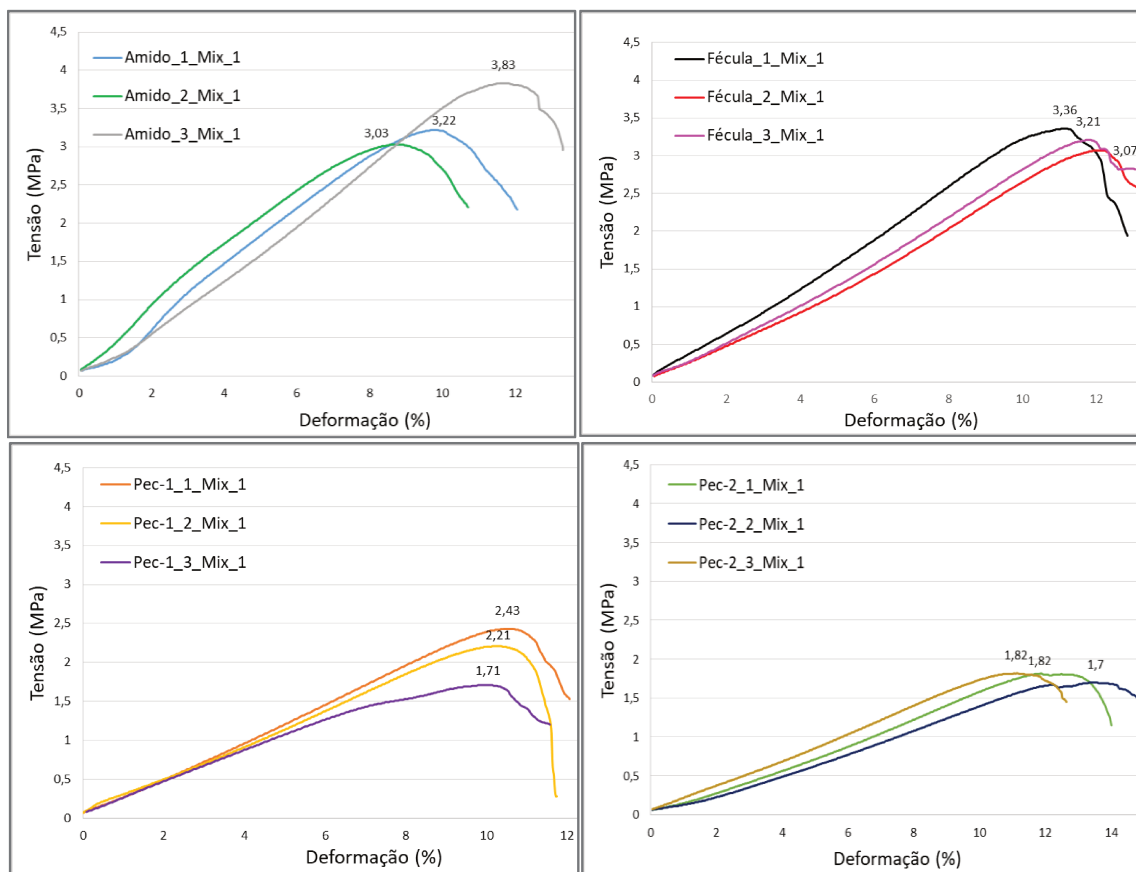


Figura 5. 18. Triplicata das curvas *Stress*×*Strain* dos briquetes produzidos pela Mix_1.

Para que a variável deformação fosse observada a partir de um referencial, optou-se por analisar a deformação pontual sofrida pelos briquetes. Para efeito comparativo, do valor da carga de 1,5 MPa foi escolhido e seus referidos valores de deslocamento estão apresentados na Tabela 5.19.

Tabela 5. 19. Deformação dos briquetes da Mix_1 sofrida na pressão de 1,5 MPa.

Briquete	Deformação sofrida a 1,5 MPa (%)
10% AM	4,080 ± 0,720
10% Pec-1	6,793 ± 0,767
10% Pec-2	9,570 ± 1,081
10% FMC	5,630 ± 0,710

Pelos valores apresentados na tabela acima, é verificado que o deslocamento sofrido pelos briquetes é inversamente proporcional à resistência a compressão destes, ou seja, quanto maior o valor da resistência, menor o valor do deslocamento, indicando que briquetes com maior porosidade, são os que apresentam menor resistência à compressão. Estas observações podem ser traduzidas da seguinte maneira: quanto maior o valor do deslocamento sofrido, menor a interação entre as partículas de carvão e o aglutinante aplicado, indicando maior quantidade de interstícios no briquete e, provavelmente maior porosidade, fazendo com que haja maior quantidade de falhas e portanto, a resistência mecânica seja diminuída.

Outra informação que pode ser extraída dos gráficos está relacionada com a homogeneidade da Mix_1 entre os aglutinantes e as partículas de carvão para a fabricação dos briquetes. Verifica-se que para os aglutinantes FMC e Pec-2, houve similaridade nas triplicatas da análise, indicando que os briquetes de cada aglutinante estavam com composição parecida entre si. Este comportamento não é visualizado para os ensaios realizados nos briquetes com AM e Pec-1 em sua composição. Esta não conformidade pode estar relacionada com a maneira com a qual a mistura é realizada, neste estudo, manualmente. Isto indica que a mistura não foi satisfatória e teve mais concentração de carvão em determinado ponto, fazendo com que a ligação entre carvão-aglutinante ficasse mais fraca, diminuindo assim a resistência mecânica do briquete.

Por fim, ao analisar simultaneamente os valores apresentados pela Tabela 5.17 com as curvas *Stress*×*Strain*, conclui-se que, pelo do valor médio da resistência a compressão dos briquetes produzidos com AM e com FMC serem análogos estatisticamente (teste de Tukey), e pela uniformidade dos briquetes, traduzida pelos gráficos dos ensaios mecânicos, quaisquer um dos dois aglutinantes poderia ser escolhido, dentro do domínio estudado. Entretanto, para um possível *scale-up*, outros domínios de estudo devem ser analisados.

5.4.3.3.2. Resistência a compressão dos briquetes produzidos pela Mix_2

As médias obtidas para o valor máximo da resistência a compressão e para a deformação dos briquetes, produzidos a partir da Mix_2, são apresentados na Tabela 5.20.

Tabela 5. 20. Valores *Stress*×*Strain* dos briquetes de carvão produzidos pela Mix_2.

Briquete	Stress (MPa)	Strain – ϵ (%)*
10% AM	4,090 ^a ± 0,233	11,727 ^d ± 0,359
10% Pec-1	1,413 ^b ± 0,058	10,567 ^e ± 0,415
10% Pec-2	2,087 ^c ± 0,146	11,997 ^{d,f} ± 0,306
10% FMC	3,843 ^a ± 0,415	12,607 ^f ± 0,119

*Valores observados graficamente ** Pelo teste de Tukey, letras iguais na mesma coluna, indicam que, no nível de 5% de significância, não há diferença entre as médias.

Verifica-se pela Tabela 5.20, a partir dos valores absolutos, que o briquete produzido com AM foi o que apresentou maior resistência mecânica à compressão, seguido do briquete com FMC, Pec-2 e Pec-1. A ordem dos briquetes com maior resistência se difere da ordem apresentada pela Mix-1, indicando que a força de ligação dos aglutinantes com as partículas de carvão depende do tipo de mistura. Entretanto, ainda assim, os dois menores valores de resistência são apresentados quando as pectinas são utilizadas como aglutinante.

Ao analisar os valores com um nível de confiança de 95%, observa-se que não há diferença significativa nas resistências apresentadas pelos briquetes produzidos com AM e FMC em sua composição. Os valores em porcentagem indicam que há uma redução de 6,11% no valor da resistência apresentada pelo briquete com FMC em relação ao briquete com AM. Já os briquetes produzidos com Pec-1 e Pec-2 apresentam redução de 72,12% e 49,01%, respectivamente, quando comparados com os briquetes com AM. Ao serem comparados com os briquetes produzidos com FMC, apresentam uma redução de 63,21 e 45,69%, respectivamente.

Como observado na análise feita para os briquetes da Mix_1, há a necessidade do valor da deformação destes briquetes ser analisado. Por isso, as curvas *Stress*×*Strain* dos ensaios, realizados em triplicatas, para cada aglutinante para a Mix_2 são apresentadas pela Figura 5.19.

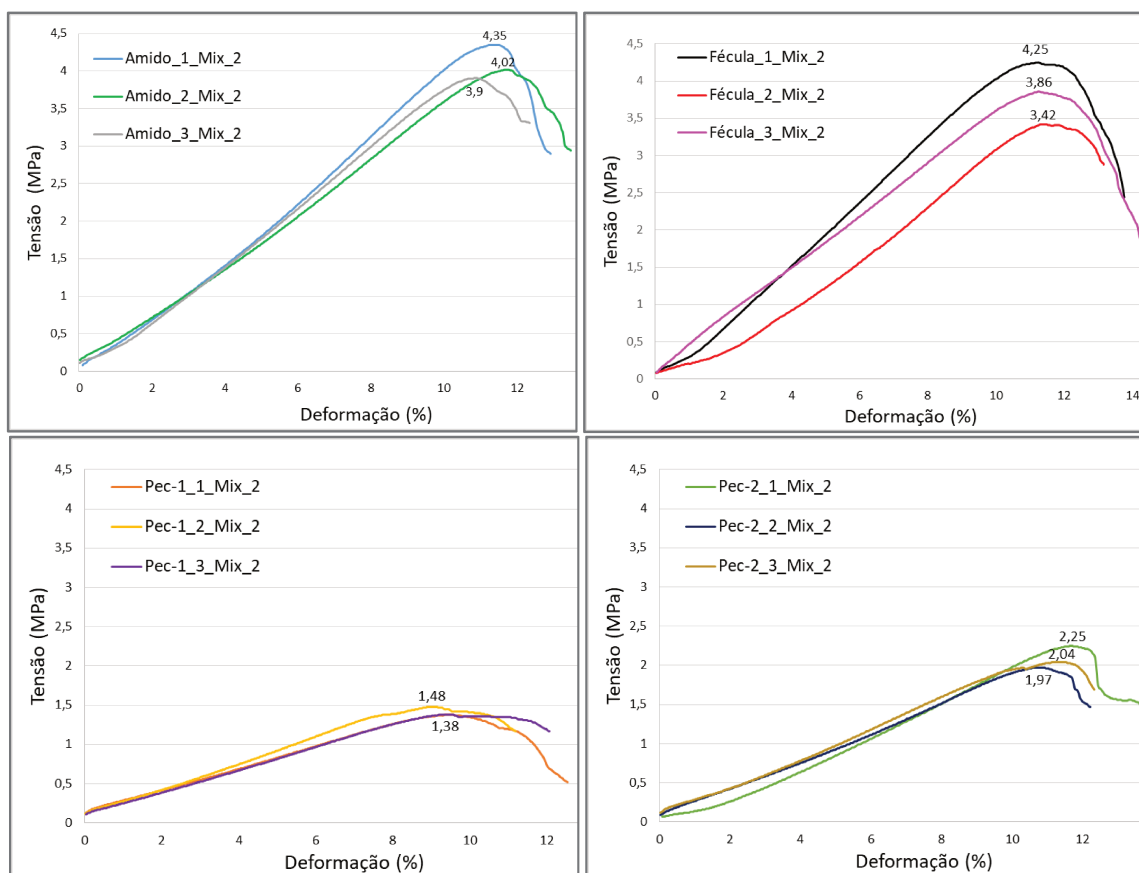


Figura 5. 19. Curvas *Stress* × *Strain* dos briquetes produzidos pela Mix_2.

Para facilitar a interpretação da análise de deformação, optou-se por comparar o valor do deslocamento em uma carga referencial. O valor da carga de 1,5 MPa foi escolhido como padrão e seus referidos valores de deslocamento estão apresentados na Tabela 5.21.

Tabela 5. 21. Deformação dos briquetes da Mix_2 sofrida na pressão de 1,5 MPa.

Briquete	Deformação sofrida a 1,5 MPa (%)
10% AM	4,343 ± 0,090
10% Pec-1	9,740 ± 0,710*
10% Pec-2	7,800 ± 0,250
10% FMC	4,610 ± 1,065

*Para o briquete com Pec-1 utilizaram-se os valores dos picos.

Pelos valores apresentados na Tabela 5.21, nota-se, também, que para os briquetes produzidos a partir da Mix_2, há uma relação inversamente proporcional entre a deformação sofrida e a resistência dos briquetes, ou seja, quanto maior o valor da deformação, menor a carga

suportada até a ruptura do briquete, devido ao maior número de interstícios em sua estrutura (maior porosidade), reduzindo assim sua resistência mecânica.

A análise dos gráficos de resistência à compressão para os briquetes produzidos a partir da Mix_2, também mostra um comportamento semelhante dos briquetes, observado pelas análises realizadas em triplicatas. Esta semelhança pode ser um indicativo de boa homogeneidade das amostras, sugerindo que houve boa mistura entre as partículas de carvão e os aglutinantes durante esta etapa. Isto pode ser devido ao fato de que, para a Mix_2, se faz primeiramente a ativação do aglutinante (diluição do aglutinante na água), o que pode ter facilitado seu contato com as partículas de carvão, aumentando a coesão entre estes materiais.

5.4.3.3.3. Considerações finais sobre a resistência a compressão mecânica

Os valores médios da resistência mecânica a compressão dos briquetes produzidos pelas Mix_1 e Mix_2, já apresentados nas Tabelas 5.18 e 5.20, estão representados como curvas médias *Stress*×*Strain* pela Figura 5.20.

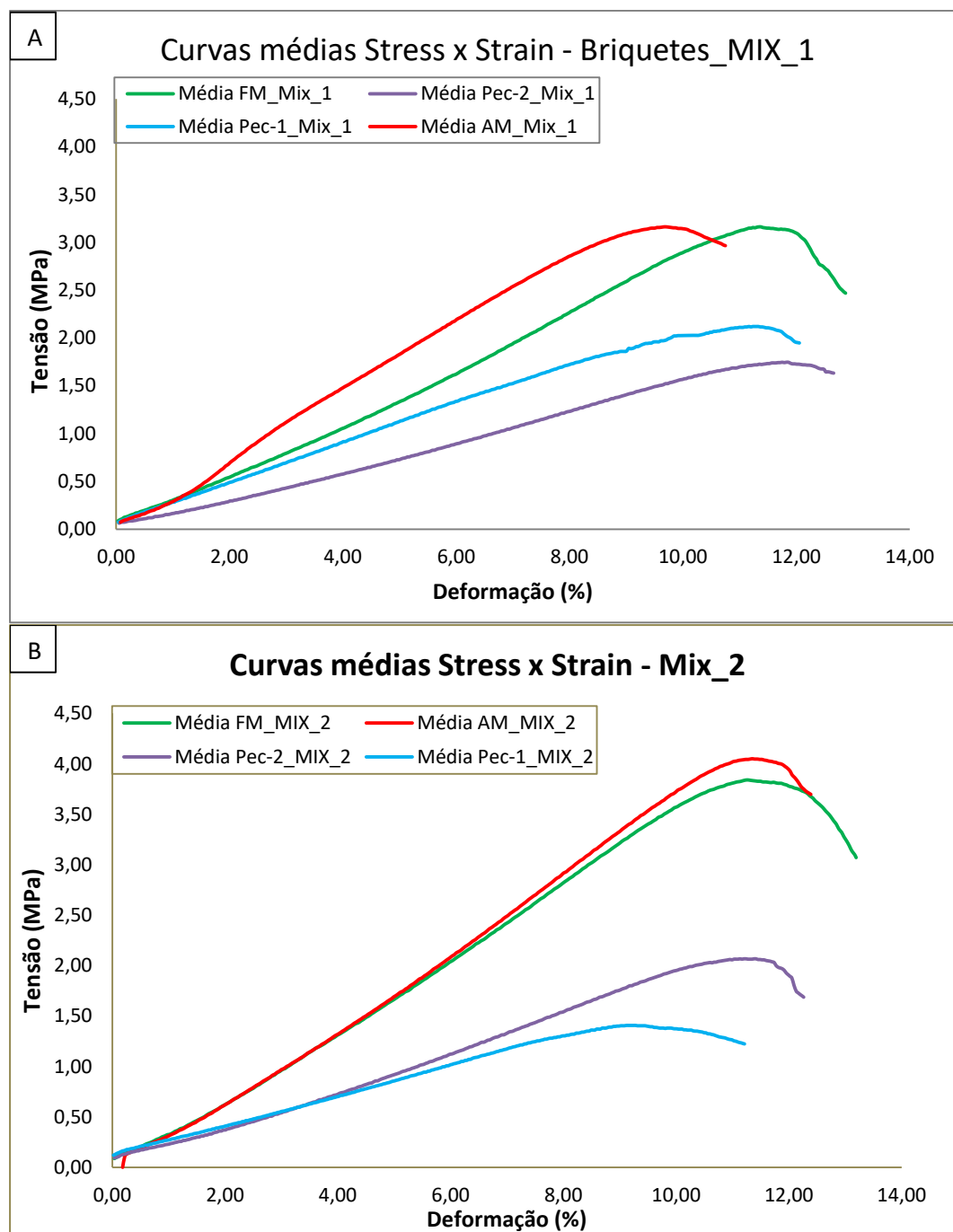


Figura 5. 20. Curvas médias *Stress* \times *Strain* dos briquetes produzidos pela Mix_1 (A) e pela Mix_2 (B) com diferentes aglutinantes.

Observa-se através das curvas médias, a presença de três principais fases durante a compressão dos briquetes. A primeira delas é a deformação elástica, a qual se caracteriza principalmente pela compressão dos espaços vazios ocasionados durante a etapa de densificação energética. Nesta etapa, a remoção da carga, no ensaio de compressão, faz com que o corpo de

prova volte às suas dimensões originais. É nesta fase que é obtido o módulo de elasticidade (módulo de Young, apresentado na Tabela 5.22), que é uma relação entre a tensão aplicada e a deformação sofrida pelo corpo de prova, obtido através da inclinação da curva tensão-deformação. Os valores dos módulos de Young foram obtidos pelo *Software* utilizado para a análise de resistência a compressão.

Tabela 5. 22. Módulo de Young (MPa) dos briquetes de carvão vegetal.

Briquete	Módulo de Young (MPa)	
	Mix_1	Mix_2
10% AM	47,226 ± 6,241	42,320 ± 3,585
10% Pec-1	23,178 ± 1,949	15,987 ± 1,801
10% Pec-2	17,546 ± 1,436	21,808 ± 1,426
10% FMC	33,071 ± 2,274	40,800 ± 3,239

De acordo com Vlack e Hall (1970), quanto mais intensas forem as forças de atração entre os átomos do material, maior é o módulo de elasticidade e, quanto maior esse módulo, maior a tensão necessária para efetuar a deformação e, portanto, mais rígido e resistente é o material. Este comportamento é observado pela Tabela 5.22, onde os briquetes com maior valor de resistência a compressão são os que apresentam maior valor do módulo de Young, para ambas as misturas. Ainda, segundo os mesmos autores, ao fim desta fase tem-se o limite de elasticidade (em torno de 4% do valor de *Strain*) e o início da segunda fase, que é denominada de deformação plástica. Neste caso, ocorre um deslocamento permanente e a retirada da tensão não implica no retorno do material à sua posição original. Essa fase torna-se presente até o limite da resistência do briquete ser atingido, que é o máximo valor de resistência obtido (picos observados nos gráficos). Por fim, a última fase é caracterizada pela ruptura do briquete. Nesta fase, a tensão excede a tensão de fratura, iniciando uma trinca. Uma vez iniciada, a trinca origina uma concentração de tensões e, como resultado, a trinca se propaga até a ruptura completa do material. Esta fase é observada pela curva decrescente no final do ensaio.

Pelas curvas médias de *Stress*×*Strain* é possível verificar que independente da mistura aplicada para a produção dos briquetes, os produzidos com 10% de AM foram os que apresentaram maior resistência à compressão axial, como já foi analisado. Entretanto, a comparação entre as duas técnicas de mistura, mostra que há diferença no valor de deformação e,

consequentemente no módulo de Young de cada briquete. Assim sendo, verifica-se que houve uma melhora na resistência quando utilizado a Mix_2, salvo os briquetes produzidos com a Pec-1 e com o AM. Entretanto, o briquete com AM apresentou uma curva de tensão e deformação mais homogênea (Fig. 5.19) quando utilizada a segunda maneira de misturar. Portanto, apesar do valor do módulo de Young do briquete produzido com a Mix_2 ter sido um pouco inferior ao apresentado pelo briquete produzido com a Mix_1, pela característica da curva determinou-se que a Mix_2 produziu melhores briquetes para este aglutinante.

Pelos resultados apresentados, e pelas notas laboratoriais, observou-se que, de maneira geral, a Mix_2 ativa mais facilmente o aglutinante, uma vez que o mesmo é primeiramente diluído em água para depois ser misturado com as partículas de carvão, apresentando, assim, maior interação entre as partículas de carvão e o aglutinante. Provavelmente por essa razão, a resistência mecânica destes briquetes tenha sido maior que a dos briquetes produzidos com a Mix_1.

A resistência mecânica é um parâmetro importante na avaliação de briquetes de carvão porque afeta diretamente seu armazenamento e o processo de transporte. A literatura traz que para um briquete ser considerado resistente e poder ser armazenado e manuseado sem maiores complicações, o mesmo deve apresentar um valor do limite da resistência à compressão mecânica de no mínimo 1,5 MPa (Borowski, 2011; Habib et al., 2013)

Para facilitar a análise dos dados, a Tabela 5.23 apresenta a variação na porcentagem dos briquetes produzidos com a Mix_1 e a Mix_2, em relação ao valor referencial de 1,5 MPa.

Tabela 5. 23. Porcentagem de variação da resistência mecânica de cada briquete com relação ao valor referencial de 1,5 MPa.

Briquete	Mix_1	Mix_2
10% AM	+ 124%	+ 173%
10% Pec-1	+ 41%	- 6%
10% Pec-2	+ 19%	+ 39%
10% FMC	+ 114%	+ 156%

De acordo com a Tabela 5.23, tem-se que independentemente do tipo de mistura, os briquetes que possuem em sua composição os aglutinantes AM, FMC e Pec-2 apresentaram esse mínimo valor referencial de resistência à compressão (1,5 MPa).

Contudo, os briquetes produzidos com 10% de Pec-2 estão apenas 19% e 39% acima do valor mínimo permitido para as Mix_1 e Mix_2, respectivamente e, qualquer influência na homogeneidade da mistura, principalmente para a Mix-1, pode acabar reduzindo este valor e, o briquete apresentar uma resistência próxima ao limiar do valor indicado. Desta maneira, é preferível trabalhar apenas com o AM e com a FMC, que forneceram valores significativamente maiores que o referencial, principalmente no caso da Mix_2.

Já para os briquetes produzidos com a Pec-1, notou-se que este só apresentou valor acima do limite estipulado quando produzidos utilizando a Mix_1 (41% +). Entretanto, quando comparados com os briquetes produzidos com a FMC ou com o AM, sua aplicação não é favorável, ainda mais por ser mais oneroso que os demais. Já para os briquetes produzidos com a Pec-1 na Mix_2, este valor encontra-se abaixo do indicado (6% -), logo sua aplicação como aglutinante é aqui confirmada como descartada, já que a resistência está entre as características mais importantes que o briquete deve apresentar e, como dito anteriormente, de maneira geral a Mix_2 foi a que trouxe briquetes mais resistentes e homogêneos.

Comercialmente, os valores do AM e da FMC encontram-se, respectivamente, por volta de 2,00 R\$/kg e 4,00 R\$/kg (Atacado União, 2018) e significativamente abaixo do valor comercial da pectina, *ca.*150,00 R\$/kg, (Laborchemiker, 2018). Este elevado valor agregado da pectina, dificulta sua aplicação como aglutinante, visto que tornaria o valor comercial do briquete elevado, indo contra uma das principais características procuradas para os aglutinantes.

Desta maneira, pelas razões expostas acima, além da homogeneidade dos briquetes, previamente discutida, pode-se concluir que, dentro do domínio estudado para a compressão mecânica, a Mix_2 seria a mais indicada para a produção dos briquetes de carvão vegetal e, indica-se a utilizando do AM ou da FMC como aglutinante.

Ellison e Stanmore (1981) verificaram que para briquetes de carvão vegetal com formato cilíndrico, o tempo de estocagem influencia na resistência mecânica dos mesmos, uma vez que, após alguns dias de estocagem, os briquetes produzidos por estes autores, começaram a desenvolver fissuras nas extremidades. Os mesmos autores indicam a realização da análise da compressão mecânica logo após a obtenção do briquete seco. Neste estudo, a análise de compressão não foi prontamente realizada e, talvez, o tempo de estocagem possa ter tido influência sobre os valores finais da resistência.

Outra característica que pode vir a influenciar os valores das resistências à compressão dos briquetes são os tamanhos de partículas utilizados durante sua produção. De acordo Habib et al. (2013), quanto menor for o tamanho das partículas de carvão utilizadas na produção do briquete, maior resistência mecânica ele apresenta. Entretanto, de acordo Clarke e Marsh (1989), a faixa granulométrica não apresenta influência na resistência mecânica dos briquetes. Neste estudo, foi observado que não houve influência do tamanho da partícula de carvão nos resultados do índice de friabilidade e, portanto, decidiu-se por não realizar a análise de resistência à compressão nestes briquetes, visto que, os resultados apresentados para a análise de resistência mecânica a compressão, para os briquetes produzidos sem a realização da separação granulométrica, estão em concordância com os resultados da análise de friabilidade.

Por fim, nota-se a importância da realização deste teste, pois o mesmo indica, fisicamente, se houve ou não boa adesão entre as partículas de carvão vegetal e o aglutinante.

Resultados semelhantes ao formato das curvas *Stress*×*Strain* e aos valores dos limites da resistência que os briquetes deste trabalho apresentaram, são encontrados em alguns trabalhos na literatura para diferentes tipos e porcentagem aplicada de aglutinantes e para diferentes origens das partículas de carvão (Rubio et al., 1999; Borowski, 2011; Habib et al., 2013).

Pelo exposto acima, observa-se que os briquetes de carvão vegetal produzidos neste estudo, utilizando como biomassa o bagaço de laranja e como aglutinantes o AM ou a FMC (especialmente para a Mix_2), apresentaram as características da resistência mecânica necessárias para que um briquete seja produzido e comercializado.

5.4.4. Perfil de Combustão

Previamente à análise para determinar o perfil de combustão dos briquetes, as partículas de carvão vegetal, produzidas em atmosfera reduzida de O₂, foram avaliadas através da análise termogravimétrica que forneceu o termograma (TGA) e do termograma diferencial (DrTGA) deste material. Esta análise está representada graficamente na Figura 5.21.

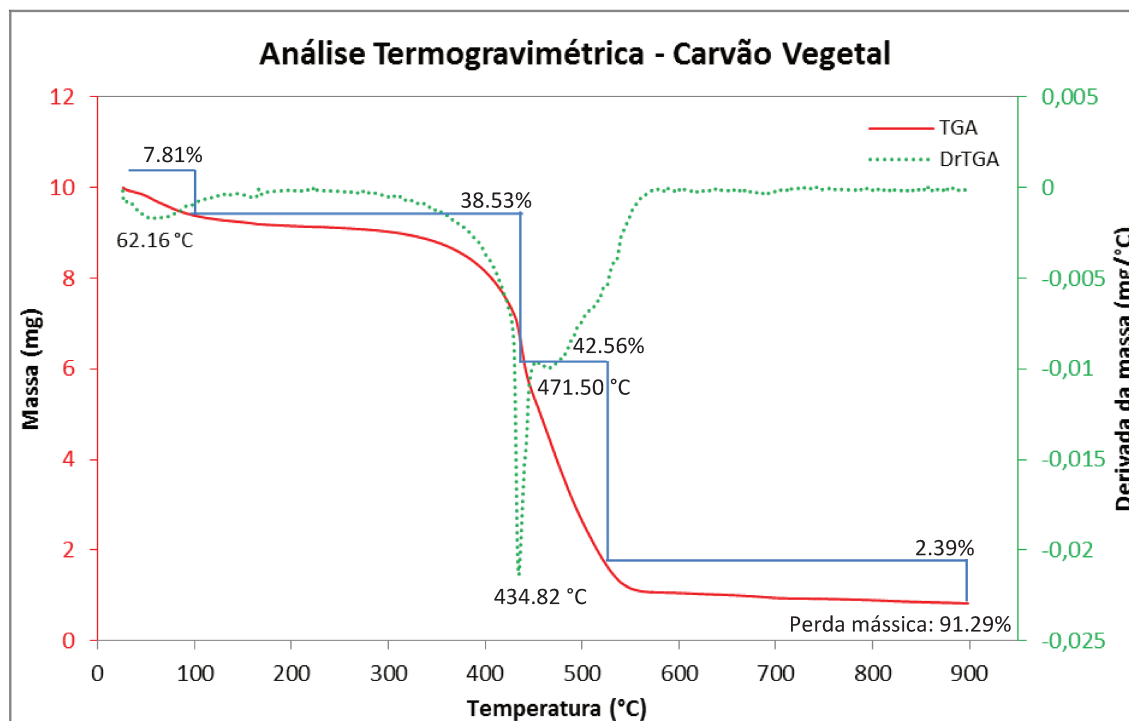


Figura 5. 21. Termograma e termograma diferencial das partículas de carvão vegetal.

Pela análise do DrTGA é possível observar que a decomposição das partículas de carvão vegetal apresentou três eventos característicos. O primeiro, com pico de temperatura em 62,16 °C é atribuído à umidade do material, ocorrendo uma perda mássica de 7,81%. A segunda etapa de degradação se inicia em 100 °C e permanece até a temperatura de 520 °C. Nesta etapa é possível observar dois eventos térmicos, com picos de temperaturas de 434,82°C e de 471,50 °C, representando perda mássica conjunta de 81,09%. De acordo com a literatura, estes eventos são atribuídos à co-combustão de materiais voláteis (lignina remanescente da carbonização) e do carbono fixo do carvão vegetal (Crelling et al., 1992; Kim et al., 2012; Protásio et al., 2017). A massa restante (9,71%) corresponde à quantidade residual de cinzas. Como esperado, este valor está de acordo com o resultado obtido na análise química imediata, que apresentou quantidade de cinzas de 11,19% para as partículas carbonizadas em atmosfera reduzido de O₂. A temperatura de *burnout* (combustão completa) dá-se em torno de 580 °C, portanto, é esperado que nenhum briquete alcance temperatura superior a esta nas análises de combustão, devido à adição do aglutinante, uma vez que com sua adição há a diminuição da quantidade de carbono na estrutura do briquete de carvão, composto que quando convertido em CO₂, durante a combustão, produz energia (Barcellos, 2007).

Os perfis de combustão de cada configuração dos briquetes de carvão vegetal obtidos neste estudo são apresentados graficamente pelas Figuras 5.22 a 5.25.

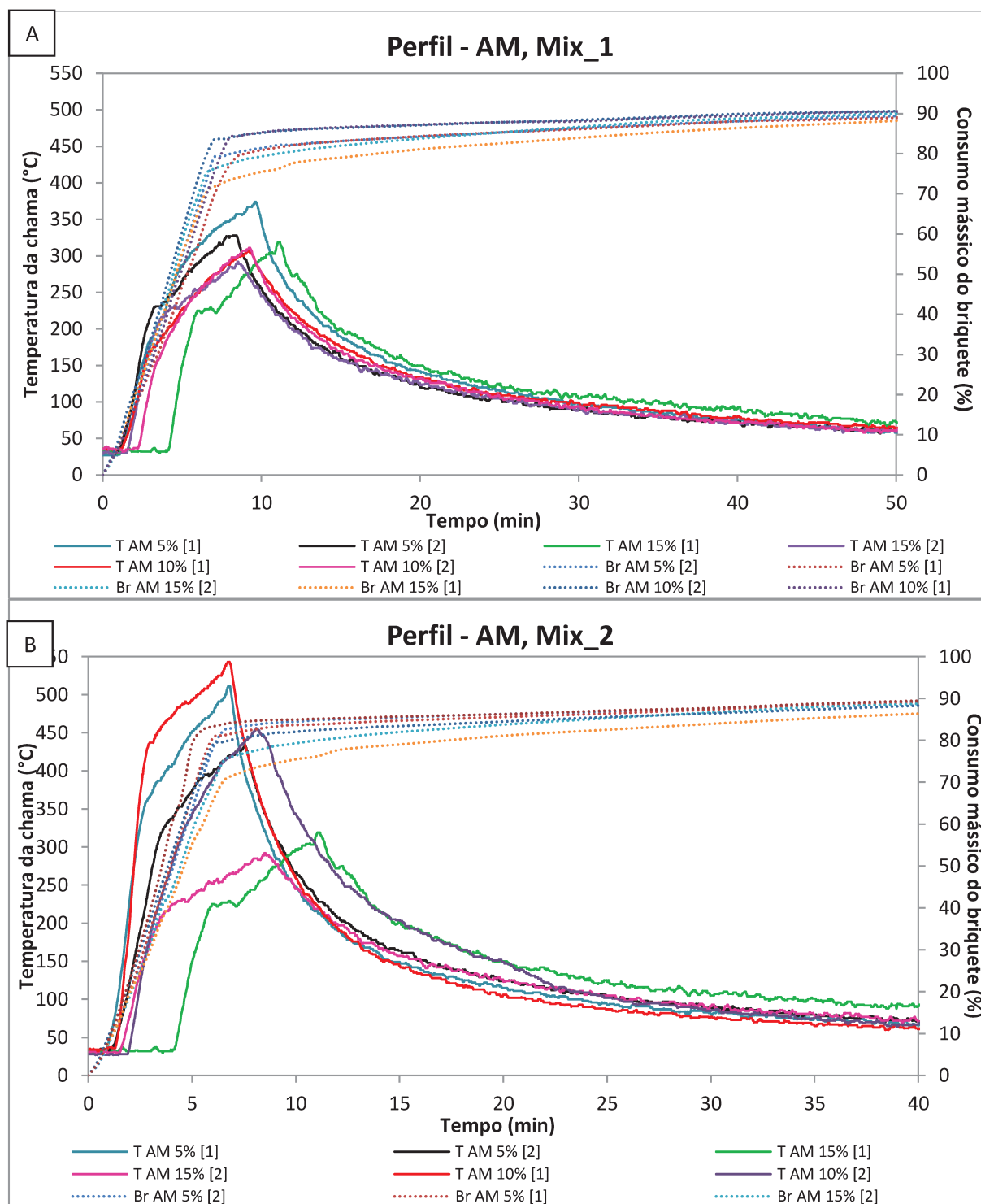


Figura 5. 22. Perfil de combustão dos briquetes produzidos com amido de milho aplicando a Mix_1 (Fig. 5.22-A) e a Mix_2 (Fig. 5.22-B).

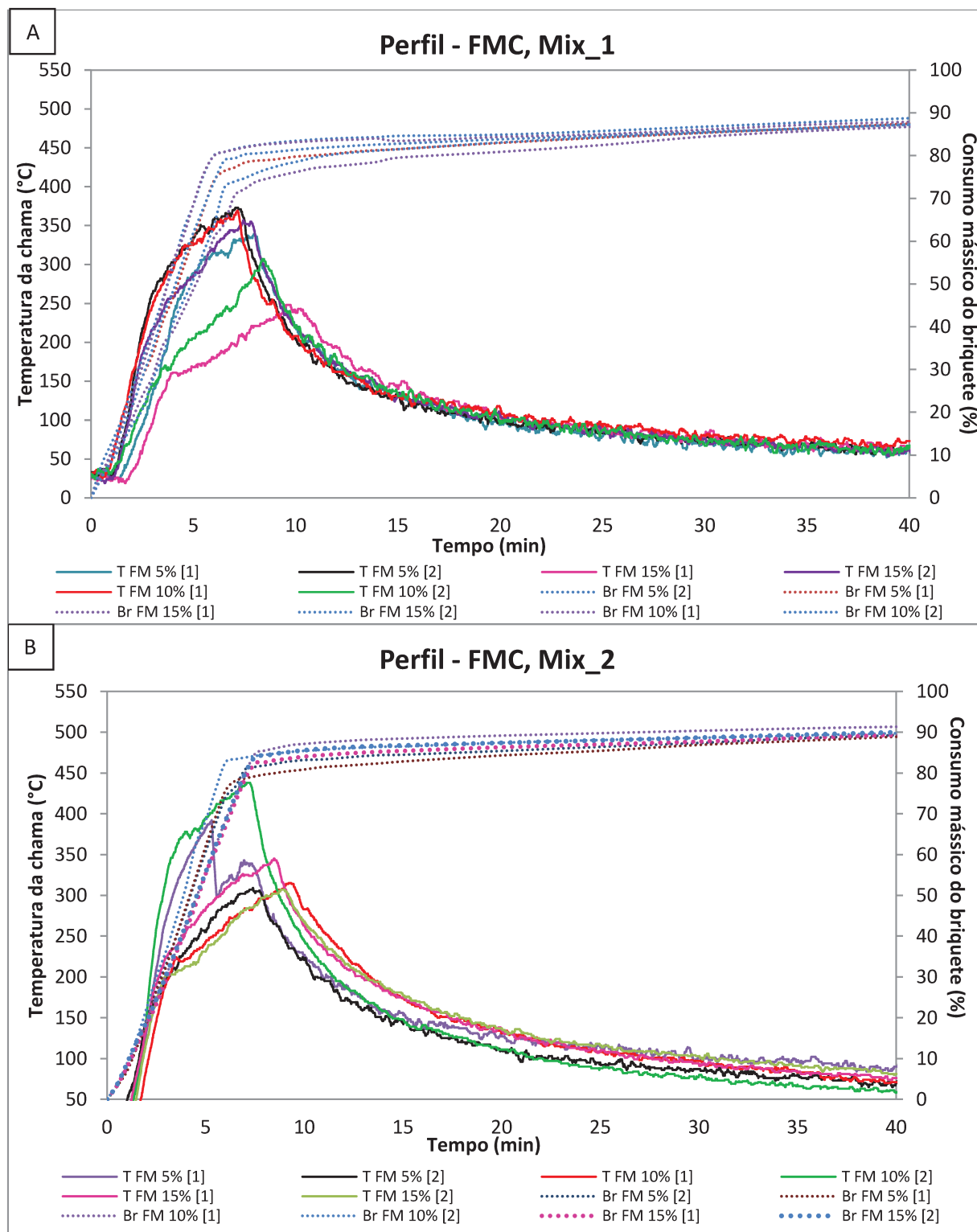


Figura 5.23. Perfil de combustão dos briquetes produzidos com fécula de mandioca comercial aplicando a Mix_1 (Fig. 5.23-A) e a Mix_2 (Fig. 5.23-B).

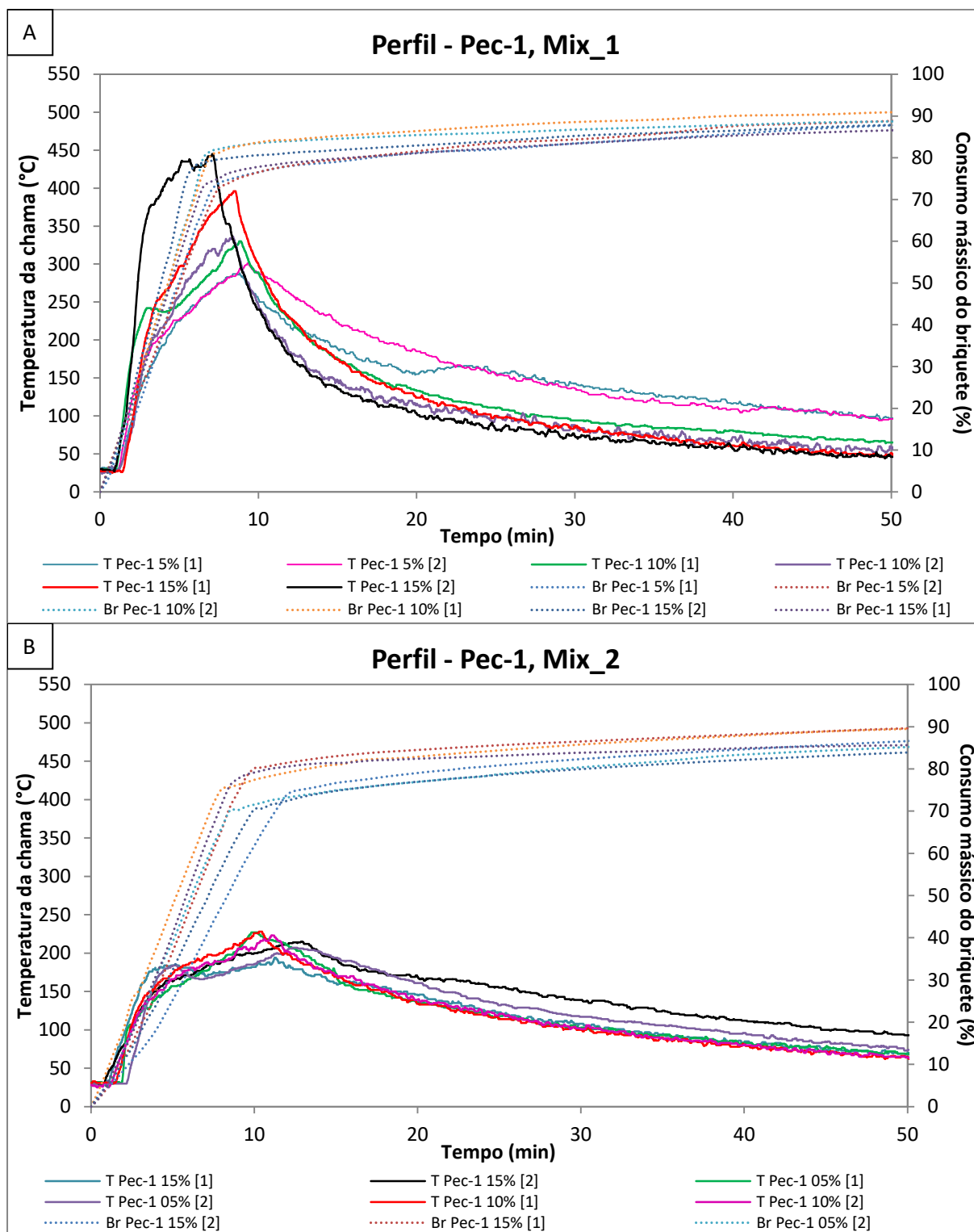


Figura 5. 24. Perfil de combustão dos briquetes produzidos com Pectina-1 aplicando a Mix_1 (Fig. 5.24-A) e a Mix_2 (Fig. 5.24-B).

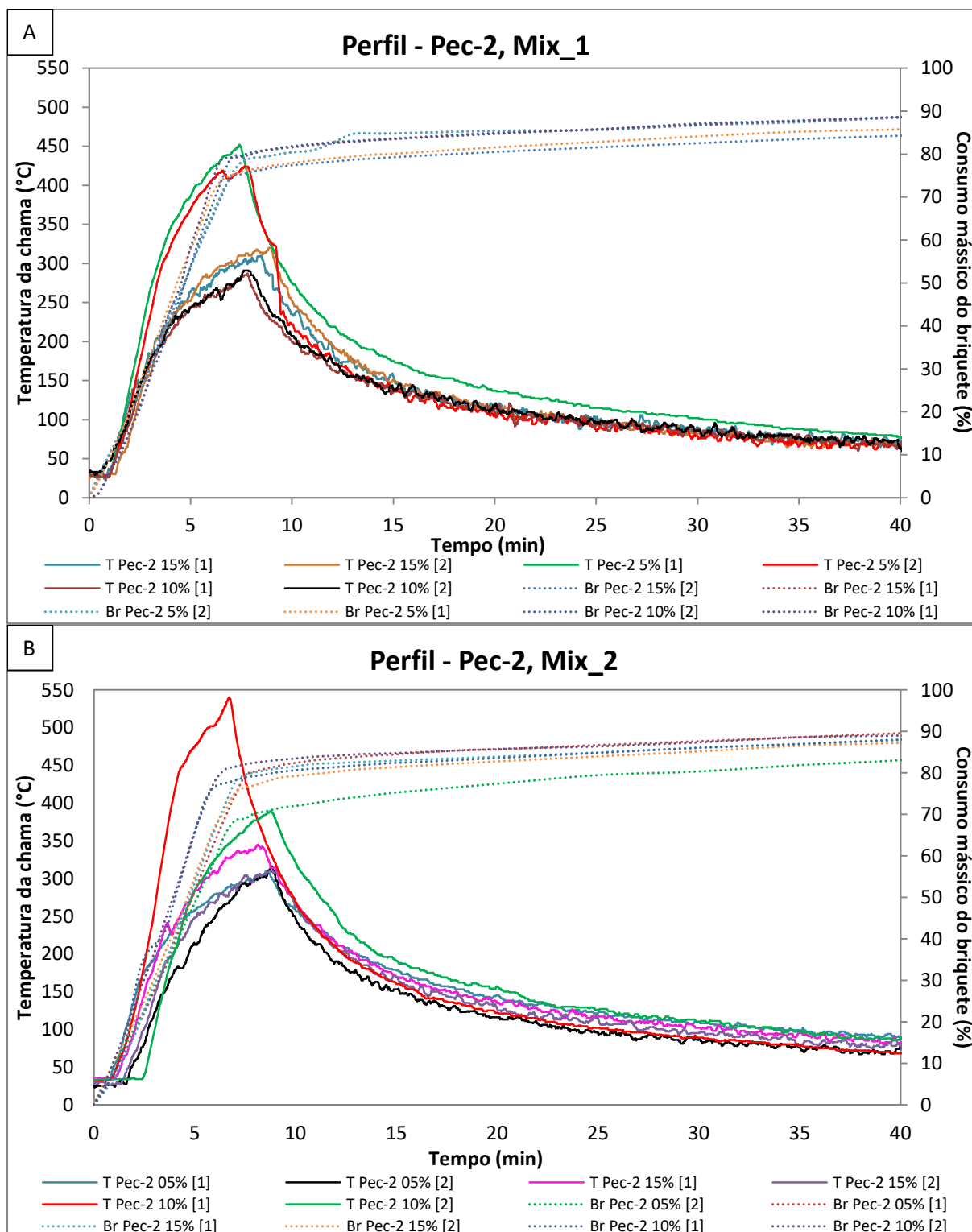


Figura 5. 25. Perfil de combustão dos briquetes produzidos com Pectina-2 aplicando a Mix_1 (Fig. 5.25-A) e a Mix_2 (Fig. 5.25-B).

Ao analisar o comportamento dos briquetes durante a combustão, verifica-se que a temperatura máxima alcançada varia de acordo com o teor de aglutinante e com a maneira de misturar aplicada, sendo cada curva característica de determinado conjunto. Os briquetes que apresentaram maior temperatura no processo, em geral, foram os que tiveram maior consumo de massa no início da combustão. Este comportamento também foi verificado por De Oliveira (2013). O mesmo autor comenta que as temperaturas mais elevadas na combustão indicam que há maior participação do carvão no início do processo, pois há mais partículas pequenas, com maior área superficial, fazendo com que o carvão entre em combustão com maior facilidade.

Segundo Moon et al. (2013), a elevada quantidade e a rápida emissão dos materiais voláteis presentes em um combustível, são fatores que colaboram para acelerar a ignição deste em baixa temperatura. Este fato explica o comportamento das elevadas taxas que os briquetes apresentaram no início da combustão. Nota-se que a maioria dos briquetes tiveram seus picos de combustão entre os tempos de 6 e 9 minutos, com exceção dos briquetes produzidos com AM (Mix_1) que se encontram entre o intervalo de 8 a 12 minutos e dos produzidos com Pec-1 (Mix_2) que se encontram entre 9 e 12 minutos, os quais apresentaram menor valor de temperatura máxima. Segundo Quirino e Brito (1991), estes seriam os briquetes mais indicados para cozimento e aquecimento. Isto porque para a manutenção de uma determinada temperatura média, não é oportuno picos de temperatura elevada, uma vez que isto torna necessária realimentação frequente de combustível, para manutenção dessa temperatura. Nota-se também que os briquetes produzidos com AM pela Mix_1 e com Pec-1 pela Mix_2 foram os briquetes que apresentaram perfil de queima das duplicatas mais homogêneo em relação aos outros. Baixa reprodutibilidade na queima de briquetes de carvão vegetal também foi verificada por Quirino e Brito (1991).

É sabido que quando o carvão é aquecido, os compostos voláteis são emitidos e misturados com oxigênio no ar, promovendo a combustão homogênea e aumentando o consumo de massa (Protásio et al., 2017). Por esta razão, a maior parte da massa dos briquetes foi consumida no início da combustão. No intervalo entre os minutos iniciais e o pico da temperatura, aproximadamente 85% das massas dos briquetes é consumida, independente da conformação destes. Este comportamento ocorreu possivelmente porque os briquetes são provenientes da mesma biomassa, ou seja, apresentam estruturas semelhantes. Percebe-se que em um determinado tempo, a partir de 20 minutos, a massa permanece praticamente constante até ao

final do teste, variando pouco entre os briquetes. Tendo como média da massa resultante (cinzas) cerca de 10%, tem-se que apenas 5% da massa de cada briquete foi utilizada para manter a energia gerada durante o tempo restante do ensaio de combustão. Como esperado, ao comparar os valores das cinzas resultantes da queima com a análise imediata dos briquetes, observa-se que os resultados corroboram entre si, indicando que houve combustão completa dos briquetes.

Em suma, os ensaios de combustão fornecem dados importantes para a utilização de um determinado briquete como fonte energética, uma vez que este perfil ajuda a determinar a quantidade de material necessária a ser utilizada para atingir certa temperatura em um período de tempo específico.

Com relação ao tempo do processo, observa-se pelos gráficos obtidos que, a maioria dos briquetes teve tempo de combustão de 40 minutos para retornar à temperatura de 100 °C. De acordo com Júnior et al. (2014), para apresentar uma alta eficiência energética, o briquete, além de possuir alto poder calorífico, deverá manter o fornecimento dessa energia térmica durante o maior tempo possível. Tal afirmativa é confirmada por Quirino e Brito (1991), os quais obtiveram tempo de queima de 120 minutos, onde salientam que é importante estimar a quantidade de calor que um briquete poderá fornecer num determinado período de tempo e, mencionam que a densidade do briquete é o fator preponderante desta capacidade. Somado a isto, o trabalho realizado por Cheng et al. (2016), mostrou que a taxa de combustão de partículas de carvão é afetada de acordo com a área disponível para queima. Protásio et al. (2015) também relatam que há melhoria da combustibilidade com o processo de compactação, que está ligado ao aumento da densidade energética do combustível.

Em decorrência do que foi aqui apresentado conclui-se que, para destinações energéticas, não houve homogeneidade entre briquetes produzidos, e que, provavelmente, este fato se deve à etapa de densificação energética, que não compactou de maneira adequada os briquetes.

Ao término dos ensaios de combustão dos briquetes, o aparato experimental era desmontado a fim de observar suas características morfológicas. A Figura 5.28 traz as imagens dos briquetes, com 10% dos aglutinantes e produzidos com a Mix_1, tiradas após os ensaios. É possível verificar que os briquetes se comportaram de maneira homogênea durante a combustão, com a observação de que o briquete produzido com amido de milho foi mexido antes da tomada da foto, por isto suas cinzas se encontram na posição horizontal.

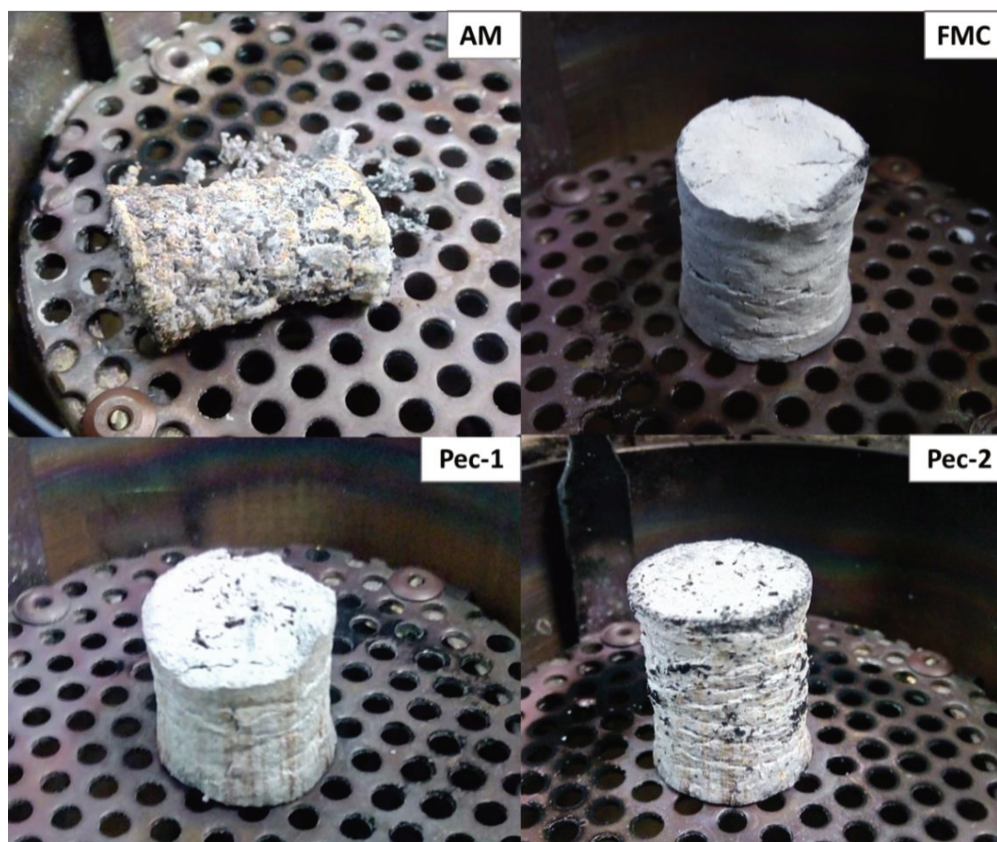


Figura 5. 26. Briquetes de carvão vegetal após os ensaios de combustão.

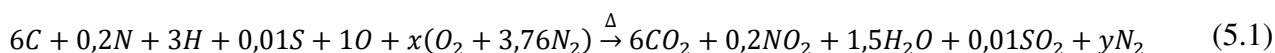
Durante a análise de combustão, foi possível mensurar a concentração de O_2 (%) e de CO_2 (%) no gás de exaustão do processo de queima dos briquetes de carvão vegetal. No Brasil, as emissões de CO_2 provenientes de fontes de biomassa não são contabilizadas como formadoras do efeito estufa, uma vez que em sua produção este gás é extraído da atmosfera. Por outro lado, a compreensão dos mecanismos de reciclagem do carbono na atmosfera é importante para a compreensão do fenômeno do aquecimento global (Ferreira, 2006). Portanto, a contabilidade dos gases CO_2 emitidos foi apurada. Houve a tentativa de se mensurar o valor de CO (ppm) liberado, mas este gás não foi passível de detecção. Foi tomado o cuidado para trabalhar com O_2 em excesso, na tentativa de evitar a queima incompleta dos briquetes e conseqüentemente, elevada emissão de CO .

A partir da análise elementar dos briquetes, fez-se uma média dos valores de C,N,H,S,O para determinar a proporção estequiométrica de ar atmosférico necessário/combustível. A média destes valores se encontra na Tabela 5.26. Utilizou-se como base de cálculo 100 kg de combustível.

Tabela 5. 24. Média dos valores de C,N,H,S,O dos briquetes de carvão vegetal.

Notação	Elementos				
	C	N	H	S	O
Valor elementar médio (%)	75	2,25	3,33	0,19	18,90
Massa atômica (u)	12	14	1	32	16
Quantidade aproximada na reação (kgmol)	6	0,2	3	0,01	1

Com os valores médios dos elementos que compõe um briquete de carvão vegetal e suas respectivas massas atômicas, foi possível obter reação de combustão (Eq. 5.1) para representar a queima dos briquetes.



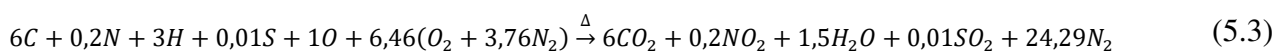
Em que:

$x(O_2 + 3,76N_2)$ é a quantidade de ar atmosférico necessário para a combustão ser estequiométrica.

Com base na quantidade de oxigênio presente na reação, foi possível calcular a quantidade em kgmol correspondente a x .

$$2x + 1 = 12 + 0,4 + 1,5 + 0,02 \quad \therefore \quad x = 6,46 \text{ kgmol} \quad (5.2)$$

Desta maneira, é possível determinar a reação estequiométrica (Eq. 5.3) e a quantidade de ar atmosférico necessários para a combustão do carvão vegetal (Eqs. 5.4 e 5.5).



$$m_{ar_{atm}} = 6,46(12 \times 2 + 3,76 \times 14 \times 2) \quad \therefore \quad m_{ar_{atm}} = 886,83 \frac{kg}{100kg_{comb}} \quad (5.4)$$

$$\therefore \quad m_{ar_{atm}} = 8,86 \frac{kg}{kg_{comb}} \quad (5.5)$$

Considerando como 10 gramas a massa média de um briquete, é necessário 0,089 kg de ar para que a reação ocorra de maneira estequiométrica. Segundo Bizzo (2003), para combustíveis sólidos, é recomendado que o ar esteja entre 10 a 15% em excesso, para que ocorra

a combustão completa sem comprometer a eficiência energética. Portanto, a cada 10 gramas de briquete, 0,102 kg de combustível (ar) era requerido, para 15% de excesso.

Neste estudo, o valor da vazão utilizada de ar atmosférico foi de *ca.* 0,03 m³/min. Considerando a densidade do ar como sendo 1,184 kg/m³ (T: 25 °C; 1,0 atm), se obtém uma massa de 1,421 kg de ar em 40 min de queima. Com isso, tem-se que a massa de ar utilizada durante a combustão foi aproximadamente 140 vezes maior que a necessária, o que pode ter influenciado o potencial energético do briquete e, logo seus perfis de queima.

Os perfis de emissão dos gases O₂ e CO₂ para os briquetes produzidos com a Mix_1 e com a Mix_2 são exibidos nas Figuras 5.29 e 5.30. Não foi possível calcular a quantidade emitida de CO₂, uma vez que poucos pontos foram coletados no ensaio de combustão.

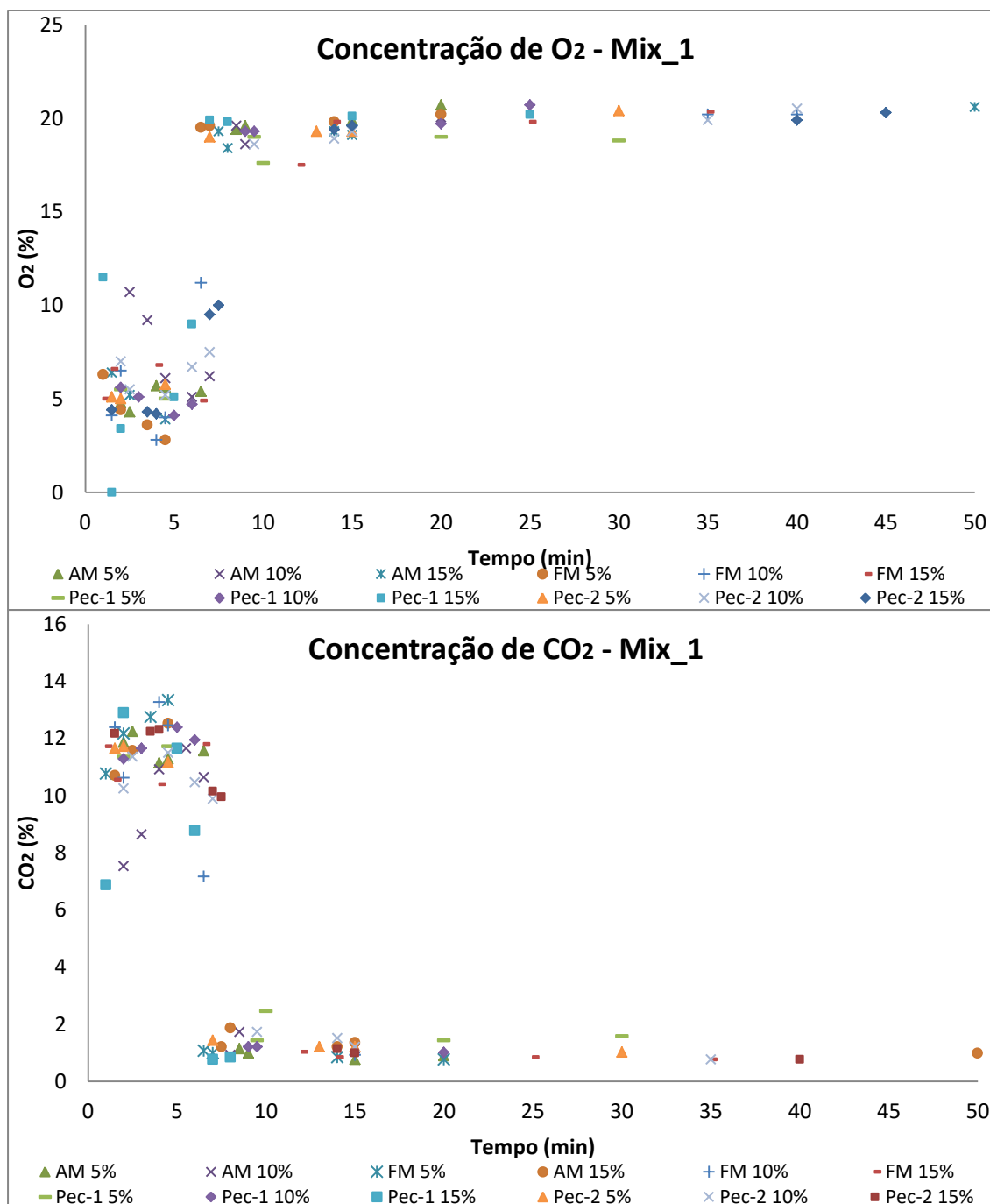


Figura 5. 27. Perfis de concentração dos gases O₂ e CO₂ emitidos durante a combustão dos briquetes produzido com a Mix_1.

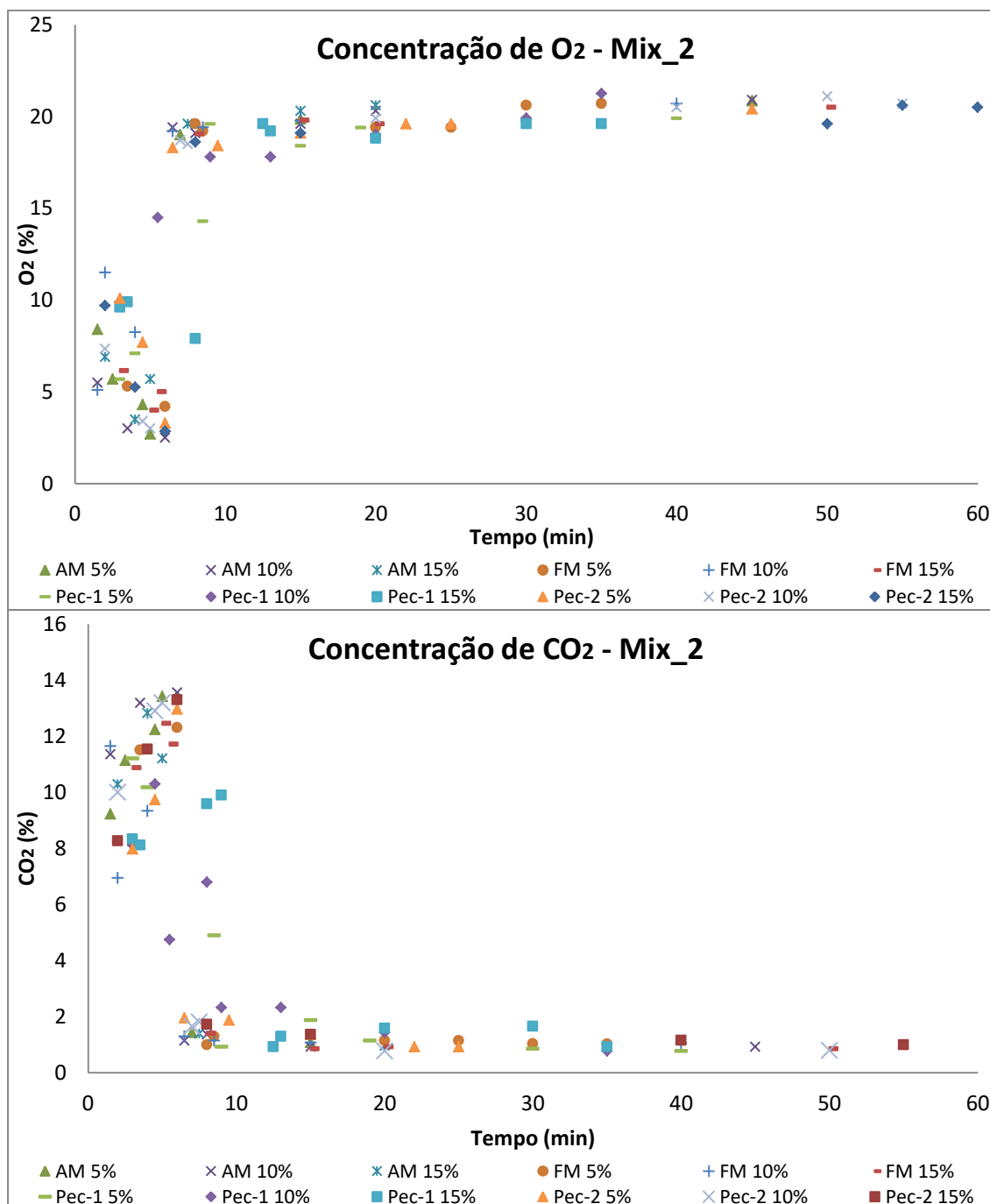


Figura 5. 28. Perfis de concentração dos gases O₂ e CO₂ emitidos durante a combustão dos briquetes produzido com a Mix_2.

É possível perceber pelos gráficos que houve homogeneidade na concentração dos gases emitidos, ou seja, nenhum dos briquetes se destacou por emitir mais ou menos O₂ e CO₂.

É também observado pelos perfis de concentração dos gases, que o tempo da maior concentração de CO₂ e de menor concentração de O₂ está de acordo com os picos de temperatura

obtidos durante a combustão dos respectivos briquetes, apresentados pelos gráficos de perfil de combustão. Após estes picos, não há mais o consumo de O_2 na combustão e a sua concentração praticamente não muda para nenhuma das amostras ao longo do processo, permanecendo em torno de 21%, quantidade esta disponível de oxigênio no ar. Esta característica e o fato de não haver mais emissão de CO_2 , indica que houve combustão completa dos briquetes, somado ao fato de que o ar disponível como comburente se encontrava em excesso.

5.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE OS RESULTADOS

Após os ensaios realizados nos briquetes e carvão vegetal, nota-se a importância do estudo das suas propriedades químicas e físicas. Os resultados mostraram que estas propriedades estão fortemente relacionadas com a homogeneização da mistura entre as partículas de carvão e os aglutinantes e, com a compactação desta mistura na etapa de densificação energética, aparentemente, a etapa mais sensível do processo.

Embora os resultados de friabilidade terem mostrado que não houve influência do tamanho das partículas para esta propriedade mecânica, provavelmente a gama granulométrica utilizada para a produção dos briquetes influenciou sua densidade e conseqüentemente sua eficiência energética, conforme mostraram os resultados obtidos na combustão.

Ainda que a granulometria não tenha sido, aqui, amplamente estudada, os resultados obtidos para os briquetes produzidos neste estudo mostraram-se promissores, pois apresentam que os briquetes de carvão vegetal, provenientes do bagaço da laranja, possuem as características químicas necessárias e podem vir a ser utilizados como biocombustíveis comerciais, pois, suas características demonstram que estes são capazes de resistir às cargas de transporte, armazenamento e geração de energia.

É importante ressaltar que em uma unidade real de produção de carvão vegetal, do ponto de vista energético, há a necessidade da utilização, em um sistema interligado, das outras energias geradas (biogás e bio-óleo) durante a carbonização da biomassa. Caso contrário, o processo pode tornar-se economicamente inviável.

6. CONCLUSÃO

Diante do exposto neste estudo, nota-se que o objetivo proposto inicialmente pelo projeto foi alcançado, ou seja, é possível utilizar o bagaço da laranja para produção de carvão vegetal e, a partir da utilização destas partículas, é possível produzir os briquetes de carvão vegetal aplicando duas técnicas de mistura e quatro diferentes aglutinantes: pectina com alto teor de metoxilação, pectina com baixo teor de metoxilação, amido de milho e fécula de mandioca comercial.

A partir dos resultados apresentados, algumas conclusões podem ser enumeradas com relação às partículas e aos briquetes de carvão vegetal produzidos;

1. As análises químicas realizadas nas partículas de carvão vegetal indicaram, a partir do teor de carbono fixo (50,864%), que o carvão proveniente do bagaço da laranja é indicado para as áreas de fornalhas de caldeiras, cerâmicas, olarias, padarias, pizzarias, fogões e churrasqueiras etc., mas não é indicado como termorreduzidor.
2. O valor do poder calorífico das partículas de carvão vegetal (29968,50 kJ/kg) indicou que estas possuem elevado poder calorífico, e podem ser uma alternativa aos biocarvões já existentes.
3. A análise de fluorescência de Raios-X apontou a presença de Cl (0,22%) nas partículas do carvão vegetal e, portanto, antes da combustão dos briquetes para fins residenciais, testes de maior precisão precisam ser realizados sobre a emissão de furanos e dioxinas.
4. Pelos testes de friabilidade, se observou que conforme é adicionada maior quantidade de aglutinante, há maior adesão entre as partículas de carvão e o aglutinante, diminuindo a friabilidade do briquete. A utilização de 10% dos aglutinantes foi a indicada para esta análise e a segunda técnica de mistura foi a que forneceu os briquetes com menores perdas mássicas durante o teste: 3,403% para os briquetes produzidos com amido de milho, 5,270% para os produzidos com fécula de mandioca comercial e, 7,797% e 16,207% para os briquetes produzidos com pectina de baixo e alto teor de metoxilação, respectivamente. Esta análise também mostrou que os melhores resultados de friabilidade foram obtidos quando não houve separação granulométrica das partículas de carvão.
5. Pelos valores obtidos para a densidade aparente dos briquetes, variando entre o mínimo valor de 0,597 g/cm³ para os briquetes produzidos com 10% de amido de milho (mistura

- 1), e máximo valor de $0,775 \text{ g/cm}^3$ para os produzidos com 10% de amido de milho (mistura 2), conclui-se que a compactação do material foi considerada satisfatória.
6. Com relação à resistência mecânica à compressão, dentro do domínio estudado, conclui-se que a segunda maneira de misturar é a mais indicada para a produção dos briquetes de carvão vegetal. Os valores obtidos das resistências para esta mistura foram: 4,090 MPa, 3,843 MPa, 1,413 MPa e 2,087 MPa para os briquetes produzidos com 10% de amido de milho, fécula de mandioca comercial, pectina com alto teor de metoxilação e pectina com baixo teor de metoxilação, respectivamente. Portanto, o uso do amido de milho e da fécula de mandioca comercial como aglutinante é o indicado, uma vez que estes briquetes apresentaram as características da resistência mecânica necessárias para que um briquete seja produzido e comercializado.
 7. Observou-se que quanto maior o teor de carbono no briquete, maior é o seu valor de poder calorífico. Os valores do poder calorífico superior obtido pelos briquetes variaram entre 24726,61 kJ/kg para os briquetes produzidos com 15% do aglutinante pectina com alto teor de metoxilação e 26411,57 kJ/kg para os briquetes produzidos com 5% de fécula de mandioca comercial. Estes valores são semelhantes à literatura e corroboram para o fato de que os briquetes produzidos com carvão vegetal do bagaço da laranja podem ser utilizados como fonte de energia em diversas aplicações.
 8. Os perfis de combustão avaliaram o desempenho dos briquetes, e forneceram dados importantes, de temperatura e tempo, para possível utilização dos briquetes como fonte energética.

Pelo exposto acima, percebe-se que a produção de briquetes de carvão vegetal a partir do bagaço de laranja é passível de realização. Indica-se o uso de 10% do aglutinante fécula de mandioca ou do aglutinante amido de milho, pois a produção de briquetes utilizando estes aglutinantes cumpriram as mínimas exigências que um briquete deve apresentar, além do fato de serem menos onerosos quando comparados com a pectina. Indica-se também, a aplicação da segunda técnica de mistura, pois esta forneceu briquetes mais resistentes, um dos principais porquês da aplicação da briquetagem. Diante dos fatos, conclui-se que o briquete de carvão vegetal, produzido a partir do beneficiamento do bagaço da laranja, pode ser utilizado como biocombustível.

REFERÊNCIAS

- ADEWALE, F. O.; ADEWUMI, D. F.; JONATHAN, J. Phytochemical Constituents and Proximate Analysis of Orange Peel (citrus Fruit). **Journal of advanced Botany and Zoology**, v. 1, n. 3, p. 3, 2014.
- AGANDA, A. A.; MURRAY, P. W.; KIONGAKAMAU, S. Temperature profiles in a wood packed bed heated by hot inert gases. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 75, n. A7, p. 677-684, 1997.
- AGUIAR, L.; MÁRQUEZ-MONTESINOS, F.; GONZALO, A.; SÁNCHEZ, J. L.; ARAUZO, J. Influence of temperature and particle size on the fixed bed pyrolysis of orange peel residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 83, n. 1, p. 124-130, 2008.
- ALHO, C. F. B. V. **Efeito da temperatura final de pirólise na estabilidade de biocarvão produzido a partir de madeira de *Pinus sp.* e *Eucalyptus sp.*** . 2012. 58 (Mestrado). Ciências Ambientais e Florestais, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica - RJ.
- AMS, A. M. D. S. Anuário Estatístico 2012. <http://silviminas.com.br>, 2013. Acesso em: 31 de Outubro.
- AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; AGUADO, R.; ARTETXE, M.; BILBAO, J.; OLAZAR, M. Kinetic study of lignocellulosic biomass oxidative pyrolysis. **Fuel**, v. 95, n. 1, p. 305-311, 2012.
- ANTAL, M. J.; GRONLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1619-1640, 2003.
- ANTUNES, R. C. Briquetagem de carvão vegetal. In: PENEDO, W. R. (Ed.). **Produção e utilização de carvão vegetal**. Belo Horizonte - MG: CETEC, v.1, 1982. p.197-206.
- ARAMI, M.; LIMAEE, N. Y.; MAHMOODI, N. M.; TABRIZIET, N. S. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, n. 2, p. 371-376, 2005.
- ATACADO UNIÃO. p. <http://www.atacadouniao.com.br/>, 2018. Acesso em: 06 de Março.
- BARCELLOS, D. C. **Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo**. 2007. 162 (Doutorado). Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

- BECIDAN, M.; SKREIBERG, O.; HUSTAD, J. E. Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 78, n. 1, p. 207-213, 2007.
- BEENACKERS, A. A. C. M.; BRIDGWATER, A. V. Gasification and pyrolysis of biomass in Europe. In: FERRERO, G. L.; MANIATIS, K., et al (Ed.). **Pyrolysis and gasification**. Londres, Inglaterra: Elsevier Applied Science, 1989. p.129-155.
- BENEVIDES, L. C. **Pirólise do Bagaço de Laranja: Análise Cinética dos Estágios de Secagem de Devolatilização**. 2015. 80 (Mestrado). Energia, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus - ES.
- BENITES, V. D. M. TEIXEIRA, W. G.; REZENDE, M. E.; PIMENTA, A. S. Utilização de Carvão e Subprodutos da Carbonização Vegetal na Agricultura: Aprendendo com as Terras Pretas de Índio In: TEIXEIRA, W. G. E. A. (Ed.). **As Terras Pretas de índio da Amazônia: sua caracterização e uso deste conhecimento na criação de novas áreas** Manaus - AM: Embrapa Amazônia Ocidental 2010. cap. 22, p.285-296.
- BENÍCIO, E. L. **Utilização de Resíduo Celulósico na Composição de Briquetes de Finos de Carvão Vegetal**. 2011. 67 (Mestrado). Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais, UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO, Seropédica, RJ.
- BERTON, R. P. **Análise Teórica Comparativa de Eficiência Energética de Sistemas Integrados para Pirólise Rápida de Biomassa** 2012. 109 (Mestrado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.
- BEZZON, G. **Avaliação de possíveis impactos energéticos e ambientais derivados da introdução de novas tecnologias para obtenção eficiente de carvão vegetal e carvão ativado**. 1998. (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.
- BIZZO, W. A. **Geração, Distribuição e Utilização de Vapor, Apostila de Curso**. Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP: 17 p. 2003.
- BOROWSKI, G. Possibilities of utilization of energy briquettes **Electrical Engineering Research Report**, v. 1, n. 27, p. 4, 2011.
- BOROWSKI, G.; STEPNIEWSKI, W.; WOJCIK-OLIVEIRA, K. Effect of starch binder on charcoal briquette properties. **International Agrophysics**, v. 31, n. 4, p. 571-574, 2017.

- BOTREL, M. C. G.; TRUGILHO, P. F.; ROSADO, S. C. S.; SILVA, J. R. M. Melhoria Genética das Propriedades do Carvão Vegetal de Eucalyptus. **Revista Árvore**, v. 31, n. 3, p. 8, 2007.
- BOUMEDIENE, M.; BENAÏSSA, H.; GEORGE, B.; MOLINA, S. T.; MERLIN, A. Characterization of Two Cellulosic Waste Materials (Orange and Almond Peels) and Their Use For The Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions. **Maderas-Ciencia Y Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 69-84, 2015.
- BRADDOCK, R. J. **Handbook of citrus by-products and processing technology**. New York, NY, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- BRIDGWATER, A. V. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. **Catalysis Today**, v. 29, n. 1-4, p. 285-295, 1996.
- _____. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, 2003.
- BRIDGWATER, A. V.; BRIDGE, S. A. A review of biomass pyrolysis and pyrolysis technologies In: BRIDGWATER, A. V. e GRASSI, G. (Ed.). **Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization**. Londres, Inglaterra: Springer Netherlands, 1991. p.11-92.
- BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C. Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 4, n. 1, p. 1-73, 2000.
- BRITO, J. O.; NUCCI, O. D. Estudo tecnológico da madeira de Pinus spp para a produção de carvão vegetal e briquetagem. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, n. 26, p. 6, 1984.
- CAMARGO, F. D. L. **Estudo da pirólise rápida de cana em reator de leito fluidizado borbulhante**. 2006. 293 (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.
- CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. D. A. **HUMOSFERA: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Campos dos Goytacazes, 2005. 345.
- CARVALHO, L. P. M.; POPPE, M. K. Desafios da pesquisa, desenvolvimento e inovação em biocombustíveis In: CORTEZ, L. A. B. (Ed.). **Bioetanol de cana-de-açúcar: P&D para produtividade e sustentabilidade** São Paulo - SP: Blucher, 2010. cap. 4, p.27-33.
- CHAULA, Z.; SAID, M.; JOHN, G. Thermal Characterization of Pine Sawdust as Energy Source Feedstock. **Journal of Energy Technologies and Policy**, v. 4, n. 4, p. 9, 2014.

- CHEN, L.; XING, L.; HAN, L. Renewable energy from agro-residues in China: Solid biofuels and biomass briquetting technology. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 9, p. 2689-2695, 2009.
- CHENG, Z. L.; YANG, J.; ZHOU, L.; LIU, Y.; GUO, Z.; WANG, Q. Experimental study of commercial charcoal as alternative fuel for coke breeze in iron ore sintering process. **Energy Conversion and Management**, v. 125, p. 254-263, 2016.
- CHRISOSTOMO, W. **Estudo da compactação de resíduos lignocelulósicos para utilização como combustível sólido** 2011. 80 (Mestrado). Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, SP.
- CLARKE, D. E.; MARSH, H. Factors Influencing Properties of Coal Briquettes. **Fuel**, v. 68, n. 8, p. 1031-1038, 1989.
- CORREA, A. A. Conversão Química de Madeiras da Amazônia: Carvão e Briquetes de Carvão Vegetal. **Acta Amazônica**, v. 18, p. 93-108, 1988.
- COSTA, D. R.; YAMAJI, F. M.; VENDRASCO, L.; FLORES, W. P. Análise de briquetes de Eucalyptus. **Revista da Madeira**, v. 123, p. 3, 2010.
- COSTA, T. M. S.; MARTINELLI, J. R.; MATOS, J. R. **Análise térmica aplicada a estudos de eficiência do bambu para processos de carbonização.** . Congresso Brasileiro de Engenharia dos Materiais. Belo Horizonte - MG. 16: 7 p. 2004.
- CRELLING, J. C.; HIPPO, E. J.; WOERNER, B. A.; WEST, D. P. J. Combustion Characteristics of Selected Whole Coals and Macerals. **Fuel**, v. 71, n. 2, p. 151-158, 1992.
- DA SILVA, J. P. **Caracterização da Casca de Café (coffea arábica, L) in natura, e de seus Produtos Obtidos pelo Processo de Pirólise em Reator Mecanicamente Agitado** 2012. 141 (Mestrado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP.
- DAVIES, R. M.; DAVIES, O. A. Physical and Combustion Characteristics of Briquettes Made from Water Hyacinth and Phytoplankton Scum as Binder. **Journal of Combustion**, p. 7, 2013.
- DE MELO, V. D. P. S. **Produção de briquetes de carvão vegetal com alcatrão de madeira.** 2010. 64 (Mestrado). Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG.

- DE OLIVEIRA, R. R. L. **Moldagem de briquetes com finos de carvão vegetal aglutinados com parafina: Caracterização de algumas propriedades.** 2013. 80 (Mestrado). Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba - SP.
- DEGLISE, X.; MAGNE, P. Pyrolysis and Industrial Charcoal. In: HALL, D. O. e OVEREND, R. P. (Ed.). **Biomass.** New York: J. Wiley, 1987.
- DEMIRBAS, A. Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 10, p. 1229-1238, 2001.
- _____. Biorefineries: Current activities and future developments. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 11, p. 2782-2801, 2009.
- DEMIRBAS, A.; SAHIN-DEMIRBAS, A.; DEMIRBAS, A. H. Briquetting properties of biomass waste materials. **Energy Sources**, v. 26, n. 1, p. 83-91, 2004.
- DENIZ, V. The Effects of Moisture Content and Coal Mixtures on the Grinding Behavior of Two Different Coals. **Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects**, v. 36, n. 3, p. 292-300, 2014.
- DIAS, J. M. C. D. S.; SANTOS, D. T.; BRAGA, M.; ONOYAMA, M. M.; MIRANDA, C. H. B.; BARBOSA, P. F. D.; ROCHA, J. D. **Produção de briquetes e péletes a partir de resíduos agrícolas, agroindustriais e florestais.** Embrapa Agroenergia, 2012.
- DIEZ, M. A.; ALVAREZ, R.; CIMADEVILLA, J. L. G. Briquetting of carbon-containing wastes from steelmaking for metallurgical coke production. **Fuel**, v. 114, p. 216-223, 2013.
- DONATO, D. B.; SILVA, C. M. D.; MAGALHÃES, M. A.; JÚNIOR, C. A. A.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R. Propriedades de briquetes obtidos de finos de carvão vegetal. **Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 6, n. 2, p. 5, 2015.
- DÍAZ, G. R.; MARTINEZ-MONZ, J.; FITO, P.; CHIRALT, A. Modelling of dehydration-rehydration of orange slices in combined microwave / air drying. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 4, p. 7, 2003.
- ELLISON, G.; STANMORE, B. R. High-Strength Binderless Brown Coal Briquettes.1. Production and Properties. **Fuel Processing Technology**, v. 4, n. 4, p. 277-289, 1981.
- FAGBEMI, L.; KHEZAMI, L.; CAPART, R. Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar. **Applied Energy**, v. 69, n. 4, p. 293-306, 2001.

- FAIRCHILD, G. F.; GUNTER, D. L. Brazil, Cuba and Mexico. In: WARDOWSKI, W. F.; NAGY, S., et al (Ed.). **Fresh Citrus Fruit**. Westport, CT: The AVI Publishing Company, Inc., 1986. cap. 6, p.133-142.
- FAO. Simple technologies for charcoal making. In: (Ed.). **Food and Agriculture Organization of the United Nations**. Roma - Itália: Forestry Department, v.41, 1987. cap. 11.
- FERREIRA, O. C. Teor de Carbono em Combustíveis da Biomassa. **Economia e Energia**, v. 57, 2006.
- FFTF. **Fuel from the Fields: Charcoal from Agricultural Waste**. Warwickshire, Inglaterra, Reino Unido 2009.
- FIGUEIREDO, R. A. **Caracterização dos Produtos da Pirólise da Casca de Castanha de Caju: Influência da Taxa de Aquecimento e da Temperatura** 2011. 126 (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- FONTES, P. J. P. D.; QUIRINO, W. F.; ARAKARI, E. O. **Aglutinante para briquetagem de carvão vegetal**. Brasília - DF: Laboratório de produtos florestais, 1989. 1-14.
- GANI, A.; NARUSE, I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. **Renewable Energy**, v. 32, n. 4, p. 649-661, 2007.
- GOMES, P. A.; OLIVEIRA, J. B. Teoria da Carbonização da Madeira. In: PENEDO, W. R. (Ed.). **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte - MG: CETEC - Centro Tecnológico de Minas Gerais, 1980. p.29-41.
- GONÇALVES, B. F.; YAMAJI, F. M.; FERNANDEZ, B. O.; RÓZ, A. L.; FLORIANO, F. S. Caracterização e comparação entre diferentes granulometrias de serragem de *Eucalyptus grandis* para confecção de briquetes. **Revista do Instituto Florestal**, v. 25, n. 2, p. 9, 2012.
- GONÇALVES, J. E. **Avaliação energética e ambiental de briquetes produzidos com rejeitos de resíduos sólidos urbanos e madeira de *Eucalyptus grandis***. 2010. 119 (Doutorado). Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista, Botucatu - SP.
- GOYAL, H. B.; SEAL, D.; SAXENA, R. C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 2, p. 504-517, 2008.

- HABIB, U.; KHAN, A. U.; HABIB, M. Compressive strength and heating values evaluation of the indigenous coal briquettes of Pakistan (KPK Province). **International Journal of Current Research and Review**, v. 5, n. 7, p. 8, 2013.
- HEDGES, J. I.; EGLINTON, G.; HATCHER, P. G.; KIRCHMAN, D. L.; ARNOSTI, C.; DERENNE, S.; EVERSLED, R. P.; KOÈGEL-KNABNER, I.; DE LEEUW, J. W.; LITTKER, R.; MICHAELIS, W.; RULLKOÈTTER, J. The molecularly-uncharacterized component of nonliving organic matter in natural environments. **Organic Geochemistry**, v. 31, n. 10, p. 945-958, 2000.
- HEINZE, C.; VIS, M.; UITDEWILLIGEN, L.; VOS, J. **Charcoal production from alternative feedstocks**. Holanda: NL Agency: 77 p. 2013.
- JEONG, C. Y.; DODLA, S. K.; WANG, J. J. Fundamental and molecular composition characteristics of biochars produced from sugarcane and rice crop residues and by-products. **Chemosphere**, v. 142, p. 4-13, 2016.
- JÚNIOR, A. F. D.; ANDRADE, A. M. D.; JÚNIOR, D. S. C. Caracterização de briquetes produzidos com resíduos agroflorestais. **Brazilian Journal of Forestry Research**, v. 34, n. 79, p. 10, 2014.
- KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. **Biomass & Bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 337-359, 2009.
- KIM, K. H.; KIM, J. Y.; CHO, T. S.; CHOI, J. W. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). **Bioresource Technology**, v. 118, p. 158-162, 2012.
- KIMBALL, D. A. **Citrus Processing: Quality Control and Technology**. New York, NY, USA: Van Nostrand Reinhold, 1991.
- KLOSS, S.; DELLANTONIO, A.; HAMID, R.; OTTNER, F.; LIEDTKE, V.; SCHWANNINGER, M.; GERZABEK, M. H.; SOJA, G. Characterization of Slow Pyrolysis Biochars: Effects of Feedstocks and Pyrolysis Temperature on Biochar Properties. **Journal of Environmental Quality**, v. 41, n. 4, p. 990-1000, 2012.
- KLUG, M.; GAMBOA, N.; LORBER, K. Fluidized bed pyrolysis with coffee grounds – Overview and first results of the research for generation of renewable energy in Peru. **European International Journal of Science and Technology**, v. 4, n. 3, p. 18, 2015.

- KORSTEN, L.; TAVERNER, P. Citrus. In: REES, D.; FARRELL, G., et al (Ed.). **Crop Post-Harvest: Science and Technology Perishables** 1: Blackwell Publishing Ltd., 2012. cap. 4, p.43-87.
- LABORCHEMIKER. p. <https://laborchemiker.com.br/index.php>, 2018. Acesso em: 06 de Março.
- LADANIYA, M. S. **Citrus Fruit: Biology, Technology and Evaluation**. Elsevier Inc., 2008.
- LAIRD, D. A.; BROWN, R. C.; AMONETTE, J. E.; LEHMANN, J. Review of the pyrolysis platform for coproducing bio-oil and biochar. **Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr**, v. 3, n. 5, p. 547-562, 2009.
- LEE, Y.; EUM, P. R.; RYU, C.; PARK, Y. K.; JUNG, J. H.; HYUN, S. Characteristics of biochar produced from slow pyrolysis of Geodae-Uksae 1.. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 345-350, 2013.
- LICANDRO, G.; ODIO, C. E. Citrus by-products. In: DUGO, G. e DI GIACOMO, A. (Ed.). **Citrus: The genus *Citrus*** London: Taylor & Francis, 2002. cap. 11.
- LOPEZ-VELAZQUEZ, M. A.; SANTES, V.; BALMASEDA, J.; TORRES-GARCIA, E. Pyrolysis of orange waste: A thermo-kinetic study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 99, p. 170-177, 2013.
- LUO, Z. Y.; WANG, S.; LIAO, Y.; CEN, K. Mechanism study of cellulose rapid pyrolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 18, p. 5605-5610, 2004.
- MACHADO, J.; OSORIO, E.; VILELA, A. C. F. Reactivity of Brazilian Coal, Charcoal, Imported Coal and Blends Aiming to Their Injection into Blast Furnaces. **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials**, v. 13, n. 3, p. 287-292, 2010.
- MAFRA, M. R.; IGARASHI-MAFRA, L.; ZUIM, D. R.; VASQUES, É. C.; FERRERA, M. A. Adsorption of Remazol Brilliant Blue on an Orange Peel Adsorbent. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 30, n. 3, p. 657-665, 2013.
- MARTINS, M. P.; BENÍCIO, E. L.; JUNIOR, A. F. D.; ALMEIDA, R. B.; CARVALHO, A. M.; YAMAJI, F. M. Produção e Avaliação de Briquetes de Finos de Carvão Vegetal Compactados com Resíduo Celulósico Proveniente da Indústria de Papel e Celulose. **Revista Árvore**, v. 40, n. 1, p. 8, 2016.

- MASCHIO, G.; KOUFOPANOS, C.; LUCCHESI, A. Pyrolysis, A Promising Route for Biomass Utilization. **Bioresource Technology**, v. 42, n. 3, p. 219-231, 1992.
- MENDONÇA, L. M. V. L.; CONCEIÇÃO, A.; PIEDEDE, J.; CARVALHO, V. D.; THEODORO, V. C. A. Caracterização da composição química e do rendimento dos resíduos industriais do limão Tahiti (*Citrus latifolia* Tanaka). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 4, p. 5, 2006.
- MEZERETTE, C.; GIRARD, P. Environmental Aspects of Gaseous Emissions from Wood Carbonisation and Pyrolysis Processes. In: BRIDGWATER, A. V. G., G. (Ed.). **Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization**. Londres, Inglaterra: Springer Netherlands, 1991. p.263-287.
- MILLS, J. E. **Binders for Coal Briquettes: Investigations made at fuel-testing plant St. Louis, MO**. Washington Government Printing Office, 1908.
- MIRANDA, R.; BUSTOS-MARTINEZ, D.; BLANCO, C. S.; VILLARREAL, M. H. G.; CANTÚ, M. E. R. Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 2, p. 245-251, 2009.
- MOHAN, D.; PITTMAN, C. U., JR.; STEELE, P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 3, p. 848-889, 2006.
- MOK, W. S. L.; ANTAL JR, M. J.; SZABO, P.; VÁRHEGYI, G.; ZELEI, B. Formation of Charcoal from Biomass in a Sealed Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 31, n. 4, p. 1162-1166, 1992.
- MOON, C.; SUNG, Y.; AHN, S.; KIM, T.; CHOI, G.; KIM, D. Effect of blending ratio on combustion performance in blends of biomass and coals of different ranks. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 47, p. 232-240, 2013.
- M'HIRI, N.; IOANNOU, I.; GHOUL, M.; BOUDHRIOUA, N. M. Proximate chemical composition of orange peel and variation of phenols and antioxidant activity during convective air drying. **Journal of new sciences, Agriculture and Biotechnology**, v. 9, p. 10, 2015.
- NEVES, T. A. **Qualidade da Madeira e do Carvão Vegetal de Clones de Eucalyptus Cultivados no Sul de Minas Gerais**. 2012. 95 (Mestrado). Ciência e tecnologia da madeira, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

- NOCENTINI, C.; CERTINI, G.; KNICKER, H.; FRANCIOSO, O.; RUMPEL, C. Nature and reactivity of charcoal produced and added to soil during wildfire are particle-size dependent. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 7, p. 682-689, 2010.
- NOVOTNY, E. H.; MADARI, B. E.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. O Potencial do Biocarvão (Carbono Pirogênico) no Sequestro de Carbono; na Ciclagem de Nutrientes; no Crescimento das Plantas e no Estímulo de Processos Microbiológicos. **Fertbio**. Artigo em Anais de Congresso. Maceió, AL, 2012.
- OLIVEIRA, A. C.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; ALMEIDA, W.; PEREIRA, B. L. C.; CARDOSO, M. T. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Scientia Forestalis**, v. 38, n. 87, p. 8, 2010.
- OLIVEIRA, L. T.; ALMEIDA, M. R. Avaliação de carvão vegetal. In: PENEDO, W. R. (Ed.). **Uso da madeira para fins energéticos** Belo Horizonte - MG: CETEC - Centro Tecnológico de Minas Gerais, 1982.
- ORTIZ, J. M. Botany: taxonomy, morphology and physiology of fruits, leaves and flowers In: DUGO, G. e DI GIACOMO, A. (Ed.). **Citrus: The genus *Citrus*** London: Taylor & Francis, 2002. cap. 2.
- OZYUGURAN, A.; YAMAN, S. Prediction of Calorific Value of Biomass from Proximate Analysis. **3rd International Conference on Energy and Environment Research, Iceer 2016**, v. 107, p. 130-136, 2017.
- PAIVA, D. M. D. **Características Físico-Químicas do Carvão Vegetal Oxidado e sua Influência nas Perdas e Suprimentos de Nitrogênio em Mistura com Ureia**. 2014. 81 (Doutorado). Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
- PARTATA, A. R. **Construção e estudo das condições de operação de uma unidade de pirólise para pneumáticos inseríveis**. 2007. (Mestrado). Desenvolvimento de Processos Químicos, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG.
- PAULA, L. E. D. R.; TRUGILHO, P.F.; REZENDE, R. N.; ASSIS, C. O.; BALIZA, A. E. R. Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos. **Brazilian Journal of Forestry Research**, v. 31, n. 66, p. 11, 2011.
- PEHLIVAN, E. PROPERTIES OF CHARs OBTAINED WITH PYROLYSIS OF CASTANEA SATIVA BY PRODUCT. **Thermal Science**, v. 21, n. 2, p. 1083-1092, 2017.

- PELAEZ-SAMANIEGO, M. R.; GARCIA-PEREZ, M.; CORTEZ, L. B.; ROSILLO-CALLE, F.; MESA, J. Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 4, p. 1063-1086, 2008.
- PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CARVALHO, A. M. M. L.; TRUGILHO, P. F.; MELO, I. C. N. A.; OLIVEIRA, A. C. Estudo da Degradação Térmica da Madeira de Eucalyptus Através da Termogravimetria e Calorimetria. **Revista Árvore**, v. 37, n. 3, p. 8, 2013.
- PEREIRA, F. A. **Efeito da granulometria e de aglutinantes nas propriedades de briquetes de finos de carvão vegetal** 2009. 66 (Mestrado). Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG.
- PEREIRA, F. A.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; LÚCIA, R. M. D.; JÚNIOR, W. P.; BIANCHE, J. J. Propriedades físico-químicas de briquetes aglutinados com adesivo de silicato de sódio. **Floresta e Ambiente**, v. 16, n. 1, p. 7, 2008.
- PEREIRA, F. A. V. **Impregnação de Carvão Ativado Para Remoção de Enofre do Óleo Diesel por Adsorção**. 2011. 166 (Mestrado). Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.
- PES. **Reestimativa da Safra de Laranja 2017/18 Do Cinturão Citrícola de São Paulo e Triângulo/Sudoeste Mineiro**. SAFRA, P. D. E. D. 2017.
- PROTÁSIO, T. D. P.; JUNIOR, M. G.; SEYEDMOHAMMAD MIRMEHDI, S.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; KNOVACK, K. M. Combustion of Biomass and Charcoal Made From Babassu Nutshell. **Cerne**, v. 23, n. 1, p. 1-9, 2017.
- _____. **Combustão da Biomassa Cafeeira**. II Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira. Belo Horizonte, MG 2015.
- QUIRINO, W. F.; BRITO, J. O. **Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal** Ciências Florestais. Brasília - DF: 19 p. 1991.
- RANZI, E.; CUOCI, A.; FARAVELLI, T.; FRASSOLDATI, A.; MIGLIAVACCA, G.; PIERUCCI, S.; SOMMARIVA, S. Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis. **Energy Fuels**, v. 22, n. 6, p. 8, 2008.

- RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILAR, K. C. Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components. **Fuel**, v. 75, n. 8, p. 987-998, 1996.
- RICHARDS, S. R. Physical Testing of Fuel Briquettes. **Fuel Processing Technology**, v. 25, n. 2, p. 89-100, 1990.
- ROCHA, L. G. **Dossiê Técnico: Aproveitamento de resíduos agroindustriais**. CETEC, F. C. T. D. M. G. Minas Gerais - MG: Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas 2011.
- ROCHA, Q. D. N. **Gestão de energia de resíduos de biomassa: Otimização da distribuição geográfica das unidades industriais de geração de energia**. 2011. 108 (Engenheiro Mecânico). Faculdade de Tecnologia - Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF.
- ROLIN, C.; DE VRIES, J. Pectin. In: HARRIS, P. (Ed.). **Food Gels**. London and New York: Elsevier Science Publishers Ltd., 1990. cap. 10, p.401-434.
- RUBIO, B.; IZQUIERDO, M. T.; SEGURA, E. Effect of binder addition on the mechanical and physicochemical properties of low rank coal char briquettes. **Carbon**, v. 37, n. 11, p. 1833-1841, 1999.
- SANCHEZ-SILVA, L.; LÓPEZ-GONZÁLEZ, D.; VILLASEÑOR, J.; SÁNCHEZ, P.; VALVERDE, J. L. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 109, p. 163-172, 2012.
- SANTOS, R. C. D.; CARNEIRO, A. C. O.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M.; CARVALHO, A. M. M. L. Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. **Cerne**, v. 18, n. 1, p. 8, 2012.
- SCHIMMELPFENNIG, S.; GLASER, B. One Step Forward toward Characterization: Some Important Material Properties to Distinguish Biochars. **Journal of Environmental Quality**, v. 41, n. 4, p. 1001-1013, 2012.
- SMITH, J.; HONG-SHUM, L. **Food Additives Data Book**. Malden, MA, USA: Blackwell Science Ltd, 2003. 1016.
- SOULE, J.; GRIERSON, W. Anatomy and Physiology. In: WARDOWSKI, W. F.; NAGY, S., et al (Ed.). **Fresh Citrus Fruits**. Westport, CT: The AVI Publishing Company, Inc., 1986. cap. 1, p.1-22.
- SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Coal**. 3. CRC Press 2016. 845.

- SUGUMARAN, P.; SESHADRI, S. Evaluation of selected biomass for charcoal production. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 68, n. 8, p. 719-723, 2009.
- TAVARES, V. B.; SIVIERI, K.; CERON, C. R.; SILVA, R.; TRABUCO, E.; LOMBARDI, F. R.; GOMES, E. Utilização do resíduo líquido de indústria de processamento de suco de laranja como meio de cultura de *Penicillium citrinum*: Depuração biológica dos resíduo e produção de enzima **Química Nova**, v. 21, n. 6, p. 722-725, 1998.
- TEIXEIRA, S. R.; SOUZA, A. E.; PEÑA, A. F. V.; LIMA, R. G.; MIGUEL, A. G. Use of Charcoal and Partially Pyrolysed Biomaterial in Fly Ash to Produce Briquettes: Sugarcane Bagasse In: MANZANERA, M. (Ed.). **Alternative Fuel**: InTech, 2011. cap. 8, p.179-200.
- THAKUR, B. R.; SINGH, R. K.; HANDA, A. K. Chemistry and uses of pectin - A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 37, n. 1, p. 47-73, 1997.
- TIENNE, L.; DESCHAMPS, M.; ANDRADE, A. Produção de carvão e subprodutos da pirólise da casca e do bagaço da laranja (*Citrus sinensis*) **Biomassa & Energia**, v. 1, n. 2, p. 7, 2004.
- TING, S. V.; ROUSEFF, R. L. **Citrus Fruits and Their Products**. New York, NY, USA: Marcel Dekker, Inc., 1986.
- TUMULURU, J. S.; WRIGHT, C. T.; HESS, J. R.; KENNEY, K. L. A review of biomass densification systems to develop uniform feedstock commodities for bioenergy application. **Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr**, v. 5, n. 6, p. 683-707, 2011.
- VENDRASCO, L.; YAMAJI, F. M. Normas técnicas nas indústrias brasileiras de briquetes. <https://uspdigital.usp.br/siicusp/>, p. Anais do Simpósio Internacional de Iniciação Científica - 17, 2009. Acesso em: 29 de Outubro.
- VLACK, V.; HALL, L. **Princípios de Ciência dos Materiais**. 1. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1970.
- VÁRHEGYI, G.; ANTAL, M. J. J.; JAKAB, M.; SZABÓ, P. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 42, n. 1, p. 73-87, 1997.
- VÁRHEGYI, G.; SZABÓ, P.; ANTAL, M. J. J. Reaction Kinetics of the Thermal Decomposition of Cellulose and Hemicellulose in Biomass Materials. In: BRIDWATER, A. V. (Ed.). **Advances in Thermochemical Biomass Conversion**: Springer Netherlands, 1993. p.760-770.

- XU, Q.; QUIAN, Q.; QUEK, A.; AI, N.; ZENG, G.; WANG, J. Hydrothermal Carbonization of Macroalgae and the Effects of Experimental Parameters on the Properties of Hydrochars. **Acs Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 1, n. 9, p. 1092-1101, 2013.
- YADAV, V.; BARUAH, B. P.; KHARE, P. Comparative study of thermal properties of bio-coal from aromatic spent with low rank sub-bituminous coals. **Bioresource Technology**, v. 137, p. 376-385, 2013.
- YAMAJI, F. M.; VENDRASCO, L; CHRISOSTOMO, W.; FLORES, W. P. Análise do Comportamento Higroscópico de Briquetes. **Revista Energia**, v. 28, n. 1, p. 5, 2013.
- YAMAN, S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. **Energy Conversion and Management**, v. 45, n. 5, p. 651-671, 2004.
- YANG, H. P.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.
- ZANELLA, K. **Extração da Pectina da Casca da Laranja Pera (*Citrus Sinensis* L. Osbeck) com Solução Diluída de Ácido Cítrico**. 2013. 110 (Mestrado). Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.
- ZHANG, Y.; JIN, B.; ZHONG, W. Experimental investigation on mixing and segregation behavior of biomass particle in fluidized bed. **Chemical Engineering and Processing**, v. 48, n. 3, p. 745-754, 2009.