

YURI SATO SOPHIA

Análise de resistência a compressão de leito de carvão vegetal

**São Paulo
2015**

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

YURI SATO SOPHIA

Análise de resistência a compressão de leito de carvão vegetal

Trabalho de Formatura apresentado
à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo para a obtenção do
Título de Engenheiro Metalurgista

Programa de Graduação do
Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da USP

Orientador: Prof. Dr. Cyro Takano

São Paulo
2015

AGRADECIMENTOS

A Deus pelas oportunidades colocadas em minha vida.

A minha família e amigos pelo apoio, companhia, conselhos e orientações que me tornaram a pessoa que sou hoje.

Ao Prof. Dr. Cyro Takano pela orientação, confiança e paciência, mostrando sempre o valor do empenho e sua relação com um bom trabalho.

Ao Martim Hideki Nakayama Kurauchi pela orientação e valiosos ensinamentos.

Aos colegas de laboratório pela companhia e ajuda.

RESUMO

Sophia, Y. S. **Análise de resistência a compressão de leito de carvão vegetal.** 2015. 64 p. Trabalho de Formatura – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

O carvão vegetal é uma alternativa ao coque menos agressiva ao meio ambiente, por recircular sua emissão de carbono e sua energia armazenada ser principalmente a solar. Ele pode ser utilizado em alto forno, para a produção de ferro gusa, e gera economia de cales por tipicamente possuir menor teor de enxofre e cinzas de maior basicidade que o coque. Sua resistência a compressão, que é intrinsicamente baixa, é fator limitante da altura de alto forno, mas não é normatizada e pouco se encontra sobre esta propriedade na literatura. Em condições industriais, o carvão vegetal, material este irregular, granular e anisotrópico, é submetido a cargas compressivas, e por se tratar de um material granular a tensão é aplicada em direção aleatória. Tem-se realizado ensaios em corpos de prova cúbicos com esforços aplicados na direção axial, porém a confecção é trabalhosa e sujeita a desvios por fatores intrínsecos do material. Fatores intrínsecos que podem mascarar resultados da análise são a anisotropia mecânica do carvão vegetal, uso de carvão de diferentes partes da madeira, alta friabilidade, e segregação granulométrica. O presente trabalho visa estudar um procedimento experimental simples e estatisticamente representativo que avalie a resistência à compressão de leitos de carvão vegetal para ter uma melhor aproximação de processos industriais. Este consiste na aplicação de carga compressiva sobre leito confinado de carvão vegetal de granulometria controlada e distribuição direcional aleatória. A análise dos resultados é realizada por segregação de faixas granulométricas após o ensaio. Confirmada a normalidade dos dados foi encontrado que cinco amostragens são suficientes para medir a resistência com o uso do índice de sobrevivência e de quebra. Não foi possível definir um padrão de fratura ao analisar curva da força de compressão contra a compactação.

Palavras Chave: Carvão vegetal. Compressão. Resistência. Leito.

ABSTRACT

Sophia, Y. S. **An analysis of charcoal bed compression resistance.** 2015. 64 p. Trabalho de Formatura – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

Charcoal is an environmentally friendly alternative to coke for blast furnace, partly because of its mass and energy sources. Its compressive strength, which is inherently low, is a limiting factor for blast furnace height, and there is no good standards to evaluate this property. In industrial applications, charcoal is used in irregular shapes with wide particle size distribution and applied a compressive strength in random directions. In laboratory scale, there are tests that analyses cubic samples compressed on a radial direction, normal to the longitudinal direction of the fibers, but it does not represents the actual behavior of a charcoal bed due to inherent factors such as mechanical anisotropy, high friability, and particle size segregation. This work studies a simple method to evaluate the compressive resistance of a charcoal bed. The method consists of analyzing the mass of charcoal retained in stacked sieves after compressing a charcoal bed of controlled particle size and random fiber direction. The data of survival and breakage indexes follow a normal distribution and the results are showing, through statistical analysis, that with five samples tests a good assurance is achieved, for both indexes. There was no pattern of macroscopic breakage through analysis of the chart of compressive strength against compression.

Keywords: Charcoal. Compression. Resistance. Bed.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pelotas de minério de ferro com representação das densidades real, aparente e a granel, extraído de http://www.vale.com/	4
Figura 2 - Fluxograma simplificado da produção do carvão vegetal.	5
Figura 3 - Exemplo de isoterma de equilíbrio entre a umidade da madeira W_d e a umidade do ar W_r para temperatura e pressão constantes, extraído de (9).....	7
Figura 4 - Velocidade de secagem (N) contra umidade base seca (W) para um sólido higroscópico poroso, extraído de (9).....	8
Figura 5 - Forno "rabo quente" sem chaminé (esquerda) e com chaminé (direita), extraído de (10).	9
Figura 6 - Evolução dos fornos de carbonização, manual (cima esquerda), RAC 40 (cima direita), RAC 110 (meio esquerda), RAC 220 (meio direita), RAC 700 (baixo), da ArcelorMittal, extraído de (10).	9
Figura 7 - Efeito da pressão sobre os produtos da carbonização da celulose a 400°C, extraído de (12).	10
Figura 8 - Efeito da temperatura sobre os produtos da carbonização da celulose a 1MPa, extraído de (12).....	11
Figura 9 - Efeito da quantidade de ar sobre os produtos da carbonização de celulose a 1 MPa e 400°C, extraído de (14).....	12
Figura 10 - Consumo e preço nominal do carvão vegetal entre 2005 e 2012, adaptado de (3).	14
Figura 11 - Esquema de trincas superficiais A e B, e internas a e b, com (A e a) e (B e b) de mesmo tamanho, extraído de (21).	26
Figura 12 – Esquema da morfologia da madeira de <i>Liriodendron tulipifera</i> conhecida popularmente como tulipeiro, adaptado de (24).	33
Figura 13 - Representação gráfica de carbonização lenta e rápida, adaptado de (24).	33
Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura de madeira de eucalipto (a) seção radial e (b) seção longitudinal, extraído de(24).	34

Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura de carvão de madeira de eucalipto de carbonização rápida carbonizado a 1050°C por uma hora (a) seção radial e (c) seção longitudinal, extraído de (24).....	34
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura carvões vegetais. (a) e (b): carvão de caroço de milho de 20 a 40 #; (c) e (d): carvão de frutose de 20 a 40 #; (e) e (f): carvão de lignina Kraft de 20 a 40 #. Extraído de (1).....	35
Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura de carvão de madeira de eucalipto carbonizado lentamente carbonizado sob 1000°C durante uma hora, extraído de (24).	36
Figura 18 - Microscopias eletrônicas de varredura de carvão preparado por processo flash heating (a) pouco aumento; (b) estrutura de poros com (I) grãos, e (II) suportes; e (c) com (III) poro fechado, extraído de (26).....	37
Figura 19 - Imagens 2D (a) e 3D (b) de microscopia de varredura por sonda (SPM) da superfície de carvão preparado por carbonização flash, VI indica poro de 25 nm, VII indica zona de ligação entre poros e VIII indica poro de 100 nm, extraído de (26).	37
Figura 20 - Possíveis componentes do carvão carbonizado, extraído de (1)...	39
Figura 21 - Madeira de acácia e de eucalipto carbonizada lentamente a diversas temperaturas e suas variação da tensão de ruptura por compressão (esquerda) e Índice de resistência ao impacto (direita), extraído de (28).....	40
Figura 22 - Relação entre a resistência à compressão e o índice de resistência ao impacto, extraído de (28).....	41
Figura 23 - Relação entre resistência à compressão e densidade aparente para carvão carbonizado a 600°C por 1 hora aquecidos lentamente, extraído de (28).	41
Figura 24 - Diagrama de caixas das granulometrias encontradas em trabalho feito por Kurauchi, M. após ensaio de compressão para forças limite de 9000 e 14000 N, extraído de (29).....	43
Figura 25 - Esboço e foto do aparato utilizado, extraído de (29).....	45
Figura 26 - Diagrama de caixas da porcentagem retida nas peneiras de abertura em milímetros do produto de compressão em diferentes forças limite de compressão.....	47

Figura 27 - Diagrama de causa e efeito para a falata de diferenças significativas entre os dados representados na Figura 26.....	48
Figura 28 - Massa retida nas peneiras de abertura em milímetros plotada contra o posto normal, amostras comprimidas com limite de 7000 N.	49
Figura 29 - Massa retida nas peneiras de abertura em milímetros plotada contra o posto normal, amostras comprimidas com limite de 9000 N.	49
Figura 30 - Massa retida nas peneiras de abertura em milímetros plotada contra o posto normal, amostras comprimidas com limite de 14000 N.	50
Figura 31 - Gráficos sequenciais da média do índice de quebra contra o número de amostras com seus intervalos de confiança.....	52
Figura 32 - Gráficos sequenciais do índice de sobrevivência contra o número de amostras com seus intervalos de confiança, em preto a taxa de sobrevivência e em cinza a mesma análise feita para a soma das massas retidas nas duas primeiras peneiras.....	53
Figura 33 - Razão entre a abertura de peneiras representado pelas barras, a convenção de Tyler (2) representada pelo traço espesso, e a razão para divisão fina (2) representada pelo traço fino.....	54
Figura 34 - Foto de oito amostras tipo A da Tabela 14 retiradas aleatoriamente da faixa de 25,4 após compressão e peneiramento.....	55
Figura 35 - Foto de oito amostras tipo B da Tabela 14 retiradas aleatoriamente da faixa de 22,2 após compressão e peneiramento.....	55
Figura 36 - Gráfico força de compressão, limite de 9000 N, contra a deformação e sua plotagem em papel dilog à direita.....	57
Figura 37 - Gráfico da força de compressão, limite de 14000 N, contra a deformação e sua plotagem em papel dilog à direita.....	57
Figura 38 - Gráficos força de compressão, limite de 7000, 9000 e 14000 N, contra a deformação e sua plotagem em papel dilog à direita.....	59
Figura 39 – Diagrama de caixas da compactação final do leito em milímetros para as forças limite de compressão utilizadas.....	60
Figura 40 - Dispersão da compactação pelo índice de quebra para as diferentes forças limite de compressão empregadas.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Rendimento de carvão, densidade aparente e índice de carbono fixo para várias espécies de eucalipto de 10 anos de idade cultivadas em Salesópolis, adaptado de (15).....	12
Tabela 2 - Produtividades de carvão vegetal e de carbono fixo para madeira de 10 anos de idade cultivadas em Salesópolis de espécies de eucalipto em toneladas por hectare, adaptado de (15).	13
Tabela 3 – Parâmetros operacionais calculados para altos fornos a coque e a carvão vegetal selecionados, sem e com injeção de carvão pulverizado nas ventaneiras, adaptado de (10).....	17
Tabela 4 - Normas ABNT específicas para carvão vegetal, vigentes e canceladas.	21
Tabela 5 - Normas ASTM aplicáveis a carvão vegetal.....	22
Tabela 6 - Composição química elementar de carvão de diversas fontes, adaptado de (12).....	27
Tabela 7 - Composição química de matérias primas antes da carbonização, adaptado de (22).....	28
Tabela 8 - Valores médios de densidade básica e teor de lignina de diversas espécies de eucalipto, extraído de (23).....	30
Tabela 9 - Valores de rendimento em carvão e sua análise imediata, extraído de (23).....	30
Tabela 10 - Resistividade e densidade aparente de leitos de carbono sob pressão, adaptado de (1).....	31
Tabela 11 - Análise imediata do carvão vegetal segundo norma NBR8112:1986.	44
Tabela 12 - Teste de normalidade com base na simetria do dados com confiabilidade 95% (31).....	50
Tabela 13 - Exemplo de como calcular os parâmetros do índice de quebra....	51
Tabela 14 - Massa ordenada conforme disposição das amostras nas Figura 34 e Figura 35.	55

SUMÁRIO

Introdução	1
Objetivos	3
Revisão Bibliográfica	4
Definições	4
Produção de Carvão	4
Secagem	5
Carbonização	8
Produtividade	10
Custo	14
Segurança no manuseio	15
Usos industriais do carvão vegetal.....	15
Uso do carvão na Siderurgia	16
Comparação entre o coque e o carvão vegetal.....	16
Consumo sustentável.....	18
Carvão vegetal para usos não metalúrgicos.....	20
Normatização – Métodos de caracterização de carvão vegetal.....	21
Qualidade do carvão vegetal	23
Geração de finos	26
Composição química	27
Resistividade elétrica	31
Caracterização micro estrutural.....	32
Reatividade.....	38
Resistência mecânica	39
Metodologia	43
Materiais	43

Descrição do experimento	45
Resultados e Discussão	47
Testes de Normalidade	48
Proposta de calibração	50
Padrão de fratura	54
Compactação	59
Conclusão	61
Bibliografia.....	62

Introdução

Carvão pode ser definido como o resíduo sólido da pirólise de matéria de origem vegetal ou animal na ausência de ar realizada a temperaturas superiores a 300°C. Os carbonizados a temperaturas maiores que 800°C são chamados de carvões carbonizados (1). Dependendo do processo de carbonização e matéria prima utilizado pode ter condutividade elétrica e área superficial diversas.

O carvão vegetal teve destaque na siderurgia brasileira durante a segunda guerra, momento em que o país encontrou dificuldade de importar produtos de ferro fundido e aço. Nesta época a indústria siderúrgica nacional mostrou capacidade de suprir a demanda de produtos como trilhos, componentes bélicos, partes de máquinas e tubos (2).

O Brasil era o líder no uso dessa matéria prima e o motivo disto pode ser desmembrado em diversos fatores como a escassez de combustíveis fósseis, grande quantidade de florestas nativas, disposição de minério de ferro de alta qualidade e trabalhadores com experiência em mineração e atividades similares (2).

A principal matéria prima para a produção de carvão vegetal era mata nativa e por conta de pressão nacional e internacional houve grande aumento na quantidade de florestas de eucalipto plantadas, que entre 2009 e 2012 teve aumento em área de 61,4% (3).

Meyers diz que a resistência a compressão do carvão vegetal é pouco importante frente aos testes de friabilidade para explicar a habilidade de resistir a abrasão e ruptura (2). A resistência a compressão do carvão vegetal depende muito da qualidade do processo de carbonização, que caso conduzido rapidamente gera um produto com muitas trincas e conseqüentemente baixa resistência. Ela também depende da direção em que o carvão é comprimido, se na radial ou longitudinal, sendo a resistência na radial menor que na longitudinal. A resistência a compressão na direção radial de carvão de madeiras diversas varia entre 25 e 50 kgf/cm² e a média para de eucalipto é 30kgf/cm². Para fins de comparação cita a resistência a compressão de coque mínima para alto forno que é aproximadamente 100 kgf/cm².

No entanto há interesse de aumentar a capacidade de fornos, e essa propriedade é limitante da altura (4). Com maior capacidade é possível diluir custos e variações do processo produtivo.

Objetivos

O presente trabalho visa estudar um procedimento experimental simples e estatisticamente representativo que avalie a resistência à compressão de leitos de carvão vegetal para ter uma melhor aproximação de processos industriais. Fatores intrínsecos que podem mascarar resultados da análise são a anisotropia mecânica do carvão vegetal, alta friabilidade, e segregação granulométrica.

A motivação deste trabalho é a falta de norma específica para medição de resistência a compressão de carvão vegetal e a dificuldade de fabricar corpos de prova regulares deste material por ser friável e anisotrópico.

Revisão Bibliográfica

Definições

Densidade real: é característica de cada material, pode ser vista como a densidade na ausência de poros, defeitos e inclusões, ou como a densidade de uma mínima porção do material.

Densidade aparente: é a densidade média de partículas contabilizando poros, defeitos e inclusões.

Densidade a granel: é a densidade de um leito de partículas, razão da massa pelo volume do recipiente repleto do material analisado.

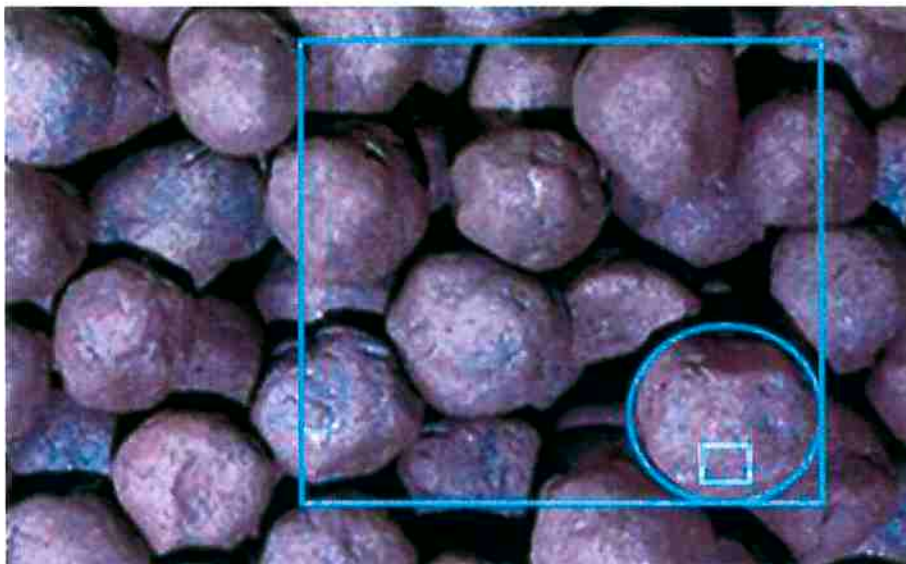


Figura 1 - Pelotas de minério de ferro com representação das densidades real, aparente e a granel, extraído de <http://www.vale.com/>

Densidade básica da madeira: é definida como a massa completamente seca da madeira dividindo por seu máximo volume, na situação de teor máximo de umidade (5).

Produção de Carvão

Segue fluxograma simplificado da produção de carvão vegetal:

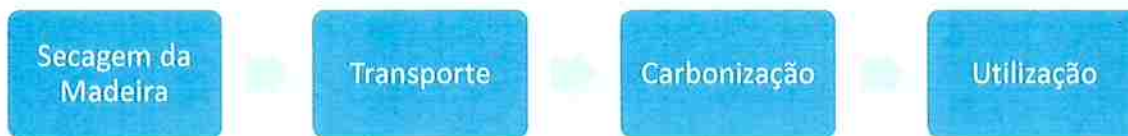


Figura 2 - Fluxograma simplificado da produção do carvão vegetal.

O processo de carbonização adotado depende de qual o fim desejado para este produto. Enquanto o carvão para uso doméstico pode ser obtido com carbonização de 350 a 400°C sem muitas restrições de propriedades químicas e mecânicas o para uso metalúrgico requer carbonização a 650°C e demandar maior tempo de processamento, para que o carvão seja denso, pouco friável, e com boa resistência mecânica (6).

Secagem

A secagem é a primeira etapa do processo e tem por objetivo eliminar umidade superficial e a contida em porosidades, mas não tem por objetivo eliminar da água de cristalização. A umidade pode estar adsorvida ou absorvida e a principal diferença entre elas é a energia de ligação da água com o substrato.

A secagem é feita para melhorar condições de manuseio, como na homogeneização de particulados e no transporte do material através de longas distâncias; evitar incorporação de hidrogênio em materiais como o aço; evitar a crepitação; diminuir o risco de explosões pela saída instantânea de vapor (7).

Para materiais como o carvão, a temperatura máxima do processo tem um limite para que não ocorra oxidação ou eliminação de voláteis.

O processo é endotérmico, 44,5 kJ/mol de H₂O, mas de baixa temperatura, comumente entre 200 e 300°C a pressão atmosférica. A energia em muitos processos industriais é introduzida através de gases efluentes aquecidos ou combustão de material de baixo poder calorífico (7).

É relatado em teste de tamboreamento realizado pelo CETEC que a umidade da madeira antes da carbonização, comprimento e idade da madeira mudam características do carvão vegetal como a friabilidade, sua resistência a geração de finos. Apesar de haver três variáveis em questão elas são explicadas pela

capacidade da madeira de não trincar quando sujeita a pressão de vapor localizada (8).

Ao longo do comprimento da madeira existem estruturas alongadas, de comprimentos da ordem de 0,1 a 1 mm, que na madeira tem a função de transportar fluidos, que na secagem são caminho preferencial no transporte de água. Ao aumentar o comprimento da madeira a ser carbonizada aumenta-se a quantidade de finos no ensaio de tamboreamento. A transferência de água entre estas estruturas é realizada através de micro aberturas (pits) e sua permissividade diminui com a idade dela. Madeiras apresentam trincas em seu cerne por possuir permissividade, e isso pode ser evitado diminuindo a idade de corte, sendo cogitados cortes de 4 a 5 anos para o eucalipto (8).

A umidade pode ser expressa de duas formas diferentes (9), umidade base seca (U_{bs}) e base úmida (U_{bu}), sendo relacionadas com a massa de água livre mais a de adesão (M_a) e massa de madeira seca, isenta de umidade (M_u)

$$U_{bs} = \frac{M_u}{M_a}$$
$$U_{bu} = \frac{M_u}{M_u + M_a}$$

Sendo que a relação entre ambas as umidades é:

$$U_{bu} = \frac{U_{bs}}{1 + U_{bs}}$$

Para sólidos úmidos com umidade W_d em contato com o ar a temperatura, pressão e umidade relativa W_r constantes existirá uma umidade de equilíbrio a qual exprime o comportamento do sistema, se ocorre a secagem ou a incorporação de água.

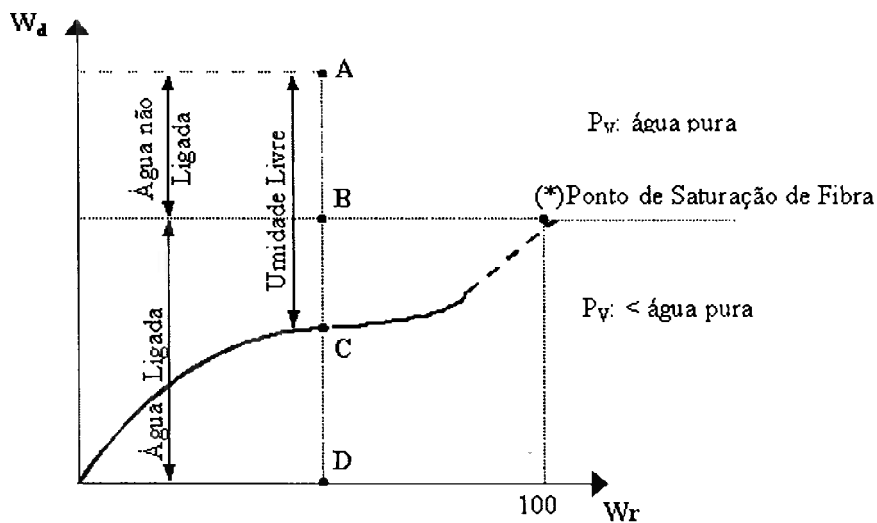


Figura 3 - Exemplo de isoterma de equilíbrio entre a umidade da madeira W_d e a umidade do ar W_r para temperatura e pressão constantes, extraído de (9).

A curva acima representa o equilíbrio entre a umidade de um sólido contendo fibras de mesma natureza química e seção transversal com a atmosfera. Adotando uma atmosfera de pressão, temperatura e umidade constantes é possível estabelecer três comportamentos distintos do sistema:(9)

- Entre as umidades em base seca do sólido A e B a umidade se comporta como água líquida, água não ligada, não apresentando acréscimo na energia necessária para evaporação;
- Entre as B e C a secagem ocorre com um acréscimo de energia, esta umidade é representada pela água retida em capilares finos devido a tensão superficial; fazer parte de solução celular; ou pertencer a uma parede fibrosa;
- Entre as C e D a umidade do sólido é de mesma natureza que a divisão anterior e sua pressão de vapor é menor que a da atmosfera, ocorrendo a incorporação de água ao sólido.

A madeira, assim como lã, alumina e papel, possui afinidade por água e além disto possui rede de capilares onde o efeito de tensão superficial é pronunciável. Sólidos que contém água ligada são chamados de higroscópicos e caso contrário não higroscópicos, sendo esses exemplos de sólidos higroscópicos porosos. Um exemplo de material não higroscópico poroso é leito de areia, onde a umidade

se comporta como água pura e que é dificultada pela ação da tensão superficial (9).

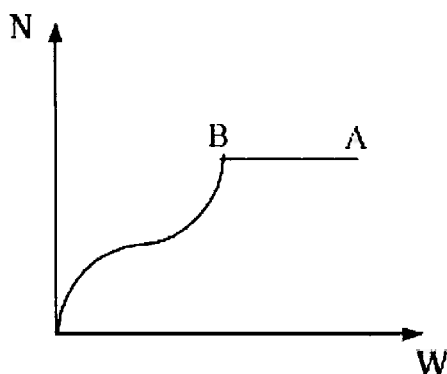


Figura 4 - Velocidade de secagem (N) contra umidade base seca (W) para um sólido higroscópico poroso, extraído de (9).

Todo sólido apresenta um patamar de velocidade constante de secagem, que corresponde a água não ligada e limitado por uma umidade crítica. A partir desta a velocidade passa a ser decrescente e a curva apresenta diferentes formas dependendo do tipo de material. Esta umidade crítica não deve ser confundida com a de equilíbrio pois depende das condições de secagem (9).

A velocidade de secagem de materiais higroscópicos porosos representada pela Figura 4 apresenta um patamar de velocidade constante seguido por um trecho de velocidade decrescente de difícil análise. Após esgotar a umidade livre entra-se num estado de menor velocidade em que é retirada apenas água ligada retida em poros e capilares dificultada pela redução da área de contato dela com a atmosfera, estágio onde a água ligada passa a ser substituída por fase gasosa. Um segundo momento ocorre quando a difusão passa a ser um mecanismo importante de transporte de massa, até ser o único após ser esgotada a umidade retida em poros e capilares (9).

Carbonização

Existem dois termos tecnicamente equivalentes para a pirólise da madeira, a carbonização e a destilação seca, mas diferenciados pela importância econômica dos produtos voláteis. No primeiro, o carvão é o principal produto, mas no segundo, a recuperação de voláteis é economicamente expressiva (6).

Fornos de carbonização de madeira sem aproveitamento dos voláteis podem ser encontrados na Figura 5, com evolução tecnológica dos fornos de carbonização encontrada na Figura 6.



Figura 5 - Forno "rabo quente" sem chaminé (esquerda) e com chaminé (direita), extraído de (10).



Figura 6 - Evolução dos fornos de carbonização, manual (cima esquerda), RAC 40 (cima direita), RAC 110 (meio esquerda), RAC 220 (meio direita), RAC 700 (baixo), da ArcelorMittal, extraído de (10).

Durante a carbonização elimina-se grande parte dos componentes voláteis, concentrando carbono no produto sólido, o carvão vegetal. Essa concentração ocorre pela eliminação de hidrogênio e oxigênio na forma de gases. De modo geral é observada diminuição de volume e densidade, abertura e fechamento de poros, e fissuração (11).

Produtividade

A produtividade é uma medida do material produzido por unidade de tempo, e no caso da siderurgia a carvão vegetal deve ser capaz de suprir a demanda do alto forno. Duas formas imediatas de aumentar a produtividade do carvão vegetal durante a carbonização é melhorar o rendimento da conversão da madeira, e diminuir o tempo de cada batelada.

A Figura 7 representa as frações mássicas de equilíbrio da carbonização da celulose a diversas pressões a temperatura 400°C (12). Este indica que não há grandes mudanças no rendimento da conversão com o aumento da pressão, mas sim dos produtos gasosos.

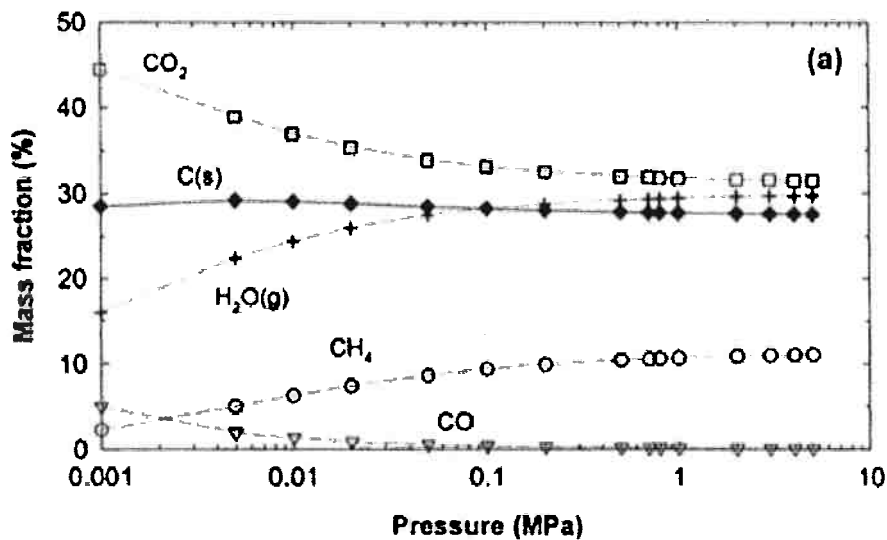


Figura 7 - Efeito da pressão sobre os produtos da carbonização da celulose a 400°C, extraído de (12).

A Figura 8 apresenta as frações mássicas de equilíbrio da carbonização da celulose a diversas temperaturas a pressão 1MPa (12).

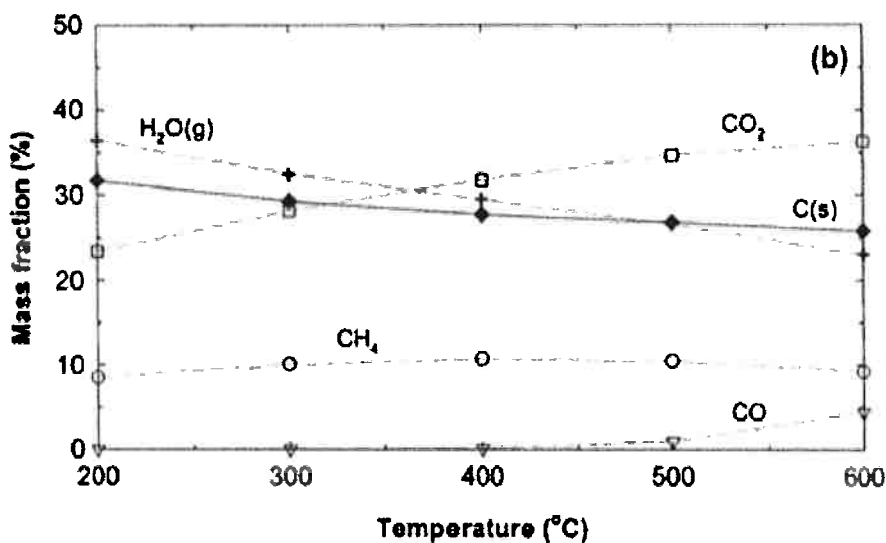


Figura 8 - Efeito da temperatura sobre os produtos da carbonização da celulose a 1MPa, extraído de (12)

É citado que de toda a energia inicial da celulose, após a carbonização 400°C e 1MPa, é retido 52,2% do poder calorífico superior (PCS) da celulose é armazenado no carvão e 36,2% nos produtos gasosos, principalmente no metano (12).

Para aplicações que não requisitam integridade estrutural é possível realizar a carbonização flash. Flash é definido como algo de origem súbita e de curta duração (13). Na carbonização flash um leito de biomassa úmida é colocado em um recipiente fechado e exposto a uma fonte de energia elétrica sob pressão de 1MPa de ar, entrando em ignição. Após essa ignição o conjunto passa a ser alimentado com ar atmosférico pela parte superior e os produtos gasosos removidos na parte inferior, regime este encerrado após injeção de determinada quantidade de ar. Este processo alcançou equilíbrio termodinâmico em menos de 30 minutos. Neste trabalho foram obtidos rendimentos de carvão variando entre 29,5 e 40,0%, de carbono fixo entre 27,7 e 30,9% e em todos os casos o produto foi uniforme (14).

A influência da quantidade de ar, indicado pela razão entre massa de ar sobre a massa de celulose iniciais, nos produtos de equilíbrio de sua carbonização pode ver vista na Figura 9 onde pode ser visto o consumo de carbono sólido preferencialmente ao de metano.

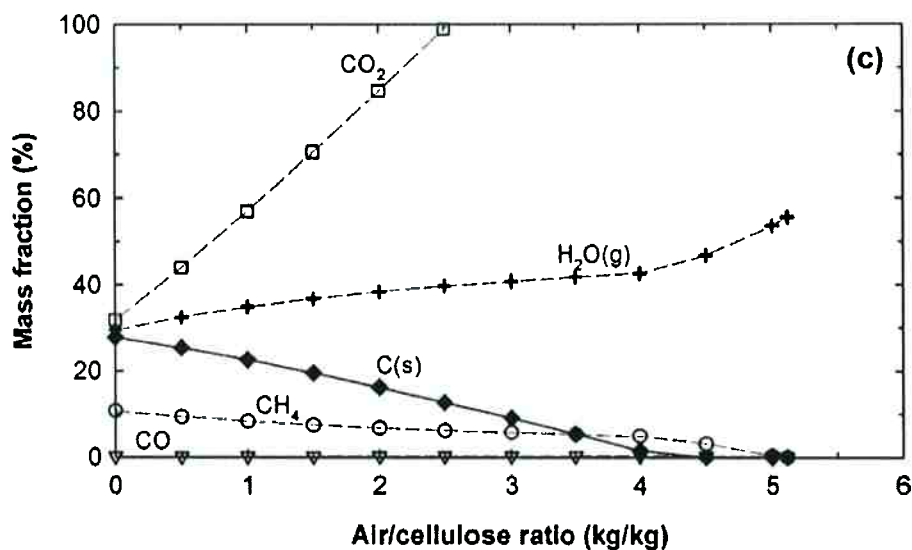


Figura 9 - Efeito da quantidade de ar sobre os produtos da carbonização de celulose a 1 MPa e 400°C, extraído de (14).

A produtividade de carvão pode ser destrinchada em diversos fatores como composição química, permeabilidade a gases e densidade. No entanto é possível agrupar essas variáveis ao utilizar único lote de cada espécie de madeira e analisar suas produtividades de carvão por massa de madeira, e com o uso da produtividade de madeira por área cultivada é possível inferir a produtividade do carvão (15).

Nas tabelas a seguir constam espécies de diversas origens cultivadas em Salesópolis num período de dez anos, seus dados anotados e sua carbonização conduzida utilizando os mesmos padrões operacionais. Por exemplo, a *E. saligna* é proveniente da Austrália, enquanto a *E. saligna - M* é de Mairinque, cidade do estado de São Paulo.

Tabela 1 - Rendimento de carvão, densidade aparente e índice de carbono fixo para várias espécies de eucalipto de 10 anos de idade cultivadas em Salesópolis, adaptado de (15).

Espécie	Rendimento de carvão (%)	Densidade aparente (g/cm ³)	Índice de carbono fixo (%)
<i>E. pilularis</i>	35,3	0,356	74,8
<i>E. grandis</i>	33,3	0,335	71,2
<i>E. saligna - M</i>	34,0	0,299	72,2
<i>E. saligna</i>	33,8	0,370	72,2
<i>E. microcorys</i>	35,7	0,445	71,2
<i>E. triantha</i>	37,8	0,446	74,3

Espécie	Rendimento de carvão (%)	Densidade aparente (g/cm ³)	Índice de carbono fixo (%)
<i>E. pellita</i>	34,2	0,480	73,3
<i>E. globulus</i>	34,0	0,367	74,0
<i>E. gummifera</i>	33,9	0,296	72,6

Tabela 2 - Produtividades de carvão vegetal e de carbono fixo para madeira de 10 anos de idade cultivadas em Salesópolis de espécies de eucalipto em toneladas por hectare, adaptado de (15).

Espécie	Produtividade de carvão vegetal (t/ha)	Produtividade de carbono fixo (t/ha)
<i>E. pilularis</i>	176,80	132,20
<i>E. grandis</i>	172,60	122,90
<i>E. saligna - M</i>	150,90	108,90
<i>E. saligna</i>	137,10	99,00
<i>E. microcorys</i>	122,00	86,90
<i>E. triantha</i>	115,80	86,00
<i>E. pellita</i>	97,20	71,20
<i>E. globulus</i>	29,20	21,60
<i>E. gummifera</i>	19,40	14,10

Analisando a Tabela 2 os melhores resultados de produtividade de carbono fixo foram, em ordem decrescente, *E. pilularis*, *E. grandis* e *E. saligna*. Esta mesma ordem para estas espécies é repetida quando foi analisada a produtividade de carvão por área.

Porém foram destacadas também as espécies *E. pellita*, *E. triantha* e *E. microcorys* por terem as maiores densidades aparentes e resultarem em carvões de maior poder calorífico. Mas apesar de resultarem em carvão de melhor qualidade elas apresentam a menor produtividade de carvão por unidade de área. Neste trabalho é citado que as espécies, de dez anos de idade, de maior produtividade de carvão vegetal por unidade de área cultivada não apresentam a maior densidade energética e que estudos na área florestal devem ser direcionados para aumentar seus valores de poder calorífico, densidade básica e teor de lignina. Outra possibilidade é estudar maneiras de aumentar a produtividade por unidade de área das espécies que resultaram em carvão de melhor qualidade, para que possam ser utilizadas em escala industrial com menor custo fixo.

Custo

Por conta da crise financeira do final de 2008 houve redução do consumo de ferro gusa brasileiro pelos EUA e China. Por conta deste evento a produção e o preço do carvão vegetal caíram simultaneamente no ano de 2009 (3). Ainda reflexo deste evento, em 2012 é evidenciada nova queda por conta do acirramento da crise europeia com consequente diminuição de seu consumo de *commodities*.

Já o consumo de carvão vegetal exclusivamente de florestas plantadas, no entanto, vem apresentando comportamento diferente do setor de Siderurgia a Carvão Vegetal ao longo dos últimos anos, entre 2009 e 2012 cresceu 61,4% (3). Este aumento decorre das pressões nacionais e internacionais de eliminar ou reduzir a utilização de mata nativa na produção de carvão vegetal. Associado ao reflorestamento existe também esforços individuais das indústrias independentes e integradas de melhorar a eficiência do processo de carbonização da madeira e também de sua qualidade para reduzir seu consumo e custo de produção do gusa verde.

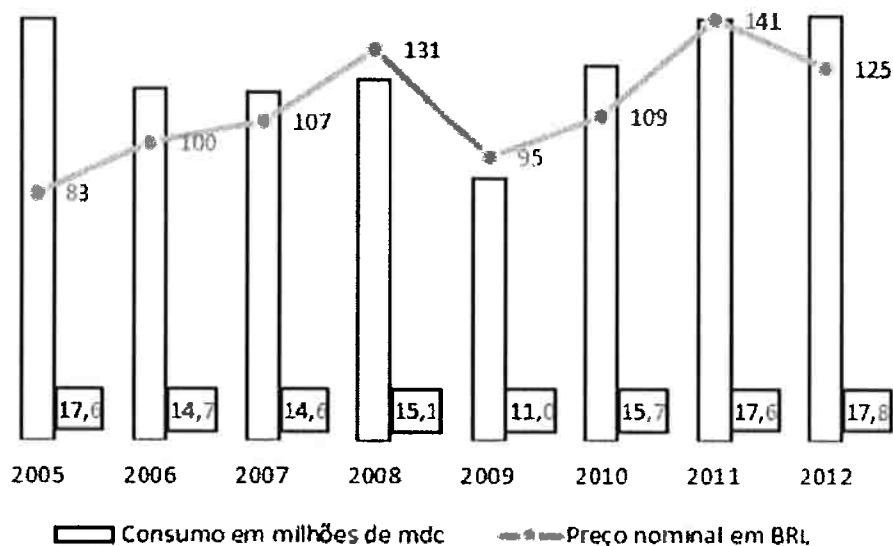


Figura 10 - Consumo e preço nominal do carvão vegetal entre 2005 e 2012, adaptado de (3).

Segurança no manuseio

Para evitar acidentes, é recomendado prestar atenção a variáveis de processo como temperatura, indicadores de pressão e condições estruturais do equipamento.

Os riscos que existem em qualquer tipo de processamento de carvão são o incêndio de estoques de carvão, explosão de gases ou poeira em suspensão e a alta concentração de monóxido de carbono que pode ocasionar sérios problemas de saúde aos trabalhadores (16).

No caso de produções sazonais que requerem a estocagem do carvão é preciso tomar alguns cuidados. Carvão em contato com o ar atmosférico absorve oxigênio rapidamente e assim gerando calor (16).

Carvão recém carbonizado absorve oxigênio atmosférico, aumentando a temperatura do sistema e se não houver cuidado pode ocorrer ignição espontânea (2). É citado que o risco de incêndio aumenta quando a pilha é compacta ou quando o carvão possui alto teor de voláteis (16). Este risco existe mesmo com a aplicação de água líquida para refrigerar o carvão. Neste caso é recomendado que pilhas de carvão recém produzido sejam isoladas das demais em um por pelo menos 24 horas. E durante esse período proteger a pilha de chuva e vento em recipiente que não seja completamente isolado(16), sendo que após este período pode transportado ao estoque ou coberto por plástico ou folhas galvanizadas (2).

Usos industriais do carvão vegetal

Alguns segmentos que o utilizam como insumo e seus produtos podem ser encontrados na lista abaixo:(16)

- Indústria Química: dissulfeto de carbono, cianeto de sódio, carbonetos de diversos metais. carboneto de silício;
- Siderurgia: produção de gusa, ferro de alta pureza, ferro ligas, silício, sinterização e beneficiamento de minérios;
- Metalurgia: operações de fundição, eletrodos de fornos elétricos a arco, sinterização;

- Uso de carbono ativado: purificação de água, purificação de gases, controle de poluição, recuperação de solventes, colunas de destilação, envelhecimento de destilados, produtos farmacêuticos, indústria de alimentos, indústria de refrigerantes, catalisadores, processamento de vinhos, baterias elétricas, filtros de cigarro, indústria de açúcar;
- Geradores de gás: gás para veículos, motores e bebidas gaseificadas;
- Outros: aditivos alimentícios para animais, condicionadores de solo, produção de tabaco, secagem de frutas, artes e impressão, fogos de artifício, pólvora.

Uso do carvão na Siderurgia

Para garantir competitividade este insumo deve possuir uma boa relação de custo operacional, produtividade e rendimento, desde sua produção ao produto final da usina:(17)

- Custo de produção do carvão vegetal proveniente de reflorestamento está diretamente ligado aos custos associados ao trabalhador rural, sendo este uma fatia expressiva do primeiro. Esse custo de produção do carvão vegetal acaba sendo menor que a de coque no Brasil, por não existir carvão mineral de grau metalúrgico no Brasil;
- O programa de reflorestamento deveria levar em conta a mata nativa, mas por motivos econômicos devem ser realizadas mudanças no local para que sejam plantadas novas espécies, normalmente eucalipto;
- A área máxima cultivável muda com a local e pode se tornar um limitante da produção siderúrgica;
- Características mecânicas do carvão vegetal acabam por ser limitantes para o projeto de alto fornos de grandes portes.

Comparação entre o coque e o carvão vegetal

Para o projeto de um alto forno as principais diferenças entre o coque e o carvão vegetal são os ângulos de repouso e resistência mecânica. É citado que isso muda o ângulo da rampa e principalmente a altura do forno. O ângulo de repouso

é função da granulometria e existe dificuldade no controle desta grandeza para o carvão vegetal, para que não haja segregação granulométrica é recomendado o uso de sistemas flexíveis de carregamento, por exemplo calha rotativa (17).

A densidade a granel do carvão vegetal é cerca de metade da do coque. Conseqüentemente num alto forno o primeiro irá ocupar um maior volume do forno para uma mesma quantidade de carbono fixo, fazendo com que o tempo de residência da carga a ser reduzida diminua. Uma forma de aumentar este tempo é aumentando a densidade aparente do carvão vegetal, e para o mesmo procedimento isto pode ser obtido aumentando a densidade aparente da madeira (8).

Diferenças entre altos fornos a coque e a carvão vegetal podem ser conferidos na tabela, com valores obtidos por mistura de simulações numéricas e dados de *benchmark*. Além da altura e volume útil dos fornos, outras diferenças notáveis são:(10)

- Menores temperaturas de gusa e escória;
- Menor influência da injeção nas ventaneiras no consumo específico de carbono;
- Menor geração de escória por tonelada de gusa;
- Menor basicidade binária (CaO/SiO₂);
- Maior produtividade.

Tabela 3 – Parâmetros operacionais calculados para altos fornos a coque e a carvão vegetal selecionados, sem e com injeção de carvão pulverizado nas ventaneiras, adaptado de (10).

Parâmetro	Unidade	Coque		Carvão Vegetal	
		Sem Injeção	Com Injeção	Sem Injeção	Com Injeção
Vollume útil	m3	4822	4822	292	292
Carvão Pulverizado	kg/t gusa	-	94,5	-	98
Produtividade	t gusa/m3/dia	1,88	1,93	1,96	2,06
Enriquecimento de Oxigênio	%	4,0	5,5	3,5	4,8
Combustível Granular	kg/t gusa	573	393	703	583
Taxa de Carbono	kg/t gusa	505	410	516	502
Taxa de Escória	kg/t gusa	280	303	165	173
Basicidade - CaO/SiO ₂	wt%/wt%	1,25	1,27	0,83	0,88
Taxa de Gás de Saída	Nm3/t gusa	1950	1938	2207	2153

Parâmetro	Unidade	Coque		Carvão Vegetal	
		Sem Injeção	Com Injeção	Sem Injeção	Com Injeção
CO/CO2 no Gás de Saída	vol%/vol%	0,94	0,98	1,24	1,37
Temperatura do Gusa	°C	1440	1430	1410	1415
Temperatura da Escória	°C	1510	1525	1435	1445

Consumo sustentável

A sustentabilidade é o fator mais atraente do uso do carvão vegetal, e alguns dos esforços para o melhorar no âmbito econômico e social estão presentes nesta seção.

O reflorestamento foi iniciado na década de 1940 principalmente pelas grandes empresas siderúrgicas e os motivos foram:(2)

- Extinção progressiva de mata natural nas proximidades de usinas;
- Regeneração natural de mata nativa mais devagar que o esperado;
- Aumento da distância da fonte de madeira com a usina, e consequentemente do custo do carvão;
- Necessidade de continuidade, regularidade e confiabilidade da obtenção da madeira;
- Necessidade de controlar a qualidade do carvão vegetal;
- Diminuição de trabalhadores rurais das redondezas de usinas siderúrgicas, migrando para indústrias que ofereciam melhores condições de vida e remuneração.
- A escassez de mão de obra rural fez com que o custo desta aumentasse e assim criando a necessidade de mecanizar a produção.

A área de reflorestamento necessária para manter uma produção contínua de gusa depende de:

- Taxa de consumo de carvão para produzir gusa;
- Taxa de conversão de madeira em carvão vegetal;
- Rendimento de madeira por área e tempo;
- Legislação em vigor.

Fora os tópicos acima existe também a geração de finos durante o manuseio. Entre os fornos de carvoejamento e o alto forno é gerado em torno de 10 a 25% de finos abaixo de 6 milímetros, e as medidas de reaproveitamento deste material nos processos de: sinterização do minério de ferro, combustão em queimadores, combustão em ventaneiras de alto forno, briquetagem, coqueificação de carvão mineral, e redução direta de minério de ferro (2).

Para uma mistura a ser sinterizada em base úmida é utilizado em torno de 7 a 8% de finos de carvão vegetal. Importante ressaltar que em um alto forno gerando em torno de 20% de finos de carvão irá consumir praticamente todo este material na etapa de sinterização se carregado exclusivamente por sinter (2).

Finos de carvão vegetal como combustível pulverizado em queimadores devem apenas passar por uma secagem e peneiramento para separar impurezas e cinzas. Há exemplos de seu uso no aquecimento de caldeiras e de fornos para a produção de cimento. Para ventaneiras de alto forno o carvão deve passar por secagem e cominuição para frações menores que 0,074 mm ou 200 mesh (2).

Briquetes de carvão possuem três componentes principais: finos de carvão, ligantes e controladores de chama (16). Para uso em alto forno deve passar por secagem, peneiramento e cominuição para 30% abaixo de 0,074 mm ou 200 mesh. Feito isto deve ser misturados a quente com 25 a 35% de piche, este pode ser o piche subproduto da destilação da madeira por ser um bom ligante, e então prensado (2).

Após prensagem devem ser carbonizados a altas temperaturas, 900 a 950 °C, para alcançar a resistência mecânica necessária para uso em alto forno e eliminar parte dos voláteis presentes no piche. Esta aplicação é considerada cara por ser necessária grande quantidade de piche, e boa parte deste será perdida durante o processo de carbonização (2).

Para ser adicionado ao coque deve passar por peneiramento para remover a impurezas que normalmente são encontradas em carvão vegetal produzido em fornos (2).

As vantagens de utilizar finos de carvão vegetal na redução direta de minério de ferro são:(2)

- Alta reatividade;

- Baixa quantidade de cinzas;
- Baixa quantidade de enxofre.

Por possuir alta reatividade a redução direta não supera os 1000 °C, que é inferior a temperatura de amolecimento das cinzas do carvão vegetal e do minério, aumentando a produtividade do processo.

Carvão vegetal para usos não metalúrgicos

Carvão vegetal pode ser utilizado como combustível doméstico, assim como seus finos podem ser aglomerados na forma de briquetes para realizar esta função, sendo esta uma maneira de concentrar a energia dos finos de carvão reaproveitando este material de baixa valor agregado.

Briquetes de carvão possuem três componentes principais: carvão, ligantes e controladores de chama (16). Para briquetes de consumo doméstico, como em churrasco, os finos de carvão vegetal devem passar por secagem e cominuição. Estes finos devem ser misturados a quente com amido, prensados e então secados a temperatura de aproximadamente 80 °C para remover umidade e conferir resistência mecânica (2).

Os controladores diminuem o custo de produção e também diminuem a velocidade de consumo do briquete, que por sua vez é menor que a do carvão vegetal. Isto se torna uma vantagem quando aplicado em fornos para produzir alimentos, mas acaba por diminuir a densidade de energia do briquete e comprometendo seu uso em reatores que contam com a energia gerada pela combustão para ativar reações químicas, visto que a energia liberada por sua combustão depende da quantidade de carvão no briquete (16).

A maior vantagem deles diante do carvão é a relativa baixa quantidade de pó e sua fácil manipulação. Sua produção parte de finos de carvão sendo que um dos ganhos econômicos dessa prática vem do baixo preço dessa matéria prima; é misturado um ligante que normalmente é amido de qualquer tipo de fonte. É possível usar piche ou alcatrão como ligante quando aplicações como a de produção de eletrodos de carbono preveem a carbonização desse ligante. Os ligantes devem ser resistentes à fermentação e ao ataque de bactérias para garantir integridade do material estocado durante flutuações do mercado, e não

devem produzir cheiro ou fumaça durante sua queima pois, caso isto ocorra, não podem ser utilizados para produzir alimentos. Com estas considerações o melhor ligante genérico é o amido (16).

E também misturado a controladores de chama cuja principal função é aumentar o peso do produto e em segundo lugar diminuir a velocidade de consumo, com a restrição de não serem mais duros que o equipamento para evitar o desgaste dele e não produzir cheiro durante a queima do briquete. Para tais requisitos é utilizado o carbonato de cálcio em pó.

A briquetagem é um processo muito eficiente para concentrar a energia disponível na biomassa. Exemplifica-se este fato na consideração de que 1,00m³ de briquetes contém pelo menos 5 vezes mais energia que 1,00m³ de resíduos (18).

Quirino et al. apresenta comparação entre diversos briquetes de carvão vegetal feita através do uso de índice de combustão proposto no trabalho. Foi observado que a compactação é muito importante para qualidade do briquete e seu comportamento durante a combustão; que a densidade a granel apresentou relação com o índice de combustão por melhor ocupação do espaço de alguns briquetes frente a outros; e que o teor de cinzas não é determinante sobre a qualidade de um briquete (18).

Normatização – Métodos de caracterização de carvão vegetal

Atualmente não existem normas específicas para ensaios de compressão para carvão vegetal pela ABNT, as existentes podem ser conferidas abaixo:

Tabela 4 - Normas ABNT específicas para carvão vegetal, vigentes e canceladas.

Norma	Ano	Título	Condição
ABNT NBR 6922	1981	ENSAIOS FISICOS - DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA - DENSIDADE A GRANEL	Cancelada
ABNT NBR 6923	1981	AMOSTRAGEM E PREPARAÇÃO DA AMOSTRA	Cancelada

Norma	Ano	Título	Condição
ABNT NBR 7402	1982	DETERMINAÇÃO GRANULOMÉTRICA	Vigente
ABNT NBR 7416	1984	DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE QUEBRA	Cancelada
ABNT NBR 8112	1986	ANÁLISE IMEDIATA	Cancelada
ABNT NBR 8633	1984	DETERMINAÇÃO DO PODER CALORÍFICO	Cancelada
ABNT NBR 8740	1985	DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE QUEBRA E ABRASÃO	Vigente
ABNT NBR 9165	1985	DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE RELATIVA APARENTE, RELATIVA VERDADEIRA E POROSIDADE	Cancelada
ABNT NBR 11377	1990	DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL POR COMBUSTÃO - MÉTODO DO IODATO	Vigente

As normas acima são específicas para carvão vegetal, e as apresentadas como canceladas o foram entre 2014 e 2015 e não possuem reposição. Especificamente para carvão vegetal existem apenas três normas, NBR 7402:1982; NBR 8740:1985; e NBR 11377:1990.

As normas de carvão vegetal são derivadas das de coque e carvão fóssil, podendo estas serem utilizadas como referência num caso de ausência de norma específica para carvão vegetal. Segue algumas normas ASTM que podem ser utilizadas para tal fim:

Tabela 5 - Normas ASTM aplicáveis a carvão vegetal.

Norma	Título
ASTM D167	Coque - Determinação da densidade relativa aparente, relativa real e porosidade
ASTM D293	Determinação granulométrica
ASTM D346	Coque - Coleta e preparação de amostras para análise laboratorial
ASTM D440	Coque - Ensaio de queda
ASTM D1762	Análise imediata

Norma	Título
ASTM D3402	Coque - Ensaio de tamboreamento
ASTM D4442	Medição de umidade de madeira e materiais derivados

Qualidade do carvão vegetal

O teor de voláteis no carvão vegetal para uso doméstico varia entre 20 a 30% enquanto que para uso metalúrgico pode ter de 10 a 15% e com teores menores sendo desejáveis. A quantidade de cinzas num carvão de boa qualidade varia de 0,5 a 5% com um poder calorífico de 28 a 33MJ/kg (12).

Algumas das propriedades que o leito de carvão vegetal apresenta e que influem no bom funcionamento de um alto forno podem ser encontradas abaixo:(7)

- **Permeabilidade:** em processos de leito fixo ou praticamente fixo, onde há contracorrente de gases, existe a necessidade de que o gás se distribua ao longo do volume da maneira mais uniforme possível. A presença de partículas finas pode comprometer a permeabilidade da carga, ou seja, que a carga tenha uma faixa estreita de granulometrias.
- **Fluidização:** É o fenômeno de material particulado se manter em suspensão num fluido com dada viscosidade com uma dada velocidade no sentido ascendente. A intensidade desse fenômeno é influenciada também pelo tamanho de partícula, densidade da partícula, formas da partícula, tensão superficial, e superfície específica. Caso haja a fluidização das partículas de certo tamanho e com as outras variáveis fixadas, é possível observar a decantação de partículas maiores e o carreamento das menores.
- **Velocidade de reação:** As reações que ocorrem sobre superfícies, entre uma fase sólida e uma líquida ou gasosa, são dependentes da área superficial e conseqüentemente do tamanho de partícula. Tanto em reações exotérmicas quanto endotérmicas a velocidade de reação é aumentada, mas limitado pela fluidização e permeabilidade da carga.
- **Segregação:** O ângulo de repouso, que expressa o formato da pilha de material, é função do tamanho de partícula quando mantidas as outras

propriedades as demais características do material. Num empilhamento ocorre a segregação granulométrica, partículas maiores tendem a rolar e se concentrar na base da pilha com maior facilidade que as menores.

- Transmissão térmica: Quando o produto de reação endotérmica é sólido e continua aderido, como na calcinação, este passa a ser uma barreira ao transporte de calor e possivelmente um limitante da produtividade. Em reações onde o produto é gasoso, como a de consumo do carvão, a transmissão de calor por condução pelo leito não é limitante.

A área superficial está relacionada com o tamanho, a forma e a porosidade das partículas. Seu aumento pode aumentar taxas de reação, mas aumenta a friabilidade e diminui a densidade aparente, que pode ser limitante para carvão vegetal para aplicações siderúrgicas (7).

Os materiais não devem degradar por ruptura durante seu manuseio, em etapas como transporte, carregamento dos reatores, mistura e eventual classificação. A resistência a degradação, por abrasão e por ruptura, pode ser avaliada pelos ensaios de tamboreamento, queda e compressão (7).

Além das propriedades a frio as matérias primas carregadas em reatores devem apresentar comportamentos físicos e químicos que viabilizem o processo, exemplos destes são respectivamente: a degradação e reatividades. Para o carvão vegetal e briquetes dele, as principais propriedades são: resistência à degradação por crepitação e a resistência à compressão a altas temperaturas (7).

- Crepitação: "é o fenômeno de degradação por ruptura de material em partículas menores, quando submetido bruscamente a temperaturas acima de 300°C". Ocorre principalmente pela formação de gases na presença de compostos como água, carbonatos e outros tipos de materiais voláteis. Essa transformação aumenta a pressão no interior das partículas e assim fraturando e diminuindo o tamanho de partícula. A crepitação pode ocorrer com menor intensidade dependendo da porosidade do material e do componente passível de formação gasosa.

- Resistência à compressão: Materiais aglomerados de cura a frio podem perder resistência quando submetidos a altas temperaturas, por exemplo entre 600 e 1000°C, que ocorre pela degradação de aglomerantes, sejam eles orgânicos ou inorgânicos.

A alta taxa de aquecimento na produção de carvão partindo de grandes blocos de madeira pode comprometer a integridade do produto final, por resultar na formação de trincas. Carvão vegetal via de regra possui trincas, trincas estas resultado da contração heterogênea do material. Essa contração é resultado da decomposição da madeira, que por ocorrer de fora para dentro gera tensões de tração na camada reagida. Para evitar existe uma taxa de aquecimento máxima para cada espécie de madeira, isso pela densidade e permeabilidade características de cada uma (19).

Ao analisar microscopias eletrônicas de varredura de amostras cuidadosamente aquecidas, e carbonizadas a 900°C para diminuir resistividade elétrica e assim evitar danos pelo feixe de elétrons, foram observadas as mesmas estruturas da madeira intactas, livres de defeitos, provando que é possível produzir carvão sem trincas (19).

Dado técnico que pode exemplificar isto é a perda por finos durante o transporte. Entre o forno de carbonização e o alto forno 10 a 25% em volume do carvão vira finos por abrasão, este comportamento pode ser simulado pelo teste de tamboreamento. Granulometrias maiores possuem maior suscetibilidade a formar finos que um material já manipulado e de granulometria menor, por isso os testes friabilidade, tamboreamento e impacto devem ser realizados separadamente em material de granulometria grosseira (maior que 31.75 mm) e média a fina (menor que 31.75 e maior que 6.35mm) (2).

Outro dado interessante é que quando utilizado num alto forno carvão vegetal com 86% de carbono fixo ao invés de um com 70% são economizados 4,3 quilogramas de carvão por tonelada de gusa. E quando utilizado um com densidade aparente 320 kg/m³ contra um de 240 kg/m³ são economizados 5,7 quilogramas por tonelada de gusa (4).

Geração de finos

A geração de finos é função da friabilidade do carvão vegetal, da densidade de defeitos como trincas internas e superficiais, e da granulometria do carvão. Num processo onde os finos não são reaproveitados sua geração deve ser eliminada ou minimizada. Fatores que influenciam na formação de finos de sua produção até o recebimento:(17)

- Qualidade da madeira;
- Programa de secagem;
- Taxa de aquecimento na carbonização;
- Distância percorrida;
- Meio de transporte;
- Número de manipulações;
- Se ensacado ou a granel.

Um peneiramento de longa duração pode acarretar na quebra do carvão em partículas menores tamanha é sua fragilidade. Porém um peneiramento de curta duração pode não dar tempo o suficiente para que as partículas menores passem pelas malhas e fiquem retidos nas peneiras que devidamente representam seu tamanho (20).

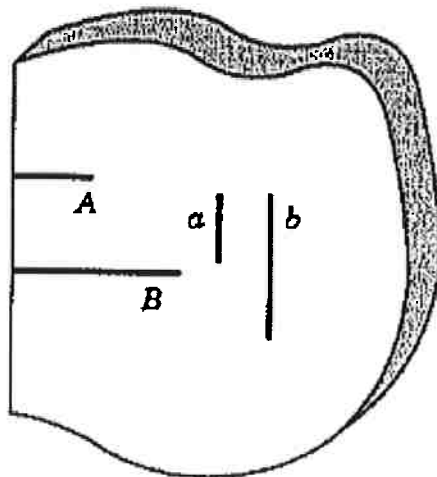


Figura 11 - Esquema de trincas superficiais A e B, e internas a e b, com (A e a) e (B e b) de mesmo tamanho, extraído de (21).

No caso de tração na direção vertical o defeito que irá causar a falha do material é a trinca **B** pois **A** possui mesma direção mas é menos profunda, enquanto as

trincas **a** e **b** não irão causar a fratura por serem paralelas à tensão aplicada e conseqüentemente não concentrarem tensão. E caso a existência de defeitos seja aleatória, quanto maior o volume de material maior a chance de ocorrer a falha. Porém para este mesmo material sob tensão de compressão a falha não ocorreria preferencialmente pelos defeitos A ou B por haver a tendência de serem fechados (21).

Experimentalmente é avaliado se uma determinada característica do material irá exceder um determinado valor do que avaliar por exemplo a tensão média de ruptura. Para materiais dúcteis é possível encontrar uma distribuição normal para a tensão de falha, mas dificilmente para um material frágil ainda mais se houver defeitos internos ou superficiais, para estes materiais é necessário um tratamento estatístico (21).

Composição química

Para aplicações metalúrgicas uma análise imediata do carvão vegetal, que retorna o teor de carbono fixo, voláteis e cinzas, é suficiente não requisitando uma análise elementar.

A análise elementar é detalhada, demorada, não possui uma norma específica para carvão vegetal, e comumente utilizada para analisar as cinzas dele. A Tabela 6 possui a composição elementar para alguns carvões de diferentes fontes.

Tabela 6 - Composição química elementar de carvão de diversas fontes, adaptado de (12)

Composição química	% mássica					
	C	H	O	N	S	Cinzas
Casca de coqueiro	92,28	1,09	3,08	0,47	0,04	2,78
Sabugo de milho	86,38	1,20	5,34	0,56	0,05	4,31
Casca de noqueira de Iguapé	90,31	1,03	4,31	0,42	0,02	3,27
Madeira do gênero <i>leucaena</i>	85,41	1,27	6,37	0,53	0,04	4,62
Casca da noz de macadamia	94,58	0,97	2,93	0,47	0,03	1,04
Placa de carvalho	91,50	1,22	3,55	0,18	0,01	1,04
Chapas de Carvalho	92,84	1,09	3,49	0,24	0,04	1,46
Pinheiro	94,58	1,06	3,09	0,11	0,04	0,69
Casca de arroz	52,61	0,82	3,87	0,57	0,06	41,34

Quimicamente também pode ser separado em três categorias: carbono fixo, matérias voláteis e cinzas segundo análise imediata regulamentada pela norma NBR 8112:1986 que se encontra cancelada. E a influência destes componentes no comportamento de um alto forno é de difícil análise. Uma análise citada é a influência da quantidade de carbono fixo no tempo de residência do carvão no alto forno. Quanto maior a quantidade de carbono fixo para um mesmo volume de carvão maior será o tempo de residência da carga e sendo vantajoso em relação ao uso e controle do forno, isto num caso ideal no qual as condições operacionais são iguais (8).

As cinzas do carvão vegetal podem apresentar efeito de catálise da reação de Boudouard ao possuírem metais alcalinos em sua composição química. E o teor de voláteis pode mudar as características dos poros do carvão, seu volume total e distribuição de diâmetros e assim a área específica total do carvão vegetal, característica comentada no tópico de Caracterização micro estrutural.

A composição química da madeira tem efeito no rendimento de carvão vegetal a partir da madeira, e um levantamento dessa composição pode ser encontrada na Tabela 7. Os teores de celulose hemiculose foram calculados segundo as seguintes relações:

$$\%Celulose = \%Glicose * 0,9$$

$$\%Hemiculose = (\%galactose + \%manose) * 0,9 + (\%xilose + \%arabinose) * 0,88$$

E com dissolução em ácido do restante da matéria orgânica foi medido os teores de lignina.

Tabela 7 - Composição química de matérias primas antes da carbonização, adaptado de (22).

Composição	% mássica							
	Glicose	Xilose	Galactose	Arabinose	Manose	Celulose	Hemiculose	Lignina
Madeira de amieiro	35,9	25,2	1,5	0,0	0,0	32,3	23,5	24,8
Casca de amêndoa	27,5	28,7	2,0	0,0	0,0	24,7	27,0	27,2
Bamboo	43,9	20,0	0,0	0,0	0,0	39,5	17,6	25,2
Madeira de bétula	39,7	27,7	0,0	0,9	0,0	35,7	25,1	19,3
Casca de coco	26,9	28,0	0,0	0,0	0,0	24,2	24,7	34,9

Composição	% mássica							
	Glicose	Xilose	Galactose	Arabinose	Manose	Celulose	Hemiculose	Lignina
Espiga de milho	29,2	23,6	1,7	3,2	0,0	26,3	25,2	16,3
Madeira de Eucalipto	47,8	10,5	4,4	0,0	0,0	43,0	13,2	25,3
Casca de noz kukui	16,2	14,0	0,0	0,0	0,0	14,6	12,3	60,1
Madeira do gênero <i>leucaena</i>	45,3	15,2	1,7	0,0	0,0	40,8	15,0	26,9
Casca de noz de macadamia	29,9	20,2	0,0	0,0	0,0	26,9	17,8	40,1
Madeira de carvalho	38,3	19,2	1,9	0,0	0,0	34,5	18,6	28,0
Casca de aveia	53,8	17,0	0,0	1,3	0,0	48,4	16,1	16,2
Madeira de pinheiro	46,8	6,6	2,5	0,0	10,8	42,1	17,7	25,0
Casca de arroz	34,3	15,8	1,2	2,1	0,0	30,9	16,8	35,9
Madeira de abeto	45,7	5,9	3	0,0	14,4	41,1	20,9	28,0
Casca de semente de girassol	29,7	19,4	1,6	0,0	0,0	26,7	18,4	27,0
Casca de noqueira	23,3	18,9	2,4	0,0	0,0	21,0	18,8	32,7

É esperado uma maior densidade de carvão com o emprego de madeira seca de maior densidade aparente. Isto se torna importante em reatores como o alto forno em que o volume de combustível sólido compromete a quantidade de matéria prima a ser carregada (23).

Não existe relação direta entre o teor de lignina das madeiras e suas densidades básicas. O foco do trabalho foi analisar o efeito da densidade básica da madeira no rendimento de carvão para o mesmo procedimento de carbonização, e para tal foram escolhidas madeiras de diferentes espécies e idades para obter maior dispersão de medidas de densidade básica. Ao fazer isso foram escolhidas

amostras com características anatômicas distintas que podem ter mascarado essa relação (23).

Tabela 8 - Valores médios de densidade básica e teor de lignina de diversas espécies de eucalipto, extraído de (23).

Espécie	Densidade Básica (g/cm ³)	Teor de lignina (%)
<i>E. paniculata</i>	0,77	21,3
<i>E. urophylla (Rio Claro)</i>	0,75	29,8
<i>E. propínqua</i>	0,75	31,2
<i>E. citriodora</i>	0,71	21,1
<i>E. tereticornis</i>	0,68	27,3
<i>E. saligna</i>	0,66	26,5
<i>E. grandis</i>	0,62	26,7
<i>E. robusta</i>	0,62	26,5
<i>E. camaldulensis</i>	0,56	28,1
<i>E. urophylla (Timor)</i>	0,51	23,6

O teor de lignina da madeira se mostrou importante para o rendimento. Este comportamento foi atribuído à sua resistência a decomposição térmica, que é maior que de celulose e a de hemicelulose, e que é consequência da complexidade da estrutura. Também existe aumento do teor de carbono fixo com o da lignina, isto se deve a ela possuir cerca de 65% de carbono enquanto os outros dois compostos citados possuem apenas 45% em peso (23).

Tabela 9 - Valores de rendimento em carvão e sua análise imediata, extraído de (23).

Espécie	Rendimento em carvão (%)	Teor de carbono fixo (%)	Teor de voláteis (%)	Teor de cinzas (%)
<i>E. paniculata</i>	26,5	74,0	25,5	0,6
<i>E. urophylla (Rio Claro)</i>	30,7	77,8	22,0	0,3
<i>E. propínqua</i>	30,8	78,2	21,6	0,3
<i>E. citriodora</i>	25,9	73,5	25,4	1,0
<i>E. tereticornis</i>	28,7	76,4	23,1	0,5
<i>E. saligna</i>	29,3	74,3	25,2	0,5
<i>E. grandis</i>	31,3	77,0	22,5	0,4
<i>E. robusta</i>	27,8	74,0	25,6	0,5
<i>E. camaldulensis</i>	30,7	76,0	23,9	0,2
<i>E. urophylla (Timor)</i>	26,2	75,0	24,3	0,7

As melhores espécies em suas respectivas idades quando analisadas quanto o rendimento de carvão e teor de carbono fixo foram:(23)

- *E. propínqua* – 11 anos;
- *E. urophylla* (Rio Claro) – 11 anos;
- *E. grandis* – 11 anos;
- *E. tereticornis* – 8 anos;
- *E. camaldulensis* – 7 anos;
- *E. urophylla* (Timor) – 6 anos.

Resistividade elétrica

Em aplicações como a siderurgia a resistividade elétrica do carvão vegetal não é importante, mas sendo importante para eletrodos e interessante que seja baixa para realização de microscopias eletrônicas.

Medidas de resistividade elétrica de carvão vegetal carbonizado a 950°C por 30 minutos com tamanho de partícula variando entre 425 e 850 µm. Antal et al. cita que tempos maiores de carbonização não resultaram numa mudança significativa na resistividade elétrica (1).

Resultados de medidas de resistividade elétrica de leito compactado de carvão carbonizado a 950°C variam entre 0,17 ohm.cm e 0,22 ohm.cm, com exceção dos de sacarose (1). Este resultado foi encontrado para diferentes tipos de biomassa, concluindo que a resistividade do carvão não depende da matéria prima desde que passe pelo processo descrito acima. O carvão de sacarose apresenta teor de voláteis de 1,8% e o carvão de sacarose carbonizado de 1,4%, e apesar dos valores serem parecidos o segundo apresenta uma resistividade elétrica menor, dados esses encontrados na Tabela 10. Esta diminuição de voláteis indica um rearranjo estrutural que diminui a resistividade elétrica.

Tabela 10 - Resistividade e densidade aparente de leitos de carbono sob pressão, adaptado de (1).

	Temperatura de carvoejamento (°C)	Tamanho das partículas (Mesh)	Peso da amostra (g)	Resistividade (Ω.cm)	Densidade (g/cm ³)
Casca de noz	650	20-40	0,24	6,6 x E3	0,70
	750	20-40	0,37	2,9 x E1	0,65

de macadãmia	850	20-40	0,45	5,8 x E-1	0,65
	950	20-40	0,50	1,1 x E-1	0,58
	1050	20-40	0,51	5,9 x E-2	0,61
Casca de noz de kukui	950	20-40	0,50	1,8 x E-1	0,82
Casca de coco	950	20-40	0,49	1,8 x E-1	0,46
Madeira do gênero <i>leucaena</i>	950	20-40	0,50	1,6 x E-1	0,44
	950	<105µm	0,50	1,1 x E-1	0,78
Carvão ativado		20-40	0,51	4,2 x E-1	0,63
		20-40	1,00	4,3 x E-1	0,62
		20-40	1,50	4,3 x E-1	0,64
		<105µm	0,50	3,3 x E-1	0,81
Carvão ativado carbonizado	950	20-40	1,00	2,3 x E-1	0,63
Pó de grafite		1-2µm	2,00	2,9 X E-2	1,41

Caracterização micro estrutural

A microestrutura do carvão vegetal tem ligação com a matéria prima original e com os parâmetros de carbonização pela qual passou. Por exemplo, um carvão vegetal de madeira mantém parte das estruturas encontradas na madeira, com maior densidade de defeitos quanto maior a velocidade de carbonização.

A estrutura da madeira consiste de uma cadeia de células alongadas compondo fibras. A principal função dessas fibras é garantir resistência mecânica e sua posição e distribuição ajudam a planta a resistir as tensões e deformações impostas pelo meio. Quanto maior sua proporção de fibras maior é sua resistência e densidade aparente (24).

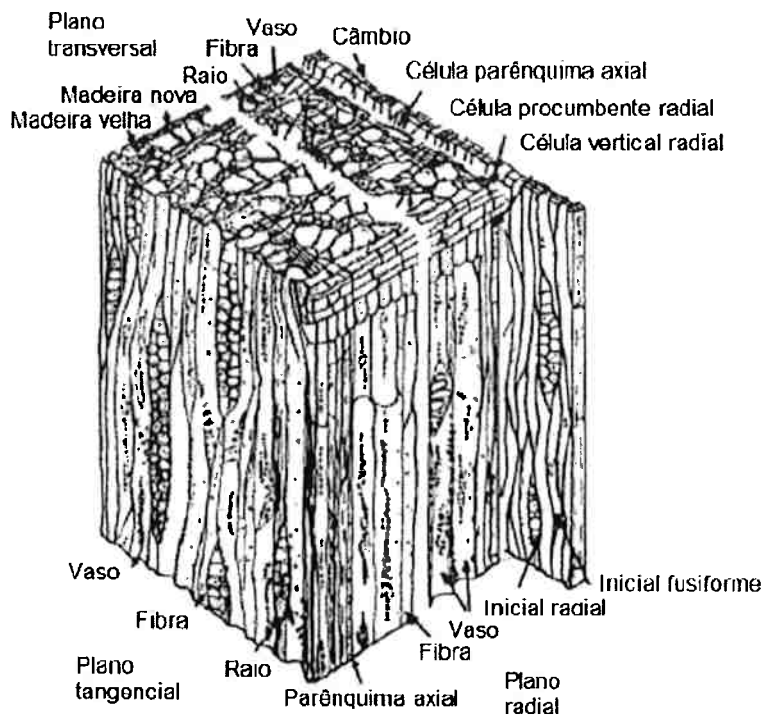


Figura 12 – Esquema da morfologia da madeira de *Liriodendron tulipifera* conhecida popularmente como tulipeiro, adaptado de (24).

O carvão vegetal apresenta diferentes morfologias e propriedades químicas e físicas dependendo da taxa de aquecimento empregada e da temperatura de carbonização, no caso de traduções literais de literatura estrangeira pode ser encontrado o termo temperatura de encharque. Isto é, pode ser carbonizado rapidamente ou lentamente sob temperatura de carbonização e tempo de carbonização variáveis, representado graficamente pela Figura 13.

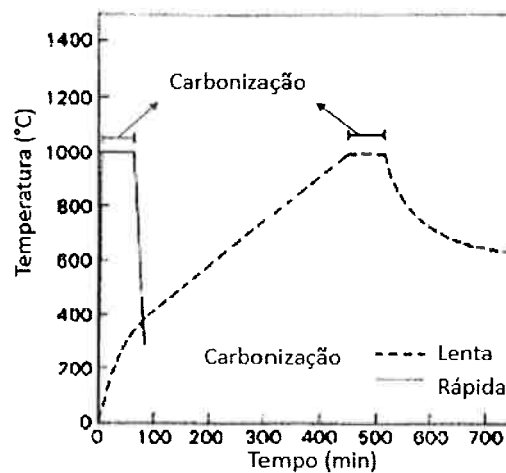


Figura 13 - Representação gráfica de carbonização lenta e rápida, adaptado de (24).

As Figura 14 e Figura 15 apresentam microscopias eletrônicas de varredura de amostras de carvão vegetal preparados, respectivamente, de carbonização lenta e de carbonização rápida, em duas direções. É esperado que com maior velocidade de aquecimento o carvão apresente defeitos em sua estrutura e maior área superficial, mas estas figuras não são comparativas visto que a escala das imagens não são as mesmas, inviabilizando uma clara comparação.

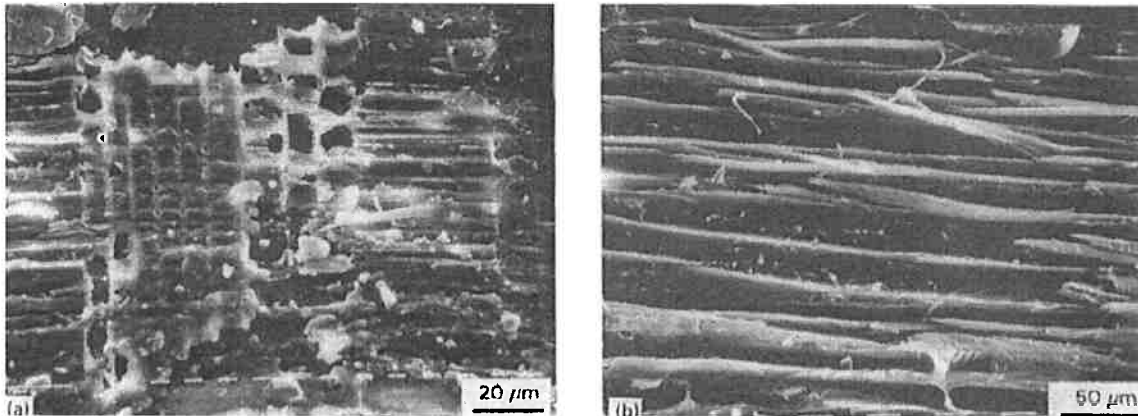


Figura 14 - Microscopia eletrônica de varredura de madeira de eucalipto (a) seção radial e (b) seção longitudinal, extraído de(24).

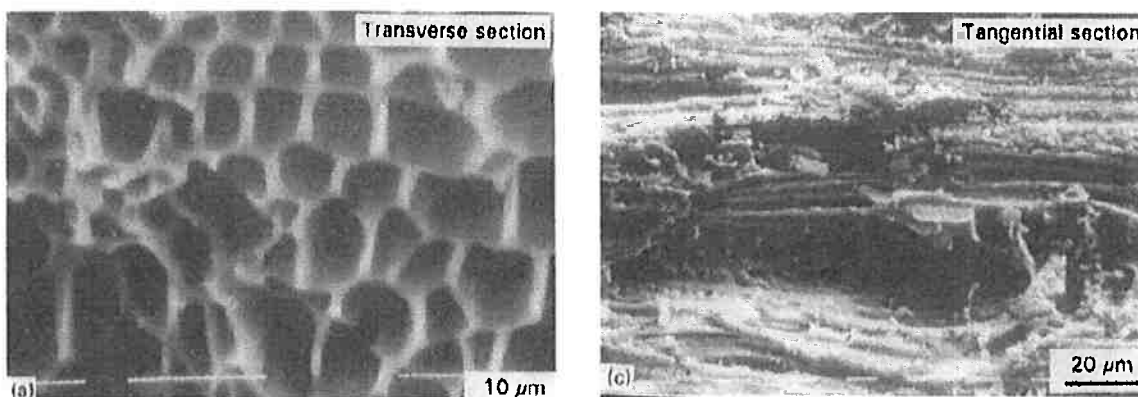


Figura 15 - Microscopia eletrônica de varredura de carvão de madeira de eucalipto de carbonização rápida carbonizado a 1050°C por uma hora (a) seção radial e (c) seção longitudinal, extraído de (24).

Carvão derivado de espiga de milho que possui área superficial de 187 a 331 m^2/g enquanto que para carvão derivado de D-glicose, D-frutose, sacarose, inulina, lignina Kraft é notada menor área superficial, 172 a 261 m^2/g , e este fato foi atribuído por estas matérias primas apresentarem uma fase líquida transiente na pirólise (1).

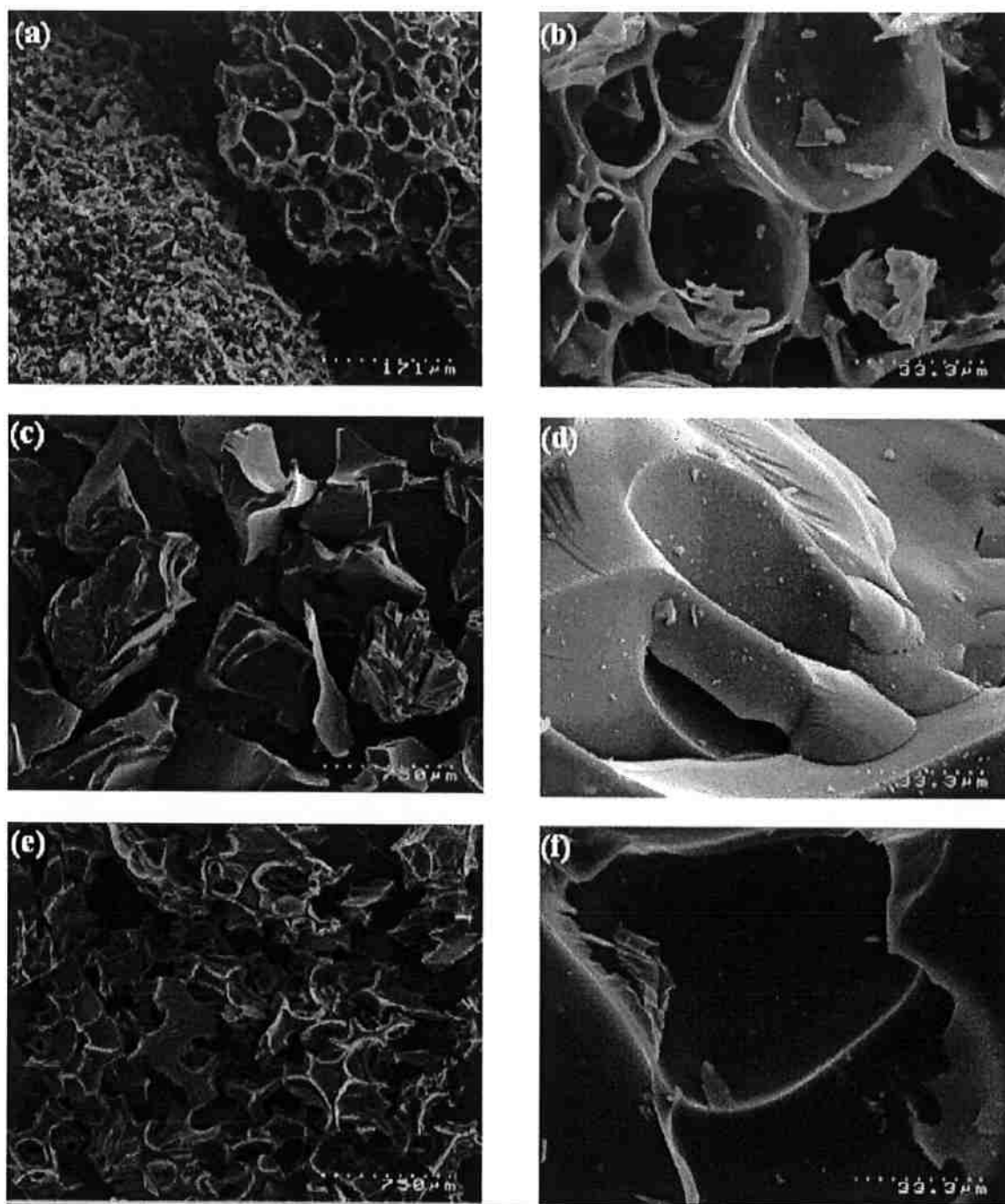


Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura carvões vegetais. (a) e (b): carvão de caroço de milho de 20 a 40 #; (c) e (d): carvão de frutose de 20 a 40 #; (e) e (f): carvão de lignina Kraft de 20 a 40 #. Extraído de (1).

Os produtos voláteis da pirólise do carvão devem percorrer os poros e trincas do carvão até a superfície, e daí é arrastado pelo fluxo de gás local. Durante esse transporte de massa os produtos voláteis de maior reatividade podem sofrer reações secundárias, como decomposição, condensação e polimerização. O

resultado dessas reações são hidrocarbonetos de menor peso molecular, hidrogênio e um pouco de carbono depositado sobre a superfície do carvão, sendo que este último produto aumenta o rendimento de carvão. A intensidade dessas reações depende da temperatura e do tempo de residência dos voláteis em contato com a superfície do carvão, e este aumenta com aumento da granulometria e diminui com aumento do tamanho de poro (25).

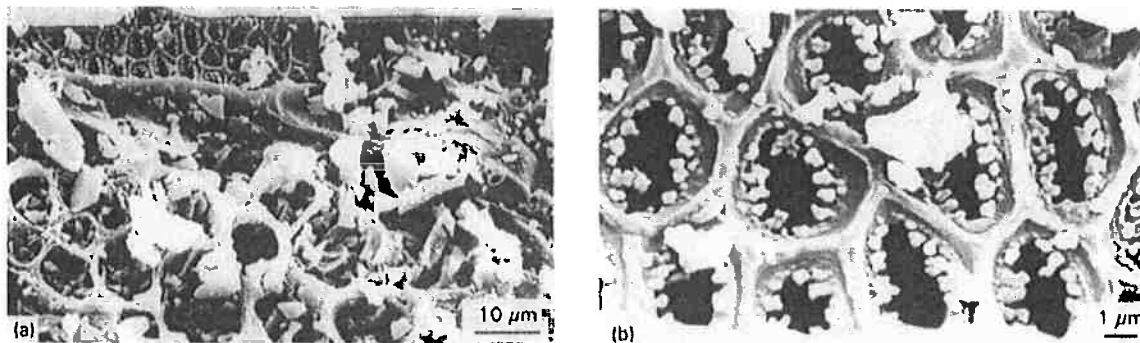


Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura de carvão de madeira de eucalipto carbonizado lentamente carbonizado sob 1000°C durante uma hora, extraído de (24).

Na carbonização flash um leito de biomassa úmida é colocado em um recipiente fechado e exposto a uma fonte de energia elétrica sob pressão de 1MPa de ar, entrando em ignição. Após essa ignição o conjunto passa a ser alimentado com ar atmosférico pela parte superior e os produtos gasosos removidos na parte inferior, regime este encerrado após injeção de determinada quantidade de ar (14).

Madeira carbonizada pelo processo aquecimento flash em 800°C por uma hora apresenta uma microestrutura e estrutura química na superfície diferentes da de uma amostra preparada com taxa de aquecimento de 4°C/min até 800°C carbonizada também por uma hora. O processo de alta taxa de aquecimento conferiu ao carvão poros cercados por diversas estruturas de carbono de 25 a 100 nm de diâmetro (26). Estas estruturas possuem camadas de grafeno com grupos funcionais contendo oxigênio. Uma possível causa disto é a presença de oxigênio em contraste com a pirólise em atmosfera inerte.

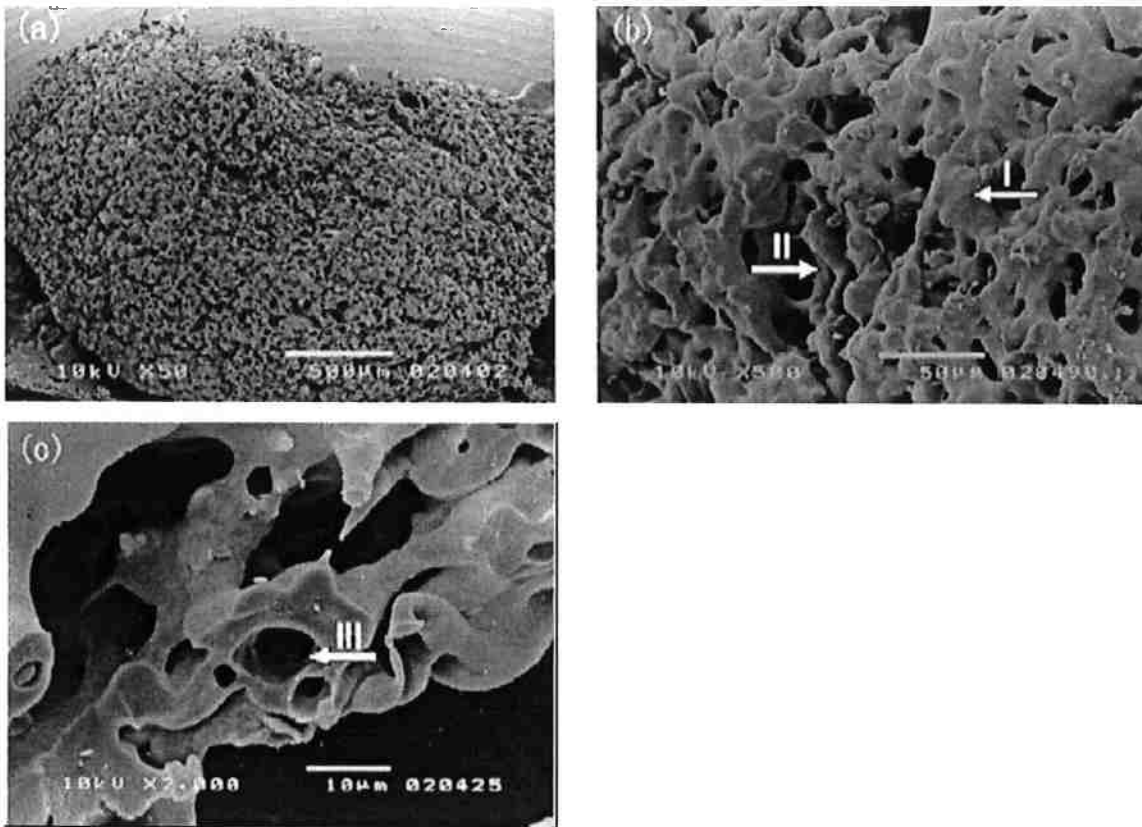


Figura 18 - Microscopias eletrônicas de varredura de carvão preparado por processo flash heating (a) pouco aumento; (b) estrutura de poros com (I) grãos, e (II) suportes; e (c) com (III) poro fechado, extraído de (26).

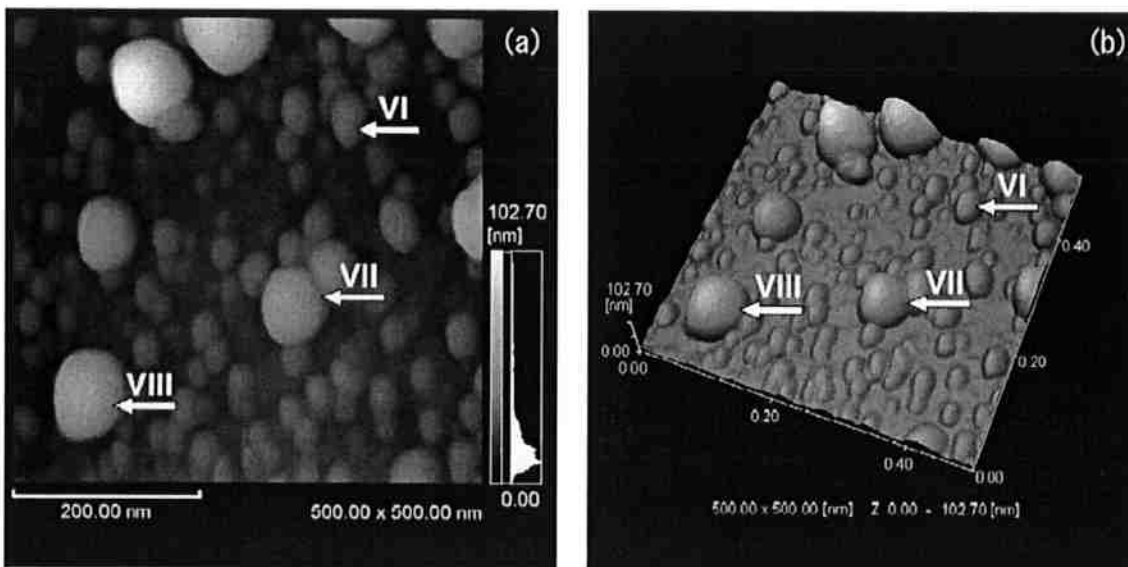


Figura 19 - Imagens 2D (a) e 3D (b) de microscopia de varredura por sonda (SPM) da superfície de carvão preparado por carbonização flash, VI indica poro de 25 nm, VII indica zona de ligação entre poros e VIII indica poro de 100 nm, extraído de (26).

Produtos de carbonização flash deixam de apresentar a estrutura celular que é mantida em carbonização com baixas taxas de aquecimento, por exemplo 4°C/min até 800°C e carbonizada por uma hora (26).

Reatividade

É uma medida relativa da capacidade de um carvão reagir com dióxido de carbono resultando em monóxido de carbono (8).

Foram realizadas pela Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais medidas de reatividade de carvão vegetal carbonizado a diferentes temperaturas, com uso de particulado com granulometria na faixa 3,4 a 5,6 mm, vazão de gás CO₂ puro de 2,4 l/min e temperaturas de carbonização 300, 500 e 700°C. Foi concluído que a reatividade aumenta com a temperatura de carbonização para a faixa analisada, a reatividade do carbonizado a 500°C foi 15% maior e a 700°C 20% maior quando comparados com o carbonizado a 300°C.

É citado que o açúcar puro apresenta fase líquida durante sua pirólise, isso leva a crer que materiais que possuem tal constituinte quando pirolisados apresentam maior densidade básica, menor área superficial e menor reatividade (1).

Carvão carbonizado é um material que contém micro poros de diâmetro entre 3 e 10 Å (1). Um modelo para explicar poros de tal tamanho é supor que existam lacunas na estrutura hexagonal da grafite. Isso também é capaz de explicar a alta reatividade e adsorção química deste material pois tal estrutura apresenta radicais livres como ilustrado na Figura 20. Bourke et al. diz que através de técnicas como resistividade elétrica, difração de raio X e ressonância magnética nuclear é possível inferir que carvão carbonizado tem estrutura conjugada de anéis aromáticos. Foi observado também que existe uma quantidade significativa de oxigênio nestes materiais, informação que levou a crer que mesmo após carbonização oxigênio permanece na estrutura, e que quantidades crescentes de material volátil diminuem a área superficial seja por reagir com radicais livres de possíveis micro poros ou bloquear fisicamente poros.

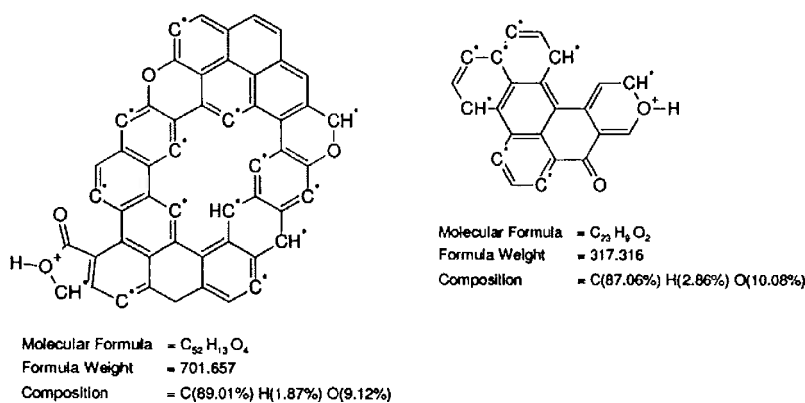


Figura 20 - Possíveis componentes do carvão carbonizado, extraído de (1).

Resistência mecânica

A resistência mecânica do carvão vegetal é inferior à do coque e para o aumento da altura de altos fornos a carvão vegetal, para aumento de produtividade e rendimento energético, é preciso maior controle desta propriedade e consequentemente de sua produção.

Blankenhorn et. al apresentaram medidas de propriedades mecânicas de carvão vegetal. Foi observada a diminuição do módulo de elasticidade em comparação com o da madeira ao realizar a pirólise de uma dada espécie a 330°C, e obtendo valor próximo ao inicial quando realizada a 900°C (27).

As propriedades mecânicas de materiais compostos de carbono, como dureza, resistência à compressão, ao impacto e à abrasão, são importantes para prever seu comportamento no interior de um alto forno (28).

Kumar et al. Realizaram experimentos que geraram relações entre a resistência mecânica de carvão vegetal de acácia e eucalipto, carvão resultado da carbonização a temperaturas entre 270 e 1200°C por 1 hora com taxas de aquecimento e resfriamento de 4°C/min (lento) ou 30°C/min (rápido) de cubos de madeira de 15 a 30mm.

Para avaliar a resistência à compressão foi utilizado o sentido das fibras, na de impacto usou amostra de 100g de finos de carvão de tamanho de partícula entre 9 e 3mm, altura de 30cm e 20 repetições, sendo considerado o índice de resistência ao impacto o percentual da massa de material que ao final ficar retido numa malha de 3 mm de abertura sobre a massa inicial. (28)

Segundo Kumar et al. a resistência à compressão do carvão está ligada simultaneamente a dois mecanismos, um químico que representa a perda de voláteis e de hidrogênio, e um físico que representa a densidade aparente e o alinhamento da microestrutura do carvão. Isto pode ser analisado na Figura 21, e nele é visível que para 600°C de temperatura de carbonização o material apresenta um mínimo de resistência à compressão.

O índice de resistência ao impacto pode ser considerado um indicativo da resistência à abrasão do material (28). Ao comparar os gráficos abaixo é possível observar que as variáveis analisadas segundo o mesmo parâmetro, a temperatura de carbonização, seguem um mesmo padrão onde deve existir um ponto de mínimo próximo de 600°C, apesar de existir pontos fora da curva para as amostras de forma não controlada.

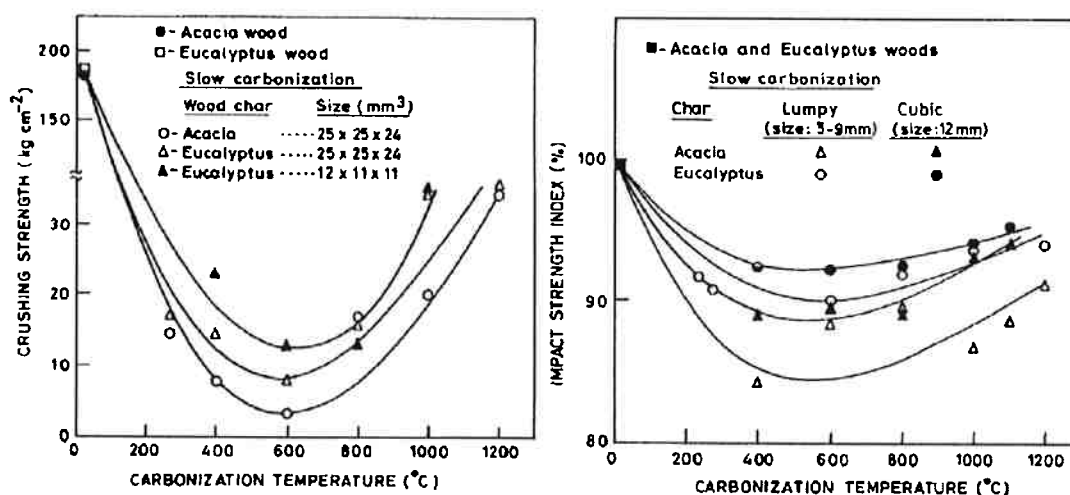


Figura 21 - Madeira de acácia e de eucalipto carbonizada lentamente a diversas temperaturas e suas variação da tensão de ruptura por compressão (esquerda) e Índice de resistência ao impacto (direita), extraído de (28).

Por apresentarem comportamentos parecidos, ao relacionar essas duas variáveis o autor reportou alinhamento dos dados (28). É possível afirmar que mecanismos que aumentam a resistência a compressão também aumentam a de impacto, mas não com a da madeira como reportado pelo autor, por haver uma descontinuidade e mudança de escala no eixo vertical de todo os seus gráficos é encontrada uma relação linear, a qual num caso onde não há singularidades no eixo não é encontrada.

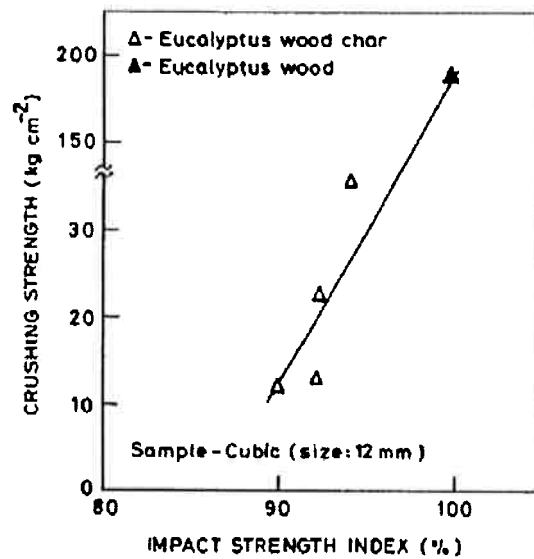


Figura 22 - Relação entre a resistência à compressão e o índice de resistência ao impacto, extraído de (28).

Foi feito também o cruzamento entre a resistência à compressão e a densidade aparente:

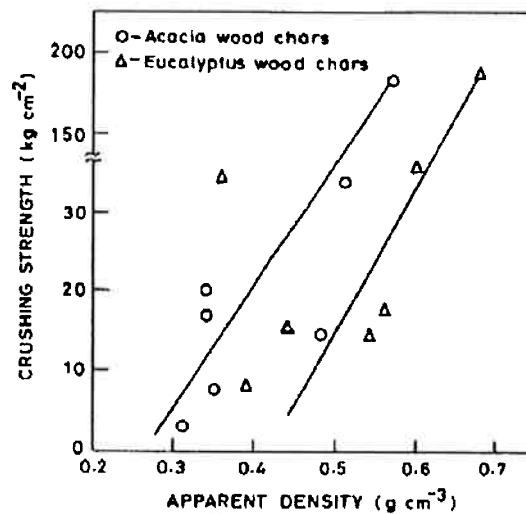


Figura 23 - Relação entre resistência à compressão e densidade aparente para carvão carbonizado a 600°C por 1 hora aquecidos lentamente, extraído de (28).

Dados do CETEC reforçam os dados acima, indicam um decréscimo da resistência à compressão com a temperatura de carbonização até 500°C e aumentando até 900°C, acima da qual não foram realizados experimentos (18). Uma explicação dada para esse mínimo de resistência é de que até 500°C deve ocorrer a decomposição de componentes da madeira.

Kurauchi, M. realizou experimentos de compressão de leitos de carvão vegetal, baseados na quebra de uma quantidade de carvão vegetal de massa e granulometria controladas por meio de aplicação de carga compressiva (29). Em seu trabalho cita que os resultados não se encontram normais, e que possíveis melhorias são uso de maior massa de carvão por experimento, uso de maiores peneiras para não precisar britar o carvão vegetal, e uso de carvão vegetal com maior controle de processo que o para churrasco. Cita também que uma boa aproximação da resistência mecânica do carvão vegetal segundo os índices de sobrevivência e de quebra pode ser alcançada de cinco a dez repetições caso o material ensaiado seja bem homogêneo.

A metodologia utilizada neste trabalho é a mesma utilizada por Kurauchi, M., facilitando comparação de resultados.

Um exemplo de diagrama de caixas das granulometrias em milímetros encontradas após o ensaio para diferentes forças limite de compressão pode ser encontrado abaixo. Na figura 20 para cada uma das faixas granulométricas as barras de erro indicam o máximo e o mínimo encontrados; o extremo inferior das caixas indica o primeiro quartil, entre o mínimo e este extremo está contido 25% dos valores; o traço preto que divide a caixa em duas é o segundo quartil, a mediana; o extremo superior é o terceiro quartil; e o traço vermelho representa a média aritmética da faixa granulométrica. A representação divide cada uma das faixas em quatro para facilitar a visualização da variabilidade e distribuição dos valores encontrados.

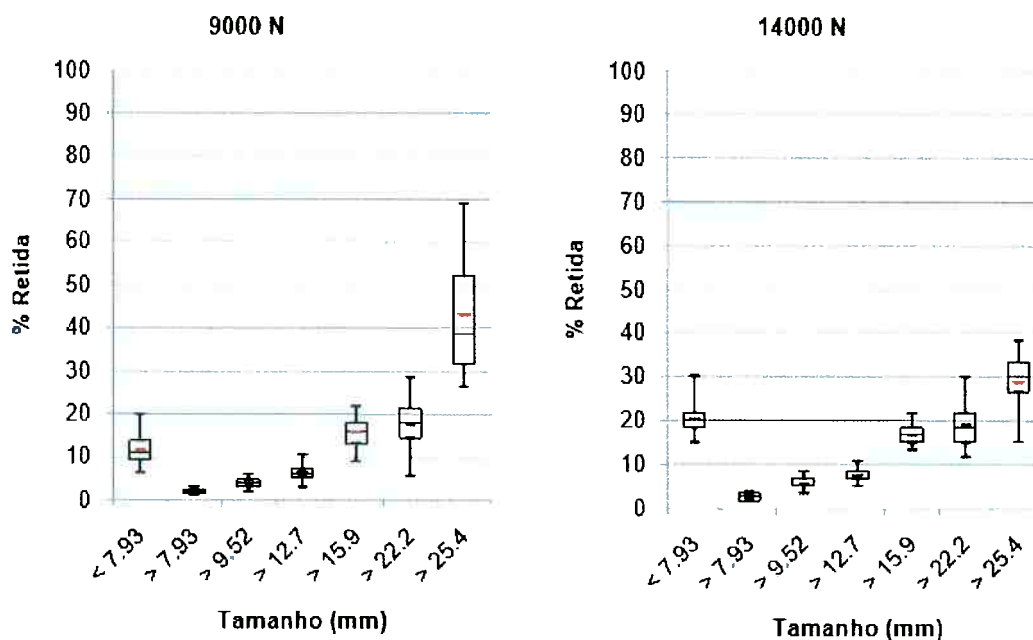


Figura 24 - Diagrama de caixas das granulometrias encontradas em trabalho feito por Kurauchi, M. após ensaio de compressão para forças limite de 9000 e 14000 N, extraído de (29).

Metodologia

A concepção deste experimento foi dada em 2012 independentemente pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais com a intenção de quantificar a resistência mecânica de carvão vegetal através da preparação de leitos de material de granulometria única, visto que a preparação de corpos de prova de compressão de material friável não é trivial além de que o carvão vegetal é bastante anisotrópico. É proposto através deste realizar análise granulométrica do produto de compressão de leito de carvão vegetal de única granulometria, com a compressão conduzida por velocidade uniforme e parada com pressão especificada (29).

Seguindo recomendação de Kurauchi, M (29). o presente trabalho utilizou maior massa de carvão vegetal na intenção de obter menor variabilidade de resultados.

Materials

A madeira utilizada é composta de diversas espécies de eucalipto com a seguinte composição química:

Tabela 11 - Análise imediata do carvão vegetal segundo norma NBR8112:1986.

Madeira	Umidade base úmida (%)	Cinzas (%)	Voláteis (%)	Carbono Fixo (%)
<i>Eucalyptus sp.</i> (este trabalho)	5,2	1,6	36,9	61,5
<i>Eucalyptus sp.</i> Usado por Kurauchi, M. (29)	3,9	1,4	23,4	75,2

Pelo carbono fixo ser menor a carbonização deve ter sido conduzida a temperatura menor, e segundo a seção de resistência mecânica uma temperatura de carbonização menor deve levar a um carvão mais resistente. Fatores que podem diminuir a resistência deste carvão vegetal são ligadas ao teor de umidade da madeira e à velocidade de aquecimento e resfriamento utilizados.

A matéria prima foi recebida com diversos tamanhos de partícula e para chegar à faixa a ser utilizada esta foi utilizado britador de mandíbula do Laboratório de Tratamento de Minérios e Resíduos Industriais do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Universidade de São Paulo em regime descontínuo, o produto foi selecionado por peneiras de 31,7 e 25,4 mm, o retido na de 31,7 foi realimentado, o retido na de 25,4 separado e o passante descartado.

Para garantir a representatividade da amostra esse produto segregado passou por processo de homogeneização por formação de pilha e adição manual em tambor com uso de pá. Esta etapa acaba por quebrar parte do carvão, criando a necessidade de nova seleção granulométrica antes de seu uso.

O equipamento utilizado foi máquina de ensaio universal EMIC modelo DL 30000, carga máxima 300 kN. Uma barra de transmissão foi necessária visto que o diâmetro do recipiente de aço contendo o leito e a célula de carga possuem diâmetros próximos, e num caso de interferência poderia ocorrer a danificação do recipiente ou num caso extremo a máquina. E para medidas de massa balança de precisão 0,01 g para as medidas de massa de carga máxima 2000 g e mínima de 0,5 g.

Abaixo podem ser encontradas ilustração do aparato e foto do aparato utilizado. Na Figura 25, ilustração do aparato, a carga é aplicada por máquina universal de

ensaio (a) e transmitida para amostra (b) por meio de barra de transmissão de uso opcional (c) que empurra um embolo cilíndrico (d). O material é contido por carcaça cilíndrica de aço (e) e posicionado sobre superfície plana móvel (f).

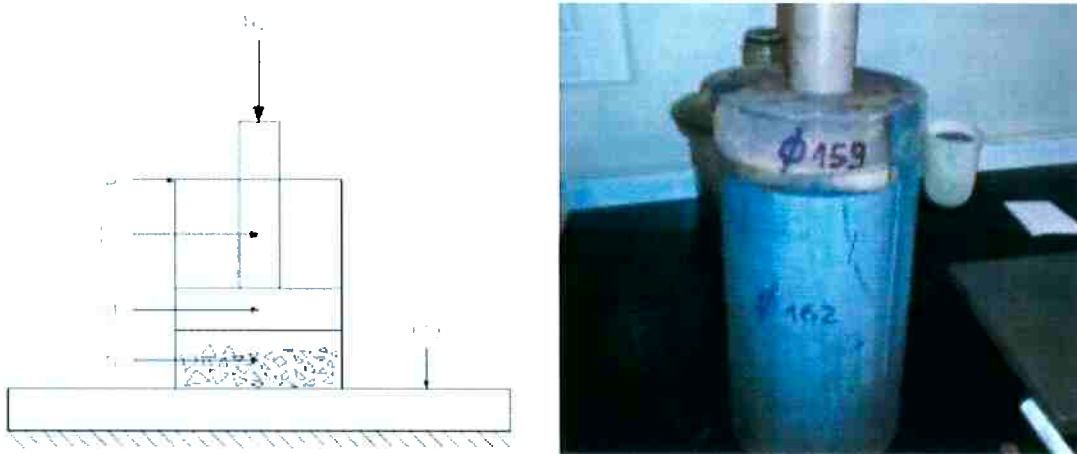


Figura 25 - Esboço e foto do aparato utilizado, extraído de (29).

Descrição do experimento

Este trabalho visa verificar se os índices propostos apresentam resultados estatisticamente estáveis através da adição de etapas de homogeneização do leito de carvão vegetal e uso de maior altura de leito, conseqüentemente maior quantidade de massa amostral. Em caso positivo definir número de experimentos que confere tal estabilidade

Foi utilizada amostra de 600 g material menor que 31,7 e retido em peneira 25,4 mm sendo despejado no interior do aparato, e este agitado por três segundos para assentamento do material e assim diminuir a variabilidade da altura de leito. É importante que o material seja despejado ao invés de adicionado manualmente para evitar interferência operacional nos resultados.

Foram realizados experimentos com velocidade de avanço de 5 mm/min com forças máximas 7, 9 e 14 kN. Removido o produto da compressão é classificado em pilha de peneiras com aberturas 31,7; 25,4; 22,2; 15,9; 12,7; 9,5; e 7,9 mm com uso de máquina vibratória por um minuto e meio. Principalmente pelo carvão ser um material friável é preciso que não seja utilizado tempo maior que o necessário para que haja a separação entre as faixas estabelecidas, tempos longos de peneiramento podem resultar na quebra das partículas e pequenos

podem resultar no material fino não ser acumulado em sua devida peneira ou fundo de escala (20).

Um problema comum em peneiramento é a sobrecarga, sendo mais comum quanto mais fina a separação, com a massa de partículas maiores aumentar sobre as menores (20). Para evitar este fenômeno o peneiramento foi realizado em duas etapas com as massas retidas devidamente segregadas em sacos plásticos desprovidos de furos.

As pesagem foram realizadas com uso da balança descrita previamente com uso de recipiente metálico de massa aproximadamente 352 g com o cuidado de ser realizada a tara do equipamento antes de cada uma das pesagens.

A remoção da amostra do aparato foi realizada colocando o cilindro metálico na horizontal sobre superfície plastificada sendo o embolo empurrado até a total remoção do material particulado.

Após a pesagem do produto da compressão foi realizado o descarte do material retido nas peneiras de abertura menor que 25,4 mm, sendo guardado o retido na de 25,4 mm para posterior análise granulométrica e realização de novos ensaios. Com os detalhes acima descritos foram realizados cinco ensaios com força limite de compressão de 7000 N e dez ensaios com 9000 e 14000 N cada uma das forças máximas de ensaio seguindo o seguinte procedimento:

1. Reclassificação com uso de peneira de 25,4 mm;
2. Pesagem da amostra com alvo de 600 g;
3. Adição por despejamento ao aparato;
4. Agitação manual por três segundos do aparato;
5. Ensaio de compressão;
6. Remoção da amostra do aparato;
7. Peneiramento em duas etapas;
8. Pesagem das faixas granulométricas;
9. Descarte seletivo das faixas;

Resultados e Discussão

Os resultados das compressões estão dispostos em diagrama de caixas onde é utilizado o conceito de quartil. Cada quartil representa 25% dos dados, nos gráficos é representado pelos extremos das caixas o valor de 25% da faixa, a mediana, e 75% da faixa, as barras representam os máximos e os mínimos medidos e o traço vermelho representa a média da massa retida nas peneiras.

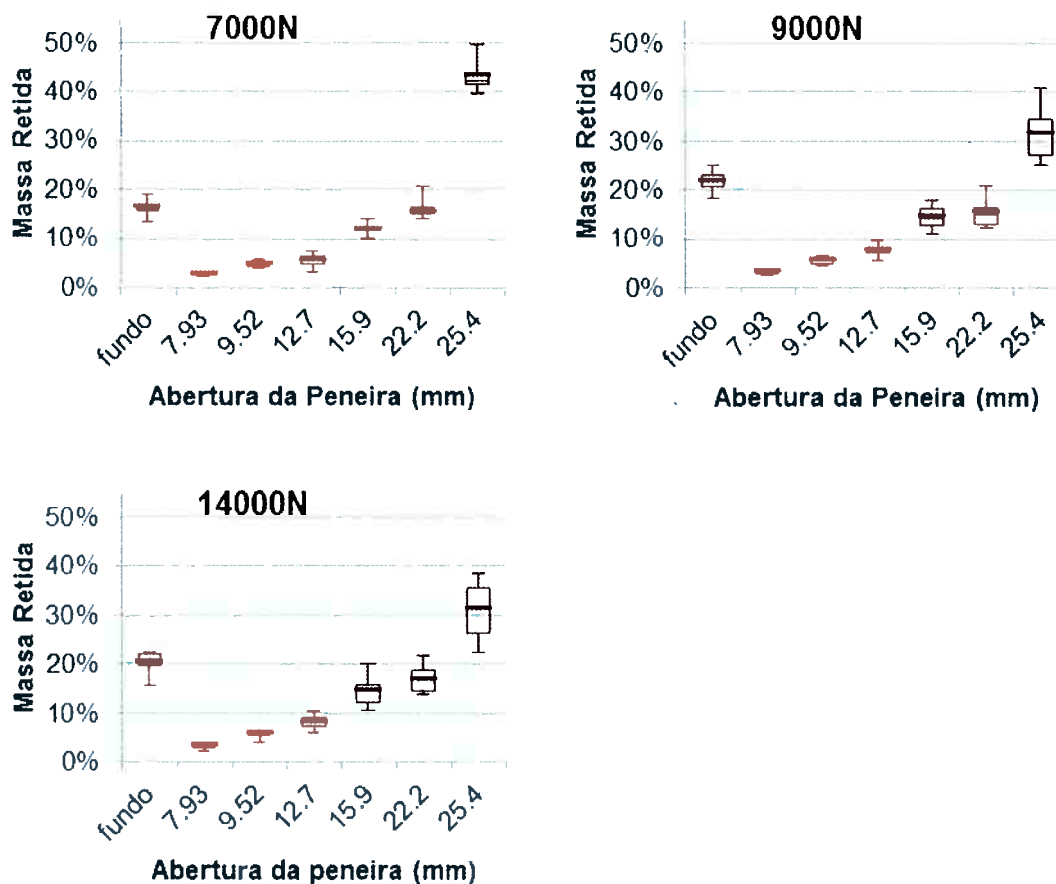


Figura 26 - Diagrama de caixas da porcentagem retida nas peneiras de abertura em milímetros do produto de compressão em diferentes forças limite de compressão.

O carvão utilizado não apresentou diferenças significativas de distribuição granulométrica para os limites de força de compressão empregados, apenas as de 7000N apresentaram diferença.

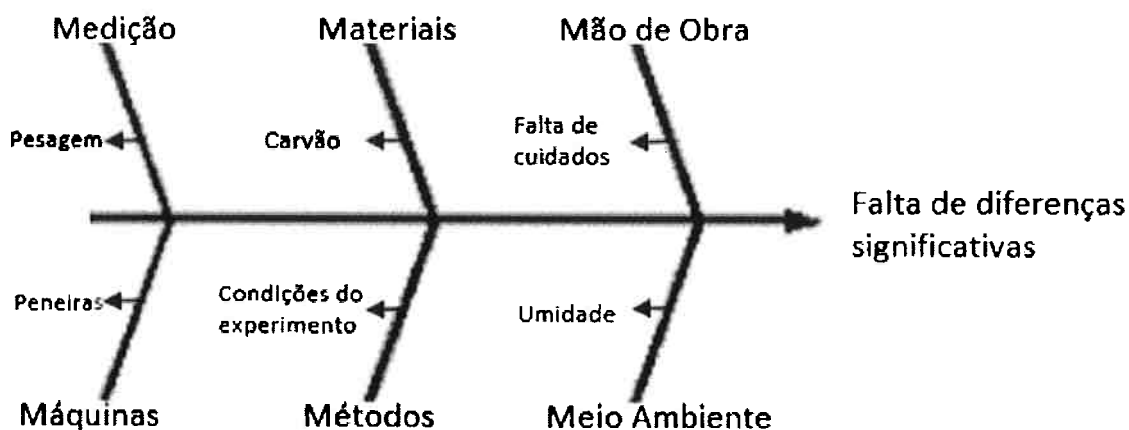


Figura 27 - Diagrama de causa e efeito para a falta de diferenças significativas entre os dados representados na Figura 26.

Os dados para as forças limite de compressão 9000 e 14000 N são muito parecidos, comportamento este fora do esperado. A Figura 27 apresenta possíveis distorções: durante as pesagens pode ocorrer falta de tara, pouco provável pelo recipiente sempre ser esvaziado antes de nova pesagem; uma única pessoa executou os ensaios, todos os cuidados para evitar desvios foram tomados; umidade do ar pode ter sido diferente nos dias do ensaio; material pode ter ficado aderido nos recipientes intermediários entre experimentos; peneiramento pode não ter sido conduzido em tempo ótimo para a separação das faixas; e o carvão pode ser muito friável.

Testes de Normalidade

Para verificar se os dados possuem distribuição normal foram utilizados os métodos de trabalho de Kurauchi, M. (29), cujo método consiste em plotar os dados em ordem crescente contra o posto normal (Z) e verificar se os dados se encontram alinhados: (30)

$$Z = \Phi^{-1} \left(\frac{i + 3/8}{n + 1/4} \right)$$

Onde:

Φ é a inversa da função cumulativa da distribuição normal;

i é o número da observação;

n é o número total de observações.

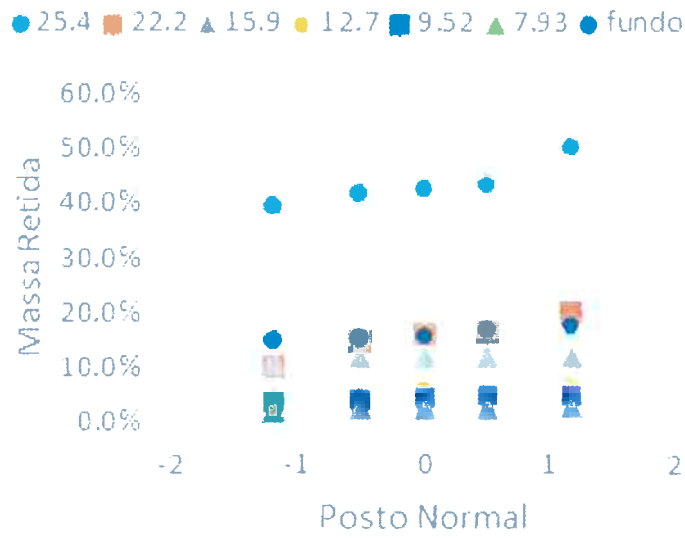


Figura 28 - Massa retida nas peneiras de abertura em milímetros plotada contra o posto normal, amostras comprimidas com limite de 7000 N.

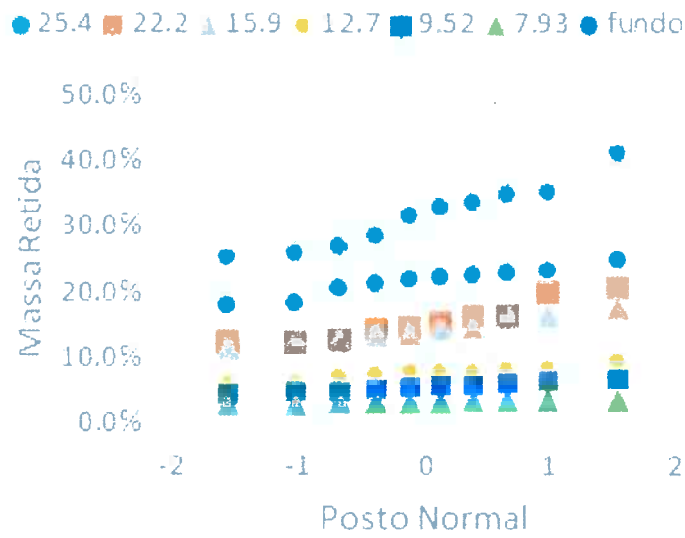


Figura 29 - Massa retida nas peneiras de abertura em milímetros plotada contra o posto normal, amostras comprimidas com limite de 9000 N.

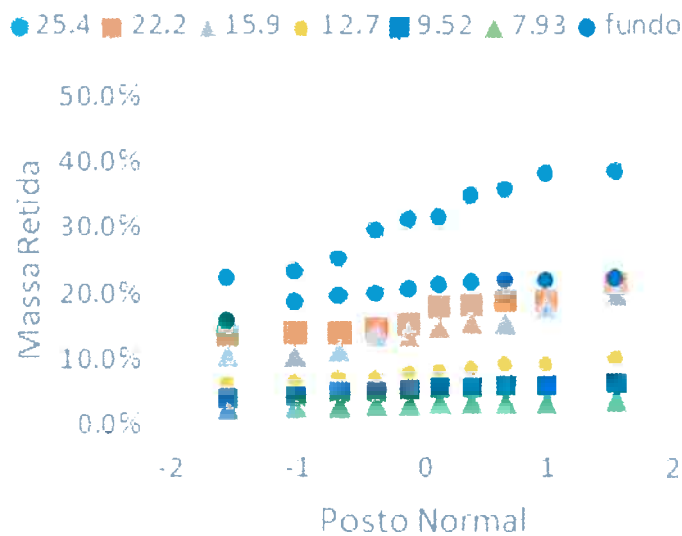


Figura 30 - Massa retida nas peneiras de abertura em milímetros plotada contra o posto normal, amostras comprimidas com limite de 14000 N.

Foi realizado também teste de normalidade segundo outro método baseado na simetria dos dados:(31)

Tabela 12 - Teste de normalidade com base na simetria do dados com confiabilidade 95% (31).

Carga (N)	Peneiras (mm)							I
	25,4	22,2	15,9	12,7	9,52	7,93	Fundo	
7000	V	V	FALSO	V	V	V	V	V
9000	V	V	V	V	V	V	V	V
14000	V	V	V	V	V	V	V	V

Apesar de na Figura 30 não ocorrer o perfeito alinhamento, pela Tabela 12 todos os dados são aprovados como normais.

Proposta de calibração

Com os testes apontando comportamento normal dos dados é possível utilizar o desvio padrão para calibrar o processo. Para estimar o número de amostragens necessárias para obter representatividade da média do índice de sobrevivência, e do índice de quebra, foi utilizado o intervalo de confiança para confiabilidade

95%, definido pelo produto entre o *t de Student*, desvio padrão e divisão pela raiz quadrada do número de amostras:

$$\mu \in \left[\bar{x}_n - t_{(n-1,1-\alpha)} \frac{S_n}{\sqrt{n}}; \bar{x}_n + t_{(n-1,1-\alpha)} \frac{S_n}{\sqrt{n}} \right]$$

Onde:

μ é a média da população;

n é o número de amostras;

\bar{x} barra é a média amostral de n amostras;

t é o *t de Student* para $n-1$ graus de liberdade e confiabilidade $1-\alpha$;

S_n é o desvio padrão de n amostras;

Os conceitos de índice de quebra (I), e índice de sobrevivência (b) podem ser observados abaixo:

$$b = \frac{M_{25,4}}{M_i} 100\%$$

Onde:

- $M_{25,4}$ é a massa que permanece com a mesma granulometria;
- M_i é a massa total comprimida.

$$I = 100 \left(1 - \frac{f}{F} \right)$$

Onde:

- f é a soma dos produtos entre as massas retidas e das aberturas médias após o ensaio;
- F é a soma dos produtos entre as massas retidas e das aberturas médias antes do ensaio.

Um exemplo do calculo desses parâmetros pode ser encontrado abaixo na tabela

Tabela 13 - Exemplo de como calcular os parâmetros do índice de quebra.

Peneira	Peneira média	M_i	M_f
31,7			
25,4	(31,7+25,4)/2	600	200
22,2	(25,4+22,2)/2	0	90

15,9	$(22,2+15,9)/2$	0	60
12,7	$(15,9+12,7)/2$	0	30
9,5	$(12,7+9,5)/2$	0	15
7,3	$(9,5+7,3)/2$	0	10
fundo	$(7,3+0)/2$	0	195
		$F = \sum \text{Peneira média} * M_i$	$f = \sum \text{Peneira média} * M_i$

Os gráficos presentes na Figura 31 são a representação para cada uma das forças de compressão da média do índice de quebra até o número do experimento com seus respectivos intervalos de confiança de confiabilidade 95%:

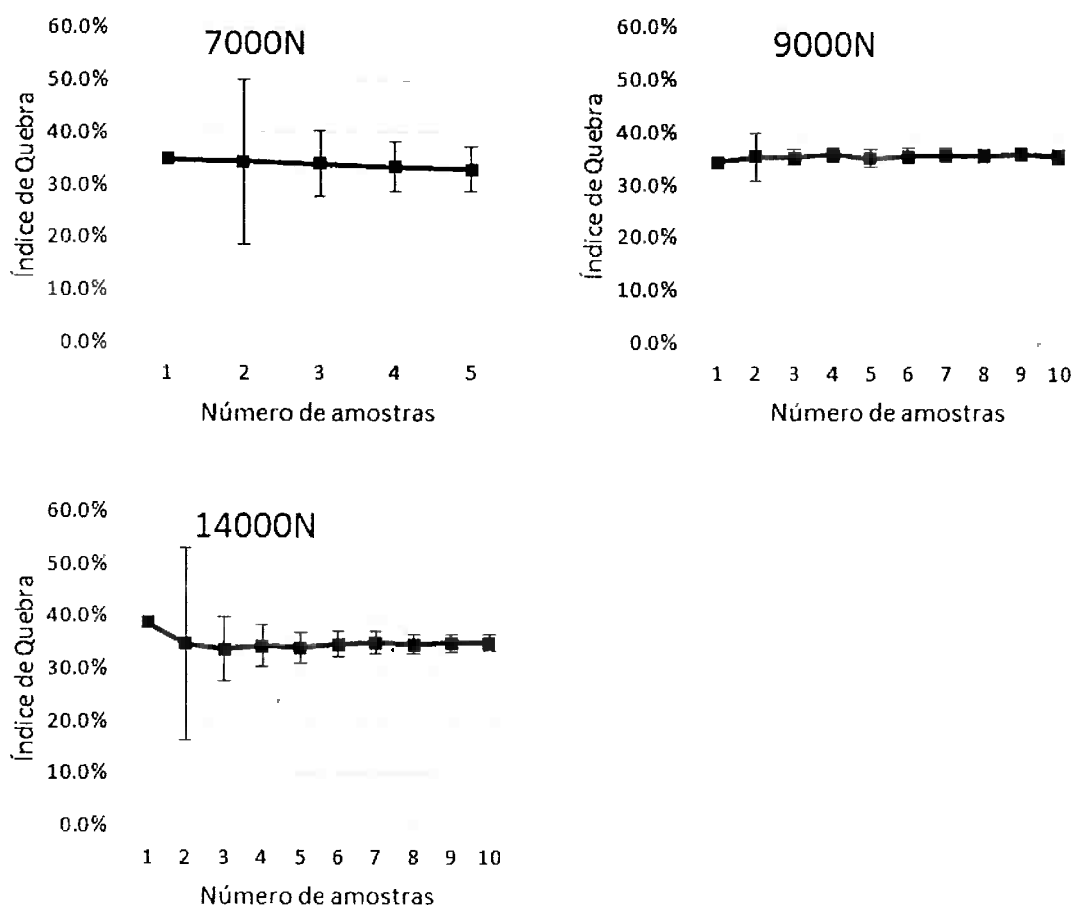


Figura 31 - Gráficos sequenciais da média do índice de quebra contra o número de amostras com seus intervalos de confiança.

A Figura 32 apresenta os gráficos da média do índice de sobrevivência pelo número de amostras com seus intervalos de confiança, em preto a taxa de sobrevivência e em cinza a soma da massa retida nas duas primeiras peneiras (25,4 e 22,2 mm). A partir da Figura 31 e da Figura 32 é possível notar uma tendência nos dados de 7000 N, inviabilizando sua utilização, e estabilização do intervalo de confiança a partir de cinco amostras para as outras forças.

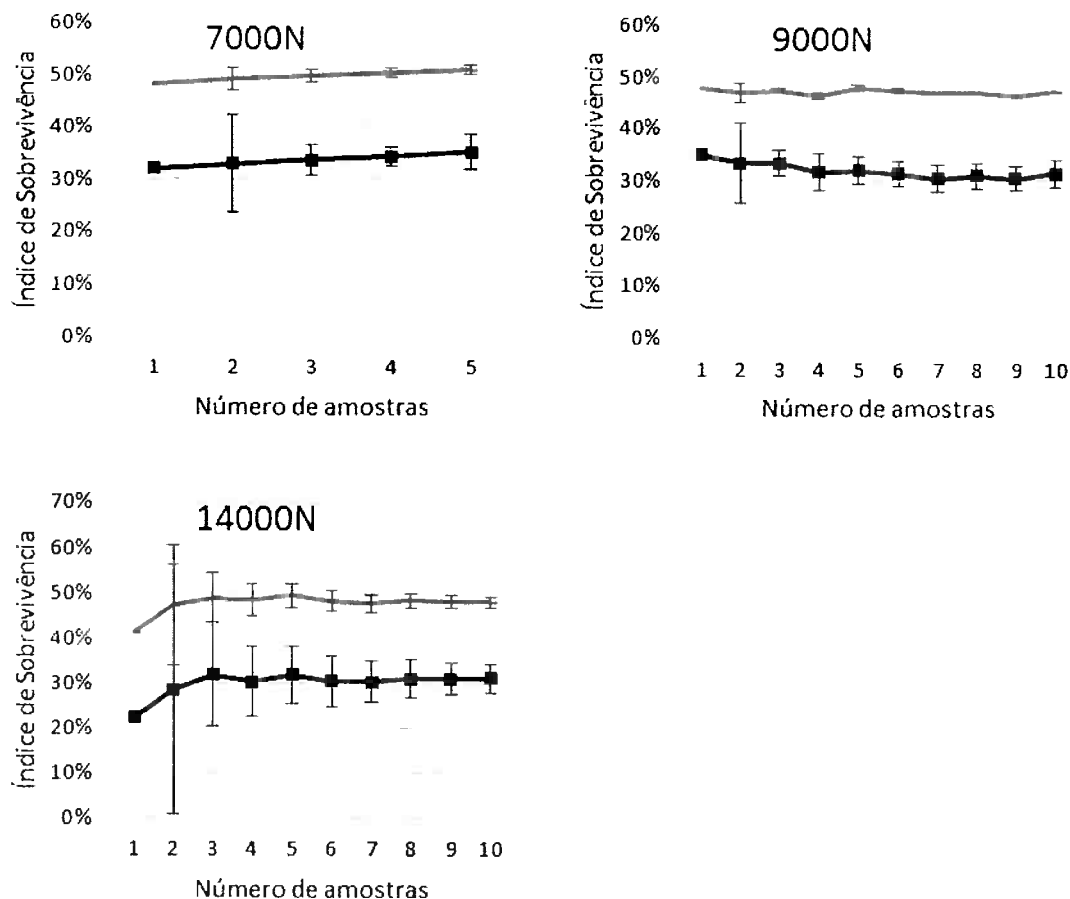


Figura 32 - Gráficos sequenciais do índice de sobrevivência contra o número de amostras com seus intervalos de confiança, em preto a taxa de sobrevivência e em cinza a mesma análise feita para a soma das massas retidas nas duas primeiras peneiras.

Ambos índices se apresentaram próximos para ambas as forças limite de compressão como pode ser visto nas Figura 31 e Figura 31. Isto pode ser um indício de o carvão utilizado ser mais friável que o utilizado por Kurauchi, M. (29). Apesar da curva cinza na Figura 31 não representar uma taxa de sobrevivência foi observada diminuição do intervalo do confiança para todas as forças, representando uma diminuição do desvio padrão amostral em todas as situações.

Para investigar tal comportamento foi feita a análise das peneiras e foi encontrado um padrão de fratura.

Padrão de fratura

Na literatura são encontradas duas recomendações de razão entre aberturas de peneiras consecutivas, raiz de dois e raiz quarta de dois. A primeira vem da convenção de Tyler onde a área de abertura de uma peneira é o dobro da seguinte. A segunda visa uma divisão fina ao inserir uma peneira intermediária entre as peneiras convencionais (32). Segue gráfico das razões entre as peneiras utilizadas neste trabalho.

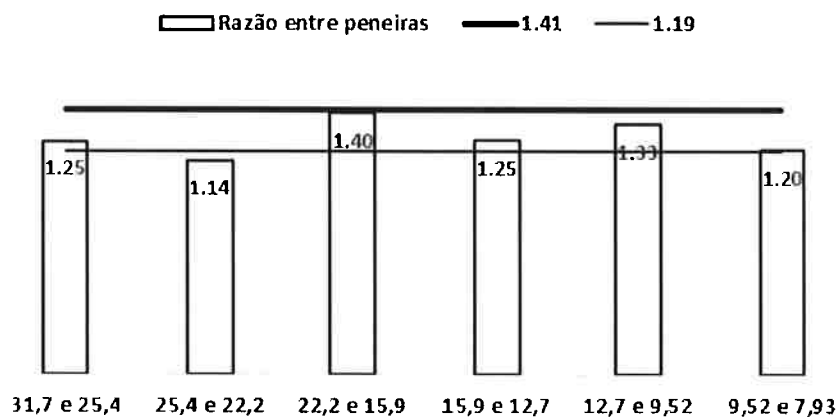


Figura 33 - Razão entre a abertura de peneiras representado pelas barras, a convenção de Tyler (2) representada pelo traço espesso, e a razão para divisão fina (2) representada pelo traço fino.

A primeira e segunda peneiras da pilha utilizada possuem razão baixa, ou seja, uma divisão muito fina, e isto apresentou um padrão de fratura macroscópico após análise amostral de partículas pós compressão a 9000 N.

A amostragem feita consistiu em escolher aleatoriamente oito partículas da massa retida nas primeiras duas peneiras pós compressão e se encontram abaixo em ordem decrescente de massa.



Figura 34 - Foto de oito amostras tipo A da Tabela 14 retiradas aleatoriamente da faixa de 25,4 após compressão e peneiramento.



Figura 35 - Foto de oito amostras tipo B da Tabela 14 retiradas aleatoriamente da faixa de 22,2 após compressão e peneiramento.

Tabela 14 - Massa ordenada conforme disposição das amostras nas Figura 34 e Figura 35.

Peneira	Massa das amostras em gramas			
25,4	A1-5,58	A2-4,70	A3-4,28	A4-3,97
	A5-2,58	A6-2,34	A7-1,54	A8-1,32
22,2	B1-3,19	B2-2,71	B3-2,05	B4-1,97
	B5-1,30	B6-1,15	B7-1,09	B8-0,62

A primeira foto apresenta trincas macroscópicas na direção radial das fibras nas amostras A1, A2 e A3, e na segunda foto na amostra B4 pode ser vista trinca na diagonal. As amostras se apresentam em forma de lascas alongadas em sua maioria, mostrando que há composição de trincas longitudinais e radiais. Amostras tais como A1, A6, B2, B5, B6, B7 e B8 apresentam indício de terem

sofrido quebra por trinca análoga a encontrada em B4, na diagonal. E as amostras A4, B1, B3 e B7 apresentam indícios de rompimento por trinca de direção radial vistas exemplarmente em A2.

O surgimento das trincas macroscópicas pode ser atribuído a tensões geradas durante o ensaio proposto pelas outras etapas de cominuição, britagem e homogeneização do carvão. Porém é pouco provável estas trincas superem em quantidade e tamanho das ocasionadas durante ensaio de compressão por proporcionarem tensões localizadas, e quando localizadas pode levar à ruptura do material.

As fotos acima não são quantitativamente conclusivas quanto ao modo de fratura durante o ensaio visto que não foi realizada amostragem visual prévia. O modo de fratura aqui encontrado pode ser originado tanto no transporte, na britagem, ou na homogeneização do leito com foco no segundo.

O material encontrado nas peneiras seguintes tem forma de lascas, dando a entender que a falha ocorre principalmente na direção das fibras e que esta seja a direção de menor resistência a compressão.

Pode ocorrer também um desvio quantitativo da taxa de sobrevivência, durante o peneiramento partículas trincadas pode ocorrer a ruptura destas, e no caso de um peneiramento curto pode ocorrer a má separação das faixas granulométricas. Retomando comentário da revisão bibliográfica, um longo tempo de peneiramento pode acabar quebrando o material em partículas menores (20), sendo importante para fins de comparação quantitativa o cuidado com os parâmetros de peneiramento.

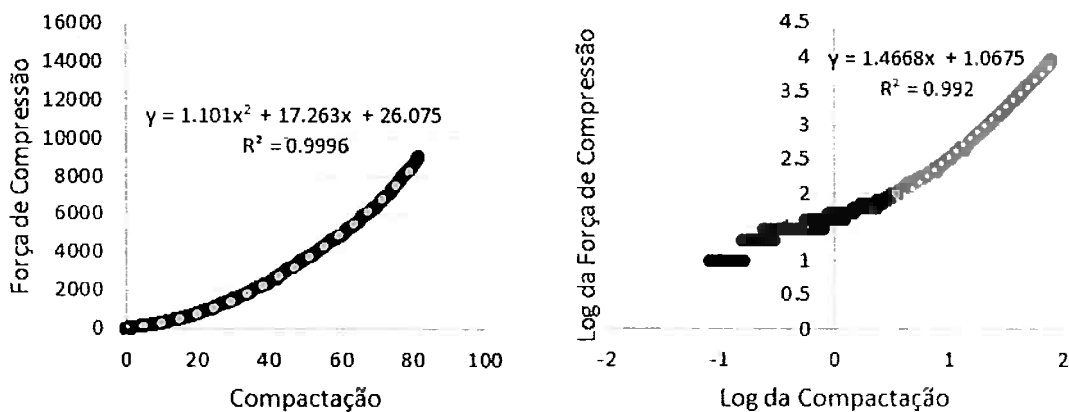


Figura 36 - Gráfico força de compressão, limite de 9000 N, contra a deformação e sua plotagem em papel dilog à direita.

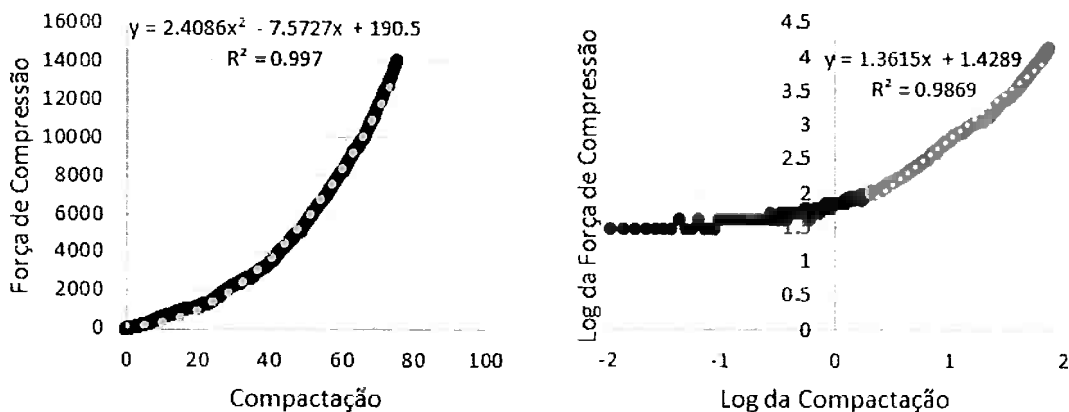


Figura 37 - Gráfico da força de compressão, limite de 14000 N, contra a deformação e sua plotagem em papel dilog à direita.

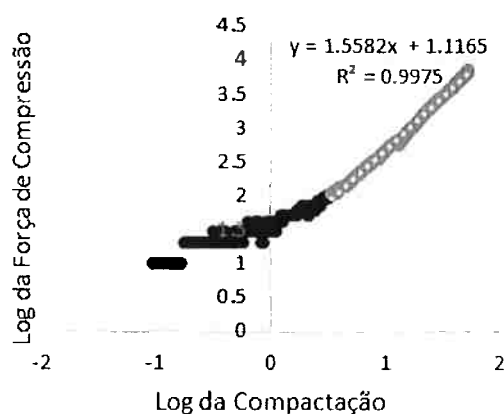
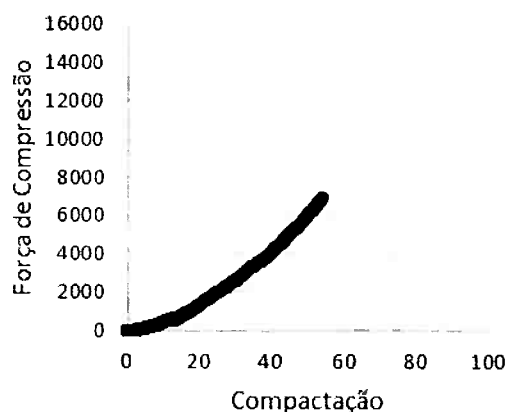
A Figura 37 não apresentou trecho final linear, indicando que a análise por meio de polinômios não é visível. A Figura 36 apresentou linearidade ao papel dilog a partir de 100 N.

Para entender um pouco melhor o comportamento do leito durante a compressão seria interessante utilizar um recipiente transparente para relacionar a força de compressão ou o deslocamento do embolo com etapas do mecanismo de fratura. É esperado num primeiro momento o avanço com pouco esforço ocorrendo a acomodação das partículas e aumento progressivo da área de contato entre elas, e em seguida um aumento progressivo do coeficiente angular devido à melhor

distribuição de cargas entre as partículas do leito ocorrendo fraturas simultâneas em diversas direções.

Como o carvão vegetal não apresenta nenhum tipo de deformação plástica e o material possui granulometria grosseira, o trabalho realizado pelo embolo se deve a ruptura das partículas, ruptura esta que deve ocorrer num primeiro instante preferencialmente no sentido das fibras por apresentar menor resistência ao cisalhamento e progressivamente ativando a ruptura em outras direções que são evidenciadas pelas Figura 34 e Figura 35. Não foi encontrado ponto de inflexão bem definido, indicativo de competição destes mecanismos.

Foram realizados três ensaios, um com cada força limite de compressão, nas partículas sobreviventes, para tal foi necessária nova seleção granulométrica e novamente escolhido o material retido na peneira de 25,4 mm. Uma comparação dos índices de sobrevivência e de quebra obtidos com estes ensaios não podem ser quantitativamente com a média, mas foi notado um comportamento distinto dos demais ensaios na curva da força de compressão contra a compactação.



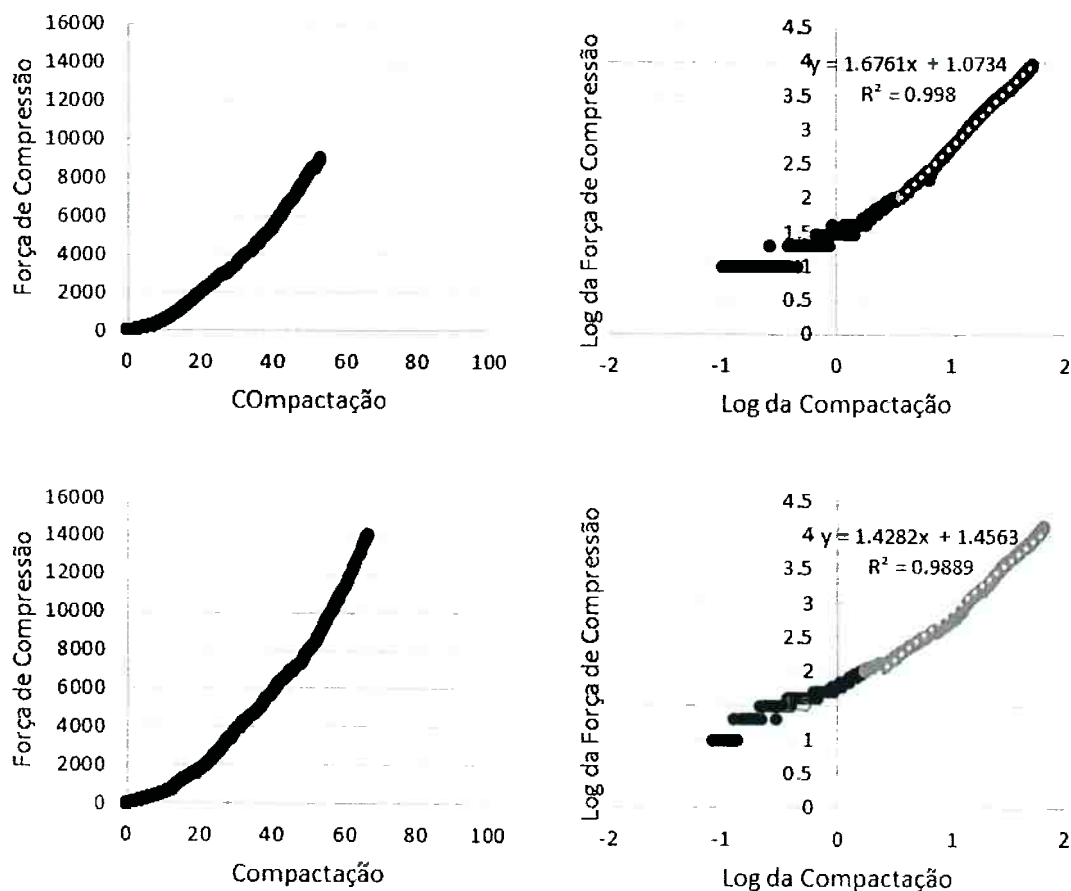


Figura 38 - Gráficos força de compressão, limite de 7000, 9000 e 14000 N, contra a deformação e sua plotagem em papel dilog à direita.

Os gráficos da Figura 38 apresentaram linearidade ao papel dilog a partir de 100 N, sendo a última amostra, a de força limite de compressão 14000 N, aquela que teve menor correlação linear. Isto indica que as partículas sobreviventes possuem maior uniformidade de propriedades que a população.

Compactação

Era esperado que para uma maior força de compressão houvesse uma maior compactação do leito, mas foi encontrada uma distribuição normal para as amostras comprimidas até 9000 N e para 14000 N a hipótese de normalidade foi rejeitada segundo teste (31). Um indício da rejeição é a média aritmética não coincidir com a mediana na Figura 39.

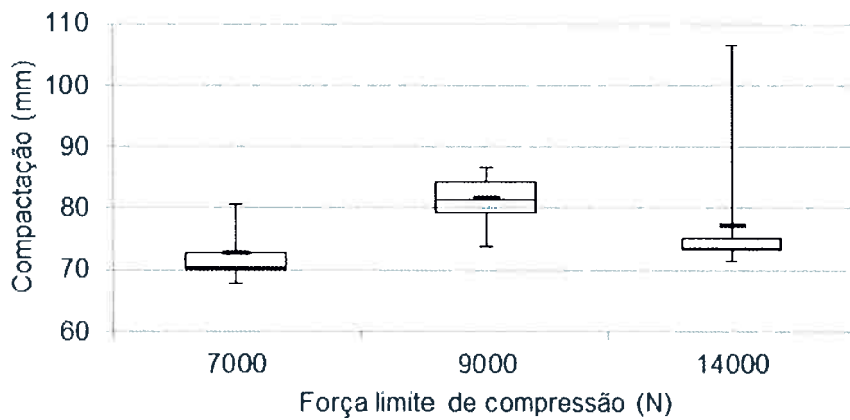


Figura 39 – Diagrama de caixas da compactação final do leito em milímetros para as forças limite de compressão utilizadas.

Após construção de gráfico de dispersão da compactação contra o índice de quebra não foi notada correlação linear entre as duas grandezas.

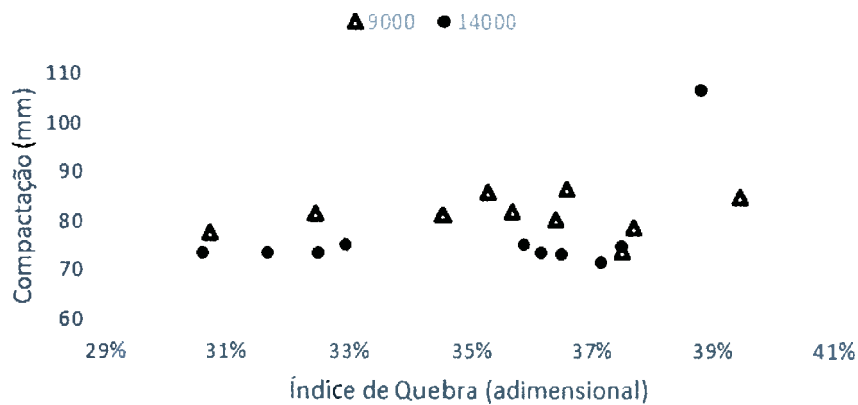


Figura 40 - Dispersão da compactação pelo índice de quebra para as diferentes forças limite de compressão empregadas.

Conclusão

Com uso de único lote, homogeneização por pilha, e assentamento do leito logo antes da compressão foram encontrados resultados normais para os índices de quebra e de sobrevivência, fato importante para realização de análises estatísticas. Com o uso do intervalo de confiança para a média destes índices foi encontrado que com cinco ensaios é possível ter boa aproximação da média da população, apesar do carvão utilizado não apresentar diferenças significativas de distribuição granulométrica para os limites de força de compressão empregados, apenas as de 7000N apresentaram diferença.

O carvão utilizado neste trabalho se apresentou mais frágil que o utilizado em trabalho anterior possivelmente pelo carvão ser de origem diferente, sendo interessante para trabalhos posteriores avaliar diversas fontes de carvão vegetal, avaliando se é possível os comparar utilizando o método.

Com o presente trabalho não foi possível encontrar uma conclusão sobre mecanismo de fratura, mas pela ausência de ponto de mudança brusca de curvatura pode existir uma competição de mecanismos. Este comportamento é um indício da aniquilação da anisotropia do carvão vegetal proposta pelo método. Através de ensaios adicionais com partículas sobreviventes foi concluído que estas apresentam maior uniformidade da resistência mecânica que a população.

Bibliografia

- 1 Bourke, J.; Manley-Harris, M.; et al. Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure? 2. A Model of the Chemical Structure of Carbonized Charcoal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 18, p. 5954–5967, 2007.
- 2 Meyers, H.; Jennings, R.E. **Charcoal Ironmaking**. UNIDO, 1978.
- 3 ABRAF Mercado de Produtos Florestais. **Anuário estatístico ABRAF 2013 ano base 2012**, p. 89–90, 2013.
- 4 Braga, R.N.B. Os parâmetros de qualidade do carvão e seus reflexos na produção de gusa. **Circular Técnica IPEF**, n. 73, p. 1–15, 1979.
- 5 Trugilho, P.F.; Silva, D.A.; et al. Comparação de métodos de determinação de densidade básica em madeira. **Acta Amazonica**, v. 1, n. 20, p. 307–319, 1990.
- 6 Brito, J.O.; Barrichelo, L.E.G. CONSIDERAÇÕES SOBRE A PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL COM MADEIRAS DA AMAZÔNIA. **IPEF**, v. 2, n. 5, p. 1–25, 1981.
- 7 Takano, C. Processos de Preparação de Matérias Primas Siderúrgicas. In: NG de Alcantara, C de M Neto, et al. (Ed.); **Introdução à siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração, 2007.
- 8 Oliveira, J.; Gomes, P.; et al. **Carvão vegetal-destilação, carvoejamento, propriedades e controle de qualidade**. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, 1982.
- 9 Pacheco, C. Conceitos Básicos de Secagem. 1–13. Disponível em: http://sites.poli.usp.br/d/pqi2530/alimentos/pacheco_secagem_cap_1.pdf. Acesso em 15 de abril de 2015.
- 10 Takano, C.; Mourão, M.B.; et al. Sustainable charcoal ironmaking in Brazil. In International Symposium on Ironmaking for Sustainable Development; 2010; Osaka: The Iron and Steel Institute of Japan. p. 93-96.
- 11 Brito, J.O. Princípios da Produção e Utilização de Carvão Vegetal de Madeira. **Documentos florestais**, n. 9, p. 19, 1990. Disponível em: www.ipef.br/publicacoes/docflorestais/cap9.pdf. Acesso em; 1 de novembro de 2015.
- 12 Antal, M.J.J.; Grønli, M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production †. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1619–1640, 2003.
- 13 (1996). Webster's College Dictionary. Disponível em: <http://www.yourdictionary.com/flash#websters>. Acesso em: 28 de setembro de 2015
- 14 Antal, M.J.J.; Mochizuki, K.; et al. Flash Carbonization of Biomass.

Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 42, n. 16, p. 3690–3699, 2003.

15 Brito, J.O.; Barrichelo, L.E.G.; et al. Análise da produção energética e de carvão vegetal de espécies de eucalipto. **IPEF**, n. 23, p. 53–56, 1983.

16 FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS **Industrial Charcoal Making**. Roma: FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 1985.

17 Associação Brasileira de Metais **Siderurgia Brasileira a Carvão Vegetal**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1975.

18 Quirino, W.F.; Brito, J.O. Características e índice de combustão de briquetes de carvão vegetal. **LPF - Série Técnica**, n. 13, 1991. Disponível em: <http://www.mundoflorestal.com.br/arquivos/indice.pdf> . Acesso em: 19 de setembro de 2014.

19 Byrne, C.E.; Nagle, D.C. Carbonization of wood for advanced materials applications. **Carbon**, v. 35, n. 2, p. 259–266, 1997.

20 German, R.M. **Powder metallurgy science**. 2nd ed. Princeton, New Jersey, Metal Powder Industries Federation, p.472, 1994.

21 Hertzberg, R.W. Statistical Nature of Fracture: Weibull Analysis. In: **Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials**. 1996, p. 810.

22 Antal, M.J.J.; Allen, S.; et al. Attainment of the theoretical yield of carbon from biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 11, p. 4024–4031, 2000.

23 Brito, J.O.; Barrichelo, L.E.G. CORRELAÇÕES ENTRE CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DA MADEIRA E A PRODUÇÃO DE CARVAO VEGETAL: I. DENSIDADE E TEOR DE LIGNINA DA MADEIRA DE EUCALIPTO. **Circular Técnica IPEF**, v. 5, n. 14, p. 17–24, 2010.

24 Kumar, M.; Gupta, R.C. Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars. **Journal of Materials Science**, v. 30, n. 2, p. 544–551, 1995.

25 Stubington, J.F.; Sumaryono Release of volatiles from large coal particles in a hot fluidized bed. **Fuel**, v. 63, n. 7, p. 1013–1019, 1984.

26 Kurosaki, F.; Ishimaru, K.; et al. Microstructure of wood charcoal prepared by flash heating. **Carbon**, v. 41, n. 15, p. 3057–3062, 2003.

27 Blankenhorn, P.R.; Kline, D.E.; et al. Dynamic Mechanical Behavior of Black Chery Wood (*Punus Serotida* EHER.). **Carbon**, v. 11, p. 603–611, 1973.

28 Kumar, M.; Verma, B.B.; et al. Mechanical Properties of Acacia and Eucalyptus Wood Chars. **Energy Sources**, v. 21, n. 8, p. 675–685, 2010.

29 Kurauchi, M.H.N. Uma abordagem de ensaio de resistência mecânica de carvão vegetal. p. 102. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia

Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

30 D'Agostino, R.B.; Belanger, A.; et al. A Suggestion for Using Powerful and Informative Tests of Normality. **American Statistician**, v. 44, n. 4, p. 316–321, 1990.

31 Shapiro, S.S.; Wilk, M.B. An Analysis of Variance Test for Normality (Complete Samples). **Biometrika**, v. 52, n. 3/4, p. 591–611, 1965.

32 Carpenter, B.F.G.; Deitz, V.R. Methods of Sieve Analysis With Particular Reference to Bone Char. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 45, n. 4, p. 328–345, 1949.

Apêndice

Ensaio	Carga	Massa	Compactação	Massa (g) retida nas peneiras de abertura em mm						
	(N)	(g)	(mm)	25,4	22,2	15,9	12,7	9,52	7,93	fundo
1	14000	610,08	106,45	136,25	116,33	109,65	52,55	38,60	21,95	134,75
2	14000	554,23	73,44	193,09	102,10	83,00	50,90	22,75	14,03	88,36
3	14000	592,20	73,44	228,10	82,20	82,10	42,40	27,55	18,15	111,70
4	14000	577,98	73,43	146,70	126,45	80,24	53,27	37,29	20,17	113,86
5	14000	600,00	75,26	228,86	89,38	64,77	36,87	32,08	23,95	124,09
6	14000	573,88	75,00	134,02	109,62	115,95	41,13	33,33	16,17	123,66
7	14000	587,67	71,57	175,05	83,53	92,62	47,10	36,58	21,46	131,33
8	14000	605,85	73,62	218,24	110,47	64,93	39,75	32,07	19,56	120,83
9	14000	582,16	73,38	182,50	89,76	67,68	59,38	33,96	20,15	128,73
10	14000	581,16	75,37	183,46	82,88	90,80	47,46	32,49	18,67	125,40
11	9000	603,75	81,39	212,31	76,31	90,02	47,45	31,15	18,05	128,46
12	9000	580,44	86,56	184,06	83,91	79,22	45,18	35,37	21,37	131,33
13	9000	588,07	86,09	196,84	86,80	85,32	33,91	33,18	21,07	130,95
14	9000	588,00	73,78	158,48	95,88	96,20	55,92	33,70	18,45	129,24
15	9000	579,72	81,67	191,06	120,46	65,72	50,24	26,65	19,19	106,40
16	9000	585,00	78,92	166,62	96,04	74,91	47,80	37,91	20,73	140,99
17	9000	592,00	80,48	148,87	118,90	105,39	37,04	39,59	18,24	121,27
18	9000	573,70	82,04	200,49	71,02	78,10	43,40	28,09	20,70	131,90
19	9000	581,00	85,14	150,04	88,84	96,04	45,99	33,29	19,11	145,24
20	9000	588,00	77,67	239,53	74,09	74,00	42,38	29,33	16,48	112,19
21	7000	574,09	72,83	225,07	114,83	69,34	27,48	27,77	16,58	90,74
22	7000	594,54	80,73	258,42	97,18	63,63	27,95	29,76	16,30	99,98
23	7000	579,28	67,94	245,39	92,20	69,12	35,32	28,39	16,84	92,02
24	7000	592,33	70,47	246,86	88,76	71,05	38,93	23,60	15,80	107,33
25	7000	594,43	70,11	296,84	61,27	72,07	36,94	25,20	13,24	88,15
26	7000	595,50	54,02	281,66	70,27	95,73	32,03	22,38	8,75	84,68
27	9000	603,40	53,34	283,66	80,57	75,54	37,45	22,81	14,61	86,22
28	14000	603,02	66,15	179,91	105,18	93,08	38,90	34,26	17,22	132,33