MARTIM HIDEKI NAKAYAMA KURAUCHI

Uma abordagem de ensaio de resistência mecânica de carvão vegetal

São Paulo

2014

MARTIM HIDEKI NAKAYAMA KURAUCHI

Uma abordagem de ensaio de resistência mecânica de carvão vegetal

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

Área de Concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Livre Docente Cyro Takano

São Paulo

2014

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 25 de setembro de 2014.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

Catálogo-na-publicação

Kurauchi, Martim Hideki Nakayama

**Uma abordagem de ensaio de resistência mecânica de carvão vegetal / M.H.N. Kurauchi. – versão corr. – São Paulo, 2014.
102 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Carvão vegetal I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Nome: KURAUCHI, Martim Hideki Nakayama

Título: Uma abordagem de ensaio de resistência mecânica de carvão vegetal

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências no Programa de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr.

Instituição:

Julgamento:

Assinatura:

Prof. Dr.

Instituição:

Julgamento:

Assinatura:

Prof. Dr.

Instituição:

Julgamento:

Assinatura:

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Cyro Takano, por sua atuação como orientador deste trabalho e mentor pessoal e profissional, com quem continuo aprendendo desde 2007 a questionar e resolver problemas de maneira estruturada e com empenho.

Aos meus pais Ana e Mario e meu irmão Toshi pelo apoio durante a vida inteira.

À Hatch, representada por meu ex-chefe Brian Wiggins, que me permitiu fazer o mestrado em tempo parcial juntamente com o trabalho.

Aos colegas André Luís Souza, Daniel Shimba Song, Jonathan Miura e Lucas Teoi pelo auxílio com a execução dos experimentos.

Aos colegas César Yuji Narita, Lina Varon, Solon Tagusagawa, Tiago Ramos Ribeiro e Prof. Dr. Marcelo Breda Mourão por auxiliarem no processo de revisão dos artigos.

RESUMO

KURAUCHI, M. H. N. **Uma abordagem de ensaio de resistência mecânica de carvão vegetal.** 2014. 102 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

A indústria de ferro e aço corresponde a cerca de 8% das emissões globais de CO₂. O carvão vegetal é uma alternativa existente ao uso de carvão fóssil e coque na indústria metalúrgica e é utilizado em alguns altos fornos no Brasil. Embora possua algumas vantagens em termos de maior reatividade e menor teor de cinzas em relação ao coque, o carvão vegetal possui baixa resistência mecânica e alta friabilidade, dificultando o transporte, manuseio e os processos. Não existem normas para avaliar a resistência à compressão de carvão vegetal, e os métodos existentes empregados em outras pesquisas consistem em preparar corpos de prova livres de defeitos e comprimi-los na direção das fibras. Por se tratar de um material com formato irregular, granular e anisotrópico, estes ensaios podem não revelar o comportamento de um leito de carvão vegetal, como um todo, quando sujeito a cargas compressivas. Isto pode não representar condições industriais, onde a carga sobre o carvão não é aplicada exclusivamente na direção das fibras, mas é aplicada de maneira aleatória. Esta dissertação propõe uma abordagem para se quantificar os efeitos da aplicação de cargas compressivas sobre um leito de carvão vegetal distribuído aleatoriamente. Isto representa uma tentativa de simular condições mais próximas das industriais, como ocorreria em um alto forno, em vez de fazer a análise de pedaços individuais de carvão. Foi montado um aparato consistindo em um tubo contendo um leito de carvão e com um êmbolo empurrado por máquina de ensaio universal. As experiências consistem em utilizar o aparato para realizar repetições de ensaios de compressão de carvão de tamanho inicial controlado. Assim, é obtida uma distribuição granulométrica em função da carga aplicada, que é classificada por peneiramento e pesagem. A partir disto, a distribuição granulométrica é analisada de forma qualitativa e quantitativa com uso de ferramentas estatísticas. Através dos índices de quebra e sobrevivência, o método produz resultados reprodutíveis com

número de repetições suficiente. Desta forma, é possível prever o comportamento de um leito de carvão vegetal sob compressão.

Palavras-chave: Carvão vegetal. Resistência mecânica. Anisotropia. Compressão de leito.

ABSTRACT

KURAUCHI, M. H. N. **An approach of charcoal mechanical strength tests.** 2014. 102 p. Dissertation (Master) – Metallurgical and Materials Department of the Polytechnic School of the University of São Paulo, São Paulo, 2014.

The iron- and steel industry is responsible for about 8% of the total global CO₂ emissions. Charcoal is an existing alternative to the use of coal and coke in the metallurgical industry and is used in some blast furnaces in Brazil. Although it has some advantages against coke in terms of higher reactivity and lower ash contents, charcoal has inherently low mechanical strength and high friability, imposing difficulties to its transportation, handling and use in processes. There are no standards to evaluate charcoal compression strength, and the existing methods used in other researches consist in using prepared specimens and compressing them in the direction of the fibres. As charcoal is irregular shaped, granular and anisotropic, these tests may not reveal the behaviour of a charcoal bed, as a whole, when undergoing compressive loads. This may not relate to industrial conditions, where the load on charcoal is not exclusively applied on the direction of the fibres, but is randomly applied instead. This dissertation proposes an approach to quantify the effects of applying load on randomly distributed bulk charcoal. This represents an attempt of simulating conditions similar to what is expected in the industrial practice, such as in a blast furnace, rather than analysing individual pieces of charcoal. An apparatus has been prepared consisting of a tube and a piston that is pushed by an universal test machine. The experiments consist in carrying out repeated tests of compression of controlled sized charcoal with the apparatus. A particle size distribution is obtained as a function of the applied load, which is then classified by screening and weighing. Based on that, the particle size distribution is analysed both qualitative and quantitatively by using statistical tools. By means of the friability and survivability indexes, the method generates reproducible results with a sufficient number of repeats. In this way, it is possible to predict the behaviour of charcoal bulk under compression.

Keywords: Charcoal. Mechanical strength. Anisotropy. Bulk compression.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Variação da composição com a temperatura máxima do processo, com referência à madeira seca. Fonte: de Oliveira et al. (8), adaptado.	31
Figura 2. Variação de rendimento e teor de carbono fixo de noz de macadâmia seca ao ar com a pressão atmosférica da carbonização a 450°C por 15 minutos. Fonte: Antal Jr. e Grønli (2), adaptado.....	32
Figura 3. Porcentagem de rendimento de carvão em função da pressão, temperatura, tempo de carvoejamento e variedade de madeira. Fonte: Antal Jr. e Grønli (2), adaptado.	33
Figura 4. Porcentagem de carbono fixo em função da pressão, temperatura, tempo de carvoejamento e variedade de madeira. Fonte: Antal Jr. e Grønli (2), adaptado.	33
Figura 5. Porcentagem do rendimento de carbono fixo em função da pressão, temperatura, tempo de carvoejamento e variedade de madeira Fonte: Antal Jr. e Grønli (2), adaptado.	34
Figura 6. Variação dos teores de cinzas, voláteis e carbono fixo em função da temperatura e do tempo de processamento com utilização de madeira de Eucalyptus sp. seca por dois dias em estufa a 105°C. Fonte: Narita (39), adaptado.	35
Figura 7. Encolhimento e perda de massa de uma placa de madeira conforme a temperatura de carvoejamento. Fonte: Treusch et al. (43), adaptado.....	37
Figura 8. Variação da densidade aparente do carvão com a densidade básica da madeira após carvoejamento a 450°C por 3 horas. Fonte: Brito e Barrichelo (44), adaptado.	38
Figura 9. Diminuição da densidade aparente em função da temperatura de carvoejamento. Fonte: Treusch et al. (43), adaptado.	39
Figura 10. Variação da densidade do carvão vegetal de Prunus serotina em função da temperatura de carvoejamento. Fonte: de Oliveira et al. (8), adaptado.	40

Figura 11. Tensão de ruptura de carvão vegetal de eucalipto, com compressão no sentido da fibra, em função da temperatura de carvoejamento. Fonte: de Oliveira (8), adaptado.	42
Figura 12. Variação da resistência ao impacto de acácia e eucalipto em forma granular e cúbica em função da temperatura de carvoejamento. Fonte: Kumar et al. (9), adaptado.	43
Figura 13. Microscopia eletrônica de varredura de vários carvões vegetais. (a) e (b): carvão de caroço de milho de 20 a 40 mesh; (c) e (d): carvão de frutose de 20 a 40 mesh; (e) e (f): carvão de lignina Kraft de 20 a 40 mesh. Fonte: Antal Jr., et al. (50).	47
Figura 14. Esquema do câmbio vascular e da madeira de <i>Liriodendron tulipifera</i> , representativo para a maior parte das madeiras duras. Fonte: Kumar e Gupta (49), traduzido.	48
Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura de eucalipto, vista em (a) seção transversal e (b) seção longitudinal às fibras. Fonte: Kumar e Gupta (49).	49
Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura de carvão de eucalipto feito em 1 hora a 1050°C com alta taxa de aquecimento, vista em (a) seção transversal e (b) seção longitudinal às fibras. Fonte: Kumar e Gupta (49).	49
Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura de carvão de acácia feito por 1 hora a 600°C com alta taxa de aquecimento. Vista geral (a) e ampliação na região dos microporos (b). Fonte: Kumar e Gupta (49).	50
Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura de carvões vegetais de acácia com carvoejamento por 1 hora a (a) 260°C, (b) 400°C, (c) 600°C, (d) 1000°C e (e) 1200°C, todos com baixa taxa de aquecimento. Fonte: Kumar e Gupta (49).	51
Figura 19. Esboço do experimento executado por Gustafsson et al. para compressão de pelotas de minério de ferro. Fonte: Gustafsson et al. (51), traduzido.	52
Figura 20. Esboço do aparato utilizado para ensaios de resistência à compressão de carvão vegetal. A carga é aplicada por uma máquina de ensaio universal (a) e transmitida para a amostra (b) por meio de uma barra de transmissão opcional (c) que empurra um pistão circular (d). Todo o material é	

retido por meio de uma carcaça de aço (e) e é posicionado em cima de uma superfície plana (f). Fonte: o autor.54

Figura 21. Foto do aparato utilizado para ensaios de resistência à compressão de carvão vegetal.54

Figura 22. Diagrama de caixa dos resultados da distribuição granulométrica de carvão vegetal após compressão para carvão com tamanho inicial $-31,7 +25,4$ mm e forças variando de 5000 a 14000 N. Os limites inferior e superior das caixas são o primeiro e terceiro quartis, respectivamente. A linha no meio da caixa é a mediana dos resultados. As barras de erro indicam o mínimo e máximo dos dados. Os traços em vermelho representam a média dos dados. Fonte: o autor.62

Figura 23. Diagrama de caixa dos resultados da distribuição granulométrica de carvão vegetal após compressão para carvão com tamanho inicial $-25,4 +22,2$ mm e forças variando de 5000 a 14000 N. Os limites inferior e superior das caixas são o primeiro e terceiro quartis, respectivamente. A linha no meio da caixa é a mediana dos resultados. As barras de erro indicam o mínimo e máximo dos dados. Os traços em vermelho representam a média dos dados. Fonte: o autor.63

Figura 24. Diagramas de probabilidade normal das porcentagens retidas de carvão vegetal após compressão em diferentes forças variando entre 5000 a 14000 N e tamanhos iniciais variando entre $-31,7 +25,4$ mm e $-25,4 +22,2$ mm construídos de acordo com o método de D'Agostino (52). Os tamanhos das peneiras são 25,4, 22,2, 15,9, 12,7, 9,52 e 7,93 mm. Fonte: o autor.64

Figura 25. Diagramas de probabilidade normal dos resultados do índice de quebra pelo método de D'Agostino (52) para cada uma das forças de compressão aplicadas de 5000 a 14000 N. Fonte: o autor.66

Figura 26. Índice de quebra médio após compressão com diferentes valores de força máxima para duas distribuições granulométricas, $-31,7 +25,4$ mm e $-25,4 +22,2$ mm. As barras de erro correspondem a um intervalo de 95% de confiança para a média de uma amostra com 30 pontos. Fonte: o autor.66

Figura 27. Índice de sobrevivência após compressão com diferentes forças máximas para duas distribuições granulométricas, -31,7 +25,4 mm e -25,4 +22,2 mm. As barras de erro correspondem a um intervalo de 95% de confiança da média de uma amostra de 30 pontos. Onde não é mostrado um intervalo, a distribuição da amostra não correspondeu a uma distribuição normal. Fonte: o autor.68

Figura 28. Porcentagens retidas de carvão em cada peneira, correlacionadas com a força de compressão para amostras de tamanho inicial -31,7 +25,4 mm. Os limites inferior e superior das caixas são o primeiro e terceiro quartis, respectivamente. A linha no meio da caixa é a mediana dos resultados. As barras de erro indicam o mínimo e máximo dos dados. Os traços em vermelho representam a média dos dados. Onde não é mostrada uma caixa (> 7,93 mm), o primeiro e terceiro quartis são idênticos. As porcentagens retidas acumuladas também são mostradas no canto direito e relacionadas com o tamanho médio. Fonte: o autor.70

Figura 29. Porcentagens retidas de carvão em cada peneira, correlacionadas com a força de compressão para amostras de tamanho inicial -25,4 +22,2 mm. Os limites inferior e superior das caixas são o primeiro e terceiro quartis, respectivamente. A linha no meio da caixa é a mediana dos resultados. As barras de erro indicam o mínimo e máximo dos dados. Os traços em vermelho representam a média dos dados. Onde não é mostrada uma caixa (> 25,4 mm), o primeiro e terceiro quartis são idênticos. As porcentagens retidas acumuladas também são mostradas no canto direito e relacionadas com o tamanho médio. Fonte: o autor.72

Figura 30. Resultados de ensaio para influência da massa ensaiada (g) com carga máxima de 7000 N e faixa granulométrica -31,7 +25,4 mm. As barras de erro correspondem ao desvio padrão da amostra. Fonte: o autor.75

Figura 31. Resultados de ensaio para influência da massa ensaiada (g) com carga máxima de 7000 N e faixa granulométrica entre 25,4 e 22,2 mm. As barras de erro correspondem ao desvio padrão da amostra. Fonte: o autor.75

Figura 32. Relação entre número de ensaios realizados e a média do índice de quebra para duas distribuições granulométricas, -31,7 +25,4 mm e -25,4 +22,2 mm, e quatro forças aplicadas variando entre 5000 a 14000 N. Fonte: o autor.77

Figura 33. Relação entre número de ensaios realizados e a média do índice de sobrevivência para duas distribuições granulométricas, -31,7 +25,4 mm e -25,4 +22,2 mm, e quatro forças aplicadas variando entre 5000 a 14000 N. Fonte: o autor.78

Figura 34. Relação entre número de ensaios realizados e o desvio da média do índice de quebra com confiança de 95% para duas distribuições granulométricas, -31,7 +25,4 mm e -25,4 +22,2 mm, e quatro forças aplicadas variando entre 5000 a 14000 N. Fonte: o autor.79

Figura 35. Relação entre número de ensaios realizados e o desvio da média do índice de sobrevivência com confiança de 95% para duas distribuições granulométricas, -31,7 +25,4 mm e -25,4 +22,2 mm, e quatro forças aplicadas variando entre 5000 a 14000 N. Fonte: o autor.80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros operacionais calculados para altos fornos a coque e carvão vegetal selecionados, sem e com injeção de carvão pulverizado nas ventaneiras. Fonte: Takano et al. (12), adaptado.....	21
Tabela 2. Normas ABNT para caracterização de carvão vegetal e normas ASTM para caracterização de coque, que podem ser utilizadas para carvão vegetal.....	22
Tabela 3. Resumo de algumas normas ABNT para caracterização de carvão vegetal.....	22
Tabela 4. Análise imediata de alguns carvões vegetais.....	27
Tabela 5. Composição química de diversos carvões vegetais. Fonte: Antal Jr. e Grønli (2).	28
Tabela 6. Densidade da madeira e do carvão produzido a 450°C por 3 horas para diversas espécies de eucalipto. Fonte: Brito e Barrichelo (44).....	37
Tabela 7. Variação da quantidade de finos do carvão em função da umidade inicial da madeira. Fonte: de Oliveira et al. (8).	45
Tabela 8. Análise imediata do carvão vegetal utilizado neste estudo e comparação com outras análises típicas de carvão obtidas no manual <i>Industrial Charcoal Making</i> (14).	58
Tabela 9. Resultados do teste de Shapiro-Wilk (53) com as porcentagens retidas de carvão vegetal após compressão a forças diferentes entre 5000 a 14000 N e tamanhos iniciais variando de -31,7 +25,4 mm e -25,4 +22,2 mm. Os tamanhos das peneiras são de 25,4, 22,2, 15,9, 12,7, 9,52 e 7,93 mm. V representa verdadeiro e indica que a distribuição é normal com confiança de 95%; falso indica que a distribuição não passou no teste de normalidade. Fonte: o autor.	65

SUMÁRIO

1. Introdução	17
2. Objetivo	19
3. Revisão Bibliográfica	20
3.1. O Uso do Carvão Vegetal na Indústria Metalúrgica	20
3.2. Métodos de Caracterização do Carvão Vegetal	21
3.3. Características Químicas do Carvão Vegetal	25
3.3.1.1. Análises Imediata e Elementar	25
3.3.1.2. Carbono Fixo	28
3.3.1.3. Voláteis	29
3.3.1.4. Cinzas	29
3.3.1.5. Umidade	30
3.3.2. Influência dos Processos nas Características Químicas	31
3.3.3. Poder Calorífico	35
3.4. Caracterização Física	36
3.4.1. Densidade e Porosidade	36
3.4.2. Resistência Mecânica	40
3.5. Caracterização Metalúrgica	44
3.5.1. Reatividade	44
3.5.2. Geração de Finos	44
3.6. Caracterização Mineralógica	46
3.7. Compressão de Leitos	51
4. Materiais e Métodos	53
4.1. Descrição Geral	53
4.2. Equipamentos	53
4.3. Descrição do Experimento	54

4.3.1. Britagem do Carvão	55
4.3.2. Classificação Granulométrica do Carvão Britado	56
4.3.3. Seleção da Faixa Granulométrica	56
4.3.4. Pesagem da Amostra de Carvão	56
4.3.5. Adição da Amostra ao Aparato	56
4.3.6. Ensaio de Compressão	57
4.3.7. Remoção da Amostra.....	57
4.3.8. Classificação Granulométrica da Amostra Ensaída.....	57
4.3.9. Pesagem das Faixas Granulométricas da Amostra Ensaída	57
4.4. Materiais	57
5. Resultados e Discussão	59
5.1. Influência da Carga Máxima do Ensaio e da Granulometria Inicial.....	60
5.1.1. Análise Estatística dos Resultados	60
5.1.2. Índices de Friabilidade e Sobrevivência	65
5.1.3. Efeito da Força na Distribuição Granulométrica	69
5.2. Ensaios Adicionais Realizados	74
5.3. Quantidade de Ensaios Realizados	76
5.4. Oportunidades para Futuros Trabalhos	80
6. Conclusão	82
7. Bibliografia.....	83
APÊNDICE A – Resultados dos Ensaios	89
ANEXO A – Diagrama de Ellingham	101

1. Introdução

A indústria de ferro e aço representa cerca de 30% das emissões diretas globais de CO₂ do setor industrial, que corresponde a 27% das emissões diretas globais (1). Portanto, apenas esta indústria contribui diretamente com cerca de 8% de todo o CO₂ emitido para a atmosfera. A maioria destas emissões é originada pelo uso de carvão fóssil e seu derivado, coque, que são necessários como redutor e combustível nos altos fornos. O carvão fóssil é extraído da terra e seu uso acarreta na transferência de carbono presente no solo para a atmosfera, contribuindo com o aumento da emissão de gases do efeito estufa.

Carvão vegetal, uma alternativa sustentável, tem sido utilizado como substituto do coque em alguns altos fornos no Brasil (1) e também é aplicável para a produção de FeSi (2), silício metalúrgico, ferromanganês, ferrocromo, entre outros. Ao contrário do carvão fóssil, a utilização de carvão vegetal em processos metalúrgicos pode ter balanço neutro de CO₂ ou até fixar carbono no solo com o uso de florestas plantadas (3). No entanto, há algumas diferenças significativas no uso do carvão vegetal em relação ao carvão fóssil ou coque nos processos metalúrgicos, como:

- Menor resistência mecânica: o transporte e manuseio são mais difíceis que o do carvão fóssil ou coque, pois o carvão vegetal pode não suportar os mesmos esforços mecânicos que o carvão fóssil;
- Maior reatividade: o carvão vegetal reage muito mais rápido que carvão fóssil e coque, podendo aumentar velocidades de reação no alto forno, mas também gerando gás de saída com maior relação CO/CO₂;
- Menor teor de cinzas: forma-se menos escória quando se utiliza carvão vegetal em vez de coque, o que se traduz em um menor consumo energético, pois menos escória tem que ser aquecida e há menor exigência de adição de fluxantes;
- Maior teor de CaO, menor SiO₂: as cinzas do carvão vegetal são naturalmente básicas, exigindo menos adição de fluxantes;
- Menos enxofre: a quantidade de enxofre é naturalmente mais baixa, permitindo que a escória seja menos básica que a do alto forno a coque, para mesmo teor de enxofre no gusa;
- Mais fósforo: é gerado um gusa com teor mais alto de fósforo.

A menor resistência do carvão vegetal em relação ao carvão fóssil e coque limita sua utilização em processos como o alto forno (4). Este é um dos motivos pelo qual os altos fornos a carvão vegetal tem que ser mais baixos e menores que os a coque (5), com capacidade máxima de produção anual de 500.000 t de gusa.

Não há normas específicas para determinação de resistência mecânica do carvão vegetal. Na indústria são utilizados os métodos de ensaio de queda (NBR 7416 (6)) e de tamboreamento (NBR 8740 (7)) para avaliação comparativa do carvão vegetal utilizado no processo. Estas normas são provenientes de ensaios para coque. Alguma crítica pode ser feita ao uso do tamboreamento para avaliação do carvão vegetal. Por ser muito mais friável que o coque, o carvão vegetal pode acabar gerando uma quantidade de finos que não permita precisão na distinção de diferentes tipos de carvão. Na literatura, existem alguns métodos para se determinar a resistência mecânica do carvão que consistem em preparar corpos de prova cortando o carvão vegetal em um formato, eliminando quaisquer trincas e aplicando a carga na direção das fibras (8,9,10). No entanto, durante um processo metalúrgico convencional, não há ainda uma maneira de se posicionar carvão vegetal ou coque de maneira ordenada dentro de um forno. Isto reduz a utilidade de testes com corpos de prova, pois nestes casos os resultados de resistência à compressão não consideram a carga ortogonal às fibras do carvão.

Desta forma, este trabalho se propõe a estudar se é possível fazer uma análise da compressão de leitos de carvão aleatoriamente distribuído para contabilizar também as propriedades anisotrópicas do carvão, que é anisotrópico por causa da anisotropia natural da madeira (11). Adicionalmente, após aperfeiçoamentos e validação, haveria o benefício de se ter um ensaio mais próximo do que ocorre industrialmente, onde o carvão normalmente é despejado por alimentadores, correias ou silos.

É feita uma análise estatística dos resultados de compressão de leito. A partir do resultado de um número suficiente de ensaios, é possível descrever o comportamento do carvão vegetal através do índice de quebra ou de sua distribuição granulométrica. Este tipo de informação pode gerar parâmetros para a melhoria operacional e do projeto de altos fornos a carvão vegetal.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é propor um método reprodutível e padronizável para avaliação qualitativa e quantitativa da resistência mecânica de carvão vegetal. Com um método padronizado, pode então haver comparação das resistências de diversos tipos de carvão e análise do efeito de parâmetros de processo do carvoejamento.

A motivação para este trabalho é a inexistência de norma específica para a quantificação da resistência mecânica à compressão do carvão vegetal. Existem normas para quantificar a resistência à abrasão (NBR 8740) e índice de quebra por impacto (NBR 7416), mas não resistência à compressão.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. O Uso do Carvão Vegetal na Indústria Metalúrgica

Carvão vegetal é um dos reagentes utilizados na indústria metalúrgica como redutor e como combustível devido ao seu carbono contido, e é uma alternativa ao uso de coque.

A combustão de carbono é uma reação exotérmica, e boa parte dos metais pode ser reduzida com carbono, como pode ser observado no diagrama de Ellingham (ANEXO A) e em livros sobre metalurgia extrativa (12). A combinação destas duas propriedades faz o carbono ser o reagente mais convencional na metalurgia, uma vez que tanto capacidade redutora quanto energia podem ser fornecidas por apenas um material, seja este carvão vegetal, carvão fóssil ou coque.

Carvão vegetal pode ser utilizado na siderurgia em substituição ao coque, mas isto implica em algumas alterações no projeto do forno para se adequar às diferentes características. Em particular, altos fornos a carvão vegetal são mais baixos e bem menores, por causa da menor resistência mecânica à compressão. Outra diferença é a maior reatividade do carvão vegetal, que faz com que seu consumo pela reação de Boudouard seja mais acentuado, causando diminuição da temperatura na zona de reserva térmica (13). A Tabela 1 apresenta diferenças entre altos fornos a coque e a carvão vegetal, obtidas por uma mistura de simulações numéricas e dados de benchmark. Nota-se em particular a diferença de volume útil dos fornos, o que indica que altos fornos a coque são muito maiores que fornos a carvão vegetal.

Outras diferenças notáveis da utilização de carvão vegetal são:

- 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/SiO_2);
- Maior produtividade.

Tabela 1. Parâmetros operacionais calculados para altos fornos a coque e carvão vegetal selecionados, sem e com injeção de carvão pulverizado nas ventaneiras. Fonte: Takano et al. (14), adaptado.

Parâmetro	Unidade	Coque		Carvão Vegetal	
		Sem Injeção	Com Injeção	Sem Injeção	Com Injeção
Volume Útil	m ³	4822	4822	292	292
Carvão Pulverizado	kg/t gusa	-	94,5	-	98
Produtividade	t gusa/m ³ /dia	1,88	1,93	1,96	2,06
Enriquecimento de Oxigênio	%	4	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	Nm ³ /t gusa	1950	1938	2207	2153
CO/CO ₂ 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

O carvão vegetal também pode ser utilizado na metalurgia de não-ferrosos. Em particular, ferrosilício é produzido com carvão vegetal por causa da menor quantidade de enxofre (2) e da maior reatividade com SiO (15).

3.2. Métodos de Caracterização do Carvão Vegetal

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) possui algumas normas específicas para carvão vegetal e que estão dispostas na Tabela 2, juntamente com as normas técnicas da American Society for Testing and Materials (ASTM). A ASTM não possui boa parte das normas especificamente para carvão vegetal, mas na prática os testes para carvão vegetal são derivados de testes para carvão fóssil e coque (16).

Tabela 2. Normas ABNT para caracterização de carvão vegetal e normas ASTM para caracterização de coque, que podem ser utilizadas para carvão vegetal.

Norma	Descrição	Fonte
ABNT NBR 6922	Determinação de densidade a granel	(17)
ABNT NBR 6923	Amostragem e preparação da amostra	(18)
ABNT NBR 7402	Determinação granulométrica	(19)
ABNT NBR 7416	Determinação do índice de quebra	(6)
ABNT NBR 8112	Análise imediata	(20)
ABNT NBR 8633	Determinação do poder calorífico	(21)
ABNT NBR 8740	Determinação do índice de quebra e abrasão	(7)
ABNT NBR 9156	Determinação da densidade relativa aparente, relativa verdadeira e porosidade	(22)
ABNT NBR 11377	Determinação de enxofre total por combustão	(23)
ASTM D167	Determinação da densidade relativa aparente, relativa verdadeira e porosidade (coque)	(24)
ASTM D293	Determinação granulométrica	(25)
ASTM D346	Coleta e preparação de amostras para análise laboratorial (coque)	(26)
ASTM D440	Ensaio de queda (coque)	(27)
ASTM D1762	Análise imediata	(28)
ASTM D3402	Ensaio de tamboreamento (coque)	(29)
ASTM D4442	Medição de umidade de madeira e materiais derivados	(30)

A Tabela 3 resume os procedimentos de algumas normas da ABNT para carvão vegetal.

Tabela 3. Resumo de algumas normas ABNT para caracterização de carvão vegetal.

Norma	Descrição
ABNT NBR 6922:1981 Carvão vegetal - Ensaio físico determinação da massa específica (densidade à granel)	1. Coleta da amostra de acordo com ABNT NBR 6923:1981; 2. Preenchimento e pesagem de um volume de carvão em caixa de paredes rígidas de 600 x 600 x 600 mm; 3. Determinação da densidade dividindo a massa obtida (kg) pelo volume de carvão (0,216 m³).
ABNT NBR 6923:1981 Carvão vegetal - Amostragem e preparação da amostra	1. Obtenção de um volume mínimo para ser amostrado; 2. Coleta em diversas posições, para evitar segregação e falta de representatividade; 3. Divisão e preparação da amostra de acordo com o ensaio a ser realizado.

Norma	Descrição
ABNT NBR 7416:1984 Carvão vegetal - Determinação do índice de quebra	1. Coleta da amostra de acordo com ABNT NBR 6923:1981; 2. Realização de análise granulométrica da amostra; 3. Separação de 10 kg do carvão com frações proporcionais à análise granulométrica; 4. Queda livre do carvão de altura de 1830 mm utilizando uma caixa com fundo articulável; 5. Repetição do ensaio por mais três vezes; 6. Realização de análise granulométrica do carvão após a quarta queda e calcular o índice de quebra como $\left(1 - \frac{f}{F}\right) 100$, onde f é o fragmento médio após o ensaio e F, o fragmento médio antes do ensaio.
ABNT NBR 8112:1986 Carvão vegetal - Análise imediata	1. Coleta da amostra de acordo com ABNT NBR 6923:1981; 2. Aquecimento da amostra a 105 °C até a massa permanecer constante, obtendo a massa de água por diferença de massa; 3. Aquecimento a 700 °C de outra amostra previamente seca até a queima total do carvão, obtendo a massa de cinzas; 4. Aquecimento a 900 °C de outra amostra previamente seca por 10 minutos, obtendo a massa de voláteis por diferença de massa; 5. Cálculo dos teores de umidade, voláteis e cinzas com as massas finais e iniciais; 6. Obtenção do teor de carbono fixo por diferença.
ABNT NBR 8633:1984 Carvão vegetal - Determinação do poder calorífico	1. Coleta da amostra de acordo com ABNT NBR 6923:1981; 2. Queima da amostra em calorímetro adiabático; 3. Cálculo do balanço térmico do calorímetro com base no aumento de temperatura da água.

Norma	Descrição
ABNT NBR 8740:1985 Carvão vegetal - Determinação do índice de quebra e abrasão	<ol style="list-style-type: none"> 1. Coleta da amostra de acordo com ABNT NBR 6923:1981; 2. Realização de análise granulométrica da amostra; 3. Separação de 10 kg do carvão com frações proporcionais à análise granulométrica; 4. Posicionamento e acionamento do tambor por 150 rotações; 5. Realização de análise granulométrica do carvão após a quarta queda e calcular o índice de quebra como $\left(1 - \frac{f}{F}\right) 100$, onde f é o fragmento médio após o ensaio e F, o fragmento médio antes do ensaio.

Alguns autores utilizam os seus próprios métodos, que são descritos normalmente nas seções sobre metodologia do trabalho. Na década de 1980 houve iniciativa da Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC) para padronizar alguns ensaios para a caracterização de carvão vegetal (31,32), mas aparentemente o projeto foi descontinuado, uma vez que não há registros de atividades na década de 1990.

A ABNT não apresenta uma norma específica para o teste de resistência à compressão, o que causa dificuldades na escolha de uma forma padrão de ensaio. Doat e Petroff (33) propõem um método baseado na obtenção de corpos de prova de carvão vegetal livres de fissuras internas que também é usado por de Oliveira (8). Entretanto, isto não é muito representativo dos carvões produzidos em escala industrial, que normalmente possuem fissuras. Kumar et al. (9) também propõem método semelhante, com utilização de carvão livre de vazios e com superfícies planas e paralelas para aplicação de carga na direção das fibras. Vieira (10) propõe dois métodos para análise da resistência. Um deles consiste em um ensaio como os demais, com corpos de prova livres de defeito e compressão paralela às fibras; e o outro consiste em um ensaio não destrutivo baseado nas frequências sonoras captadas após o impacto de uma esfera de diâmetro e altura de liberação controlada sobre a amostra. Todos estes ensaios são indicadores da resistência à compressão do carvão em condições que medem resistência em condições de aplicação de

carga ideais, no sentido das fibras. Isto limita a obtenção de resultados mais práticos para a aplicação da realidade dos processos metalúrgicos.

3.3. Características Químicas do Carvão Vegetal

3.3.1.1. Análises Imediata e Elementar

A análise da composição química do carvão vegetal é usualmente dividida em duas formas, a análise imediata e a análise elementar. A análise imediata não requer análises químicas em laboratório, sendo mais prática e rápida. Não há definição do conceito de análise imediata em sua respectiva norma ABNT NBR 8112:1986 (20), mas em geral pode-se defini-la como a determinação das quantidades de matéria volátil e cinzas de um carvão. Ao supor que o carvão vegetal é composto apenas por carbono fixo, matéria volátil e cinzas, obtém-se então a quantidade de carbono fixo por diferença. Este tipo de análise é útil especialmente para verificações de produtividade e controle de qualidade do carvoejamento. O ensaio consiste nos seguintes passos, todos baseados em diferenças de massa final e inicial:

1. Secagem do carvão a 105°C até que a massa permaneça constante, obtendo-se a umidade;
2. Tratamento térmico a 900°C por 7 minutos (após pré-aquecimento por 3 minutos) usando carvão seco e atmosfera inerte, obtendo-se os voláteis;
3. Combustão total do carvão a 700°C, obtendo-se as cinzas;
4. Cálculo da diferença entre a massa inicial e a somatória das massas obtidas pelas etapas 1, 2 e 3, obtendo-se o carbono fixo.

A análise química elementar é mais detalhada e demorada, mas fornece a composição química do carvão. Por meio desta análise é possível caracterizar as cinzas e as quantidades de cada elemento no carvão. A ABNT não define norma específica para análise química elementar de carvão vegetal.

A composição química do carvão vegetal é influenciada pelo tipo de biomassa que o originou. A Tabela 4 mostra alguns resultados de análise imediata para carvões feitos com diferentes biomassas. Na Tabela 4 é possível observar que os teores de matéria volátil e carbono fixo dependem muito das condições de carvoejamento. Desta forma, qualquer comparação de composições de carvão requer cuidados

especiais devido à variabilidade dos resultados em função do processo de carvoejamento.

Na Tabela 5 é mostrada uma comparação de análises elementares, em que vale o comentário feito para a Tabela 4. A Tabela 5 mostra que a quantidade de enxofre em qualquer um dos carvões analisados é menor que 0,1%. O baixo teor de enxofre é uma característica importante da maior parte dos carvões vegetais que lhes confere uma vantagem em relação ao carvão fóssil, principalmente na metalurgia de ferroligas.

A casca de arroz possui um alto teor de cinzas em comparação com os outros carvões analisados, como mostrado na Tabela 5, pois é constituída em boa parte por sílica. Com exceção da casca de arroz, em geral os carvões vegetais possuem um teor de cinzas menor que o do coque, cujo valor varia entre 8 a 12% (34). De qualquer maneira, as análises comparativas devem ser feitas criteriosamente, pois o teor e composição das cinzas dependem da variedade da biomassa, do tipo de solo e da parte da biomassa. Vassilev et al. (35) realizaram uma revisão sobre a composição da biomassa e mostram que há uma extensa variação de composições das cinzas.

Tabela 4. Análise imediata de alguns carvões vegetais.

Carvão	Temperatura de Carvoejamento	Carbono Fixo (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Fonte
Coco de Babaçu	200	34,0	64,0	2,0	(36)
	400	74,0	22,0	4,0	
	600	84,0	10,0	6,0	
	800	86,0	7,0	7,0	
	1000	88,0	4,0	8,0	
Eucalyptus dunnii	300	49,5	49,2	1,3	(37)
	350	64,6	33,6	1,8	
	450	78,9	18,9	2,2	
	600	94,1	3,7	2,1	
	650	96,0	1,7	2,3	
Eucalyptus grandis	300	68,0	31,0	1,0	(8)
	500	85,7	13,0	1,3	
	700	91,9	6,5	1,6	
Eucalyptus saligna	700	91,5	6,6	1,9	(38)
Pinus halepensis	300	31,3	68,1	0,6	(38)
	350	49,4	49,5	1,2	
	400	62,2	36,5	1,3	
	450	71,2	27,4	1,4	
	500	78,1	20,2	1,7	
	550	80,2	18,1	1,7	
	600	84,9	13,4	1,7	
Quercus rotundifolia	300	33,4	65,1	1,5	(38)
	350	55,3	43,5	1,3	
	400	64,2	34,5	1,3	
	450	76,4	21,8	1,8	
	500	79,7	17,5	2,8	
	550	82,2	14,7	3,1	
	600	83,6	13,2	3,2	

Tabela 5. Composição química de diversos carvões vegetais. Fonte: Antal Jr. e Grønli (2).

Composição química	C	H	O	N	S	Cinzas
	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso	% peso
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 iguape	90,31	1,03	4,31	0,42	0,02	3,27
Madeira do gênero leucaena	85,41	1,27	6,37	0,53	0,04	4,62
Casca da noz de macadâmia	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

3.3.1.2. Carbono Fixo

O carbono fixo é o carbono presente que pode ser utilizado para os processos de redução. Um baixo índice de carbono fixo é um indicativo de que outros componentes como material volátil e cinzas estão presentes em maior quantidade no processo. Quanto maior o teor de carbono fixo, para uma mesma densidade de carvão, menor a massa de carvão necessária para o processo, acarretando em um aumento da produtividade.

O teor de carbono fixo é obtido pela norma ABNT NBR 8112. A faixa de teores de carbono fixo de um carvão pode variar em uma faixa larga, entre 50 a 95%. Do ponto de vista químico, um teor de carbono fixo próximo aos 100% é desejável para os processos metalúrgicos. Entretanto, observa-se simultaneamente teor elevado de carbono fixo no carvão e diminuição da resistência mecânica com aumento da friabilidade do carvão (16), potencialmente prejudicando os processos. É possível que, com o aumento da temperatura de carvoejamento para atingir maior teor de carbono fixo, a estrutura do carvão seja danificada, fragilizando-o.

3.3.1.3. Voláteis

Voláteis de um carvão são todos os componentes presentes no carvão que podem ser removidos do carvão por efeito da temperatura em atmosfera não oxidante ou inerte. Carvões com alto teor de voláteis tendem a ter uma ignição mais fácil, mas ao mesmo tempo produzem uma chama com maior geração de fumaça. Já carvões com baixos teores de voláteis são mais difíceis para entrarem em ignição, mas queimam de forma mais limpa, sem geração de fumaça.

Foi observado que quando os teores de voláteis são altos, a friabilidade do carvão vegetal é menor (16). Desta forma há menor geração de finos na sua manipulação e seu transporte. Entretanto, os voláteis são em geral higroscópicos e seu alto teor estará normalmente vinculado com um maior teor de umidade do carvão (16). Não necessariamente pode se estabelecer uma relação causa-consequência entre voláteis e friabilidade. Pode ocorrer de ambos serem afetados por outra variável, a temperatura de carvoejamento, como discutido anteriormente.

A Figura 6 mostra que a quantidade de voláteis diminui com o aumento da temperatura de carvoejamento e do tempo de residência. Na Figura 1 (página 31) será observado que as quantidades de hidrogênio e oxigênio presentes no carvão diminuem com a temperatura. Isto é um indicador de que os compostos orgânicos se decompõem em gases. Algumas substâncias orgânicas voláteis podem ser formadas, tais como benzeno, tolueno e aldeídos (39).

Mesmo com uma alta temperatura de carvoejamento, o carvão vegetal pode continuar possuindo um alto teor de voláteis, caso o processo esteja em local com pouco ou nenhum controle. Devido à sua higroscopicidade, o carvão vegetal tende a reabsorver água, cuja fonte pode ser a chuva ou a umidade do ar. Caso a fabricação do carvão ocorra em processos rudimentares, em que possa ocorrer infiltração de água, o alcatrão e ácidos pirolenhosos presentes nos fornos podem ser reabsorvidos pelo carvão através da água e conferir novamente um teor de voláteis mais elevado (16).

3.3.1.4. Cinzas

Cinzas consistem na mistura de todos os componentes que sobram após a queima completa do carvão. Em geral, os componentes são óxidos como SiO_2 , CaO , MgO ,

Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , P_2O_5 e outros. A origem das cinzas pode ser tanto da madeira em si quanto da contaminação proveniente de poeira, terra, etc.

Para os processos metalúrgicos, a vantagem do carvão vegetal em relação ao carvão fóssil se encontra na maior basicidade das suas escórias e na menor quantidade de cinzas. Isto significa que, em geral, o uso de fluxantes como calcário ou magnésia pode ser reduzido em aplicações como o alto forno.

Como dito anteriormente, Vassilev et al. (35) compilaram uma série de observações da composição química da biomassa, em que podem ser encontradas informações extensivas sobre diversos aspectos. Nisto incluem-se as cinzas do carvão, cuja composição química não depende do processo de carvoejamento, ao contrário do carbono fixo ou voláteis.

3.3.1.5. Umidade

A umidade é uma característica negativa do carvão vegetal, que é altamente higroscópico. A umidade irá consumir mais energia proveniente do carvão para ser evaporada, comprometendo a eficiência dos processos metalúrgicos e aumentando os custos de combustível.

Carvão vegetal pode vir a ter umidade de 5 a 10% com o passar do tempo, ao absorver a umidade do ar (16). Quando o teor de voláteis é maior, causado por carvoejamento a temperaturas mais baixas, foi observado que a higroscopicidade do carvão aumenta, e o teor de umidade de equilíbrio do carvão pode chegar a 15% (16). No entanto, pode ser que esta relação entre teor de voláteis e higroscopicidade seja uma coincidência, e não causa-efeito. A ser visto na seção 3.4.1 sobre densidade, o carvoejamento a temperaturas abaixo de 500°C causa um aumento na quantidade de poros do carvão vegetal. Coincidentemente, a baixas temperaturas o teor de voláteis é maior. Possivelmente, a maior quantidade de porosidades acarreta em um aumento da superfície disponível para adsorção da umidade do ar, acarretando em um aumento do teor de umidade de equilíbrio do carvão.

Como medidas práticas para conter um grande aumento do teor de umidade, o carvão deve estar preferencialmente em um local coberto e ser transportado desta mesma forma (16). Há indícios de que umidades acima de 10% podem provocar a formação de mais finos quando o carvão é utilizado no alto forno (16). Por esta

razão é importante secar o carvão antes de sua utilização, além do claro ganho energético. Infelizmente não há mais registros correlacionando umidade com friabilidade do carvão.

3.3.2. Influência dos Processos nas Características Químicas

A composição química do carvão vegetal também é dependente dos parâmetros de seu processo. As formas usuais de se controlar o processo de carvoejamento são o controle da temperatura, taxa de aquecimento da carga e da pressão atmosférica. A Figura 1 mostra um exemplo da variação da composição em função da temperatura.

Definições de termos usados nas Figuras 1 a 5:

- Rendimento de carvão (ou rendimento): massa de carvão gerado sobre a massa inicial de madeira;
- Rendimento de carbono fixo: $r_{CF} = r_{carvão} \frac{\% CF}{100 - \% cinzas_{inicial}}$, onde r_{CF} é o rendimento de carbono fixo, $r_{carvão}$ é o rendimento de carvão, $\% CF$ é o teor de carbono fixo do carvão e $\% cinzas_{inicial}$ é a porcentagem de cinzas.

Figura 1. Variação da composição com a temperatura máxima do processo, com referência à madeira seca. Fonte: de Oliveira et al. (8), adaptado.

Figura 2. Variação de rendimento e teor de carbono fixo de noz de macadâmia seca ao ar com a pressão atmosférica da carbonização a 450°C por 15 minutos. Fonte: Antal Jr. e Grønli (2), adaptado.

Adicionalmente, encontram-se nas Figuras 3 a 5, adaptadas de Antal Jr. e Grønli (2), informações mais específicas sobre o efeito da pressão e do processo utilizado. Para as respectivas figuras, os tratamentos são:

- Aquecimento rápido até 450°C (dentro de 90 minutos), e depois mantendo-se a 450°C por 10 minutos (0,1 MPa);
- Aquecimento lento até 450°C (dentro de 240 minutos), e depois mantendo-se a 450°C por 60 minutos (0,1 MPa);
- Aquecimento lento até 450°C (dentro de 240 minutos), e depois mantendo-se a 450°C por 240 minutos (0,1 MPa);
- Aquecimento lento até 550°C (dentro de 300 minutos), e depois mantendo-se a 550°C por 60 minutos (0,1 MPa);

Para os valores de 1 MPa, foi realizado aquecimento rápido até 450°C (dentro de 70 minutos) e sem manutenção a 450°C após atingir a temperatura.

Figura 3. Porcentagem de rendimento de carvão em função da pressão, temperatura, tempo de carvoejamento e variedade de madeira. Fonte: Antal Jr. e Grønli (2), adaptado.

Figura 4. Porcentagem de carbono fixo em função da pressão, temperatura, tempo de carvoejamento e variedade de madeira. Fonte: Antal Jr. e Grønli (2), adaptado.

Figura 5. Porcentagem do rendimento de carbono fixo em função da pressão, temperatura, tempo de carvoejamento e variedade de madeira Fonte: Antal Jr. e Grønli (2), adaptado.

O efeito do aumento da pressão é independente do tipo de árvore utilizada na fabricação do carvão, como é possível observar na Figura 3. O efeito do tempo de residência é mostrado de forma mais nítida na Figura 4. Como não houve variação significativa no rendimento de carvão à pressão de 1 MPa (Figura 3) e o teor de carbono fixo aumentou ao mesmo tempo (Figura 4), há a indicação da ocorrência de alguma transformação de material presente no carvão. De fato, Antal Jr. e Grønli (2) afirmam que o alcatrão presente no carvão se transforma em carbono fixo com reação favorecida por pressões mais altas. Eles afirmam que não há influência termodinâmica da pressão na reação química, mas que há um efeito cinético. Com as pressões mais elevadas, os vapores de alcatrão adquirem menor volume específico, aumentando o tempo de residência dentro da estrutura do carvão e possibilitando uma maior extensão da reação de transformação. O aumento da pressão também altera o equilíbrio da água líquida com vapor d'água. A água atua como catalisador da reação de decomposição e extração da celulose e hemicelulose (40), aumentando também o teor de carbono fixo como consequência (2).

Na Figura 4 é possível observar que em alguns casos o tratamento a 1 MPa gerou um teor de carbono fixo menor do que nos tratamentos a 0,1 MPa. Isto se deve ao menor tempo de carvoejamento e, no caso do pinheiro, menor temperatura de carvoejamento (tratamento d).

A Figura 5 apresenta o rendimento de carbono fixo, que indica a eficiência da conversão de matéria orgânica em carbono fixo. Com o aumento do tempo de residência, a porcentagem de carbono fixo tende a aumentar (Figura 4). Como o rendimento de carvão praticamente se mantém (Figura 3) e o teor de carbono fixo aumenta, o rendimento de carbono fixo também aumenta. Isto indica que maior rendimento de carbono fixo é obtido com maior tempo de residência, o que se traduz em um processo mais eficiente.

A Figura 6 apresenta resultados experimentais de análise imediata utilizando-se o método da Norma ABNT NBR 8112:1986 para carvão produzido com eucalipto. A Figura 6 ilustra o aumento do teor de carbono e a diminuição de voláteis com a temperatura e o tempo de residência no forno, que é o comportamento típico para os processos de carvoejamento.

Figura 6. Variação dos teores de cinzas, voláteis e carbono fixo em função da temperatura e do tempo de processamento com utilização de madeira de Eucalyptus sp. seca por dois dias em estufa a 105°C. Fonte: Narita (41), adaptado.

3.3.3. Poder Calorífico

O poder calorífico do carvão vegetal é dependente de sua composição química, que é função do processo de carvoejamento e da biomassa utilizada. Tipicamente, o poder calorífico inferior dos carvões varia entre aproximadamente 25 a 33 MJ/kg de carvão (42,43). Para referência, a combustão de um material 100% carbono gera 32,8 MJ/kg (44). Desta forma, cinzas e umidade diminuem o poder calorífico.

3.4. Caracterização Física

3.4.1. Densidade e Porosidade

Define-se densidade como a massa que ocupa um determinado volume, ou seja, o quociente entre massa e volume. Dentro desta definição podem ser utilizadas algumas nomenclaturas. Densidade aparente (ρ_{ap}) é a densidade que considera também o volume “ocupado” pelos vazios, isto é, regiões não preenchidas inerentes ao material. Densidade real (ρ_r) é a densidade que não leva em consideração os vazios. Porosidade (ϕ) torna-se então $\phi = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_r}$. Densidade a granel é a densidade que considera os vazios internos ao material e também os vazios entre partículas, que são resultado, por exemplo, do empilhamento de carvão vegetal dentro de um container.

A densidade do carvão é um parâmetro importante para a composição da carga no forno. Quanto mais denso o carvão, menor o volume ocupado por ele, o que acarreta em mais espaço para se carregar matérias primas como minério ou concentrados. O carvão vegetal possui uma densidade que é cerca de metade da densidade do coque. Assim, é conveniente utilizar carvão o mais denso o possível em fornos elétricos e no alto forno.

Durante o carvoejamento ocorre uma contração no tamanho das partículas de madeira, que contrabalança a perda de massa durante o carvoejamento (2). Isto também é observado por Treusch (45), que comenta que materiais a base de madeira sofrem encolhimento e também perdem massa durante o carvoejamento. Isto se intensifica com o aumento da temperatura de carvoejamento, como é mostrado na Figura 7.

Figura 7. Encolhimento e perda de massa de uma placa de madeira conforme a temperatura de carvoejamento. Fonte: Treusch et al. (45), adaptado.

A densidade do carvão e a densidade da sua madeira de origem são correlatas, como mostra a Figura 8, que utiliza dados obtidos por Brito e Barrichelo mostrados na Tabela 6 (46). Nela observa-se que há correlação entre as densidades, o que indica que o tipo de madeira é determinante na densidade final do carvão.

Tabela 6. Densidade da madeira e do carvão produzido a 450°C por 3 horas para diversas espécies de eucalipto. Fonte: Brito e Barrichelo (46).

Espécie	Idade	Densidade Básica da Madeira (g/cm ³)	Densidade Aparente do Carvão (g/cm ³)
Eucalyptus maculata	5	0,643	0,440
Eucalyptus propinqua	9	0,623	0,420
Eucalyptus urophylla	4	0,594	0,360
Eucalyptus saligna	9	0,569	0,346
Eucalyptus grandis	9	0,564	0,360
Eucalyptus microcorys	5	0,556	0,350
Eucalyptus cloeziana	4	0,508	0,290
Eucalyptus urophylla	4	0,461	0,271
Eucalyptus camaldulensis	4	0,435	0,270
Eucalyptus grandis	4	0,406	0,231

Figura 8. Variação da densidade aparente do carvão com a densidade básica da madeira após carvoejamento a 450°C por 3 horas. Fonte: Brito e Barrichelo (46), adaptado.

A densidade pode variar conforme a temperatura de carvoejamento. Treusch et al. (45) observam que

[...] a taxa de perda de massa é maior que a taxa de diminuição do tamanho até temperaturas entre 300 a 350°C, o que é consistente com a decomposição da celulose neste intervalo de temperatura (Shafizadeh (47)). Entre 350 a 500°C, as taxas de perda de massa e diminuição do tamanho são as mesmas, e a densidade aparente fica constante. Após 500°C, a diminuição de tamanho ocorre mais rapidamente que a perda de massa.

Isto pode ser observado na Figura 9.

Figura 9. Diminuição da densidade aparente em função da temperatura de carvoejamento. Fonte: Treusch et al. (45), adaptado.

A Figura 10 ilustra o comportamento da densidade e porosidade do carvão de *Prunus serotina* com a variação da temperatura. Observa-se que a densidade aparente cai com a temperatura até atingir um patamar relativamente constante, atingindo um mínimo em 600°C e aumentando ligeiramente em torno de 800°C. Também é observado que a partir de 300°C a densidade se mantém praticamente constante. Ambas as observações podem estar relacionadas com mudanças internas na estrutura do carvão devido ao desaparecimento de lamelas e paredes celulares. Também é possível observar que a porosidade do carvão de *Prunus serotina* atinge um máximo em 700°C.

McKay e Roberts (48) observaram que microporos começam a se formar a 500°C e aumentam de tamanho até 900°C. Após isso, a microestrutura parece diminuir ligeiramente, diminuindo as aberturas dos microporos e levando a redução da microporosidade. Ainda de acordo com McKay e Roberts, taxas de aquecimento mais lentas resultam em aberturas de poros menores do que os formados por aquecimentos mais rápidos até uma mesma temperatura.

Figura 10. Variação da densidade do carvão vegetal de *Prunus serotina* em função da temperatura de carvoejamento. Fonte: de Oliveira et al. (8), adaptado.

3.4.2. Resistência Mecânica

A resistência mecânica é o principal entrave ao uso do carvão vegetal em processos metalúrgicos. Altos fornos a carvão vegetal devem ser mais baixos para evitar que o carvão frature e cause uma diminuição na permeabilidade do forno e outras consequências indesejáveis.

A resistência à compressão dos carvões é função da temperatura empregada no processo de carvoejamento, além da estrutura física da madeira. É possível que madeiras mais densas possuam resistência mecânica mais elevada. Isto se tornou uma linha de pesquisa da Arcelor Mittal, como noticiado pelo jornal Folha de São Paulo¹. No entanto, de acordo com Doat e Petroff (33), foi determinado um coeficiente de correlação baixo (0,22) entre a densidade da madeira e a resistência à compressão no sentido das fibras. Semelhantemente, baixo coeficiente de correlação (0,44) foi determinado entre a densidade do carvão e a resistência à compressão do carvão (33). Possivelmente isto aconteceu porque os autores utilizaram temperaturas de carvoejamento diferentes para cada carvão. Além disto, fatores como arranjo estrutural da biomassa podem influenciar nesta baixa correlação, que a princípio não é esperada, pois a resistência à compressão da

¹ Jornal Folha de São Paulo, 30/09/2010, Mercado, p. B7

madeira é correlacionada com a sua densidade, como mostra Gibson (49). Como o carvão retém a estrutura da madeira (seção 3.6), espera-se que haja boa correlação entre a resistência da madeira e do carvão.

Vieira (10) observou que há aumento da resistência à compressão no sentido das fibras do carvão vegetal com a temperatura de carvoejamento. Este fenômeno também foi observado por de Oliveira (8) para compressão no sentido das fibras, mas após uma diminuição inicial de resistência em relação à madeira. Sendo assim, o observado por de Oliveira (8) é que o carvão inicialmente perde resistência em relação à madeira, atingindo um mínimo entre 400 a 600°C, como mostrado na Figura 11. Após este vale, o carvão começa a se tornar mais resistente (mas menos que a madeira original). Os possíveis mecanismos citados são:

- Diminuição da resistência até 500°C por conta da decomposição dos constituintes da madeira (também observado por Treusch na Figura 7). Isto está relacionado com a decomposição da celulose e hemicelulose;
- Aumento de resistência a partir de 500°C por causa da compactação (também observado por Treusch na Figura 9), modificações no tamanho e forma das porosidades e possível rearranjo estrutural.

Figura 11. Tensão de ruptura de carvão vegetal de eucalipto, com compressão no sentido da fibra, em função da temperatura de carvoejamento. Fonte: de Oliveira (8), adaptado.

A Figura 12 mostra a relação entre um índice de resistência ao impacto, o formato do carvão empregado nos ensaios e a temperatura de carvoejamento. Observa-se que formas granulares e de menor tamanho possuem menor resistência ao impacto do que amostras maiores preparadas nas formas cúbicas. No entanto, este tipo de procedimento desconsidera o efeito da anisotropia do carvão e o seu comportamento quando posicionado em um leito.

Figura 12. Variação da resistência ao impacto de acácia e eucalipto em forma granular e cúbica em função da temperatura de carvoejamento. Fonte: Kumar et al. (9), adaptado.

O comportamento das curvas da Figura 12 se assemelha com o da Figura 11 no mínimo entre 400 a 600°C. Isto pode sugerir que o aumento na resistência à compressão também levaria a um aumento na resistência ao impacto, e vice-versa.

Kumar et al. (9) também verificaram que a taxa de aquecimento influencia a resistência à compressão dos carvões vegetais. De acordo com os autores, as resistências de ambos os carvões de acácia e eucalipto foram maiores quando uma taxa de aquecimento de 4°C por minuto (denominada baixa) foi utilizada, em comparação com uma taxa de aquecimento de 30°C por minuto (denominada alta), sendo ambos os ensaios realizados com temperatura de carvoejamento de 1000°C. Em seu experimento, as resistências à compressão obtidas por Kumar et al. foram de 20 a 35 kg/cm² e 12 a 14 kg/cm² para as taxas menor e maior de aquecimento, respectivamente.

3.5. Caracterização Metalúrgica

3.5.1. Reatividade

A reatividade é uma propriedade que pode ser definida como a velocidade com a qual o carbono reage com um gás contendo O_2 , CO_2 , H_2O e/ou suas misturas em uma camada de carvão de granulometria pré-fixada (8). Em geral, para altos fornos, a mais importante para a redução é a reação de Boudouard, $C + CO_2 = 2 CO$ e para as ventaneiras, a combustão com O_2 .

Carvões vegetais possuem reatividade maior que a do coque o do carvão fóssil por causa de sua maior área superficial e ligações químicas abertas resultantes da carbonização. O handbook *Industrial Charcoal Making* (16) alerta que “massas compactas de finos de carvão vegetal e carvões com alto teor de voláteis são mais propensos à combustão espontânea que grandes pedaços de carvão”, o que é consequência da alta reatividade ao oxigênio.

Ao passar pelo processo de carvoejamento, a biomassa tem muitas de suas ligações químicas quebradas. Diferentemente do processo de coqueificação, o carvoejamento não possui nenhuma formação de um estado fluido ou parcialmente fluido, o que mantém várias ligações abertas. Isto leva a uma maior capacidade de adsorção química.

Os álcalis do carvão vegetal contribuem para um aumento da reatividade ao atuarem como catalisadores (50). De Oliveira et al. (8) mostram que o aumento da temperatura de carvoejamento pode levar a um aumento da reatividade, pelo menos na faixa entre 300 a 700°C. Como visto na Figura 9, a maior diminuição da densidade ocorre no carvoejamento na faixa dos 300 a 700°C. Como consequência, o carvão se torna mais poroso. Ao mesmo tempo, o teor de carbono fixo aumenta com a temperatura (vistos nas Figuras 1 e 6). Com mais carbono disponível em um carvão mais poroso, com ligações químicas abertas, a reatividade tenderia a aumentar.

3.5.2. Geração de Finos

Finos de carvão são um problema tanto para o alto-forno quanto para o rendimento total do processo. Parte dos finos não chega a ser utilizada no processo, se perdendo nas etapas de transporte e manuseio. No alto-forno, a geração de finos

diminui a permeabilidade da carga, reduzindo a produtividade e comprometendo a operação adequada.

A umidade da madeira a ser carvoejada influencia a geração de finos. Quanto maior for, maior será a quantidade de finos gerados pelo seu carvão (8). Resultados obtidos em ensaio de tamboramento com tambor de 30 cm relacionando umidade da madeira e geração de finos são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Variação da quantidade de finos do carvão em função da umidade inicial da madeira. Fonte: de Oliveira et al. (8).

Umidade (%)	Finos abaixo de 13 mm (%)	Variação em relação ao primeiro ensaio (%)
< 20	11,2	-
20-30	13,5	21
> 30	15,9	42

A influência da umidade se vê evidente na formação de trincas durante o processo de carvoejamento. As trincas fragilizam o carvão, que gera mais finos durante o ensaio de tamboramento (8). Neste sentido, reduzir a umidade da madeira antes do processo de carvoejamento é benéfico tanto para as propriedades mecânicas quanto para a diminuição da energia necessária para se fabricar o carvão, consequentemente aumentando o rendimento energético.

Como já verificado na seção sobre resistência mecânica, a taxa de aquecimento influencia a formação de trincas no interior do carvão. Entretanto, não há resultados experimentais correlacionando geração de finos com a taxa de aquecimento.

O comprimento da madeira também parece influenciar a geração de finos, como constata de Oliveira et al. (8), mas nenhuma explicação deste mecanismo se encontra presente. Pode-se especular que um maior comprimento está associado a um maior caminho para o vapor de água sair, o que pode localmente aumentar a pressão de água, após aquecimento, e forçar a formação de uma trinca para o escape do vapor. Após a formação da trinca viria então a formação de finos após impactos, devido à fragilidade do material.

De Oliveira et al. (8) explicam que o diâmetro da madeira também influencia a formação de trincas durante a carbonização. A região central da madeira é impermeabilizada por uma quantidade de resinas orgânicas maior que no seu entorno. Quando a madeira é aquecida, o entorno consegue secar mais rapidamente que o centro, tanto por causa do transporte de calor, que vai da periferia ao centro,

quanto pela impermeabilidade do centro, que dificulta a saída de vapor. Nestas condições, com o aumento da temperatura ocorre o aumento da pressão do vapor até o rompimento das fibras da madeira e a formação de uma trinca. Os autores propõem então a utilização de madeiras mais jovens para evitar a formação de um centro impermeabilizado muito grande.

3.6. Caracterização Mineralógica

O objetivo da caracterização mineralógica é comparar visualmente os vários tipos de carvão vegetal existentes e relacionar suas propriedades com a microestrutura observada. Este campo possui uma área muito grande a ser ainda explorada, tendo em vista que carvões provenientes de diferentes fontes de biomassa podem divergir muito uns dos outros, mesmo possuindo características químicas e físicas semelhantes.

Nesta seção será utilizada a terminologia de alta e baixa taxa de aquecimento que foi aplicada por Kumar (51) em seus experimentos. Define-se taxa baixa como aquecimento lento das amostras dentro de uma retorta partindo da temperatura ambiente até as diferentes temperaturas de carvoejamento, em uma taxa de aquecimento de cerca de 4°C por minuto. Após atingir a temperatura desejada, as amostras são mantidas por 1 hora e depois o forno é desligado. O resfriamento ocorre dentro do forno. Já a taxa alta corresponde a introduzir a madeira dentro de uma retorta em forno já aquecido à temperatura de carvoejamento escolhida. A amostra é mantida por 1 hora dentro do forno e depois é removida e a retorta é resfriada à temperatura ambiente.

A morfologia do carvão vegetal seguirá a forma básica da madeira, com os poros e canais e fibras mantendo-se presentes em condições que não “prejudiquem” o material (como alta taxa de aquecimento, combustão e umidade excessiva) (9,45). Diferente do coque, que passa por uma etapa de fusão localizada, o carvão vegetal não apresenta esta reação durante o carvoejamento, o que em certos casos permite até a identificação da madeira que o deu origem.

A Figura 13 ilustra as diferenças de microestrutura em função da biomassa utilizada.

Figura 13. Microscopia eletrônica de varredura de vários carvões vegetais. (a) e (b): carvão de caroço de milho de 20 a 40 mesh; (c) e (d): carvão de frutose de 20 a 40 mesh; (e) e (f): carvão de lignina Kraft de 20 a 40 mesh. Fonte: Antal Jr., et al. (52).

A Figura 14 mostra um esquema que representa a maior parte das madeiras folhosas (angiospermas), dentre as quais constam as espécies de eucalipto, bétula, pau-brasil e carvalho. É possível identificar principalmente a estrutura fibrosa na Figura 15. Este tipo de estrutura irá causar propriedades mecânicas diferentes na

seção longitudinal e transversal (anisotropia), assim como ocorre em materiais compósitos ou metais deformados em uma só direção.

Figura 14. Esquema do câmbio vascular e da madeira de *Liriodendron tulipifera*, representativo para a maior parte das madeiras duras. Fonte: Kumar e Gupta (51), traduzido.

Nas Figuras 15 e 16 é possível visualizar que a estrutura inicial da madeira se mantém mesmo em temperaturas acima de 1000°C. A visualização é mais fácil para a seção transversal, mas na seção longitudinal é possível observar que as fibras continuam seguindo uma orientação preferencial. Por este motivo, uma das formas de controlar as propriedades do carvão é controlando a qualidade da madeira antes do processo de carvoejamento.

Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura de eucalipto, vista em (a) seção transversal e (b) seção longitudinal às fibras. Fonte: Kumar e Gupta (51).

Figura 16. Microscopia eletrônica de varredura de carvão de eucalipto feito em 1 hora a 1050°C com alta taxa de aquecimento, vista em (a) seção transversal e (b) seção longitudinal às fibras. Fonte: Kumar e Gupta (51).

Nota-se que todas as imagens de carvão vegetal que a presença de poros é uma constante. Os poros sempre irão existir, pois ocorre perda de massa sem que ocorra contração proporcional a esta perda, como já visto na seção sobre densidade. A quantidade e o volume dos poros são dependentes da temperatura de carvoejamento. Imagens para ilustrar as porosidades são dadas na Figura 17.

Figura 17. Microscopia eletrônica de varredura de carvão de acácia feito por 1 hora a 600°C com alta taxa de aquecimento. Vista geral (a) e ampliação na região dos microporos (b). Fonte: Kumar e Gupta (51).

A temperatura de carvoejamento pode ter efeito na microestrutura quando associada com a taxa de aquecimento. A Figura 18 mostra o efeito da variação da temperatura de carvoejamento na microestrutura do carvão utilizando baixa taxa de aquecimento. Neste caso é possível perceber que ocorreu manutenção da estrutura fibrosa, mesmo em temperaturas de 1000 a 1200°C. A estrutura fibrosa também é observada em situações de aquecimento rápido, como mostra a Figura 16.

A Figura 18 também mostra que o aumento da temperatura de carvoejamento vai causando diminuição na espessura das fibras de carvão. Como consequência, o carvão deve ter dimensões menores que a madeira de origem (pelo menos na direção transversal às fibras), corroborando a observação de Treusch et. al. feita na Figura 7 (seção 3.4.1). Como a variação dimensional na direção transversal é maior que na direção longitudinal (Figura 7), o efeito da anisotropia da madeira deve se intensificar no carvão vegetal. A maior ausência de material (porosidade) na direção transversal acaba resultando em menor resistência nesta direção.

Comparando as Figuras 16b e 18d/e, é possível notar que a diferença microestrutural entre os carvões produzidos com baixa e alta taxa de aquecimento não se encontra na disposição das fibras, que se mantém em posição. O que ocorre é que as fibras tendem a se romper com aquecimentos mais abruptos no carvoejamento por causa da evolução mais intensa dos voláteis (51).

Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura de carvões vegetais de acácia com carvoejamento por 1 hora a (a) 260°C, (b) 400°C, (c) 600°C, (d) 1000°C e (e) 1200°C, todos com baixa taxa de aquecimento. Fonte: Kumar e Gupta (51).

3.7. Compressão de Leitos

Embora os ensaios de compressão de leito deste trabalho sejam as primeiras tentativas aplicadas ao carvão vegetal, existem precedentes de ensaios com pelotas de minério de ferro (53). Para estas, Gustafsson et al. (53) propõem um experimento de compressão como mostrado na Figura 19.

Figura 19. Esboço do experimento executado por Gustafsson et al. para compressão de pelotas de minério de ferro. Fonte: Gustafsson et al. (53), traduzido.

Gustafsson et al. também verificaram o atrito entre as pelotas e das pelotas com o tubo de aço em outro experimento. Foi determinado pelos autores que as tensões residuais de atrito possuíam pouca influência nos resultados do estudo (as tensões residuais foram aproximadamente 2,5% da tensão máxima). Portanto, foram desprezados os efeitos do atrito no estudo.

Após os ensaios de compressão, Gustafsson et al. fizeram a análise do índice de fratura contabilizando a massa de pelotas quebradas dividida pela massa total de pelotas, obtendo resultados consistentes. Desta forma, foi determinado pelos autores que a compressão confinada é um experimento viável para determinar as propriedades e dados de fratura do leito de pelotas.

4. Materiais e Métodos

4.1. Descrição Geral

A ideia do experimento proposto para determinação da resistência mecânica de carvão vegetal foi desenvolvida independentemente no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais desde 2012. Buscava-se uma solução para quantificar a resistência do carvão sem ter que recorrer à preparação de corpos de prova, uma vez que não é trivial preparar corpos de prova com material friável. Foi pensado então que a compressão de uma quantidade determinada de carvão com tamanho controlado e distribuído aleatoriamente poderia retornar resultados reproduzíveis com um número suficiente de experimentos. Desta forma, os ensaios de compressão do carvão são baseados na quebra de uma quantidade de amostra de tamanho controlado de carvão vegetal por meio de uma carga compressiva e análise subsequente da distribuição de tamanhos da amostra.

4.2. Equipamentos

A Figura 20 mostra um esboço do aparato utilizado para determinar a resistência a compressão. A carga é aplicada por uma máquina de ensaio universal (a) e transmitida para a amostra (b) por meio de uma barra de transmissão opcional (c) que empurra um pistão circular (d). Todo o material é retido por meio de uma carcaça de aço (e) e é posicionado em cima de uma superfície plana (f). O aparato em si pode ser visto na Figura 21.

Utilizou-se uma máquina de ensaio universal EMIC modelo DL 30000, carga máxima de 300 kN. Uma barra de transmissão teve que ser usada para evitar danificação da máquina e do aparato, uma vez que o diâmetro da célula de carga é quase o mesmo da carcaça de aço e havia alto risco de interferência entre eles. A carcaça possui 162 mm de diâmetro interno e o pistão, 159 mm.

Figura 20. Esboço do aparato utilizado para ensaios de resistência à compressão de carvão vegetal. A carga é aplicada por uma máquina de ensaio universal (a) e transmitida para a amostra (b) por meio de uma barra de transmissão opcional (c) que empurra um pistão circular (d). Todo o material é retido por meio de uma carcaça de aço (e) e é posicionado em cima de uma superfície plana (f). Fonte: o autor.

Figura 21. Foto do aparato utilizado para ensaios de resistência à compressão de carvão vegetal.

4.3. Descrição do Experimento

Seleciona-se uma amostra de uma distribuição granulométrica pesando cerca de 300 g com tamanho $-31,7 +25,4$ mm ou $-25,4 +22,2$ mm. Isso é feito para controlar a

distribuição de tamanho do carvão antes e após a aplicação de carga compressiva, em uma tentativa de garantir a reprodutibilidade do experimento. A amostra é despejada aleatoriamente no aparato mostrado na Figura 20. É importante despejar o material em vez de posicioná-lo manualmente. Uma vez que o carvão vegetal é altamente anisotrópico, espera-se que, ao despejar o material aleatoriamente, os resultados experimentais não demonstrem viés quando for analisado um número suficiente de ensaios.

O aparato é posicionado na máquina de ensaio universal, e a taxa de compressão é definida em 5 mm/min, com a força máxima escolhida de acordo com o experimento executado (neste caso, 5, 7, 9 e 14 kN). Após a compressão, o aparato e amostra são removidos da máquina. A amostra é pesada e depois classificada em peneiras com aberturas de 31,7, 25,4, 22,2, 15,9, 12,7, 9,52 e 7,93 mm utilizando-se uma máquina vibratória. O peso dos diferentes tamanhos é registrado para determinar a distribuição granulométrica do carvão após o ensaio. No total são feitos 30 ensaios por valor de força máxima para as duas distribuições granulométricas, totalizando 240 ensaios com 300 g de carvão em cada.

Em resumo, os passos do procedimento experimental são:

1. Britagem do carvão;
2. Classificação granulométrica do carvão britado;
3. Seleção da faixa granulométrica a ser ensaiada;
4. Pesagem da amostra de carvão;
5. Adição da amostra ao aparato para medição de resistência mecânica (Figura 20);
6. Ensaio de compressão;
7. Remoção da amostra do aparato;
8. Classificação granulométrica da amostra ensaiada;
9. Pesagem das faixas granulométricas da amostra ensaiada.

Detalhes do método utilizado estão descritos nas subseções seguintes (4.3.1. a 4.3.9.).

4.3.1. Britagem do Carvão

O carvão vegetal é quebrado e britado com martelo, ou utilizando-se britador apropriado. Devido à pequena quantidade de carvão utilizado para os ensaios, optou-se por realizar a quebra manual com martelo neste trabalho. No entanto, após

a finalização dos trabalhos concluiu-se que é melhor se utilizar um britador para a quebra para diminuir a influência humana na quebra do carvão.

4.3.2. Classificação Granulométrica do Carvão Britado

O carvão britado é peneirado e classificado utilizando as seguintes peneiras:

- 31,7 mm
- 25,4 mm
- 22,2 mm
- 15,9 mm
- 12,7 mm
- 9,52 mm
- 7,93 mm

Material abaixo de 7,93 mm é denominado fino para os fins deste estudo. Cada uma das faixas granulométricas é armazenada separadamente.

4.3.3. Seleção da Faixa Granulométrica

Para consistência dos resultados, uma das faixas granulométricas é selecionada para passar pelo ensaio de compressão. Com isto, é possível controlar o tamanho de entrada e de saída do ensaio e melhorar sua reprodutibilidade.

4.3.4. Pesagem da Amostra de Carvão

A amostra de carvão selecionada é pesada para se controlar a quantidade de carvão a ser ensaiada e para comparar a quantidade de material de entrada e saída a fim de evitar discrepâncias.

4.3.5. Adição da Amostra ao Aparato

A amostra é adicionada ao aparato despejando o material. É importante que o carvão não seja posicionado de maneira ordenada, mas que existe aleatoriedade na distribuição do material. Desta forma, espera-se que a influência da anisotropia do carvão no resultado da amostra seja neutralizada por meio de distribuição aleatória do carvão em múltiplas direções distintas.

4.3.6. Ensaio de Compressão

O aparato para se realizar a compressão é posicionado na máquina de ensaio de compressão e são definidos os parâmetros de ensaio. A velocidade de compressão é definida em 5 mm/min.

Nesta etapa também é definida a força limite do ensaio, que é uma das variáveis estudadas por este trabalho.

4.3.7. Remoção da Amostra

A amostra é removida e pesada para controle.

4.3.8. Classificação Granulométrica da Amostra Ensaída

A amostra é peneirada utilizando-se o mesmo conjunto de peneiras da classificação de carvão britado (subseção 4.3.2.) para controle da distribuição granulométrica após quebra do material.

4.3.9. Pesagem das Faixas Granulométricas da Amostra Ensaída

Cada uma das faixas granulométricas da amostra ensaiada é pesada para se determinar a distribuição granulométrica após ensaio.

4.4. Materiais

Para os ensaios utilizou-se carvão vegetal de eucalipto comercializado como carvão para churrasco. Os resultados da análise imediata do carvão estão mostrados na Tabela 8. Para comparação, análises “típicas” de outros carvões obtidas no manual *Industrial Charcoal Making* (16) também são mostradas na Tabela 8. Vale a ressalva que os valores “típicos” são variáveis e dependem muito dos processos de carvoejamento. É observado na Tabela 8 que o carvão vegetal utilizado neste estudo está dentro dos valores esperados.

Tabela 8. Análise imediata do carvão vegetal utilizado neste estudo e comparação com outras análises típicas de carvão obtidas no manual *Industrial Charcoal Making* (16).

Madeira	Umidade (wt%, base úmida)	Cinzas (wt%, base seca)	Voláteis (wt%, base seca)	Carbono Fixo (wt%, base seca)
Eucalyptus sp. (este trabalho)	3,9	1,4	23,4	75,2
Eucalyptus saligna	5,1	2,6	25,8	66,8
Mistura de Madeiras Tropicais	5,4	1,2	23,6	69,8
Carvalho	3,5	2,1	13,3	81,1
Casca de Coco	4,0	1,5	13,5	83,0

5. Resultados e Discussão

O APÊNDICE A contém os resultados obtidos variando os seguintes parâmetros:

- Faixa granulométrica do carvão;
- Carga máxima do ensaio.

Selecionando as duas faixas granulométricas de -31,7 +25,4 mm e -25,4 +22,2 mm, foram realizadas experiências alterando a carga máxima para avaliar suas influências nos resultados. Para a análise e comparação dos dados de ensaios com diferentes granulometrias, é criada a porcentagem da distribuição granulométrica do ensaio, definida pela Equação 1.

$$\%_{dist} = \frac{m_{faixa}}{m_{total}} 100\% \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

- $\%_{dist}$ é a porcentagem da distribuição granulométrica;
- m_{faixa} é a massa da faixa granulométrica;
- m_{total} é a massa ensaiada total.

Também é criada a porcentagem do tamanho inicial, definida pela Equação 2.

$$\%_{tam} = \frac{a_{sup} + a_{inf}}{e_{sup} + e_{inf}} 100\% \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

- $\%_{tam}$ é a porcentagem do tamanho inicial;
- a_{sup} é a abertura da peneira superior da faixa granulométrica da amostra após ensaio (peneira imediatamente acima);
- a_{inf} é a abertura da peneira inferior da faixa granulométrica da amostra após ensaio (peneira em que a amostra de carvão é retida);
- e_{sup} é a abertura da peneira superior da faixa granulométrica da amostra inicial (peneira imediatamente acima);
- e_{inf} é a abertura da peneira inferior da faixa granulométrica da amostra inicial (peneira em que a amostra de carvão é retida).

Por exemplo, para uma faixa granulométrica de tamanho entre 12,7 mm e 15,9 mm obtida após ensaio de uma amostra com tamanho inicial entre 25,4 mm e 22,2 mm, a porcentagem do tamanho inicial é:

$$\%_{tam} = \frac{12,7 + 15,9}{25,4 + 22,2} 100\% = 60\%$$

5.1. Influência da Carga Máxima do Ensaio e da Granulometria Inicial

5.1.1. Análise Estatística dos Resultados

Os resultados da distribuição granulométrica do carvão após compressão são mostrados nas Figuras 22 e 23 em forma de diagramas de caixa, construídos a partir dos dados experimentais (ANEXO A). Estas figuras tem a finalidade de apresentar os dados obtidos de maneira mais simplificada que a visualização de tabelas de resultados. Diagramas de caixa são uma maneira gráfica de se representar conjuntos de dados numéricos através de seus quartis². A linha inferior das caixas representa o primeiro quartil dos dados; a linha intermediária, a mediana; e a linha superior, o terceiro quartil. Os máximos e mínimos obtidos são representados pelas barras de erro, e os traços em vermelho representam a média dos dados. A representação em diagramas de caixa permite visualizar diferenças entre conjuntos de dados sem fazer hipóteses sobre o seu tipo de distribuição. Desta forma, é possível observar a dispersão dos resultados e verificar tendências (como média diferente de mediatriz) de forma qualitativa.

Para verificar se as dispersões mostradas nas Figuras 22 e 23 correspondem a distribuições normais, são utilizados testes de normalidade. Estes testes consistem em verificar e determinar se um conjunto de dados possui boa aproximação de uma distribuição normal, e pode ser feito de forma qualitativa ou quantitativa. D'Agostino (54) propõe um dos métodos para verificação da normalidade através de um método gráfico, cujos resultados são mostrados na Figura 24. Este método consiste em ordenar e classificar os resultados de acordo com o posto normal (Z), que é calculado de acordo com a Equação 3. Quando os resultados formarem uma linha reta, é mais provável que a distribuição seja normal. Desvios da normalidade são, portanto, mostrados por desvios da linearidade.

² Quartil: quartis são os valores, dentro de um conjunto ordenado de dados, que dividem o conjunto em quatro partes iguais, cada uma contendo 25% dos dados. Primeiro quartil é o valor de 25% da amostra ordenada, segundo quartil ou mediana, 50%, e terceiro quartil, 75% da amostra ordenada.

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

Equação 3

Onde:

- Z é o posto normal;
- Φ^{-1} é a inversa da função cumulativa da distribuição normal;
- i é a i -ésima observação da amostra ordenada;
- n é o número de observações da amostra (neste caso, 30).

A partir da Figura 24 é possível observar que a maioria dos resultados não forma uma linha reta, mostrando desvios da normalidade, particularmente nos extremos. Por esta razão, para uma verificação final os dados também foram analisados pelo critério de Shapiro-Wilk (55), que faz uma análise quantitativa. Ao se utilizar confiança de 95%, os resultados do teste são mostrados na Tabela 9.

A Tabela 9 mostra que alguns dos resultados falharam no teste de normalidade utilizando o critério de Shapiro-Wilk. Portanto, os dados da distribuição não são tratados como normais, impedindo algumas análises estatísticas dos dados. Possíveis razões para estes desvios incluem número insuficiente de resultados e o uso de balança com menor resolução, como indicado por alguns dos patamares observados na Figura 24.

Figura 22. Diagrama de caixa dos resultados da distribuição granulométrica de carvão vegetal após compressão para carvão com tamanho inicial -31,7 +25,4 mm e forças variando de 5000 a 14000 N. Os limites inferior e superior das caixas são o primeiro e terceiro quartis, respectivamente. A linha no meio da caixa é a mediana dos resultados. As barras de erro indicam o mínimo e máximo dos dados. Os traços em vermelho representam a média dos dados. Fonte: o autor.

Figura 23. Diagrama de caixa dos resultados da distribuição granulométrica de carvão vegetal após compressão para carvão com tamanho inicial -25,4 +22,2 mm e forças variando de 5000 a 14000 N. Os limites inferior e superior das caixas são o primeiro e terceiro quartis, respectivamente. A linha no meio da caixa é a mediana dos resultados. As barras de erro indicam o mínimo e máximo dos dados. Os traços em vermelho representam a média dos dados. Fonte: o autor.

Figura 24. Diagramas de probabilidade normal das porcentagens retidas de carvão vegetal após compressão em diferentes forças variando entre 5000 a 14000 N e tamanhos iniciais variando entre -31,7 +25,4 mm e -25,4 +22,2 mm construídos de acordo com o método de D'Agostino (54). Os tamanhos das peneiras são 25,4, 22,2, 15,9, 12,7, 9,52 e 7,93 mm. Fonte: o autor.

Tabela 9. Resultados do teste de Shapiro-Wilk (55) com as porcentagens retidas de carvão vegetal após compressão a forças diferentes entre 5000 a 14000 N e tamanhos iniciais variando de -31,7 +25,4 mm e -25,4 +22,2 mm. Os tamanhos das peneiras são de 25,4, 22,2, 15,9, 12,7, 9,52 e 7,93 mm. V representa verdadeiro e indica que a distribuição é normal com confiança de 95%; falso indica que a distribuição não passou no teste de normalidade. Fonte: o autor.

Tamanho Inicial (mm)	Força Aplicada (N)	> 25,4 mm	> 22,2 mm	> 15,9 mm	> 12,7 mm	> 9,52 mm	> 7,93 mm	< 7,93 mm
-31.7 +25.4	5000	V	FALSO	FALSO	V	V	V	FALSO
	7000	V	V	V	FALSO	FALSO	FALSO	V
	9000	V	V	V	V	V	V	V
	14000	V	V	FALSO	FALSO	FALSO	FALSO	V
-25.4 +22.2	5000	-	FALSO	V	FALSO	FALSO	FALSO	FALSO
	7000	-	V	V	V	FALSO	FALSO	FALSO
	9000	-	V	V	V	V	V	V
	14000	-	V	V	FALSO	FALSO	FALSO	V

5.1.2. Índices de Friabilidade e Sobrevivência

Uma tentativa para compensar os desvios da normalidade é o uso do índice de quebra (f), que é calculado e plotado para verificar correlação significativa. O índice de quebra (ou friabilidade, pela ASTM D440 (27)) é um índice empírico para medir a resistência do carvão (fóssil, no caso da ASTM D440, ou vegetal, no caso da ABNT NBR 7416 (6)). Na indústria, o índice de quebra é usado como um método comparativo de qualidade que pode aceitar ou rejeitar o uso de um determinado carvão. O índice de quebra é calculado por $f = 100 \times (1 - s/S)$, onde s e S são, respectivamente, a soma dos produtos das porcentagens em peso e da abertura média das peneiras após e antes do ensaio.

Os testes de D'Agostino (54) e Shapiro-Wilk (55) são novamente utilizados para o índice de quebra. Os resultados do teste de D'Agostino são mostrados na Figura 25 e indicam boa correspondência entre a distribuição da amostra e a distribuição normal. O teste com o critério de Shapiro-Wilk também mostra que, com 95% de confiança, a distribuição é normal em todos os casos.

Como a distribuição do índice de quebra pode ser considerado normal, então pode-se aplicar os procedimentos estatísticos padrões para dados normalmente distribuídos, como a estimação de parâmetros. Portanto, a média é estimada como a média aritmética dos dados e o intervalo é definido como mostrado na Expressão 1. Os intervalos calculados são mostrados na Figura 26.

Figura 25. Diagramas de probabilidade normal dos resultados do índice de quebra pelo método de D'Agostino (54) para cada uma das forças de compressão aplicadas de 5000 a 14000 N. Fonte: o autor.

Figura 26. Índice de quebra médio após compressão com diferentes valores de força máxima para duas distribuições granulométricas, -31,7 +25,4 mm e -25,4 +22,2 mm. As barras de erro correspondem a um intervalo de 95% de confiança para a média de uma amostra com 30 pontos. Fonte: o autor.

$$\mu \in \left[\bar{x} - |z_{\alpha/2}| \frac{1}{\sqrt{n}} s; \bar{x} + |z_{\alpha/2}| \frac{1}{\sqrt{n}} s \right]$$

Expressão 1

Onde:

- μ : média da distribuição;
- $\bar{x}$: média da amostra;
- $|z_{\alpha/2}|$: quantil normal padrão com probabilidade α ;
- n : tamanho da amostra;
- s : desvio padrão da amostra.

A Figura 26 mostra que, para os experimentos utilizando distribuição granulométrica -31,7 +25,4 mm, o índice de quebra e a força aplicada podem ser relacionados linearmente. O mesmo não pode ser necessariamente afirmado para a distribuição -25,4 +22,2 mm, onde aparentemente ocorre um desvio na região de forças maiores. Algumas das possíveis causas das diferenças dos resultados podem ser:

1. O índice de quebra é um número calculado empiricamente e que é obtido pela soma dos produtos dos tamanhos e as porcentagens retidas nas peneiras. Portanto, se um índice é obtido por meio de um conjunto de peneiras em particular, os mesmos resultados em outro conjunto podem ser diferentes. Um exemplo disto é se forem utilizadas mais peneiras menores do que 7,93 mm, o que já geraria diferença nos resultados. Como um dos conjuntos de resultados é para granulometria de -31,7 +25,4 mm e o outro é -25,4 +22,2 mm, nesta última não se utiliza a peneira de 25,4 mm para o cálculo do índice de quebra, e, portanto, o resultado do cálculo é diferente;
2. As propriedades mecânicas do carvão podem de fato variar conforme a granulometria;
3. A diferença de tamanhos pode afetar a distribuição do carvão no leito, gerando resultados diferentes;
4. O carvão utilizado pode não ter sido homogêneo entre os experimentos.

Outro método similar para avaliar a resistência mecânica do carvão é avaliar quanto carvão retém seu tamanho original após a compressão, isto é, qual a quantidade de carvão que sobreviveu à compressão. A Tabela 9 mostra que todos as distribuições do carvão retido nas peneiras com o mesmo tamanho do inicial (aberturas de 25,4 e

22,2 mm) são normais, com exceção ao teste feito com 5000 N e granulometria -25,4 +22,2 mm. Um índice ainda mais simples que o índice de quebra pode ser feito, o índice de sobrevivência (b), definido como $b = \%r_0$, onde $\%r_0$ é a porcentagem de material retido na peneira com mesmo tamanho da inicial.

A Figura 27 mostra um gráfico do índice de sobrevivência médio para duas distribuições granulométricas e quatro forças aplicadas. É muito similar à Figura 26, invertida, pois ambos são baseados nas porcentagens retidas nas peneiras com mesmo tamanho da inicial. Entretanto, a informação que pode ser fornecida por eles é diferente. A Figura 27 mostra a sobrevivência do carvão após compressão, ou seja, quanto do carvão inicial manteve seu tamanho inicial. A Figura 26, por outro lado, mostra quão suscetível o carvão é para a geração de finos.

Figura 27. Índice de sobrevivência após compressão com diferentes forças máximas para duas distribuições granulométricas, -31,7 +25,4 mm e -25,4 +22,2 mm. As barras de erro correspondem a um intervalo de 95% de confiança da média de uma amostra de 30 pontos. Onde não é mostrado um intervalo, a distribuição da amostra não correspondeu a uma distribuição normal. Fonte: o autor.

5.1.3. Efeito da Força na Distribuição Granulométrica

Embora nem todas as distribuições granulométricas tenham seguido uma distribuição normal, como mostrado pela Figura 24 e Tabela 9, ainda assim pode-se analisar de forma mais qualitativa qual o efeito da força na distribuição. Os resultados são mostrados nas Figuras 28 e 29.

Figura 28. Porcentagens retidas de carvão em cada peneira, correlacionadas com a força de compressão para amostras de tamanho inicial -31,7 +25,4 mm. Os limites inferior e superior das caixas são o primeiro e terceiro quartis, respectivamente. A linha no meio da caixa é a mediana dos resultados. As barras de erro indicam o mínimo e máximo dos dados. Os traços em vermelho representam a média dos dados. Onde não é mostrada uma caixa ($> 7,93$ mm), o primeiro e terceiro quartis são idênticos. As porcentagens retidas acumuladas também são mostradas no canto direito e relacionadas com o tamanho médio. Fonte: o autor.

Figura 29. Porcentagens retidas de carvão em cada peneira, correlacionadas com a força de compressão para amostras de tamanho inicial -25,4 +22,2 mm. Os limites inferior e superior das caixas são o primeiro e terceiro quartis, respectivamente. A linha no meio da caixa é a mediana dos resultados. As barras de erro indicam o mínimo e máximo dos dados. Os traços em vermelho representam a média dos dados. Onde não é mostrada uma caixa (> 25,4 mm), o primeiro e terceiro quartis são idênticos. As porcentagens retidas acumuladas também são mostradas no canto direito e relacionadas com o tamanho médio. Fonte: o autor.

Com base nas Figuras 28 e 29 é possível fazer uma análise comparativa da qualidade do carvão. Por exemplo, é possível comparar diferentes tipos de carvão ao observar:

- A quantidade de material retido que possui o mesmo tamanho do carvão inicial, para comparar a resistência à quebra do carvão. Esta é uma análise similar à feita com o índice de sobrevivência;
- A quantidade de material fino, para verificar se um carvão é mais ou menos friável que outros tipos frente a cargas compressivas;
- Os tamanhos intermediários, para verificar se diferentes tipos de carvão quebram em diferentes tamanhos, tanto em pedaços maiores quanto menores.

Um exemplo de uma análise é feito a seguir, com base em um cenário em que o carvão vegetal de churrasco deste estudo com tamanho original -31,7 +25,4 mm é sujeito a compressão de 100 kPa.

Como o aparato utilizado para os ensaios (Figura 20) possui área de compressão (êmbolo) de $\pi \times 0,159^2 = 0,079 \text{ m}^2$, 100 kPa é equivalente a 7900 ~ 8 kN em forças compressivas. Da Figura 28 é possível inferir que aproximadamente 50% deste carvão manteria seu tamanho inicial, em média. A quantidade de pedaços relativamente grandes como -25,4 +22,2 mm seriam em torno de 18%; e a quantidade de partículas finas menores que 7,93 mm, em torno de 8%. O tamanho médio é cerca de 22-23 mm, como pode ser obtido pelo cruzamento da linha de 50% de porcentagem retida acumulada.

Com uma abordagem deste tipo pode ser possível modelar o comportamento do carvão sob compressão. Porém é importante esclarecer se a distribuição da granulometria do carvão segue ou não uma distribuição normal (ou qualquer outra distribuição estatística), para fornecer informações para modelagem.

As Figuras 28 e 29, ainda mostram que possivelmente o carvão quebra em lascas nos pontos de contato em vez de partir ao meio. Estas lascas acabam gerando partículas finas e pedaços relativamente grandes ao mesmo tempo. Por exemplo, a 7000 N com carvão de tamanho inicial -31,7 +25,4 mm, tem-se que de 50 a 60% do carvão manteve o seu tamanho original. Assim, se a quebra fosse em pedaços de tamanho aproximadamente igual, haveria uma grande proporção de pedaços de tamanho intermediário (-15,9 +12,7 mm ou -12,7 +9,52, por exemplo). No entanto,

isto não é observado. Há maior quantidade de partículas ou próximas do tamanho original ou finas (-7,93 mm). A medida que a carga compressiva aumenta, mais lascas são geradas e os pedaços de carvão se tornam cada vez menores. Os pedaços grandes (como -25,4 +22,2 mm ou -22,2 +15,9 mm) vão sendo “gerados” pelo carvão com tamanho original, mas ao mesmo tempo são quebrados com maior intensidade à medida que a carga de compressão aumenta. Por isto se vê o patamar nos tamanhos imediatamente menores que os tamanhos originais.

Para melhor esclarecimento do mecanismo de quebra do carvão, seria interessante fazer os ensaios utilizando um tubo transparente, como de acrílico, e câmera de vídeo capaz de capturar em alta velocidade. Isto permitiria identificar como o leito se comporta com relação à quebra das partículas.

5.2. Ensaios Adicionais Realizados

Adicionalmente, durante a fase inicial da pesquisa, foram feitos alguns ensaios preliminares alterando a massa ensaiada e mantendo carga de compressão e faixa granulométrica inicial. São sugeridas investigações adicionais nesta linha, pois embora os ensaios preliminares não indicassem influência da quantidade de material na distribuição granulométrica, é possível que ensaios com maior quantidade de carvão levem à diminuição da dispersão dos resultados.

Varia-se a quantidade de carvão ensaiado, mantendo-se constantes a faixa granulométrica de entrada e a carga máxima do ensaio em 7000 N. Os resultados preliminares estão mostrados nas Figuras 30 e 31, conforme diferentes faixas granulométricas ensaiadas.

O objetivo destes ensaios preliminares é determinar se a quantidade de material ensaiado possui influência nos resultados e poder comparar esta influência com a dos demais parâmetros.

Figura 30. Resultados de ensaio para influência da massa ensaiada (g) com carga máxima de 7000 N e faixa granulométrica -31,7 +25,4 mm. As barras de erro correspondem ao desvio padrão da amostra. Fonte: o autor.

Figura 31. Resultados de ensaio para influência da massa ensaiada (g) com carga máxima de 7000 N e faixa granulométrica entre 25,4 e 22,2 mm. As barras de erro correspondem ao desvio padrão da amostra. Fonte: o autor.

Nas Figuras 30 e 31 pode-se observar que a quantidade de carvão não necessariamente altera os resultados. No caso da Figura 30, a maior quantidade de material acarretou em um aumento da quantidade de material maior que 25,4 mm (maior tamanho) em relação aos outros ensaios. Ao mesmo tempo, na Figura 31 é possível observar que a quantidade de material maior que 22,2 (maior tamanho) é menor que nos outros ensaios.

Quanto maior a massa ensaiada, aparentemente menor é variação dos resultados, permitindo melhor reprodutibilidade. Provavelmente a maior quantidade de carvão utilizado minimize os efeitos de material com trincas ou defeitos não representativos da média. A maior quantidade pode também prover melhor minimização dos efeitos da anisotropia do carvão nos resultados do ensaio.

5.3. Quantidade de Ensaios Realizados

Para tentar se obter a quantidade de ensaios suficiente para retornar resultados adequados e que ao mesmo tempo não seja em quantidade excessiva, é analisado o efeito da quantidade de ensaios na média e desvio da média dos indicadores. Isto é feito ao calcular a média aritmética dos resultados na ordem em que foram obtidos, para que não haja qualquer manipulação dos dados. Desta forma, é possível simular condições em que são conhecidos apenas os resultados anteriores de um dado experimento. Por exemplo, para o nono ensaio de uma dada condição de granulometria de entrada e força máxima de compressão, são contabilizados apenas os resultados do primeiro até o nono ensaio. O décimo ensaio em diante não são “conhecidos” pelo nono ensaio e, portanto, não são contabilizados.

A Figura 32 mostra o resultado da média do índice de quebra em função do número de ensaios realizados. Análise similar é mostrada na Figura 33, mas para o índice de sobrevivência.

Figura 32. Relação entre número de ensaios realizados e a média do índice de quebra para duas distribuições granulométricas, -31,7 +25,4 mm e -25,4 +22,2 mm, e quatro forças aplicadas variando entre 5000 a 14000 N. Fonte: o autor.

Figura 33. Relação entre número de ensaios realizados e a média do índice de sobrevivência para duas distribuições granulométricas, -31,7 +25,4 mm e -25,4 +22,2 mm, e quatro forças aplicadas variando entre 5000 a 14000 N. Fonte: o autor.

É possível observar algumas tendências mostradas nas Figuras 32 e 33. Em algumas condições (-31,7 +25,4 mm a 9000 N e as duas granulometrias a 7000 N) é observada uma alteração da média mais acentuada que nos demais casos. Isto pode ser um indício de que as amostras ensaiadas não estavam homogêneas nestes casos. Homogeneidade poderia ser observada, por exemplo, em casos onde houvesse flutuação da média oscilando para cima e para baixo. Mas quando é observado um comportamento em que a média consistentemente aumenta ou diminui, possivelmente há outro tipo de interferência nos resultados. Por exemplo, pode ter ocorrido de terem sido ensaiadas amostras de lotes diferentes. Por outro lado, algumas condições apresentaram resultados consistentes com poucos ensaios.

As Figuras 34 e 35 mostram o desvio da média do índice de quebra e de sobrevivência, respectivamente, com confiança de 95% e assumindo que as

distribuições são sempre normais. A hipótese de que as distribuições são sempre normais não é inteiramente verdadeira, após ter sido checada pelo critério de Shapiro-Wilk. No entanto, a maior parte dos casos é, e nesta situação a hipótese foi estendida para todos os casos para fins de simplificação.

A Figura 34 mostra que o desvio da média cai consideravelmente nos cinco primeiros ensaios para a maior parte dos casos. Após isto, o desvio continua caindo, mas a uma taxa menor. Isto ocorre porque o intervalo da média é inversamente proporcional à raiz quadrada do número de ensaios. Algo similar também é observado na Figura 35.

Assim, é possível inferir que não são necessários 30 ensaios para se obter resultados suficientes. Aparentemente, com 5 a 10 ensaios já há boa indicação de resultados consistentes.

Figura 34. Relação entre número de ensaios realizados e o desvio da média do índice de quebra com confiança de 95% para duas distribuições granulométricas, -31,7 +25,4 mm e -25,4 +22,2 mm, e quatro forças aplicadas variando entre 5000 a 14000 N. Fonte: o autor.

Figura 35. Relação entre número de ensaios realizados e o desvio da média do índice de sobrevivência com confiança de 95% para duas distribuições granulométricas, -31,7 +25,4 mm e -25,4 +22,2 mm, e quatro forças aplicadas variando entre 5000 a 14000 N. Fonte: o autor.

5.4. Oportunidades para Futuros Trabalhos

Os métodos de cálculo do índice de quebra e sobrevivência podem ser usados satisfatoriamente para comparar as propriedades mecânicas do carvão vegetal, contanto que seja feito um número suficiente de ensaios para assegurar uma distribuição normal dos resultados. Isto permite que a média dos resultados seja representativa da distribuição. Melhorias deste método podem e devem ser feitas para diminuir os desvios experimentais e melhorar a precisão dos resultados, estreitando o intervalo dos resultados com menor número de experimentos. Possíveis melhorias incluem:

- Uso de uma quantidade maior de material em um aparato maior, para minimizar os efeitos da anisotropia do carvão na resistência à compressão do leito;

- Uso de mais peneiras de abertura maior, para poder testar carvão sem a necessidade de quebrá-lo antes dos ensaios;
- Uso de carvão mais padronizado que carvão para churrasco (como carvão para siderurgia);
- Uso de carvão com tamanho maior, para evitar ou diminuir a necessidade de britar o material antes do teste;
- Testar outras faixas granulométricas iniciais do carvão.

Também seria útil estabelecer comparações e correlações entre os resultados da compressão de leito e teste de queda (NBR 7416 (6)) e tamboreamento (NBR 8740 (7)).

6. Conclusão

A abordagem de compressão de leito de carvão vegetal possui potencial para fornecer informações para aferição da resistência mecânica do carvão vegetal, controle de qualidade e modelagem. A análise estatística dos resultados indica que o método produz resultados que são reprodutíveis se for feito um número suficiente de ensaios. Este número deve estar entre 5 a 10 repetições por ponto, se o material ensaiado for bem homogêneo. O efeito da força de compressão no leito de carvão, gerando pedaços menores, pode ser analisado por meio do índice de quebra. Uma análise similar também pode ser feita usando o índice de sobrevivência.

Não foi possível provar que os resultados da distribuição granulométrica do carvão após a compressão seguem uma distribuição normal. É possível que estes resultados melhorem com o uso de balanças mais precisas ou com mais resultados de ensaios. No entanto, com os resultados gerados pelo ensaio, é possível fazer estimativas do efeito de cargas compressivas na distribuição granulométrica do carvão de maneira qualitativa, mesmo se estas não seguirem distribuições normais.

7. Bibliografia

1. Brown T, Gambhir A, Florin N, Fennell P. Reducing CO₂ emissions from heavy industry: a review of technologies and considerations for policy makers. London: Grantham Institute for Climate Change, Imperial College London; 2012.
2. Antal Jr. MJ, Gronli M. The art, science, and technology of charcoal production. Ind. Eng. Chem. Res. 2003; 42: p. 1619-1640.
3. Ribeiro TR, Naso PG, Takano C, Mourão MB. Análise do processo de produção de carvão vegetal para siderurgia. In Redução de Minério de Ferro e Tecnologia Mineral; 2011; Vila Velha: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. p. 663-674.
4. International Energy Agency. Energy technology perspectives. Paris: International Energy Agency; 2010. ISBN: 978-92-64-08597-8.
5. Pfeifer HC, Sousa LG, Silva TT. Design of the charcoal blast furnace - differences to the coke BF. In 6th International Congress on the Science and Technology in Iron Making; 2012; Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração.
6. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7416: Carvão vegetal - Determinação do índice de quebra. 1984. 9 p.
7. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 8740: Carvão vegetal - Determinação do índice de quebra e abrasão. 1985. 4 p.
8. de Oliveira JB, Gomes PA, de Almeida MR. Carvão vegetal: destilação, carvoejamento, propriedades, controle de qualidade. In Produção e Utilização de Carvão Vegetal/Curso e exposição de fornos de carbonização; 1982; Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. p. 65-102.
9. Kumar M, Verma BB, Gupta RC. Mechanical properties of acacia and eucalyptus wood chars. Energy Sources. 1999;(21): p. 675-685.
10. Vieira RdS. Propriedades mecânicas da madeira de clones de Eucalyptus e do carvão produzido entre 350°C e 900°C. Tese de Doutorado. Lavras: Universidade Federal de Lavras; 2009.

11. Record SJ. The mechanical properties of wood. 1ª ed. Londres: John Wiley & Sons; 1914.
12. Rosenqvist T. Principles of extractive metallurgy. 2ª ed. Trondheim: Tapir Academic Press; 2004.
13. Nomura S, Matsuzaki S, Naito M, Ayukawa S. Enhancement of blast furnace reaction efficiency through the use of highly reactive coke. In AISTech; 2006; Cleveland. p. 31-38.
14. Takano C, Mourão MB, Castro JA, Toledo NN. 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.
15. Sahajwalla V, Dubikova M, Khanna R. Reductant characterisation and selection: implications for ferroalloys processing. In Tenth International Ferroalloys Congress; 2004; Cidade do Cabo: Infacon.
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 Normas Técnicas. NBR 6922: Carvão vegetal - Ensaio físico determinação da massa específica (densidade a granel). 1981. 2 p.
18. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 6923: Carvão vegetal - Amostragem e preparação da amostra. 1981. 15 p.
19. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 7402: Carvão vegetal - Determinação granulométrica. 1982. 3 p.
20. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 8112: Carvão vegetal - Análise imediata. 1986. 5 p.
21. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 8633: Carvão vegetal - Determinação do poder calorífico. 1984. 13 p.

22. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9156: Carvão vegetal - Determinação da densidade relativa aparente, relativa verdadeira e porosidade - Método de ensaio. 1985. 8 p.
23. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 11377: Carvão vegetal - Determinação de enxofre total por combustão - Método do iodato - Método de ensaio. 1990. 3 p.
24. American Society for Testing and Materials. ASTM D167: Standard test method for apparent and true specific gravity and porosity of coke. 2012. 3 p.
25. American Society for Testing and Materials. ASTM D293: Standard test method for the sieve analysis of coke. 2010. 2 p.
26. American Society for Testing and Materials. ASTM D346: Standard practice for collection and preparation of coke samples for laboratory analysis. 2011. 5 p.
27. American Society for Testing and Materials. ASTM D440: Standard test method for drop shatter test for coal. 2012. 4 p.
28. American Society for Testing and Materials. ASTM D1762: Standard test method for chemical analysis of wood charcoal. 2013. 2 p.
29. American Society for Testing and Materials. ASTM D3402: Standard test method for tumbler test for coke. 2008. 3 p.
30. American Society for Testing and Materials. ASTM D4442: Standard test methods for direct moisture content measurement of wood and wood-base materials. 2007. 6 p.
31. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. Uso da madeira para fins energéticos. Penedo WR, editor. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais; 1980.
32. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. Carvão vegetal: destilação, carvoejamento, propriedades e controle de qualidade. Belo Horizonte: Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais; 1982.
33. Doat J, Petroff G. La carbonization des bois tropicaux. Bois et Forêts des Tropiques. 1975 Janeiro-Fevereiro;(159).

34. Díez MA, Alvarez R, Barriocanal C. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. *International Journal of Coal Geology*. 2002;(50): p. 389-412.
35. Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva CG. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*. 2010;(89): p. 913-933.
36. Emmerich FG, Luengo CA. Babassu charcoal: a sulfurless renewable thermo-reducing feedstock for steelmaking. *Biomass and Bioenergy*. 1996;(10): p. 41-44.
37. Suárez AC, Tancredi N, Pinheiro PC, Yoshida MI. Thermal analysis of the combustion of charcoals from *Eucalyptus dunni* obtained at different pyrolysis temperatures. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2010;(100): p. 1051-1054.
38. Cordero T, Marquez F, Rodriguez-Mirasol J, Rodriguez JJ. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. *Fuel*. 2001;(80): p. 1567-1571.
39. Kabir E, Kim KH, Ahn JW, Hong OF, Sohn JR. Barbecue charcoal combustion as a potential source of aromatic volatile organic compounds and carbonyls. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;(174).
40. Ando H, Sakaki T, Kokusho T, Shibata M, Uemura Y, Hatate Y. Decomposition behavior of plant biomass in hot-compressed water. *Ind. Eng. Chem. Res*. 2000;(39).
41. Narita CY. Efeito das condições de carbonização da madeira nas características redutoras do carvão vegetal. Trabalho de Formatura. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2010.
42. Foley G. Charcoal making in developing countries. Londres: Earthscan; 1986.
43. Quaak P, Knoef H, Stassen H. Energy from biomass: a review of combustion and gasification technologies. Artigo Técnico. Washington: The World Bank; 1999. ISBN: 0-8213-4335-1.

44. Mackowiak J. Physical chemistry for metallurgists. Londres: George Allen and Unwin Ltd.; 1966.
45. Treusch O, Hofenauer A, Tröger F, Fromm J, Wegener G. Basic properties of specific wood-based materials carbonised in a nitrogen atmosphere. Wood Science and Technology. 2004;(38): p. 323-333.
46. Brito JO, Barrichelo LE. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão: 2. Densidade da madeira x densidade do carvão. IPEF. 1980;(20): p. 101-113.
47. Shafizadeh F. The chemistry of pyrolysis and combustion. In Rowell R, editor. The chemistry of solid wood. Washington: American Chemical Society; 1984. p. 489-529.
48. Mackay DM, Roberts PV. The influence of pyrolysis conditions on yield and microporosity of lignocellulosic chars. Carbon. 1982; 20.
49. Gibson LJ. The hierarchical structure and mechanics of plant materials. J. R. Soc. Interface. Agosto 2012.
50. Struisa RPWJ, von Scala C, Stuckia S, Prins R. Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part I: Conversion and structural phenomena. Chemical Engineering Science. 2002;(57).
51. Kumar M, Gupta R. Scanning electron microscopic study of acacia and eucalyptus wood chars. Journal of Materials Science. 1995;(30): p. 544-551.
52. Antal Jr. MJ, Bourke J, Manley-Harris M, Fushimi C, Dowaki K, Nunoura T. Do all carbonized charcoals have the same chemical structure? 2. A model of the chemical structure of carbonized charcoal. Ind. Eng. Chem. Res. 2007; 46: p. 5954-5967.
53. Gustafsson G, Häggblad HA, Jonsén P, Marklun P. Determination of bulk properties and fracture data for iron ore pellets using instrumented confined compression experiments. Powder Technology. 2013;(241): p. 19-27.
54. D'Agostino RB, Belanger A, D'Agostino Jr. RB. A suggestion for using powerful and informative tests of normality. The American Statistician. 1990; 44(4).

55. Shapiro SS, Wilk MB. An analysis of variance test for normality (complete samples). *Biometrika Trust*. 1965; 52(3/4): p. 591-611.

APÊNDICE A– Resultados dos Ensaio

Número do ensaio	Tamanho Maior (mm)	Tamanho Menor (mm)	Carga máxima (N)	Massa inicial (g)	Resultado						
					> 25,4	> 22,2	> 15,9	> 12,7	> 9,52	> 7,93	< 7,93
1	31,7	25,4	3000	299	278	9	5	0	2	1	6
2	31,7	25,4	3000	298	265	14	9	2	2	1	5
3	31,7	25,4	3000	300	237	31	19	2	3	1	6
4	31,7	25,4	3000	301	248	42	3	3	1	1	4
5	31,7	25,4	5000	300	199	33	33	9	6	3	17
6	31,7	25,4	5000	296	228	21	20	6	7	1	12
7	31,7	25,4	5000	289	174	38	46	6	6	3	15
8	31,7	25,4	5000	400	235	80	35	10	5	5	25
9	31,7	25,4	5000	300	195	45	15	10	5	0	20
10	31,7	25,4	5000	300	180	40	35	10	10	5	15
11	31,7	25,4	5000	300	155	65	45	10	5	5	15
12	31,7	25,4	5000	300	155	40	50	15	10	5	25
13	31,7	25,4	5000	300	180	80	25	5	0	5	10
14	31,7	25,4	5000	300	175	75	20	10	5	5	15
15	31,7	25,4	5000	300	140	125	25	15	10	5	15
16	31,7	25,4	5000	300	217	15	30	10	5	4	17
17	31,7	25,4	5000	300	217	22	19	8	8	6	17
18	31,7	25,4	5000	300	242	18	18	5	3	3	11
19	31,7	25,4	5000	300	215	30	16	11	7	4	16
20	31,7	25,4	5000	300	221	32	16	7	6	3	14
21	31,7	25,4	5000	300	123	85	48	17	5	3	15
22	31,7	25,4	5000	300	234	15	19	7	3	3	15
23	31,7	25,4	5000	300	205	32	20	10	8	4	18
24	31,7	25,4	5000	299	148	54	45	14	11	4	21
25	31,7	25,4	5000	300	214	16	30	11	6	5	18

Número do ensaio	Tamanho Maior (mm)	Tamanho Menor (mm)	Carga máxima (N)	Massa inicial (g)	Resultado						
					> 25,4	> 22,2	> 15,9	> 12,7	> 9,52	> 7,93	< 7,93
26	31,7	25,4	5000	300	213	27	26	6	4	3	19
27	31,7	25,4	5000	300	204	33	23	8	6	2	19
28	31,7	25,4	5000	300	221	32	8	3	4	2	26
29	31,7	25,4	5000	300	210	22	25	12	5	3	19
30	31,7	25,4	5000	300	231	14	14	7	4	2	20
31	31,7	25,4	5000	300	166	59	30	11	8	4	22
32	31,7	25,4	5000	300	192	43	25	8	5	2	21
33	31,7	25,4	5000	300	232	24	13	7	4	1	16
34	31,7	25,4	5000	300	219	10	11	7	11	4	34
35	31,7	25,4	7000	281	124	50	37	17	14	8	30
36	31,7	25,4	7000	300	140	55	40	20	10	5	30
37	31,7	25,4	7000	316	79	84	64	33	12	6	34
38	31,7	25,4	7000	300	140	60	30	20	10	5	35
39	31,7	25,4	7000	300	175	40	35	15	5	5	25
40	31,7	25,4	7000	300	230	15	15	5	5	5	25
41	31,7	25,4	7000	300	110	75	50	15	10	5	35
42	31,7	25,4	7000	300	140	45	45	15	10	5	40
43	31,7	25,4	7000	301	159	55	42	14	5	4	19
44	31,7	25,4	7000	199	104	32	35	6	6	2	14
45	31,7	25,4	7000	300	175	50	30	10	10	5	20
46	31,7	25,4	7000	300	205	40	20	10	5	5	15
47	31,7	25,4	7000	300	145	65	40	15	10	5	20
48	31,7	25,4	7000	300	170	65	30	5	10	5	15
49	31,7	25,4	7000	300	205	45	25	5	5	5	10
50	31,7	25,4	7000	300	165	45	45	15	5	5	20

Número do ensaio	Tamanho Maior (mm)	Tamanho Menor (mm)	Carga máxima (N)	Massa inicial (g)	Resultado						
					> 25,4	> 22,2	> 15,9	> 12,7	> 9,52	> 7,93	< 7,93
51	31,7	25,4	7000	300	210	35	25	10	5	5	10
52	31,7	25,4	7000	300	145	60	40	20	10	5	20
53	31,7	25,4	7000	300	205	50	20	5	5	5	10
54	31,7	25,4	7000	300	165	65	30	10	10	5	15
55	31,7	25,4	7000	198	81	58	23	12	5	4	16
56	31,7	25,4	7000	300	190	60	25	5	5	5	10
57	31,7	25,4	7000	203	126	24	23	9	6	2	12
58	31,7	25,4	7000	300	160	60	35	15	10	5	15
59	31,7	25,4	7000	300	155	65	30	15	10	5	20
60	31,7	25,4	7000	401	240	43	40	22	14	7	34
61	31,7	25,4	7000	300	185	55	30	5	5	5	15
62	31,7	25,4	7000	395	228	53	57	12	12	4	30
63	31,7	25,4	7000	300	140	70	50	10	5	5	20
64	31,7	25,4	7000	399	242	50	43	16	12	6	31
65	31,7	25,4	9000	299	132	44	47	17	14	7	36
66	31,7	25,4	9000	300	163	48	38	12	7	6	25
67	31,7	25,4	9000	295	134	49	43	18	11	8	33
68	31,7	25,4	9000	300	201	25	27	9	6	4	27
69	31,7	25,4	9000	300	206	16,5	27	11	6	4	27,5
70	31,7	25,4	9000	300	93	75	59	21,5	13	7	31
71	31,7	25,4	9000	300	90,5	66	57,5	19	13,5	6	47
72	31,7	25,4	9000	301	187	32	42	9	9	4	19
73	31,7	25,4	9000	300	89	60,5	59,5	21,5	15	6	48
74	31,7	25,4	9000	300	109	51	54	24,5	12	7,5	42
75	31,7	25,4	9000	300	79	47	53	31,5	18	9,5	59

Número do ensaio	Tamanho Maior (mm)	Tamanho Menor (mm)	Carga máxima (N)	Massa inicial (g)	Resultado						
					> 25,4	> 22,2	> 15,9	> 12,7	> 9,52	> 7,93	< 7,93
76	31,7	25,4	9000	300	91	60	49	27,5	15	9,5	46,5
77	31,7	25,4	9000	300	91	61	59,5	19	15	8	45
78	31,7	25,4	9000	300	113,5	44	65	17,5	15	7	36,5
79	31,7	25,4	9000	300	191,5	22	29	14	8	4	29
80	31,7	25,4	9000	300	81,5	64,5	55	27	15	8	45
81	31,7	25,4	9000	300	159	43	38	17	10	4	29
82	31,7	25,4	9000	300	133	58	42	19,5	12	5	27,5
83	31,7	25,4	9000	300	170	32,5	45	13	9	4,5	24,5
84	31,7	25,4	9000	300	109	58,5	47,5	18	17	7,5	42
85	31,7	25,4	9000	300	106	74	49	16	13	5	36
86	31,7	25,4	9000	300	92	81,5	49	18	13,5	5,5	38
87	31,7	25,4	9000	300	147,5	41	39	21	13	6	31
88	31,7	25,4	9000	300	117	67	51	24,5	10,5	3,5	26
89	31,7	25,4	9000	300	148	50	35	21	10	5	28
90	31,7	25,4	9000	300	115,5	63,5	50	21,5	7,5	4,5	35,5
91	31,7	25,4	9000	300	166,5	33,5	39	15	10	5	30
92	31,7	25,4	9000	300	134	56,5	43,5	17,5	11	4,5	32,5
93	31,7	25,4	9000	300	102	85	41	22	9	7,5	32,5
94	31,7	25,4	9000	300	113	62	61	17	13,5	4,5	27,5
95	31,7	25,4	14000	273	41	38	50	29	21	10	82
96	31,7	25,4	14000	300	105	65	50	20	10	5	45
97	31,7	25,4	14000	300	100	55	45	25	20	5	50
98	31,7	25,4	14000	300	115	35	45	25	10	5	65
99	31,7	25,4	14000	300	90	55	55	20	15	5	60
100	31,7	25,4	14000	300	60	75	55	25	20	10	55

Número do ensaio	Tamanho Maior (mm)	Tamanho Menor (mm)	Carga máxima (N)	Massa inicial (g)	Resultado						
					> 25,4	> 22,2	> 15,9	> 12,7	> 9,52	> 7,93	< 7,93
101	31,7	25,4	14000	300	100	55	45	25	15	5	55
102	31,7	25,4	14000	300	100	40	50	20	15	10	65
103	31,7	25,4	14000	300	100	35	45	15	15	10	80
104	31,7	25,4	14000	300	90	40	65	20	15	10	60
105	31,7	25,4	14000	300	105	55	50	20	15	5	50
106	31,7	25,4	14000	300	70	85	40	20	20	5	60
107	31,7	25,4	14000	300	70	85	40	20	20	5	60
108	31,7	25,4	14000	300	80	60	55	20	20	10	55
109	31,7	25,4	14000	300	80	50	50	25	15	5	75
110	31,7	25,4	14000	300	70	65	55	20	15	10	65
111	31,7	25,4	14000	300	90	45	40	30	20	10	65
112	31,7	25,4	14000	300	80	40	45	30	20	10	75
113	31,7	25,4	14000	300	85	65	45	25	15	5	60
114	31,7	25,4	14000	300	90	50	45	25	25	10	55
115	31,7	25,4	14000	300	95	55	60	20	10	5	55
116	31,7	25,4	14000	300	90	45	55	20	15	10	65
117	31,7	25,4	14000	300	85	90	40	15	10	10	50
118	31,7	25,4	14000	300	65	65	55	25	15	5	70
119	31,7	25,4	14000	300	100	55	55	20	10	5	55
120	31,7	25,4	14000	300	65	50	65	25	20	10	65
121	31,7	25,4	14000	300	80	75	50	20	15	5	55
122	31,7	25,4	14000	300	90	75	45	25	15	5	45
123	31,7	25,4	14000	300	100	50	50	25	10	10	55
124	31,7	25,4	14000	300	100	45	55	15	15	10	60
125	25,4	22,2	3000	292	0	241	36	5	3	1	5

Número do ensaio	Tamanho Maior (mm)	Tamanho Menor (mm)	Carga máxima (N)	Massa inicial (g)	Resultado						
					> 25,4	> 22,2	> 15,9	> 12,7	> 9,52	> 7,93	< 7,93
126	25,4	22,2	3000	297	0	258	24	2	3	1	7
127	25,4	22,2	3000	296	0	261	29	2	1	0	3
128	25,4	22,2	5000	294	0	224	36	9	6	4	14
129	25,4	22,2	5000	299	0	193	71	15	5	2	13
130	25,4	22,2	5000	298	0	202	46	14	11	3	20
131	25,4	22,2	5000	300	0	180	65	15	10	5	15
132	25,4	22,2	5000	300	0	190	70	10	10	5	15
133	25,4	22,2	5000	300	0	215	45	10	5	5	15
134	25,4	22,2	5000	300	0	190	75	10	5	0	10
135	25,4	22,2	5000	300	0	235	30	10	5	0	10
136	25,4	22,2	5000	300	0	190	70	10	5	0	15
137	25,4	22,2	5000	300	0	215	55	10	0	0	5
138	25,4	22,2	5000	300	0	220	45	5	5	0	10
139	25,4	22,2	5000	300	54	99	81	19	15	8	22
140	25,4	22,2	5000	300	0	225	45	10	5	5	10
141	25,4	22,2	5000	300	0	225	40	15	5	5	10
142	25,4	22,2	5000	300	0	225	50	10	5	5	5
143	25,4	22,2	5000	300	0	205	55	15	10	5	10
144	25,4	22,2	5000	300	0	255	30	5	2	3	5
145	25,4	22,2	5000	300	0	230	45	5	5	5	10
146	25,4	22,2	5000	300	0	265	20	5	2	3	5
147	25,4	22,2	5000	300	0	225	55	5	2	3	10
148	25,4	22,2	5000	300	0	220	50	15	2	3	10
149	25,4	22,2	5000	300	0	260	20	10	2	3	5
150	25,4	22,2	5000	300	0	250	30	10	3	2	5

Número do ensaio	Tamanho Maior (mm)	Tamanho Menor (mm)	Carga máxima (N)	Massa inicial (g)	Resultado						
					> 25,4	> 22,2	> 15,9	> 12,7	> 9,52	> 7,93	< 7,93
151	25,4	22,2	5000	300	0	210	55	15	3	2	15
152	25,4	22,2	5000	300	0	230	40	10	5	5	10
153	25,4	22,2	5000	300	0	205	70	5	5	5	10
154	25,4	22,2	5000	300	0	250	30	5	5	5	5
155	25,4	22,2	5000	300	0	270	15	5	2	3	5
156	25,4	22,2	5000	300	0	220	55	5	5	5	10
157	25,4	22,2	5000	300	0	260	15	5	5	5	10
158	25,4	22,2	7000	304	7	77	99	33	27	8	50
159	25,4	22,2	7000	300	0	157	57	22	18	9	36
160	25,4	22,2	7000	299	0	175	61	20	12	5	23
161	25,4	22,2	7000	300	0	145	80	20	15	10	30
162	25,4	22,2	7000	300	0	210	45	10	15	5	15
163	25,4	22,2	7000	300	0	160	70	30	15	5	20
164	25,4	22,2	7000	201	0	124	40	7	8	4	16
165	25,4	22,2	7000	300	0	135	85	20	15	10	35
166	25,4	22,2	7000	300	0	170	70	25	10	5	20
167	25,4	22,2	7000	300	0	195	55	20	10	5	15
168	25,4	22,2	7000	300	0	210	50	10	10	5	15
169	25,4	22,2	7000	200	0	106	51	11	7	4	21
170	25,4	22,2	7000	300	0	190	65	15	10	5	15
171	25,4	22,2	7000	199	0	118	50	12	5	3	11
172	25,4	22,2	7000	300	0	145	100	20	10	10	15
173	25,4	22,2	7000	300	0	180	65	15	15	5	20
174	25,4	22,2	7000	300	0	165	70	25	10	5	25
175	25,4	22,2	7000	300	0	210	55	15	5	5	10

Número do ensaio	Tamanho Maior (mm)	Tamanho Menor (mm)	Carga máxima (N)	Massa inicial (g)	Resultado						
					> 25,4	> 22,2	> 15,9	> 12,7	> 9,52	> 7,93	< 7,93
176	25,4	22,2	7000	300	0	180	60	20	10	5	25
177	25,4	22,2	7000	300	0	190	60	20	10	5	15
178	25,4	22,2	7000	300	0	190	65	15	10	5	15
179	25,4	22,2	7000	300	0	150	95	20	10	5	20
180	25,4	22,2	7000	300	0	205	65	10	5	5	10
181	25,4	22,2	7000	300	0	230	40	5	5	5	15
182	25,4	22,2	7000	399	0	203	115	18	17	9	37
183	25,4	22,2	7000	300	0	195	75	10	5	5	10
184	25,4	22,2	7000	398	0	235	95	21	13	5	27
185	25,4	22,2	7000	300	0	180	60	15	10	10	25
186	25,4	22,2	7000	397	0	223	101	18	13	8	32
187	25,4	22,2	7000	300	0	185	40	25	10	5	35
188	25,4	22,2	9000	301	0	152	73	16	17	7	36
189	25,4	22,2	9000	298	0	121	106	19	14	7	30
190	25,4	22,2	9000	300	0	118	60	29	22	11	60
191	25,4	22,2	9000	300	0	130,5	65	23	21	10	50
192	25,4	22,2	9000	300	0	112,5	87,5	30	17	8	44,5
193	25,4	22,2	9000	300	0	122,5	73	28	18	10	47,5
194	25,4	22,2	9000	300	0	99	107	23,5	17	8	46
195	25,4	22,2	9000	300	0	134,5	83	23	14	6	39
196	25,4	22,2	9000	300	0	119,5	81,5	24,5	18	8,5	48
197	25,4	22,2	9000	300	0	140	66	25,5	16	7,5	45
198	25,4	22,2	9000	300	0	134,5	70	26,5	16	7,5	45
199	25,4	22,2	9000	300	0	120	97	21	14	8	40
200	25,4	22,2	9000	300	0	135	72	18,5	18	8,5	49

Número do ensaio	Tamanho Maior (mm)	Tamanho Menor (mm)	Carga máxima (N)	Massa inicial (g)	Resultado						
					> 25,4	> 22,2	> 15,9	> 12,7	> 9,52	> 7,93	< 7,93
201	25,4	22,2	9000	300	0	119	87	25	22	6	39,5
202	25,4	22,2	9000	300	0	118	96	32	13,5	7,5	33
203	25,4	22,2	9000	300	0	96,5	105,5	27,5	17	9	43,5
204	25,4	22,2	9000	300	0	103	92	34	16,5	8,5	46,5
205	25,4	22,2	9000	300	0	114,5	98,5	16,5	20,5	8,5	40,5
206	25,4	22,2	9000	300	0	139	82	24	12	6,5	35
207	25,4	22,2	9000	300	0	109,5	96,5	25,5	17,5	6,5	43,5
208	25,4	22,2	9000	300	0	147	65	19	18,5	7	42,5
209	25,4	22,2	9000	300	0	126	79	16	16	10	53
210	25,4	22,2	9000	300	0	145	77,5	18	18	10	32
211	25,4	22,2	9000	300	0	140	71	21	16	7	41,5
212	25,4	22,2	9000	300	0	140	71	22,5	19	6,5	39,5
213	25,4	22,2	9000	300	0	144	74	23	16	7	36
214	25,4	22,2	9000	300	0	126,5	83	17	17	8,5	45
215	25,4	22,2	9000	300	0	144,5	81	23,5	12	4	33,5
216	25,4	22,2	9000	300	0	138,5	77,5	22,5	14	7	41
217	25,4	22,2	9000	300	0	147,5	90	14	11	5,5	32
218	25,4	22,2	14000	300	0	143	55,5	19	21	8,5	50,5
219	25,4	22,2	14000	300	0	104	82	31	21	9,5	51
220	25,4	22,2	14000	300	0	141	63	24,5	16,5	8	45,5
221	25,4	22,2	14000	300	0	132	72	24,5	17	7,5	45
222	25,4	22,2	14000	300	0	92	97	30	21,5	9	49
223	25,4	22,2	14000	300	0	138	63	24	18	8,5	47
224	25,4	22,2	14000	300	0	79	105	29	20,5	8	56,5
225	25,4	22,2	14000	300	0	97	99	31	18	7,5	45,5

Número do ensaio	Tamanho Maior (mm)	Tamanho Menor (mm)	Carga máxima (N)	Massa inicial (g)	Resultado						
					> 25,4	> 22,2	> 15,9	> 12,7	> 9,52	> 7,93	< 7,93
226	25,4	22,2	14000	300	0	114	87	25,5	14	9	49
227	25,4	22,2	14000	300	0	107	71	28	21	10,5	62,5
228	25,4	22,2	14000	300	0	82	97	29,5	20	10	60
229	25,4	22,2	14000	300	0	165	65	15	15	5	35
230	25,4	22,2	14000	300	0	105	70	30	25	10	60
231	25,4	22,2	14000	300	0	120	75	20	20	10	55
232	25,4	22,2	14000	300	0	115	75	25	25	10	50
233	25,4	22,2	14000	300	0	130	70	20	15	10	55
234	25,4	22,2	14000	300	0	105	75	25	20	10	65
235	25,4	22,2	14000	300	0	90	100	25	20	10	55
236	25,4	22,2	14000	300	0	110	65	30	10	10	75
237	25,4	22,2	14000	300	0	75	80	45	20	10	70
238	25,4	22,2	14000	300	0	100	70	30	20	20	60
239	25,4	22,2	14000	300	0	120	70	20	20	10	60
240	25,4	22,2	14000	300	0	95	95	25	20	5	60
241	25,4	22,2	14000	300	0	120	75	25	15	10	55
242	25,4	22,2	14000	300	0	100	75	25	20	30	50
243	25,4	22,2	14000	300	0	140	80	20	10	5	45
244	25,4	22,2	14000	300	0	115	90	20	20	5	50
245	25,4	22,2	14000	300	0	130	60	30	15	10	55
246	25,4	22,2	14000	300	0	110	80	30	20	5	55
247	25,4	22,2	14000	300	0	100	90	25	25	10	50
248	22,2	15,9	7000	293	0	8	171	32	31	8	43
249	22,2	15,9	7000	273	0	6	153	37	22	12	40
250	22,2	15,9	7000	301	0	10	176	45	24	11	36

Número do ensaio	Tamanho Maior (mm)	Tamanho Menor (mm)	Carga máxima (N)	Massa inicial (g)	Resultado						
					> 25,4	> 22,2	> 15,9	> 12,7	> 9,52	> 7,93	< 7,93
251	22,2	15,9	7000	201	0	0	148	22	12	3	14
252	22,2	15,9	7000	201	0	0	135	22	18	5	19
253	22,2	15,9	7000	200	0	0	130	28	15	6	20
254	15,9	12,7	7000	248	0	0	3	162	38	11	26
255	15,9	12,7	7000	304	0	0	0	168	65	17	37
256	15,9	12,7	7000	305	0	0	13	174	63	17	35
257	12,7	9,52	7000	299	0	0	0	0	202	37	58
258	12,7	9,52	7000	300	0	0	0	0	198	50	52
259	12,7	9,52	7000	297	0	0	0	0	216	33	41

ANEXO A – Diagrama de Ellingham

Energia livre de formação padrão de óxidos ($-\Delta G^0 = RT \ln p_{O_2}$): kJ/mol O_2