

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E ENGENHARIAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS FLORESTAIS E DA MADEIRA

FLAVIA SILVA DE SOUZA

INVESTIGANDO O USO DE CLONES HÍBRIDOS DE *Corymbia
torelliana* E *Corymbia citriodora* PARA A PRODUÇÃO DE
BIORREDUTOR RENOVÁVEL

JERÔNIMO MONTEIRO
ESPÍRITO SANTO

2023

FLAVIA SILVA DE SOUZA

INVESTIGANDO O USO DE CLONES HÍBRIDOS DE *Corymbia
torelliana* E *Corymbia citriodora* PARA A PRODUÇÃO DE
BIORREDUTOR RENOVÁVEL

Monografia apresentada ao Departamento
de Ciências Florestais e da Madeira da
Universidade Federal do Espírito Santo,
como requisito parcial para obtenção de
título de Engenheira Industrial Madeireiro.

JERÔNIMO MONTEIRO

ESPÍRITO SANTO

2023

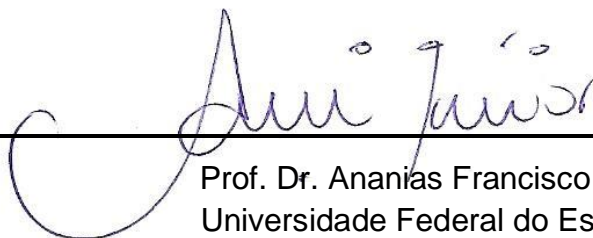
FLAVIA SILVA DE SOUZA

INVESTIGANDO O USO DE CLONES HÍBRIDOS DE *Corymbia
torelliana* E *Corymbia citriodora* PARA A PRODUÇÃO DE
BIORREDUTOR RENOVÁVEL

Monografia apresentada ao Departamento de Ciências Florestais e da Madeira da
Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título
de Engenheira Industrial Madeireira.

Aprovada em 10 de fevereiro de 2023.

COMISSÃO EXAMINADORA



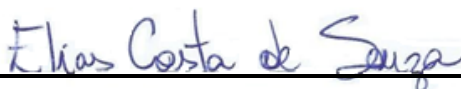
Prof. Dr. Ananias Francisco Dias Júnior
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



Engenheira Industrial Madeireira Fabíola Martins Delatorre
Universidade Federal do Espírito Santo
Conselheira



Dra. Sofia Maria Gonçalves Rocha
Eldorado Brasil Celulose S/A
Avaliadora



Prof. Msc. Elias Costa de Souza
Universidade do Estado do Pará
Avaliador

*“Quero ver sempre no teu rosto essa felicidade
O teu sorriso iluminado que me faz tão bem
O teu astral pra cima já é marca registrada
Esse teu jeito que não guarda mágoa de ninguém
Essa vontade de quem vai vencer na vida
Eu tô com Deus e sei que Deus está contigo
Teu coração não cabe dentro do teu peito
Que está lotado transbordando de amigos
Você tem sempre uma palavra de consolo
Fica sem jeito se deixar alguém na mão
Tá sempre junto e misturado com seu povo
Fecha com quem está sem lenço e documento
Na correria você sempre encontra tempo
De demonstrar o que é ser gente de verdade
Sempre buscando o bem da humanidade
É ser humano (...)”*

- Zeca padoginho

*In memoriam, Maria José Ferreira de Souza (Tia Cléia), para sempre em
nossos corações.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer à Deus, criador do universo, por ter me guiado e nunca me desamparado.

Agradeço aos meus pais, Maria de Fátima e Manoel Flávio, que trabalharam muito para que eu pudesse me manter na Universidade e por nunca medirem esforços para que eu pudesse caminhar e chegar até aqui. Agradeço à minha irmã Andréia por sempre me incentivar a seguir em frente. Agradeço a minha sobrinha Camila por me ouvir, me animar, me aconselhar e pela companhia de sempre, que mesmo de longe sempre se esforça para que possamos nos encontrar e tornar a vida mais leve. Agradeço aos incontáveis amigos que a UFES me proporcionou e aos que sempre se fizeram presente em minha vida, em especial a Jullian Marco, Gabriel Zuqui, Paola Santiago, Viviane Lima e Julia Machado. Agradeço a minha amiga, namorada e parceira de vida Ingrid Rhuana, pelo carinho, pelos conselhos, pelo aconchego, pelos puxões de orelha e por sempre acreditar no meu potencial. Vocês são minha base.

Agradeço imensamente à Universidade Federal do Espírito Santo, pelo ensino público, gratuito e de qualidade, que mesmo sendo sucateada nesses últimos anos manteve-se forte. Agradeço ao professor Pedro Gutembergue (Segundinho), por ter me orientado em meus primeiros projetos de iniciação científica. Agradeço ao Núcleo de Qualidade da Madeira – NUQMAD, por todos os ensinamentos adquiridos e principalmente por ter me apresentado a Sofia Maria Gonçalves Rocha, que disponibilizou todo o material utilizado na pesquisa, agradeço incansavelmente pelos conselhos, pela paciência e por todos o conhecimento compartilhado.

Agradeço ao meu professor e orientador Ananias Francisco Dias Júnior, por me orientar, me tranquilizar nos momentos de maior aflição, por toda paciência e principalmente por todo o apoio na realização dessa pesquisa. Minha eterna gratidão ao Laboratório de Energia de Biomassa – LEB UFES, e a todos os membros dessa equipe maravilhosa. Obrigada pelo acolhimento, por toda a ajuda e direcionamento para que eu conseguisse concluir minha pesquisa, em especial para Fabíola Delatorre, por ter abdicado do seu tempo para me ajudar.

Gratidão a todos que ajudaram a escrever essa história, sem vocês nada disso seria possível, essa conquista é nossa!

RESUMO

O carvão vegetal é de suma importância no setor siderúrgico, sendo usado como redutor e fornecedor de calor para a combustão do minério de ferro e obtenção do ferro gusa. Pesquisas vem sendo desenvolvidas para encontrar espécies madeireiras com materiais genéticos que produzem carvão vegetal com características físicas, mecânicas e químicas das espécies já enraizadas no setor. Na presente pesquisa objetivou-se caracterizar os clones híbridos de *Corymbia torelliana*, *Corymbia citriodora* e clone de *Eucalyptus urophylla* em duas temperaturas de pirólise e identificar qual o mais adequado para uso siderúrgico. Foram analisados dois clones híbridos de *C. torelliana* e *C. citriodora* e um clone de *E. urophylla*, como parâmetro de comparação, sendo o mesmo mais utilizado para a produção de carvão vegetal. Utilizou-se na pesquisa clones de sete anos de idade, plantados em Bom Despacho, Minas Gerais, Brasil. As pirolises laboratoriais foram realizadas à temperatura final de 350 e 550°C, com taxa de aquecimento de 5,0°C min⁻¹, os teores de lignina, extrativos das espécies em estudo foram determinados e os rendimentos gravimétricos do carvão vegetal. Os clones foram caracterizados quanto a densidade à granel e aparente, análise química imediata, poder calorífico superior, inferior e útil, densidade energética e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O clone 02 na temperatura de 350°C foi o carvão vegetal que apresentou o melhor carvão vegetal para uso siderúrgico, por apresentar alto teor de carbono fixo (65,24%), densidade energética (1,26 Gcal.m⁻³) e visualmente, menores quantidades de fissuras e rachaduras. O clone híbrido de *Corymbia* pode ser uma boa alternativa, por apresentar rápido crescimento e qualidades semelhantes e superiores a espécies já utilizada no setor.

Palavras-chaves: Siderurgia, Pirólise, Carvão vegetal sustentável.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
1.1 Objetivos.....	8
1.1.1 Objetivo geral	8
1.1.2 Objetivos específicos	8
2. REVISÃO DE LITERATURA	9
2.1 Siderurgia a carvão vegetal	9
2.2 Qualidade do carvão vegetal para siderurgia	11
2.3 Materiais genéticos e qualidade do <i>corymbia</i> para produção de carvão vegetal	13
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	14
3.1 Área de estudo, amostragem e caracterização da madeira	14
3.2 Processo térmico e característica do carvão vegetal	15
3.3 Análise de dados	16
4. RESULTADOS E DISCUSÃO	16
5. CONCLUSÃO	23
6. REFERÊNCIAS.....	24

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Produção mundial de carvão vegetal em 2020.....	10
Figura 2 – Consumo de carvão vegetal no setor siderúrgico entre 2015 e 2021.	10
Figura 3 – Determinação do teor de extrativos e lignina dos clones híbridos de <i>C. torelliana</i> , <i>C. citriodora</i> e clone de <i>E. urophylla</i>	17
Figura 4 – Rendimentos do carvão vegetal dos clones híbridos de <i>C. torelliana</i> , <i>C. citriodora</i> e clone de <i>E. urophylla</i> nas duas temperaturas finais de pirólise. Em que: CV = rendimento do carvão vegetal (%), LP = rendimento do líquido pirolenhoso (LP) e GNC = rendimento dos gases não condensáveis (%).	18
Figura 5 – Densidades do carvão vegetal dos clones híbridos de <i>C. torelliana</i> , <i>C. citriodora</i> e clone de <i>E. urophylla</i> nas duas temperaturas finais de pirólise. Em que: DG = densidade à granel (g.cm^{-3}) e DA = densidade aparente (g.cm^{-3}).	19
Figura 6 – Análise química imediata dos clones híbridos de <i>C. torelliana</i> , <i>C. citriodora</i> e clone de <i>E. urophylla</i> nas duas temperaturas finais de pirólise. Em que: MV = teor de materiais voláteis (%); CZ = teor de cinzas (%) e CF = teor de carbono fixo (%).	20
Figura 7 – Energia calorífica e energética dos clones híbridos de <i>C. torelliana</i> , <i>C. citriodora</i> e clone de <i>E. urophylla</i> nas duas temperaturas finais de pirólise.	21
Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura, destacando as rachaduras e fissuras internas dos clones híbridos de <i>C. torelliana</i> , <i>C. citriodora</i> e clone de <i>E. urophylla</i> nas duas temperaturas finais de estudo.	22

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor e, simultaneamente, o maior consumidor de carvão vegetal do mundo, conforme valores projetados no relatório anual da Indústria Brasileira de Árvores, o país lidera com 12% a participação na produção do carvão vegetal no mundo. Estima-se que cerca de 86% de toda essa produção, são destinados ao setor siderúrgico (IBÁ, 2022). Mesmo o Brasil sendo o maior produtor de carvão vegetal do mundo, há barreiras que devem ser superadas no processo de produção de carvão vegetal, seja por meio da homogeneização da madeira ou controle das temperaturas dos fornos. Com isso, a insuficiência do conhecimento limita os produtores. Pela expressividade na produção e consumo de carvão vegetal em nosso país, há necessidades de novas demandas tecnológicas, que se concentram no contexto da origem e qualidade da matéria-prima utilizada e no controle produtivo. Com esse viés, é necessário caracterizar o carvão vegetal, com o objetivo de aprimorar o processo de produção.

Com isso, clones híbridos de *Corymbia* vem se apresentando como uma alternativa viável para a produção de carvão vegetal siderúrgico, no entanto, apesar das informações adquiridas até o presente momento dos clones híbridos de *Corymbia*, tem a necessidade de estudar de forma mais aprofundada as características e qualidade do carvão vegetal desses clones de forma mais aprofundada. Obtendo ganhos operacionais, tanto em eficiência energética quanto econômica, sabendo utilizar de forma correta esses clones na cadeia produtiva, como também conhecendo todas suas características. Mas afinal, com diversas características, quais são as mais cruciais para o setor siderúrgico?

As espécies do gênero *Corymbia*, tem alto crescimento e densidade, comparando a madeira de *Eucalyptus spp.* (LOUREIRO et al., 2021). Assis et al. (2005) enfatiza que a utilização de híbridos é uma alternativa eficiente, por serem tolerantes a grande parte das pragas e doenças e apresentam menor custo aos tratamentos silviculturais, se mostrando com características satisfatórias para a produção de carvão vegetal. Estudos têm destacado o rendimento do carvão vegetal satisfatório em carvão vegetal e alta densidade, quando produzidos com madeira de *Corymbia* (COUTO et al., 2015; LOUREIRO et al., 2021). pois a alta densidade da sua madeira, que varia entre 0,550 a 0,650 g.cm⁻³, proporciona alta densidade e resistência

mecânica do carvão vegetal (LOUREIRO et al., 2021). A qualidade do carvão vegetal é um dos principais parâmetros para aceitação no mercado, diversos fatores influenciam na qualidade do carvão vegetal, de forma geral, a espécie madeireira, tamanho das peças, método de carbonização e suas características físicas, mecânicas e químicas, como por exemplo, densidade aparente, densidade energética, reatividade, friabilidade, teor de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo. Sendo importante também conhecer a microestrutura interna do carvão vegetal, como por exemplo, pela análise de microscopia eletrônica de varredura.

Considerando essa abordagem, conhecer e quantificar os ganhos em qualidade do carvão vegetal de novas espécies, como por exemplo, os híbridos de *Corymbia*, com características e qualidade da madeira distintas de espécies de *Eucalyptus*, é uma lacuna que deve ser investigada, para diversas aplicações do carvão vegetal, subsidiando maior eficiência na cadeia produtiva do ferro-gusa e, conseqüentemente, do aço.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Determinar a qualidade do carvão vegetal dos clones de *Corymbia* e *Eucalyptus* em duas temperaturas finais de pirólise, visando elevado rendimento gravimétrico e carvão vegetal de elevada qualidade para uso siderúrgico.

1.1.2 Objetivos específicos

- i. Determinar os rendimentos dos produtos sólidos, líquidos e gasosos;
- ii. Comparar as características do carvão vegetal produzido pela madeira de *Corymbia* e *Eucalyptus* em duas temperaturas finais de pirólise;
- iii. Analisar a qualidade do carvão vegetal e suas propriedades para a siderurgia;
- iv. Identificar o melhor material para uso siderúrgico.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Siderurgia a carvão vegetal

A utilização do carvão vegetal no Brasil, iniciou-se em meados do século XVIII no estado de Minas Gerais, sendo o período de maior ascensão siderúrgica e governamental as décadas de 1970-1980, recorrentes devido ao investimento de pesquisas florestais e tecnologias aplicadas as carbonizações, atrelados as características inadequadas do carvão mineral e pela grande capacidade da produção de biomassa nacional (PROTÁSIO et al., 2015). A produção de carvão vegetal posiciona o Brasil como principal produtor no mundo, sendo uma importante matéria-prima para o setor siderúrgico. As perspectivas do quadro mundial, paralelas às medidas da superação econômicas, acreditam no potencial positivo de fontes de energia e propostas eficientes para construções de novos modelos de desenvolvimento, baseados na sustentabilidade, na competitividade, além do comprometimento eficaz com as questões sociais. Embora seja inserido numa matriz complexa de insumos e matérias-primas, o carvão vegetal é bastante competitivo comparado com outros segmentos da cadeia de produtos florestais.

Por meio da utilização de tecnologia avançada desenvolvida pela própria siderurgia brasileira, tornou-se possível a utilização do carvão vegetal como termorreduzidor nas usinas produtoras de ferro-gusa. Conforme valores projetados no relatório anual da Indústria Brasileira de Árvores, o Brasil, lidera com 12% a participação na produção do carvão vegetal no mundo, seguido de Nigéria, Etiópia, Índia, República Democrática do Congo, Tanzânia, Gana, China, Tailândia e Egito (Figura 1) (IBÁ, 2022).

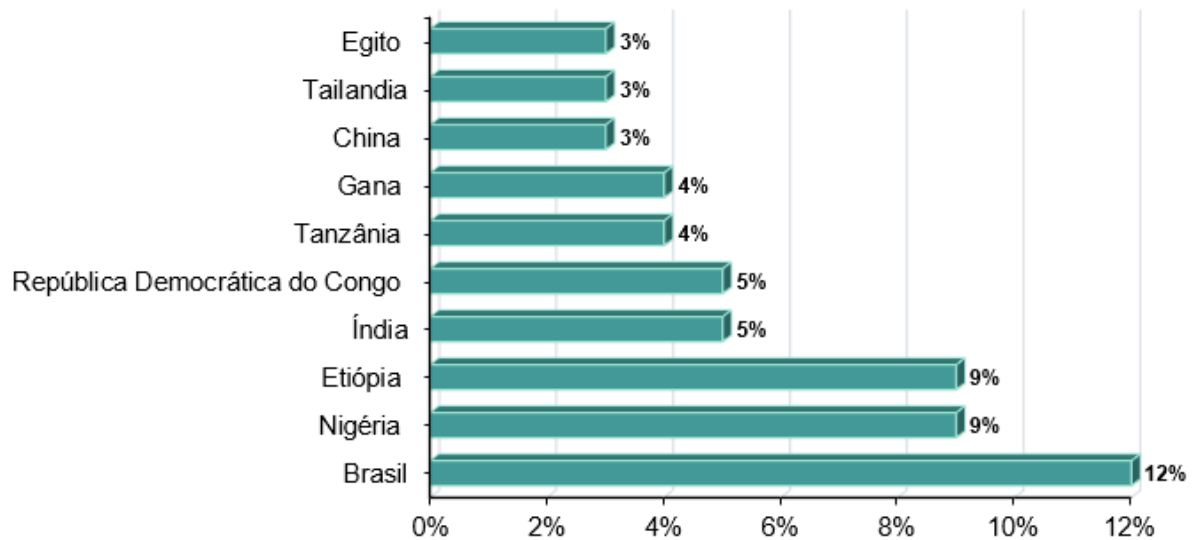


Figura 1 – Produção mundial de carvão vegetal em 2020.

Fonte: Adaptado (IBÁ, 2022).

O carvão vegetal, originado de árvores cultivadas, substitui aqueles de origem fóssil, conseqüentemente, diminui as emissões dos gases do efeito estufa na siderurgia, por exemplo. A produção de carvão vegetal nos principais estados, Minas Gerais e Espírito Santo, chegou, em 2021, a 3,6 milhões de toneladas, aumento de 9,4% em relação ao ano de 2020 (IBÁ, 2022). Na Figura 2 é apresentado o consumo de carvão vegetal na siderurgia entre os anos de 2015 e 2021.

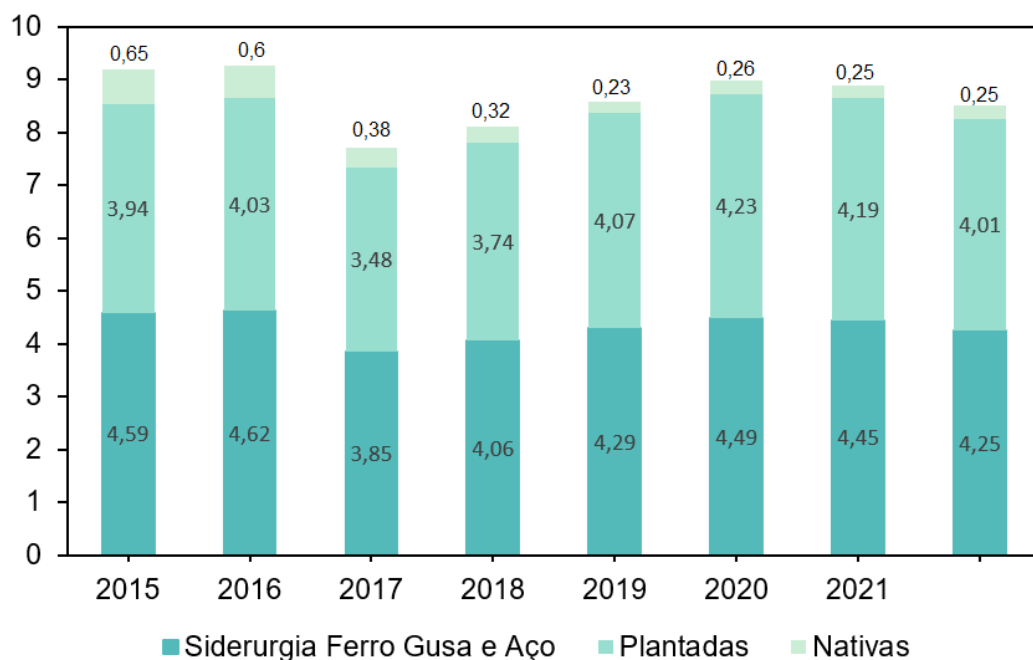


Figura 2 – Consumo de carvão vegetal no setor siderúrgico entre 2015 e 2021.

Fonte: Adaptado (IBÁ, 2022).

Conforme afirma a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), o consumo de carvão vegetal no setor da siderurgia em 2021 foi de 4,25 milhões de toneladas, sendo 0,25 de florestas nativas e 4,01 de plantadas. O consumo de ferro gusa e aço caiu 0,25%, de 4,45 a 4,25%, conseqüentemente o consumo de florestas plantadas teve uma diminuição de 0,18% (IBÁ, 2022). Nesse sentido, entende-se que os benefícios do uso do carvão vegetal como fonte de energia para a siderurgia refletem ganhos econômicos, sociais e ambientais, partindo do pressuposto de que seu uso advém exclusivamente de florestas plantadas os planos de manejo florestal, que eles contribuem decisivamente para o processo gerando um resultado positivo na redução das emissões de gases de efeito estufa (PARREIRA; DE CARVALHO; DE LOURDES CARDEAL, 2003). É importante observar que a siderurgia, por sua natureza industrial, é uma atividade intensiva em mão de obra e, portanto, uma importante fonte de geração de empregos que se constitui em importante componente de inclusão social, gerando emprego e renda para a sociedade. O estudo da qualidade do carvão vegetal possibilita entender quais combinações de características físicas, mecânicas, químicas e anatômicas resultarão em insumos apropriados para o uso siderúrgico, a partir do conhecimento dos critérios para a produção de um ferro gusa de qualidade aliado aos conhecimentos das propriedades da matéria-prima e dos fatores que a afetam (PROTÁSIO et al., 2015).

2.2 Qualidade do carvão vegetal para siderurgia

O carvão vegetal é um produto florestal obtido pela pirólise da madeira, também conhecida como carbonização ou destilação seca da madeira (AYHAN DEMIRBAS, 2004; JUIZO; LIMA; SILVA, 2017; LEE et al., 2010). No processo de carbonização, a madeira é aquecida a temperaturas superiores a 300 °C em ambiente fechado na ausência ou presença de quantidades controladas de oxigênio, liberando vapor d'água líquido orgânico e gases não condensáveis (ANDRADE; TOMAZELLO FILHO; MOUTINHO, 2018). Da fração volátil, obtém-se uma solução de vinagre de madeira, composta por ácido acético de madeira e asfalto insolúvel (PARREIRA; DE CARVALHO; DE LOURDES CARDEAL, 2003; ZAJEMSKA et al., 2023). O carvão depende da temperatura de carbonização, da espécie e idade da árvore. Com progressos na tecnologia florestal e de produção de aço conseqüentemente, plantas

adequadas foram selecionadas para uso no alto-forno. tendo em conta a produção de carvão vegetal, teor de carbono e densidade, por exemplo (FERREIRA, 2013; MOUTINHO et al., 2017; VIEIRA, 2004).

A qualidade do carvão vegetal para a siderurgia pode ser avaliada, principalmente, por análise química imediata, rendimento gravimétrico e densidade relativa aparente. A análise química imediata determina os materiais voláteis carbono fixo e cinzas. Carvão fixo é a parte do carvão que permanece após a remoção de matéria volátil, umidade e cinzas. Um teor de carbono fixo superior a 75% é recomendado ao usar o carvão em um alto-forno (FELICIANO-BRUZUAL, 2015). A cinza é o resíduo inorgânico após a queima; usando aço, o carvão não deve conter mais de 1,5% de cinzas (ROUSSET et al., 2011). Devido à interação entre a fração inorgânica e o material combustível, as cinzas também podem afetar a combustão e impedir a gaseificação (LIN; HIRATO; HORIO, 1994). As siderúrgicas podem utilizar madeira para produção de carvão proveniente de plantações florestais como eucalipto devido à sua densidade, como *E. urophylla* e *E. camaldulensis* (ROCHA, 2022; SANTOS et al., 2016). A baixa densidade do carvão reduz o uso do volume do alto-forno, visto que a densidade do carvão vegetal é cerca de um quarto da densidade do coque, quanto mais denso o carvão com o mesmo teor de carbono fixo, mais tempo a carga metálica permanece na zona de reserva de calor do alto-forno e maior a carga no equipamento, ou seja, mais carga/volume de carbono (DIAS JÚNIOR et al., 2016; MOUTINHO et al., 2017). Madeira com maior densidade tem maior poder calorífico/unidade de volume e madeira mais leve tem aproximadamente o mesmo poder calorífico/unidade de peso, mas menor poder calorífico/unidade de volume. A utilização de madeira mais densa para energia apresenta as seguintes vantagens: (a) menor espaço de estocagem e manuseio da madeira; b) melhora a eficiência energética dos transportes; c) melhor rendimento das caldeiras a lenha; d) melhor eficiência do gasogênio ou gás de síntese do metanol; e) maior eficiência dos reatores de hidrólise ácida. A madeira densa produz carvão com maior densidade aparente, o que confere ao carvão uma melhor resistência mecânica e maior capacidade calorífica/unidade de volume (ANDRADE; TOMAZELLO FILHO; MOUTINHO, 2018).

Assis, Warburton e Harwood (2005) e Loureiro et al. (2021), também destacam a necessidade de se investir em pesquisas de seleção de material genético visando à produção de carvão vegetal. As empresas florestais estão desenvolvendo algumas das pesquisas de seleção de materiais genéticos para a produção de celulose e papel,

mas faltam material genético para a produção de carvão vegetal. Portanto, é importante selecionar espécies, híbridos e clones de *Eucalyptus* com características adequadas de produção de características físicas, químicas e anatômicas como alta densidade, alto teor de lignina, fibras de paredes grossas/menor largura – que tenha alto teor de carbono fixo, baixo teor de minerais e finos, resistência mecânica e alta densidade (PROTÁSIO et al., 2012; MOUTINHO et al., 2017; ROUSSET et al., 2011; VIEIRA, 2004).

2.3 Materiais genéticos e qualidade do *Corymbia* para produção de carvão vegetal

A demanda mundial por carvão na indústria siderúrgica é fato crescente, devido à produtividade e economia associada ao seu processo de conversão e renovação de processos (VIEIRA, 2004). Para obter um produto de boa qualidade, espera-se que o rendimento e as propriedades das espécies produtoras de carvão sejam melhoradas pelo seu comportamento no alto-forno. No Brasil, o eucalipto é a principal fonte de biomassa utilizada na produção de carvão devido à sua ampla disponibilidade e propriedades desejáveis para a produção de carvão, como teor de lignina, teor de cinzas, materiais voláteis e carbono fixo (DIAS JUNIOR et al., 2020a; ISBAEX, 2018). Estudos têm destacado o desempenho gravimétrico satisfatório e a alta densidade do carvão quando produzido a partir da madeira de *Corymbia*. Portanto, clones híbridos de *Corymbia torelliana* x *Corymbia citriodora* se apresentaram como uma alternativa viável para produção de carvão siderúrgico, pois a alta densidade da madeira garante alta densidade e resistência mecânica do carvão (LOUREIRO et al., 2019). Os gêneros *Eucalyptus* e *Corymbia*, ambos nativos da Austrália, pertencem à família Myrtaceae e possuem diversas características químicas, físicas e anatômicas que permitem diversos usos (SANTOS et al., 2016).

A taxa de crescimento ($m^3 \cdot ha \cdot ano$) das espécies de *Corymbia* é em média 30% menor que a das espécies de *Eucalyptus* (ANA CAROLINA MAIOLI CAMPOS, 2008). As características técnicas da madeira estão diretamente relacionadas com a qualidade do carvão vegetal e, no planejamento florestal a decisão de selecionar as melhores espécies favorece a produção de carvão com características que melhor atendam a siderurgia (PROTÁSIO et al., 2015).

O desafio no estudo da qualidade da madeira é adequar os índices de produção e a qualidade do material para atender os requisitos da fábrica e do cliente final, pois os índices de produção influenciam diretamente nas decisões de fabricação. O gênero *Corymbia* é de interesse de pesquisadores e empresas da região pela produção de madeira de alta qualidade de espécies puras e híbridas, resistência a pragas e doenças e tolerância a climas rigorosos (LEE et al., 2010).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Área de estudo, amostragem e caracterização da madeira

Neste estudo, foram analisadas a qualidade da madeira e do carvão vegetal de três clones, sendo dois clones híbridos de *Corymbia torelliana* e *Corymbia citriodora* (01 e 02) e um clone de *Eucalyptus urophylla* (03) aos sete anos de idade, provenientes de um plantio experimental, no município de Bom Despacho, região leste de Minas Gerais, Brasil, sob as coordenadas de latitude: 19° 44' 14" Sul, longitude: 45° 15' 9" Oeste. A região apresentou temperatura média de 24,6°C e precipitação de 835 mm.ano⁻¹ entre os anos de 2012 e 2019. A área do plantio foi de 2,5 ha, sendo 0,5 ha para cada clone, com espaçamento de 4x1,75 metros, sendo os mesmos manejos silviculturais utilizados para cada clone. Para amostragem, foram utilizadas cinco árvores de cada clone.

Após coletadas, as amostras foram encaminhadas para o Departamento de Ciências Florestais e da Madeira da Universidade Federal do Espírito Santo (DCFM) no município de Jerônimo Monteiro, onde realizou-se a caracterização do material. Para a condução do experimento, foram confeccionados corpos de prova com dimensões de 2 x 3 x 5 cm (radial x tangencial x longitudinal). Para a caracterização, foram moídas amostras de madeira das seis posições ao longo do fuste e, obteve-se a serragem composta em granulometria entre 40 e 60 mesh (0,42 0,25mm) e, de acordo com a norma TAPPI T 257 cm-85, para realização das análises químicas. A análise química estrutural para determinação de teores de extrativos, lignina foi realizada pelas metodologias propostas pelas normas TAPPI T 264 cm-97, TAPPI T 280 pm-99 e teor de lignina Klason pelos procedimentos determinados por Gomide; Demuner (1986).

3.2 Processo térmico e característica do carvão vegetal

As amostras da madeira previamente secas em estufa a $103\pm 2^\circ\text{C}$, foram submetidas a pirólise em um reator cilindro metálico no interior de um forno tipo mufla no Laboratório de Energia de Biomassa (LEB/UFES). Posteriormente, foram realizadas pirólises em temperaturas finais de 350 e 550°C sem fluxo de nitrogênio. A quantidade de madeira usada em cada repetição foi de aproximadamente 260 ± 10 g, pirolisada a taxas de aquecimento de $5,0^\circ\text{C min}^{-1}$, permanecendo noventa minutos após atingida a temperatura final estipulada (patamar fixo). Os rendimentos gravimétricos foram quantificados pelo produto sólido (carvão vegetal), produto líquido (líquido pirolenhoso) e gasoso (gases não condensáveis (Equação 1, 2 e 3).

$$\text{RCV} = \left(\frac{\text{Mcv}}{\text{Mm}} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{RLP} = \left(\frac{\text{Mlp}}{\text{Mm}} \right) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{RGNC} = 100 - (\text{RCV} + \text{RLP}) \quad (3)$$

Em que: RCV = rendimento em carvão vegetal (%); Mcv = massa do carvão vegetal (g); Mm = massa seca da madeira (g); RLP = rendimento em líquido pirolenhoso (%); Mlp = massa do líquido pirolenhoso (g); RGNC = rendimento em gases não-condensáveis (%).

Para se determinar a densidade aparente foi realizado a metodologia por divisão da massa da amostra do carvão vegetal pelo seu volume, conforme a Equação 4:

$$p = \frac{m}{v} \quad (4)$$

Em que: p = densidade aparente (g.cm^{-3}), m = massa (g), v = volume (cm^3).

A densidade à granel foi realizada conforme a metodologia proposta pela normativa D5057-17 (ASTM, 2017). A umidade foi determinada através dos procedimentos descritos na norma D1762-84 (ASTM, 2021). A análise química imediata do carvão vegetal (umidade, teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo) foram conduzidos conforme a norma D1762-84 (2021). A fração que se denomina em materiais voláteis se emite durante o aquecimento do carvão vegetal até uma temperatura de 950°C , as cinzas é o resíduo composto de óxidos minerais obtidos após a combustão completa do carvão vegetal, para se ter essa combustão completa,

o carvão permanece na mufla por um período de 6 horas sob temperatura de 750°C. Posteriormente, por cálculos de diferença, se determina o teor de carbono fixo.

Para determinação do poder calorífico superior da biomassa considerou 6% de hidrogênio, enquanto o poder calorífico útil foi considerado a umidade do material. Para se determinar o poder calorífico inferior (PCI) foi utilizada a Equação 5 e útil a Equação 6

$$PCI = PCS - \left(600 \frac{9H}{100}\right) \quad (5)$$

$$PCU = PCI \times (1 - U) - 600U \quad (6)$$

Em que: PCI = poder calorífico inferior (kcal.kg^{-2}); PCS = poder calorífico superior (kcal.kg^{-2}), PCU = poder calorífico útil (kcal.kg^{-2}) e U = umidade base úmida (%).

A densidade energética foi determinada com o cálculo do poder calorífico útil (PCU) e densidade à granel.

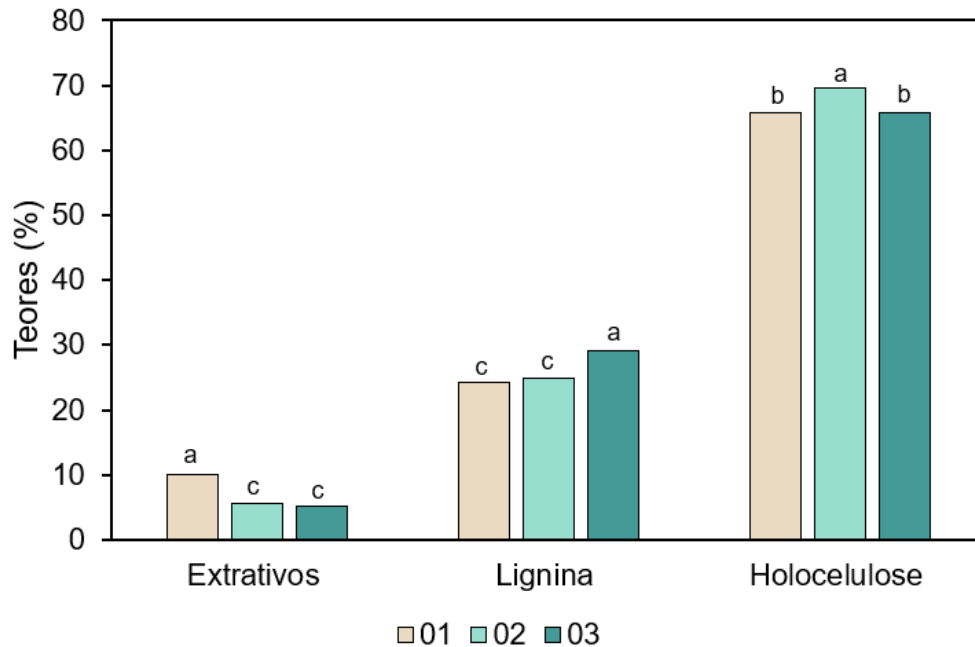
Para avaliação da microestrutura do carvão vegetal as amostras foram previamente secas e fixadas em um suporte metálico com fita carbono. Posteriormente revestidas com ouro para a análise microscópica em sistema Balzers Union SCD 030, com microscópio eletrônico de varredura JSM-IT200 (Tóquio, Japão), operando a 30kV na modalidade de SEI (elétrons secundários).

3.3 Análise de dados

Os dados obtidos foram submetidos ao teste de Shapiro Wilk para verificação da normalidade dos dados. A análise de variância (ANOVA) foi realizada seguindo um delineamento inteiramente casualizado (DIC), em arranjo fatorial duplo, sendo o primeiro fator em dois níveis (temperatura), e os clones de *Corymbia* e *Eucalyptus* consistiu o segundo fator. Foi utilizado o teste de *Tukey*, com 5% de probabilidade de erro. As análises foram realizadas com o auxílio do *Software R core Team*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta os resultados da avaliação dos teores de extrativos e de lignina dos clones híbridos de *C. torelliana*, *C. citriodora* e clone de *E. urophylla*.

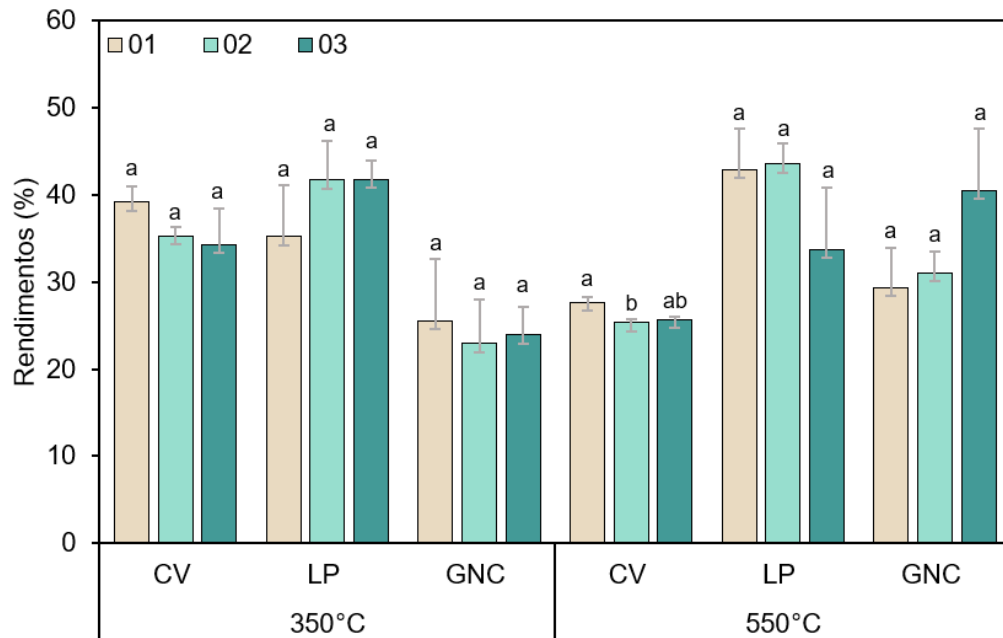


Médias seguidas pelas mesmas letras não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

Figura 3 – Determinação do teor de extrativos e lignina dos clones híbridos de *C. torelliana*, *C. citriodora* e clone de *E. urophylla*.

Fonte: Autora (2022).

Os clones que demonstraram os maiores teores de extrativos foram respectivamente, o clone 01 (9,96%), 02 (5,54%) e 03 (5,12%) e para lignina o clone 03 (29,12%), 02 (24,91%) e 01 (24,27%). Esses valores foram próximos aos encontrados por Santos et al. (2016). Para produção de carvão vegetal, principalmente na siderurgia, tem-se a preferência de madeiras com maior teor de lignina, pois o potencial energético tem relação direta com a lignina, quanto maior for essa propriedade, mais lenta será a queima do combustível (COUTO et al., 2015; ROCHA, 2022). Na Figura 4 são dispostos os rendimentos dos produtos e subprodutos da pirólise dos clones em estudo. O rendimento gravimétrico em carvão vegetal, líquido pirolenhoso e gases não-condensáveis, obtido após o processo de pirólise, não apontou diferença significativa entre as espécies estudadas e em diferentes temperaturas de pirólise.



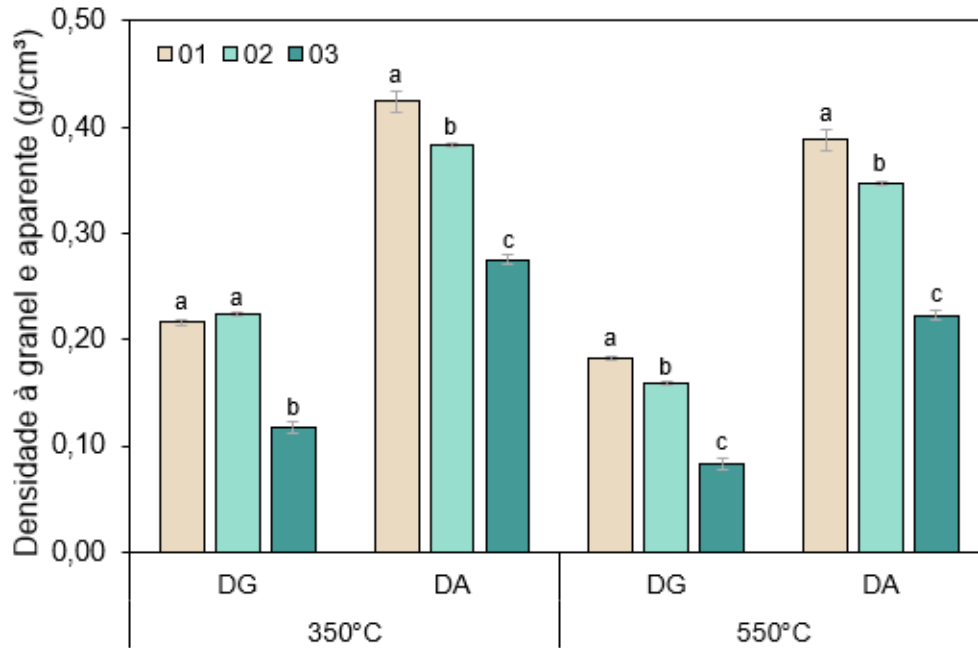
Médias seguidas pelas mesmas letras dentro de cada temperatura não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

Figura 4 – Rendimentos do carvão vegetal dos clones híbridos de *C. torelliana*, *C. citriodora* e clone de *E. urophylla* nas duas temperaturas finais de pirólise. Em que: CV = rendimento do carvão vegetal (%), LP = rendimento do líquido pirolenhoso (LP) e GNC = rendimento dos gases não condensáveis (%).

Fonte: Autora (2022).

Nota-se que o clone 01 obteve o maior rendimento em carvão vegetal nas duas temperaturas em estudo, seguido do 02 e na temperatura de 350°C e o clone 03 e 02 na temperatura de 550°C. A lignina contribui diretamente para o rendimento do carvão vegetal (DIAS JUNIOR et al., 2020a), no entanto, tal comportamento não ocorreu na presente pesquisa, visto que, a espécie com maior teor de lignina foi o clone 03, a que apresentou o menor rendimento em carvão vegetal. Tal espécie apresentou menor teor de extrativos, sendo que, a redução dos extrativos diminuiu o rendimento do carvão vegetal. Os rendimentos obtidos para esses clones foram superiores aos encontrados por Loureiro et al. (2021), que variaram de 32,52% a 34,11% em carvão vegetal para os clones de *Corymbia citriodora* x *Corymbia torelliana* e *Corymbia torelliana* x *Corymbia citriodora*. Conforme Rousset et al. (2011) e Santos et al. (2016), analisando um viés produtivo e industrial, deseja-se obter um maior rendimento em carvão vegetal, devido ao maior aproveitamento da madeira nos fornos de carbonização, conseqüentemente maior produção de energia e menores rendimentos em líquido

pirolenhoso e gases não-condensáveis, por serem subprodutos do processo de pirólise. Na Figura 5 aborda-se a densidade à granel e aparente dos clones em estudo nas duas temperaturas finais.



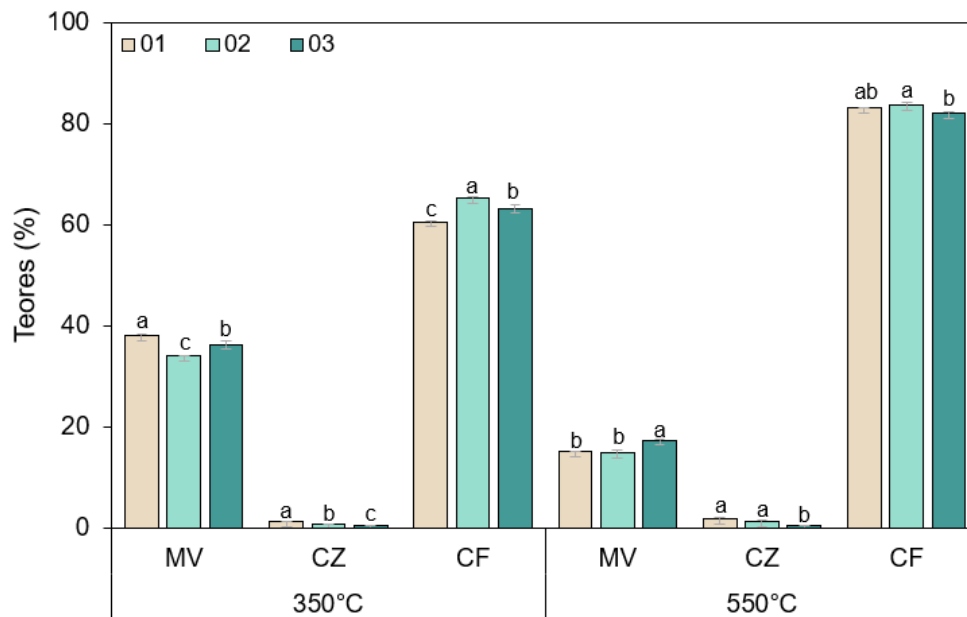
Médias seguidas pelas mesmas letras dentro de cada temperatura não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

Figura 5 – Densidades do carvão vegetal dos clones híbridos de *C. torelliana*, *C. citriodora* e clone de *E. urophylla* nas duas temperaturas finais de pirólise. Em que: DG = densidade à granel (g.cm^{-3}) e DA = densidade aparente (g.cm^{-3}).

Fonte: Autora (2022).

Os clones 01, 02 e 03 apresentaram as maiores densidades, respectivamente. Observa-se que a densidade à granel e aparente diminuíram com o aumento da temperatura, o mesmo ocorreu com Dias Junior et al. (2020) para a espécie de *Eucalyptus saligna*. Quando a densidade da madeira e do carvão se eleva, ocorre uma maior instabilidade mecânica do carvão vegetal. Algumas pesquisas notaram que com o aumento da densidade à granel, o consumo de carvão vegetal para a produção do ferro gusa diminui, garantindo redução do minério de ferro e uma relação econômica vantajosa (ROCHA, 2011). Ter um carvão vegetal com alta estabilidade mecânica é desejável no alto-forno siderúrgico, impedindo a passagem da corrente de ar pela compactação do carvão vegetal (ISBAEX, 2018). A baixa densidade não é desejável, pois pode reduzir a quantidade de carbono fixo e aumenta o custo de

transporte e armazenamento, por ocupar maior espaço. A Figura 6 demonstra os teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo dos clones.

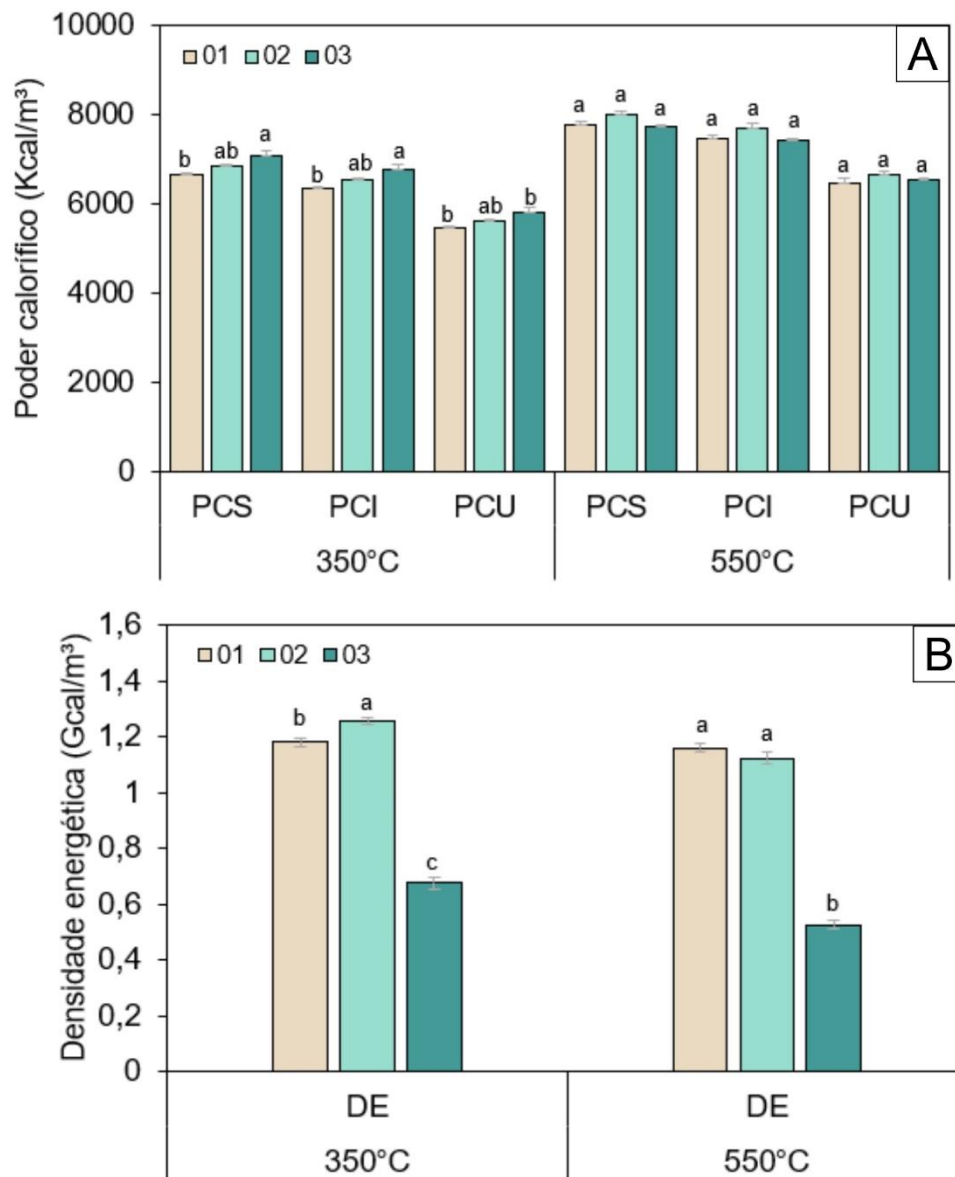


Médias seguidas pelas mesmas letras dentro de cada temperatura não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

Figura 6 – Análise química imediata dos clones híbridos de *C. torelliana*, *C. citriodora* e clone de *E. urophylla* nas duas temperaturas finais de pirólise. Em que: MV = teor de materiais voláteis (%); CZ = teor de cinzas (%) e CF = teor de carbono fixo (%).

Fonte: Autora (2022).

A umidade dos clones foram de 12,69, 12,83 e 13,01% para os clones 01, 02 e 03, respectivamente. A umidade influencia diretamente sobre os parâmetros de rendimento do carvão vegetal, tempo de ignição e taxa de aquecimento. É preferível madeiras menos úmidas, para se obter maiores rendimentos gravimétricos (PROTÁSIO et al., 2015). O clone 02 proporcionou carvão vegetal com alto teor de carbono fixo e menor teor de materiais voláteis, todavia, o clone 03 obteve o menor teor de cinzas em ambas as temperaturas de estudo. Carvão vegetal com elevado teor de carbono fixo é aconselhável para a siderurgia, devido ao poder energético e estabilidade térmica. Os voláteis promoveram o aumento da permeabilidade da carga no alto-forno, conseqüentemente, diminuindo a reatividade do carvão vegetal. As cinzas diminuem o poder calorífico, causam desgastes no alto-forno e afeta conseqüentemente a qualidade do aço (PROTÁSIO et al., 2015). A Figura 7 apresenta os valores de poder calorífico superior, inferior, útil (Figura 7A) e densidade energética (Figura 7B) dos clones em diferentes temperaturas de pirólise.



Médias seguidas pelas mesmas letras dentro de cada temperatura não apresentam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p \geq 0,05$).

Figura 7 - Energia calorífica e energética dos clones híbridos de *C. torelliana*, *C. citriodora* e clone de *E. urophylla* nas duas temperaturas finais de pirólise.

Fonte: Autora (2022).

Observa-se que o poder calorífico (superior, inferior e útil) em parâmetros de comparação entre clones, a temperatura de 550°C foi estatisticamente igual entre tais variáveis. A densidade à granel e poder calorífico superior influenciam a densidade energética, visto que, a densidade energética apresentou o mesmo comportamento da densidade à granel. Os clones que apresentaram os maiores valores de densidade

energética foram os 02 (350°C) e 01 (550°C), respectivamente. É preferível a utilização de carvão vegetal com maior densidade energética, pois terá aumento na quantidade de energia por unidade de volume do combustível e aumento da resistência mecânica do carvão nos altos fornos da siderurgia (LIN; HIRATO; HORIO, 1994; REIS, 2013; ROUSSET et al., 2011). Na Figura 8 pode ser observado nas imagens de MEV, que o carvão vegetal dos clones de 01 em 350°C (8A), 550°C (8B), clone 02 em 350°C (8C), 550°C (8D) e clone 03 em 350°C (8E) e 550°C (8F) nas temperaturas de pirólise.

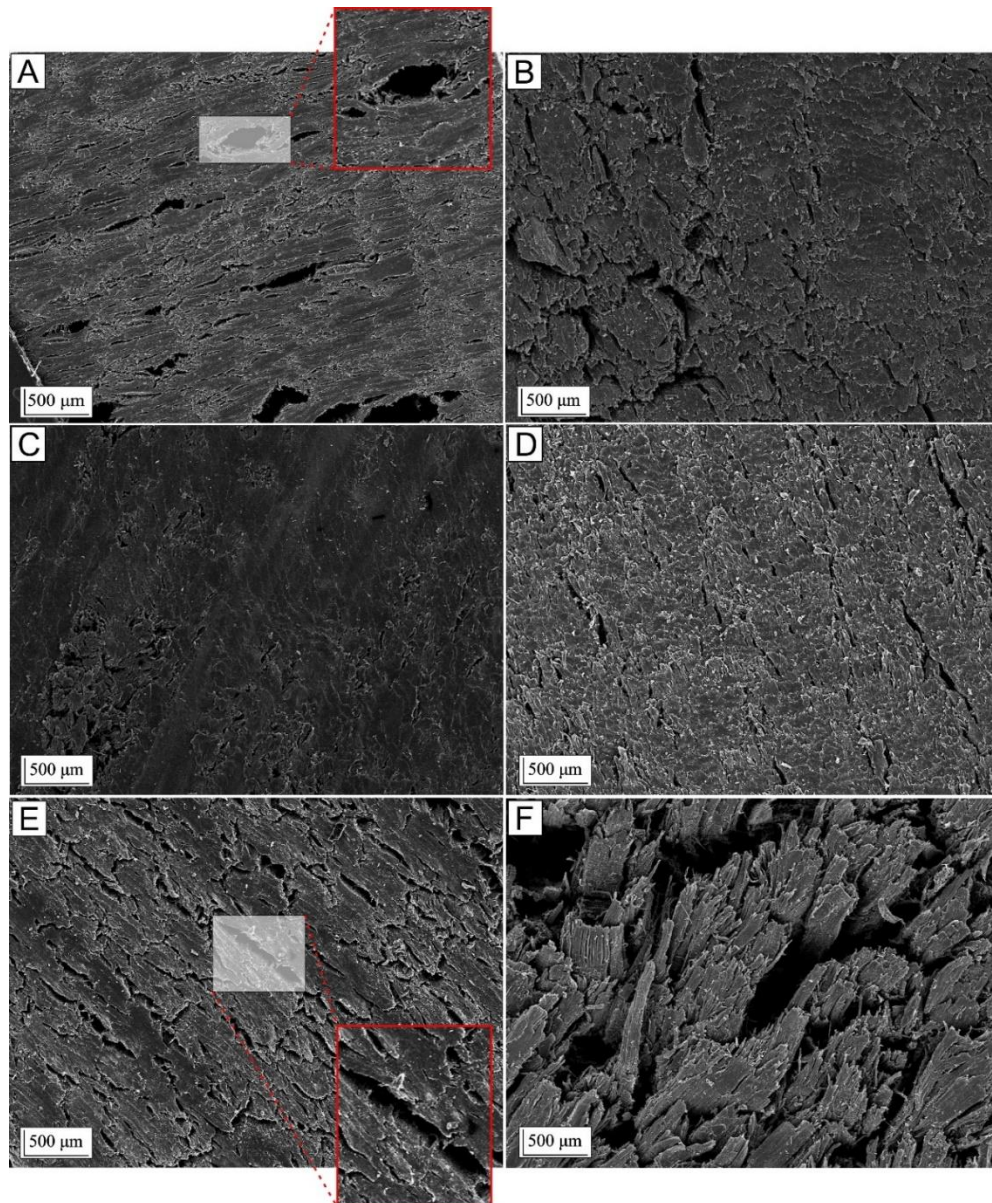


Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura, destacando as rachaduras e fissuras internas dos clones híbridos de *C. torelliana*, *C. citriodora* e clone de *E. urophylla* nas duas temperaturas finais de estudo.

Fonte: Autora (2022).

É notório que com o aumento da temperatura de pirólise entre as espécies em estudo, aumentou a quantidade de rachaduras e fissuras internas, diminuindo conseqüentemente a resistência mecânica. A espécie que se mostrou visualmente mais propícia foi o clone 02 (Figura 8C), nota-se que mesmo elevando a temperatura de pirólise, obteve características interessantes, com poucas quantidades de fissuras e rachaduras. Diferente do clone 03 (Figura 8E e 8F) que de todas as espécies, tiveram as maiores quantidades de fissuras e rachaduras, e ao se elevar a temperatura de pirólise, ocorreu o agravamento do mesmo. Esse comportamento tem uma relação com a densidade aparente do material, o carvão com baixa densidade terá menor resistência mecânica e limita o carbono fixo para as reações térmicas, aumentando assim o consumo de energia e diminuindo a produtividade. Essas áreas com rachaduras e fissuras internas, comprometem de forma negativa a resistência mecânica do carvão vegetal e, conseqüentemente, aumentando a geração de finos, durante o transporte e manuseio (DIAS JUNIOR et al., 2020). Para fins siderúrgicos, é crucial que o carvão vegetal tenha alta resistência. Sendo assim, é de extrema importância caracterizar e conhecer outras espécies.

5. CONCLUSÃO

De maneira geral, considerando os dados coletados neste trabalho, o híbrido 02 foi o mais propício para a produção de carvão vegetal para o setor siderúrgico, por apresentar alto teor de carbono fixo, densidade à granel, densidade energética e pela análise de MEV, apresentando menor quantidade de fissuras. Em contrapartida, o híbrido 01 produziu o carvão vegetal com características similares, mas foi inferior comparado ao clone 02. Já o clone 03 apresentou carvão vegetal com baixo rendimento de carvão vegetal, baixa densidade à granel e aparente, baixo teor de carbono fixo e baixa densidade energética. Recomenda-se que análises de tamboramento e reatividade dos clones sejam realizados, a fim de se conhecer de forma aprofundada as peculiaridades desses clones.

6. REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **D5057-17**. Standard Test Method for Screening Apparent Specific Gravity and Bulk Density of Waste, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1762-84**: standard method for chemical analyses of wood charcoal. Philadelphia, 2007.

ANA C. M. C. **Carvão de *Eucalyptus*: Efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia nir**. 2008. Universidade Federal de Lavras, 2008.

ANDRADE, F. W. C.; TOMAZELLO FILHO, M.; MOUTINHO, V. H. P. Influence of Wood Physical Properties on Charcoal from *Eucalyptus* spp. **Floresta e Ambiente**, v. 25, n. 3, 2018.

PROTASIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; NEVES, T. A.; VIEIRA, C. M. M. Análise de correlação canônica entre características da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, 2012.

ASSIS, T.; WARBURTON, P.; HARWOOD, C. Artificially induced protogyny: an advance in the controlled pollination of *Eucalyptus*. **Australian Forestry**, v. 68, n. 1, p. 27–33, 2005.

AYHAN D. Relationships between Carbonization Temperature and Pyrolysis Products from Biomass. **ENERGY EXPLORATION & EXPLOITATION**, v. 22, 2004.

BOTREL, M. C. G.; TRUGILHO, P. F.; ROSADO, S. C. da S.; SILVA, J. R. M. Da. Melhoramento genético das propriedades do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Revista Árvore**, v. 31, n. 3, p. 391–398, 2007.

COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; LIMA, J. T.; SILVA, J. R. M.; PROTÁSIO, T. P. Qualidade do carvão vegetal de *Eucalyptus* e *Corymbia* produzido em diferentes temperaturas finais de carbonização. **Scientia Forestalis**, v. 43, n. 108, 2015.

DIAS JUNIOR, A. F.; ESTEVES, R. P.; DA SILVA, Á. M.; SOUSA JÚNIOR, A. D.; OLIVEIRA, M. P.; BRITO, J. O.; NAPOLI, A.; BRAGA, B. M. Investigating the pyrolysis

temperature to define the use of charcoal. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 78, n. 1, p. 193–204, 2020.

DIAS JÚNIOR, A. F.; ESTEVES, R. P.; DA SILVA, Á. M.; SOUSA JÚNIOR, Aécio Dantas; OLIVEIRA, Michel Picanço; BRITO, José Otávio; NAPOLI, Alfredo; BRAGA, Benone Magalhães. Investigating the pyrolysis temperature to define the use of charcoal. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 78, n. 1, p. 193–204, 2020.

DIAS JÚNIOR, A. F.; PIROLA, L. P.; TAKESHITA, S.; LANA, A. Q.; BRITO, J. O.; ANDRADE, A. M. Higroscopicity of charcoal produced in different temperatures. **CERNE**, v. 22, n. 4, p. 423–430, 2016.

FELICIANO-BRUZUAL, Cristobal. Assessment of CO₂ mitigation potential, biomass use and plantation areas to sustain charcoal-ironmaking. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 12, n. 4, p. 325–334, 2015.

FERREIRA, A. T. B. **Avaliação da estrutura anatômica e da densidade aparente do lenho e do carvão de árvores de *Eucalyptus* sp. e de *Corymbia* sp.** 2013. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

IBÁ, Industria Brasileira de Árvores. **Relatório atual 2022**. Disponível em: <https://www.iba.org/publicacoes>. Acesso em: 3 fev. 2023.

ISBAEX, C. **INFLUÊNCIA DA DENSIDADE DO CARVÃO VEGETAL NA PRODUÇÃO DE FERRO GUSA**. 2018. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2018.

JUIZO, C. G. F.; LIMA, M. R.; SILVA, D. A. Qualidade da casca e da madeira de nove espécies de Eucalipto para produção de carvão vegetal. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias - Brazilian Journal of Agricultural Sciences**, v. 12, n. 3, p. 386–390, 2017.

LEE, D. J.; HUTH, J. R.; OSBORNE, D. O.; HOGG, B. W. Selecting hardwood taxa for wood and fibre production in Queensland's subtropics. **Australian Forestry**, v. 73, n. 2, p. 106–114, 2010.

LIN, S. Y.; HIRATO, M.; HORIO, M. The characteristics of coal char gasification at around ash melting temperature. **Energy & Fuels**, v. 8, n. 3, p. 598–606, 1994.

- LOUREIRO, B. A.; ASSIS, M. R.; MELO, I. C. N. A.; OLIVEIRA, A. F. C. F.; TRUGILHO, P. F. Rendimento gravimétrico da carbonização e caracterização qualitativa do carvão vegetal em clones de híbridos de <i>Corymbia</i> spp para uso industrial. **Ciência Florestal**, v. 31, n. 1, p. 214–232, 2021.
- LOUREIRO, B. A.; VIEIRA, T. A. S.; COSTA, L. J.; SILVA, A. B.; ASSIS, M. R.; TRUGILHO, P. F. Selection of superior clones of *Corymbia* hybrids based on wood and charcoal properties. **Maderas. Ciencia y tecnología**, p. 0–0, 2019.
- MOUTINHO, V. H. P.; TOMAZELLO FILHO, M.; BRITO, J. O.; BALLARIN, A. W.; ANDRADE, F. W. C.; CARDOSO, C. C. CHARACTERIZATION AND STATISTICAL CORRELATION BETWEEN CHARCOAL'S PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF *Eucalyptus* AND *Corymbia* CLONES. **Ciência Florestal**, v. 27, n. 3, p. 1095–1103, 2017.
- PARREIRA, F. V.; DE CARVALHO, C. R.; DE LOURDES CARDEAL, Z. Analysis of Airborne Volatile Organic Compounds of a Steel Industry by Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography/Mass Spectrometry. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 70, n. 5, p. 957–963, 2003.
- PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JUNIOR, J. B.; LIMA JUNIOR, P. H.; SILVA, M. M. O. Avaliação tecnológica do carvão vegetal da madeira de clones jovens de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*. **Scientia Forestalis**, v. 43, n. 108, 2015.
- REIS, C. A. F. **Corymbia citriodora: estado da arte de pesquisas no Brasil. Recurso eletrônico. Embrapa Florestas**, 2013.
- ROCHA, M. F. V. **INFLUÊNCIA DO ESPAÇAMENTO E DA IDADE NA PRODUTIVIDADE E PROPRIEDADES DA MADEIRA DE *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus camaldulensis* PARA ENERGIA**. 2011. Universidade Federal de Viçosa , Viçosa , 2011.
- ROCHA, S. M. G. **QUALIDADE DA MADEIRA DE CLONES HÍBRIDOS DE *Corymbia torelliana* e *Corymbia citriodora* PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL SIDERÚRGICO**. 2022. Universidade Federal do Espírito Santo, Jerônimo Monteiro, 2022.

ROUSSET, P.; FIGUEIREDO, C.; DE SOUZA, M.; QUIRINO, W. Pressure effect on the quality of eucalyptus wood charcoal for the steel industry: A statistical analysis approach. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 10, p. 1890–1897, 2011.

SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; CASTRO, R. V. O.; VIDAURRE, G. B.; TRUGILHO, P. F.; CASTRO, A. F. N. M. INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E DA RELAÇÃO SIRINGIL/GUAIACIL DA MADEIRA DE EUCALIPTO NA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 2, p. 657–669, 2016.

TAPPI T257 om-85. **Sampling and preparing wood for analysis**. Atlanta: Tappi Press, 1985.

TAPPI T 264 cm-97. **Preparation of wood for chemical analysis**. Atlanta: Tappi Press, 1997.

TAPPI T 280 pm-99. **Acetone extractives of wood and pulp**. Atlanta: Tappi Press, 1999

VIEIRA, I. G. **ESTUDO DE CARACTERES SILVICULTURAIS E DE PRODUÇÃO DE ÓLEO ESSENCIAL DE PROGÊNIES DE *Corymbia citriodora* (HOOK) K. D. HILL & L. A. S. JOHNSON PROCEDENTE DE ANHEMBI SP - BRASIL, EX. ATHERTON QLD - AUSTRÁLIA**. 2004. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

ZAJEMSKA, M.; SAJDAK, M.; IWASZKO, J.; SKRZYNIARZ, M.; BINIEK-POSKART, A.; SKIBIŃSKI, A.; MAROSZEK, A. The role of calorific waste in transformation of iron and steel industry towards sustainable production. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 191, p. 106899, 2023.