



**GENÓTIPOS DE *Corymbia* e *Eucalyptus*: RENDIMENTO E QUALIDADE DO CARVÃO
PARA O USO SIDERÚGICO**

NATALIA MORAES MAZZUCHI

LAVRAS

MINAS GERAIS – BRASIL

2023

NATALIA MORAES MAZZUCHI

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do Curso de Engenharia Florestal,
para o título de Bacharel.

Prof. Paulo Fernando Trugilho

(Orientador)

Nayara Tamires da Silva de Carvalho

(Coorientador)

LAVRAS

MINAS GERAIS – BRASIL

2023

AGRADECIMENTOS

À Deus por atender minhas orações.

Aos meus pais, Reginaldo e Lilian, os quais me apoiaram e me ensinaram que caráter e humildade valem mais que um diploma.

Aos meus avós José, João e Ernestina, por todo carinho e zelo.

À minha avó Leonor, por ser meu espelho de ser humano, caráter e profissional, além do apoio e carinho durante toda a graduação.

À minha irmã Julia, pela amizade e companheirismo.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA), ao Departamento de Ciências Florestais (DCF) e a todos os professores.

À CNPq pelo auxílio na realização do trabalho.

Ao professor Paulo Fernando Trugilho, pelos ensinamentos e oportunidades concedidos durante a graduação.

A CNPq e FAPEMIG, pelo financiamento das pesquisas realizadas.

Ao meu namorado Aguilar, por todo apoio e compreensão durante a reta final da graduação.

A todas as amigas que construí durante esses anos e que os fizeram ser mais leves e felizes.

A República Menina Veneno, por ter sido fonte de muito aprendizado nesta jornada.

A todos que contribuíram de forma direta e indireta para a realização do trabalho.

O meu, muito obrigada!

SUMÁRIO

RESUMO	5
1. INTRODUÇÃO.....	6
2. OBJETIVO	8
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	9
3.1. Propriedades da madeira para uso energético	9
3.2. Carbonização ou pirólise da madeira	11
3.2.1. Produtos da pirólise da madeira	11
3.2.2. Parâmetros de pirólise	11
3.3. Propriedades do carvão para uso siderúrgico	12
4. MATERIAIS E MÉTODOS	14
4.1. Material biológico e Amostragem	14
4.2. Carbonização da madeira	14
4.2.1. Rendimentos gravimétricos	15
4.2.2. Composição química imediata	15
4.2.3. Propriedades energéticas	15
4.3. Análise de dados	15
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
6. CONCLUSÕES	24
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	26

RESUMO

A siderurgia a carvão vegetal é importante atividade no Brasil e especialmente em Minas Gerais. Para esta atividade, a busca por novos materiais genéticos mais produtivos e com madeira de melhor qualidade é fundamental para a otimização da produção de carvão vegetal e de ferro gusa. O objetivo do presente trabalho foi avaliar os rendimentos da carbonização e a qualidade do carvão vegetal produzido por genótipos não comerciais de *Corymbia* e *Eucalyptus* visando o uso siderúrgico. Foram selecionadas oito árvores da espécie *Corymbia torelliana* e sete das demais espécies de *Corymbia* e *Eucalyptus*. As árvores foram colhidas em unidade de teste localizado no município de Borebi-SP. Os rendimentos gravimétricos da carbonização e a qualidade do carvão produzido foram avaliados. O *C. torelliana* e o *E. amplifolia* foram as espécies de destaque em relação ao rendimento gravimétrico de carvão. O *C. torelliana* e o *E. longirostrata* apresentaram teor de carbono fixo maior que 75%, valor ideal para o uso siderúrgico. O *C. citriodora* subesp. *citriodora* foi o material genético com maior densidade relativa aparente do carvão, enquanto o *C. torelliana* e o *E. urophylla* os menores valores de densidade relativa aparente. O *C. citriodora* subesp. *citriodora* e o *C. henryi* apresentaram carvão com as maiores densidades energéticas no *Corymbia*, enquanto no *Eucalyptus*, foram as espécies *E. Major* e *E. Longirostrata*.

Palavras-chave: Pirólise, decomposição térmica, biorredutor.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores emissores de gases de efeito estufa do mundo. Novos compromissos foram definidos pelo Acordo de Paris para redução de emissões de carbono. Para alcançar as emissões previstas na convenção das Nações Unidas para mudanças climáticas, o Brasil precisaria reduzir 0,16 Gt de CO₂ entre 2015 a 2030 em emissões líquidas (Machado et al., 2020).

Para que esta meta seja alcançada, a bioeconomia pode impactar positivamente e evitar a emissão de até 2,5 bilhões de toneladas de CO₂ por ano (IBA, 2020). Neste contexto, o Brasil leva a vantagem por ser o único país no mundo onde o uso de carvão vegetal para redução de minério de ferro é competitivo (Pinto et al., 2018). Sem a bioenergia ou captura e armazenamento de carbono, as emissões CO₂ por ciclo de produção de aço variaria de 1,3 a 2,4 t CO₂ / t aço produzido. O uso do carvão vegetal na siderurgia contribui com a diminuição das emissões de CO₂ líquido na ordem de -0,5 t a 0,1 t CO₂ / t aço produzido (Tanzer et al., 2020). A madeira é matéria-prima relevante para a bioeconomia, sendo o carvão vegetal, produzido de árvores plantadas de extrema importância na substituição de parte do carvão de origem fóssil, que certamente contribuirá com a redução da emissão de gases de efeito estufa (GEEs) na siderurgia.

O gênero *Eucalyptus* se destaca na produção de bioenergia devido ao seu rápido crescimento volumétrico, diversidade de espécies, adaptação a diferentes ambientes, qualidade da madeira e propriedades de carvão vegetal adequadas e conversão do aço (Pereira et al., 2016; de Paula Protásio et al., 2019, 2020, 2021; Dias Junior et al., 2020). Estudos recentes também demonstraram que as madeiras do gênero *Corymbia* são adequadas para a produção de carvão vegetal de uso siderúrgico (Ignacio et al., 2019; Loureiro et al., 2019)

Os materiais genéticos recentemente estudados e mais difundidos no Brasil para uso energético são o *Eucalyptus urophylla*, *E. grandis*, *E. calmadulensis*, *E. saligna*, *Corymbia citriodora* e seus clones, porém tais materiais apresentam densidade entre 450 e 500 kg/m³ (Pereira et al., 2016; de Paula Protásio et al., 2019, 2020, 2021; Ignacio et al., 2019; Loureiro et al., 2019; Dias Junior et al., 2020). Entretanto, materiais adequados para o uso siderúrgico devem apresentar densidade superior a 500 kg/m³ (de Paula

Protásio et al., 2021). Materiais genéticos de elevada densidade básica tendem a produzir carvão vegetal de maior resistência mecânica (Assis et al., 2016) e mais elevada densidade de energia (Massuque et al., 2020; Lima et al. 2021). Dessa forma, há necessidade de expansão das pesquisas, que visem selecionar espécies florestais com características de crescimento e de qualidade da madeira adequadas, especialmente com densidade básica elevada ($>500 \text{ kg/m}^3$). Atualmente, o gargalo das florestas energéticas de *Eucalyptus*, destinadas ao suprimento de matéria prima ao setor siderúrgico, consiste no uso de clones ou espécies que apresentam rápido crescimento ($\text{IMA} > 40 \text{ m}^3/\text{ha ano}$), porém produzem madeira com densidade básica considerada baixa-média na idade de rotação ($\leq 500 \text{ kg/m}^3$).

Materiais genéticos promissores, que apresentam elevada produtividade volumétrica de madeira, estão sendo introduzidos no Brasil no âmbito do programa corporativo de melhoramento florestal do Instituto de Pesquisa e Estudos Florestais (IPEF). Este programa objetiva disponibilizar novos genótipos superiores não comerciais de *Eucalyptus* e *Corymbia*. A finalidade é identificar espécies potenciais para uso energético quando comparados às espécies e/ou clones comumente utilizados na siderurgia sustentável do Brasil. A busca por novos materiais genéticos é uma necessidade corrente, pois amplia a base genética no país e as possibilidades de obter genótipos mais adequados à produção de carvão vegetal. Dessa forma, pretende-se contribuir com o aumento do rendimento gravimétrico e redução das emissões de GEEs pelo setor siderúrgico nacional.

2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi avaliar os rendimentos da carbonização e a qualidade do carvão vegetal produzido por genótipos não comerciais de *Corymbia* e *Eucalyptus* visando o uso siderúrgico.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Propriedades da madeira para uso energético

A madeira é um material heterogêneo tanto do ponto de vista físico, químico, anatômico e mecânico. Essa heterogeneidade é a responsável pela grande gama de utilizações que se pode obter com a madeira. O uso energético da madeira é uma importante aplicação, especialmente para a produção de carvão vegetal siderúrgico

Apesar do carvão vegetal poder ser produzido por qualquer tipo de madeira, algumas espécies e/ou clones podem ser mais interessantes em função de características mais favoráveis de suas madeiras. Este fato está diretamente associado com as propriedades físicas, químicas e anatômicas, que variam consideravelmente entre os materiais genéticos.

A umidade e a densidade, são índices de qualidade da madeira para produção de carvão vegetal e cogeração. Quanto menor a umidade da madeira menor será o custo com transporte e mais matéria seca será movimentada. A umidade não pode ser considerada apenas como parâmetro essencial para diminuir os custos com o transporte, mas também como de qualidade para o uso energético. Quanto maior a umidade da madeira maior será o gasto de energia na etapa da secagem e, conseqüentemente, menor será o seu poder calorífico útil.

A densidade da madeira também influencia no custo de transporte, quanto maior a densidade da madeira menor será o seu custo. Do ponto de vista energético a densidade da madeira é a propriedade que mais influência na densidade de energia da madeira, ou seja, maior a quantidade de energia liberada durante a combustão por unidade de volume do combustível da madeira.

A composição química estrutural da madeira é constituída geralmente majoritariamente por celulose, hemiceluloses e lignina, e em menor proporção por substâncias químicas de baixa massa molecular como, extrativos e minerais, sendo que estes constituintes variam de acordo com as espécies vegetais.

Estes constituintes estruturais da madeira apresentam grande influência na sua decomposição térmica (Yang et al., 2006, 2007; Wang et al., 2017). A quantificação dos

constituintes da madeira é fundamental na classificação e seleção de madeira para produção de carvão vegetal para uso siderúrgico.

As hemiceluloses e a celuloses são os constituintes com menor estabilidade térmica. A menor estabilidade térmica das hemiceluloses deve-se sua fração mais reativa se degradar em baixas temperaturas, uma vez que se trata de componentes amorfos, facilmente hidrolisáveis (Yang et al., 2006, 2007). Porém, a decomposição térmica das hemiceluloses e celulose ocorre quase que simultaneamente (Magdziarz and Werle, 2014). A lignina é o constituinte estrutural da madeira com maior estabilidade térmica devido a ligação carbono-carbono na sua macromolécula e elevada massa molecular (Yang et al., 2006). A lignina apresenta-se mais estável do que a celulose e as hemiceluloses, degradando lentamente, devido as suas propriedades físicas e químicas, decompondo-se na faixa de 280 a 500°C, formando principalmente o produto sólido da pirólise (Li et al., 2016)

A lignina é constituída por monômeros de guaiacilpropano (G), siringilpropano (S) e phidroxifenilpropano (H), originados da polimerização desidrogenativa de três álcoois precursores, trans-coniferílico, trans-sinapílico e trans-para-cumárico, respectivamente (Lin and Dence, 1992). Espera-se que madeiras com elevadas proporções do monômero guaiacil em relação ao siringil na molécula da lignina proporcionem maior resistência à degradação térmica, durante a pirólise da madeira. O monômero guaiacil possui uma posição aromática, no C5, disponível para ocorrência de ligações carbono-carbono e estas ligações apresentam maior estabilidade e, conseqüentemente, mais energia será necessária para quebrá-las, o que confere maior resistência à degradação térmica (Wang et al., 2017). Assim sendo, além de qualificar os constituintes da madeira é importante estudar a relação entre os monômeros siringil e guaiacil da lignina e verificar a sua influência sobre a decomposição térmica.

Os extrativos influenciam a produtividade energética das madeiras, por ocuparem parte dos espaços vazios existentes na parede celular que seriam normalmente ocupados pela água (Massuque et al., 2020), também por estes elevarem o poder calorífico (Soares et al., 2014). Os extrativos apresentam relação com a densidade básica e com a densidade energética da madeira (Lima et al., 2021).

O poder calorífico é considerado a propriedade energética mais importante para conversão da madeira em energia. O poder calorífico é definido como a medida da quantidade de calor liberado após a combustão completa de um determinado combustível

(Huang et al., 2009). Outra características energética é a densidade energética, produto entre o valor calórico e da densidade básica da madeira.

Avaliar as características da madeira e estabelecer suas as relações com os rendimentos gravimétricos da carbonização e a qualidade do carvão vegetal é etapa importante, mas é preciso fazer a validação por meio da simulação da carbonização em escala de laboratório, onde as condições da degradação térmica da madeira são plenamente controladas e somente o efeito do material genético é fonte de variação.

3.2. Carbonização ou pirólise da madeira

3.2.1. Produtos da pirólise da madeira

A pirólise é um processo extremamente complexo, que envolve uma série de reações que ocorrem paralelamente e em série, abrangendo a desidratação, despolimerização, isomeração, aromatização, descarboxilação e carbonização (Collard and Blin, 2014). Os produtos podem ser divididos em três frações: fração líquida, fração sólida e fração gasosa.

Geralmente é usada a faixa de temperatura entre 380 a 500°C no processo de pirólise. Em temperaturas até 400°C o carvão vegetal representa a fração mais elevada (Dias Junior et al., 2020). A maior proporção de bioóleo é produzida entre 500 e 550°C (Chen et al., 2016). Entre 700 a 1000 °C o gás não condensável representa o maior produto gerado (Dias Junior et al., 2020). Independente da temperatura final usada no processo de pirólise bioóleo e carvão vegetal representam até aproximadamente 80% dos produtos gerados (Dias Junior et al., 2020).

3.2.2. Parâmetros de pirólise

O estudo de parâmetros cinéticos da madeira são essências para o entendimento e eficiência do processo de conversão da madeira em carvão vegetal, além de contribuir para melhorar a qualidade do produto final. A cinética da pirólise é importante pois estuda as reações e os fatores que podem influenciar o processo termoquímico.

A temperatura é o fator mais importante para a distribuição dos produtos finais da pirólise. O aumento da temperatura reduz o rendimento em carvão vegetal (Zeng et al.,

2015; Dias Junior et al., 2020). A taxa de aquecimento é outro fator importante na pirólise da biomassa, uma vez que a taxa de mudança de calor influencia a composição do produto final. Elevadas taxas de aquecimento favorecem a rápida desvolatilização produzindo sobre pressão interna e causando rachaduras no carvão (Zeng et al., 2015). O tempo de residência no reator influencia a ocorrência de reações de pirólise primária e/ou secundária durante a decomposição térmica. Curtos tempos de residência minimizam as reações secundárias (Aysu and Küçük, 2014).

A análise termogravimétrica (TGA) endotérmica é a tecnologia que têm sido empregada recentemente para determinar as propriedades termoquímicas e estimar os parâmetros cinéticos das reações de modo a compreender o mecanismo de degradação térmica da biomassa e seus derivados (Brillard et al., 2017).

Duas constantes são usadas para estimar experimentalmente os parâmetros cinéticos sendo elas o fator pré-exponencial e a energia de ativação. A energia de ativação (E_a) pode ser considerada como o limiar de energia que deve ser superada antes que as moléculas cheguem perto o suficiente para reagir e formar produtos. Apenas as moléculas com energia suficiente para superar essa barreira de energia irão reagir. O fator pré-exponencial (A) fornece a medida de frequência com que ocorrem todas as colisões moleculares independentemente do seu nível de energia (Ozawa, 1965; Flynn and Wall, 1966; Akahira and Sunose, 1971; Yao et al., 2008)

Vários métodos podem ser empregados para estimar os parâmetros cinéticos do processo termoquímico, considerando os modelos cinéticos não isotérmicos, com destaque para os métodos de Friedman (Yao et al., 2008), KAS (Akahira and Sunose, 1971) e FWO (Flynn and Wall, 1966). Dentre os diferentes modelos empregados para estimar a energia de ativação, o modelo de Friedman é o mais preciso (Yuan et al., 2017) e apresenta valores superiores em relação ao FWO (Setter et al., 2020).

3.3. Propriedades do carvão para uso siderúrgico

A utilização do carvão no setor siderúrgico, como agente biotermorreduzidor depende de algumas propriedades com destaque para a densidade relativa aparente, poder calorífico, reatividade e composição química imediata e elementar.

A densidade do carvão vegetal representa a quantidade de material disponível em dado volume. Quanto maior a densidade maior será a densidade energética (Lima et al.,

2021), o estoque de carbono fixo por volume (de Paula Protásio et al., 2021), a resistência a compressão (Assis et al., 2016) e a rigidez (De Abreu Neto et al., 2018)

O Poder calorífico representa a quantidade de calor liberado pelo carvão durante a sua combustão completa. Quanto maior a quantidade de energia térmica liberada durante a combustão do carvão melhor é o seu desempenho nos sistemas de conversão de energia (Huang et al., 2009).

A massa dos elementos químicos constituintes do carvão vegetal é designada de composição química elementar. O calor gerado durante a combustão do carvão vegetal está inteiramente relacionado aos teores de carbono e hidrogênio, pois esses são os principais elementos químicos combustíveis. Proporções elevadas de oxigênio, nitrogênio e minerais resultam em diminuição do valor calórico (de Paula Protásio et al., 2021).

A baixa presença de enxofre no carvão vegetal representa um diferencial em relação ao carvão mineral, apesar de ser combustível, durante a combustão causa corrosão dos equipamentos utilizados, além de problemas ambientais (Demirbas, 2004).

A combustão do carvão vegetal também depende da composição imediata, que é representada pelos teores de matérias voláteis e carbono fixo. O carbono fixo expressa a fração combustível que queima na forma sólida, enquanto que os materiais voláteis são os componentes que representam a fração combustível que queima na forma gasosa e geram a chama. A maior relação materiais voláteis/carbono fixo está diretamente relacionada a maior intensidade da combustão (García et al., 2013), gerando maior energia térmica dentro do biotermorreduzidor na indústria siderúrgica ou calor para aquecimento ou cocção de alimentos.

A reatividade expressa a taxa de conversão do carvão vegetal em monóxido de carbono (CO), gás necessário para redução do minério de ferro. Carvão muito reativo fornece gases de redução em taxas elevadas desperdiçando parte do gás que devia ser aproveitado no processo, enquanto que materiais pouco reativos tornam o processo de produção mais prolongado (Machado et al., 2010).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Material biológico e Amostragem

O material genético foi proveniente de plantios experimentais de *Eucalyptus* e *Corymbia* do Programa Cooperativo - Melhoria Florestal (Projeto - Espécies Potenciais) do Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais (IPEF), com 6 anos de idade, instalado em espaçamento 3,0 m x 2,6 m, localizado em Borebi-SP, em latitude 28° 48' e longitude 48° 54' com altitude de 711 m. Segundo a classificação de Köppen, o clima da região é tropical úmido com verões quentes e chuvosos, invernos secos e frios. A precipitação média anual é de 1350 mm e temperatura média de 21 °C. A Tabela 1 apresenta a relação das espécies que foram utilizadas na pesquisa.

TABELA 1 – Relação das espécies a serem utilizadas na pesquisa

Espécie	Secção	Código
<i>C. citriodora</i> subesp. <i>citriodora</i>	<i>Ochraria</i>	CCC
<i>C. citriodora</i> subesp. <i>variegata</i>	<i>Ochraria</i>	CCV
<i>C. henryi</i>	<i>Ochraria</i>	CH
<i>C. torelliana</i>	<i>Torellianae</i>	CT
<i>E. amplifolia</i>	<i>Symphyomyrtus Exsertaria</i>	AMP
<i>E. longirostrata</i>	<i>Symphyomyrtus Transversaria</i>	EL
<i>E. major</i>	<i>Symphyomyrtus Transversaria</i>	MJ
<i>E. urophylla</i>	<i>Symphyomyrtus Transversaria</i>	UR

Fonte: Do autor, 2023.

A amostragem no fuste das árvores foi por meio da retirada de discos de 2,5 cm de espessura nas posições longitudinais de 0% (Base), DAP (1,30m), 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial das árvores, considerada até o diâmetro mínimo de 5 cm. Os discos foram subdivididos em quatro cunhas passando pela medula, em que duas cunhas opostas foram destinadas à carbonização da madeira.

4.2. Carbonização da madeira

As carbonizações foram realizadas em forno elétrico (mufla) com a madeira previamente seca em estufa, a 103±2°C. A temperatura inicial e final de carbonização foram de 100°C e 450°C respectivamente, taxa de aquecimento de 100°C h⁻¹ e tempo de residência de 30 minutos na temperatura máxima.

4.2.1. Rendimentos gravimétricos

Após as carbonizações, foram avaliados os rendimentos gravimétricos de carvão vegetal, líquido pirolenhoso condensado e, por diferença, gases não condensáveis, conforme as equações 6, 7 e 8.

$$RGC = \left(\frac{MCs}{MMs} \right) \times 100 \quad (6)$$

$$RLP = \left(\frac{MLP}{MMs} \right) \times 100 \quad (7)$$

$$RGN = 100 - (RGC + RLP) \quad (8)$$

em que, RGC: Rendimento gravimétrico de carvão (%), RLP: Rendimento gravimétrico de líquido pirolenhoso (%), RGN: Rendimento gravimétrico de gases não condensáveis (%), MCs: massa de carvão seco (g), MMs: massa de madeira seca (%).

4.2.2. Composição química imediata

Análise química imediata do carvão vegetal foi realizada com base a norma D1762-84 (ASTM 2013), para determinação de materiais voláteis e cinzas. O teor de carbono fixo foi calculado pela Equação 9.

$$TCFc = 100 - (TMVc + TCZc) \quad (9)$$

em que, TCFc: teor de carbono fixo (%), TMVc: teor de matérias voláteis (%) e TCZc: teor de cinzas (%).

4.2.3. Propriedades energéticas

O poder calorífico superior do carvão vegetal (PCSc) foi determinado conforme a norma E711-87 (ASTM 2004) e a densidade energética de acordo com a Equação 10.

$$DE = (DRA \times PCS) / 1000 \quad (10)$$

em que, DE: densidade energética (Gj/m^3), DRA: densidade relativa aparente (kg/m^3) e PCS: Poder calorífico superior (Mj/kg).

4.3. Análise de dados

Para a análise estatística foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado (DIC) com oito tratamentos (material genético) e sete repetições (árvores amostra), porém um dos genótipos tinha 8 repetições, perfazendo um total de 57 árvores amostra. A comparação múltipla foi realizada utilizando o teste Scott-Knott a 5% de probabilidade.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Rendimentos gravimétricos da carbonização

Na Tabela 2 está o resumo da análise de variância para os rendimentos gravimétricos da carbonização. O efeito de material genético foi significativo para todos os rendimentos gravimétricos da carbonização.

TABELA 2 – Resumo da análise de variância para os rendimentos gravimétricos da carbonização da madeira

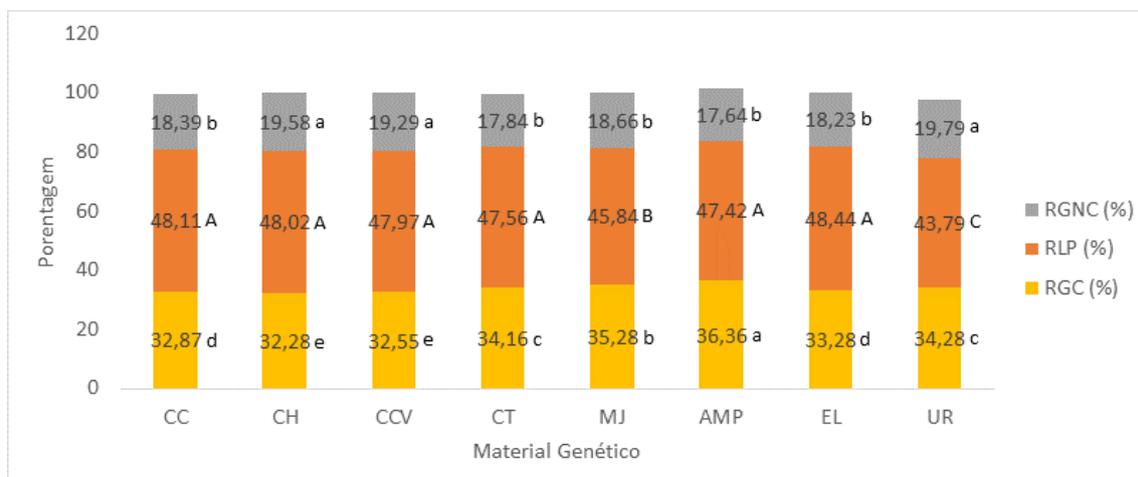
FV	GL	Quadrado Médio		
		RGC (%)	RLP (%)	RGNC (%)
Material Genético	7	14,0340 **	17,3020 **	4,5969 *
Resíduo	49	0,3806	1,6882	1,6952
Média		33,89	47,15	18,66
CVe (%)		1,82	2,76	6,98

Fonte: Do autor, 2023.

FV = Fonte de Variação; GL = graus de liberdade; CV = coeficiente de variação experimental; RGC, RLP e RGNC = rendimento gravimétrico de carvão, líquido pirolenhoso e gás não condensável. ** e * significativo em nível de 1% e 5% de probabilidade, respectivamente.

A Figura 1 mostra a variação dos rendimentos gravimétricos da carbonização entre os materiais genéticos e o teste de comparação múltipla realizado. Nas espécies de *Corymbia*, o *C. torelliana* (CT) foi a de destaque com o maior rendimento gravimétrico médio de carvão, enquanto nas espécies de *Eucalyptus*, o *E. amplifolia* (AMP) foi a que apresentou o maior valor médio de rendimento gravimétrico de carvão, sendo superior a 36%. Este valor é bem maior que os normalmente encontrados na literatura para os clones de *Eucalyptus*. Por exemplo, ASSIS et al. (2018) estudaram os rendimentos gravimétricos da carbonização de um clone híbrido do cruzamento entre o *E. grandis* x *E. urophylla*, utilizando a mesma marca de pirólise, encontraram valor médio de 34,23% de rendimento gravimétrico de carvão.

FIGURA 1 – Variação dos rendimentos gravimétricos da carbonização. Médias seguidas de mesma letra por faixa não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.



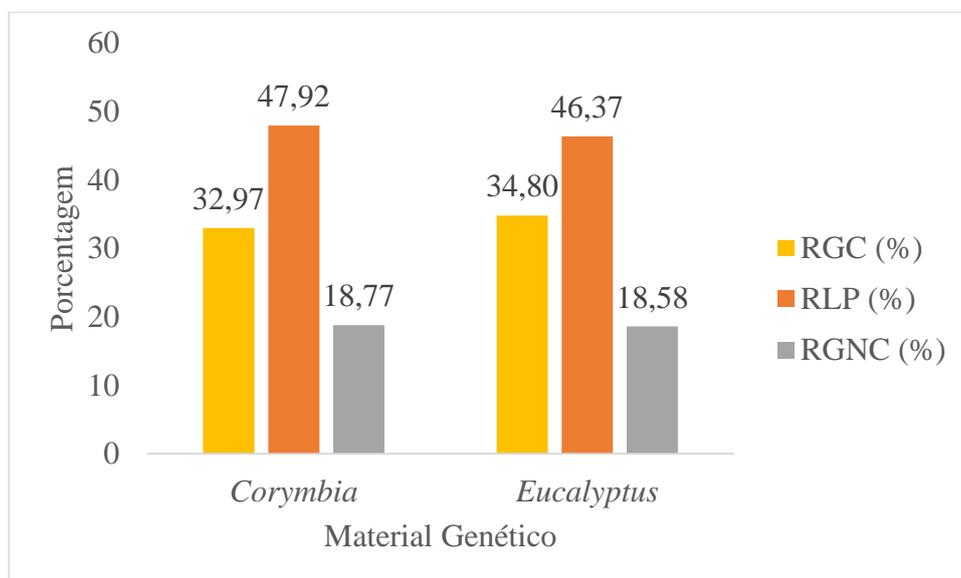
Fonte: Do autor, 2023.

RGC, RLP e RGNC = rendimento gravimétrico de carvão, líquido pirolenhoso e gás não condensável (%). CC = *Corymbia citriodora* subesp. *citriodora*, CCV = *Corymbia citriodora* subesp. *variegata*, CH = *Corymbia henryi*, CT = *Corymbia torelliana*, AMP = *Eucalyptus amplifolia*, EL = *Eucalyptus longirostrata*, MJ = *Eucalyptus major* e UR = *Eucalyptus urophylla*.

O *E. urophylla* (UR) foi o que apresentou o menor rendimento em líquido pirolenhoso, sendo diferente estatisticamente dos demais materiais genéticos, e um dos maiores rendimentos em gás não condensável.

A Figura 3 mostra as diferenças entre os rendimentos gravimétricos médios gerais entre as espécies de *Corymbia* e *Eucalyptus*. O rendimento gravimétrico de carvão foi mais elevado nas espécies de *Eucalyptus*, enquanto que o rendimento em líquido pirolenhoso foi maior nas espécies de *Corymbia*. O rendimento em gás não condensável foi bem similar nos dois materiais genéticos, como mostra em (LOUREIRO, 2021).

FIGURA 3 – Valores médios gerais de rendimentos gravimétricos da carbonização



Fonte: Do autor, 2023.

5.2. Qualidade do carvão vegetal

A Tabela 3 apresenta o resultado da análise de variância para a composição química imediata do carvão vegetal dos genótipos avaliados. Todas as características químicas do carvão apresentaram efeito significativo de material genético.

TABELA 3 – Resumo da análise de variância para a análise química imediata do carvão vegetal dos genótipos avaliados

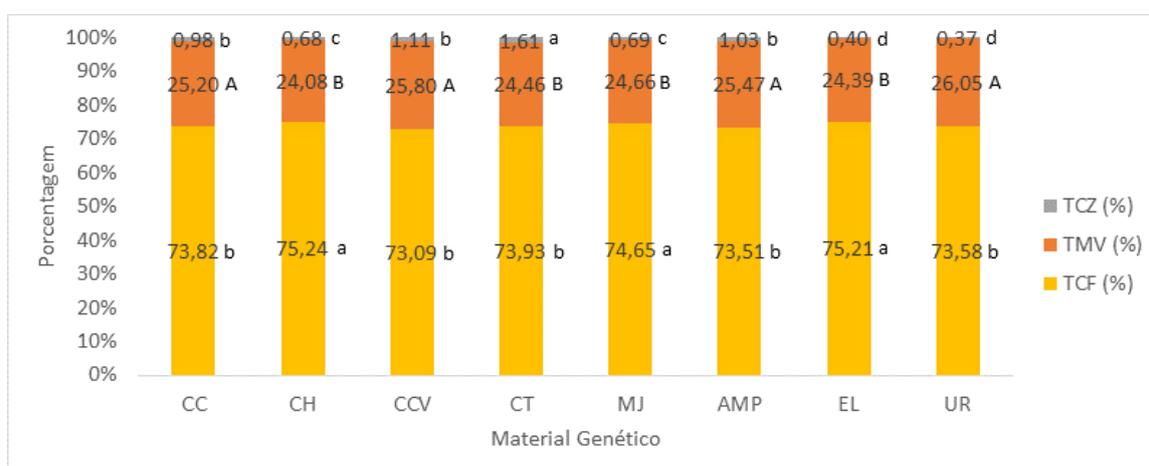
FV	GL	Quadrado Médio		
		TMV (%)	TCZ (%)	TCF (%)
Material Genético	7	3,6769 *	1,2505 **	4,5801 **
Resíduo	49	1,2204	0,0720	1,2922
Média		25,00	0,87	74,12
CVe (%)		4,42	30,75	1,53

Fonte: Do autor, 2023.

FV = Fonte de Variação; GL = graus de liberdade; CV = coeficiente de variação experimental; TMV TCZ e TCF = teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo. ** e * significativo em nível de 1% e 5% de probabilidade, respectivamente.

Na Figura 4 está mostrada a variação observada na composição química imediata do carvão vegetal dos materiais genéticos avaliados e o teste de comparação múltipla realizado. Somente o *C. torelliana* (CT) e o *E. longirostrata* (EL) apresentaram teor de carbono fixo maior que 75%, valor ideal para o uso siderúrgico, conforme preconizado por BRUZUAL, 2015. Os teores de cinzas e materiais voláteis estão em conformidade com o normalmente encontrado na literatura, (LOUREIRO, 2021).

FIGURA 4 – Variação da composição química imediata do carvão vegetal. Médias seguidas de mesma letra por faixa não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

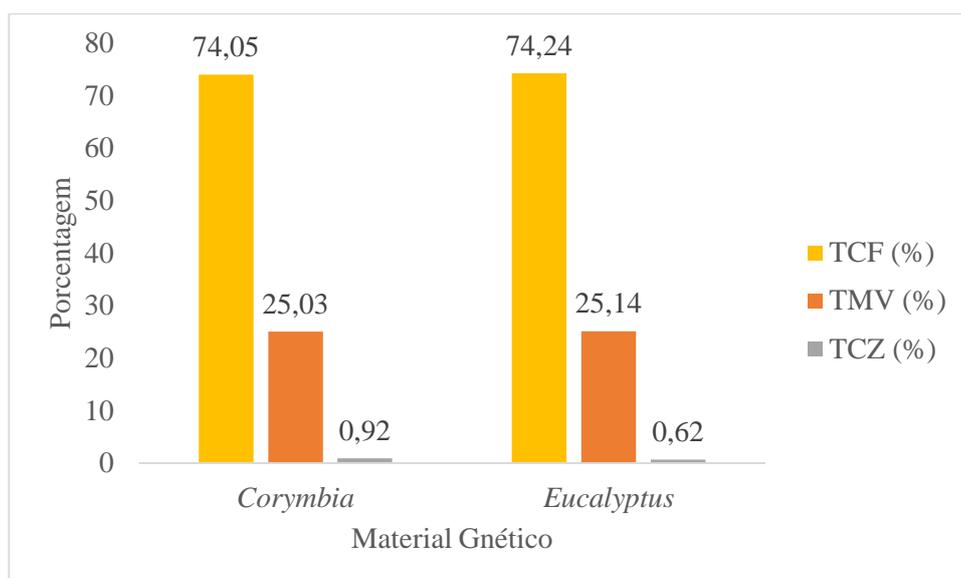


Fonte: Do autor, 2023.

TCZ, TMV e TCF = teores de cinzas, materiais voláteis e carbono fixo. CC = *Corymbia citriodora* subesp. *citriodora*, CCV = *Corymbia citriodora* subesp. *variegata*, CH = *Corymbia henryi*, CT = *Corymbia torelliana*, AMP = *Eucalyptus amplifolia*, EL = *Eucalyptus longirostrata*, MJ = *Eucalyptus major* e UR = *Eucalyptus urophylla*.

A Figura 5 mostra as diferenças médias gerais de composição química imediata do carvão vegetal entre as espécies de *Corymbia* e *Eucalyptus*. O teor de cinzas (TCZ) foi o componente químico de maior diferença entre os genótipos, enquanto que o teor de carbono fixo (TCF) e materiais voláteis (TMV) ficaram bem próximos, de acordo com a média de 75% utilizada na siderurgia, de acordo com Bruzual (2015).

FIGUA 5 – Valores médios gerais de composição química imediata do carvão vegetal



Fonte: Do autor, 2023.

A Tabela 4 apresenta o resumo da análise de variância para a densidade relativa aparente e as características energéticas do carvão vegetal das espécies de *Corymbia* e *Eucalyptus*. O efeito de material genético foi significativo, em nível de 1% de probabilidade, para todas as características avaliadas.

TABELA 4 – Resumo da análise de variância para a densidade relativa aparente, poder calorífico superior e densidade energética do carvão vegetal

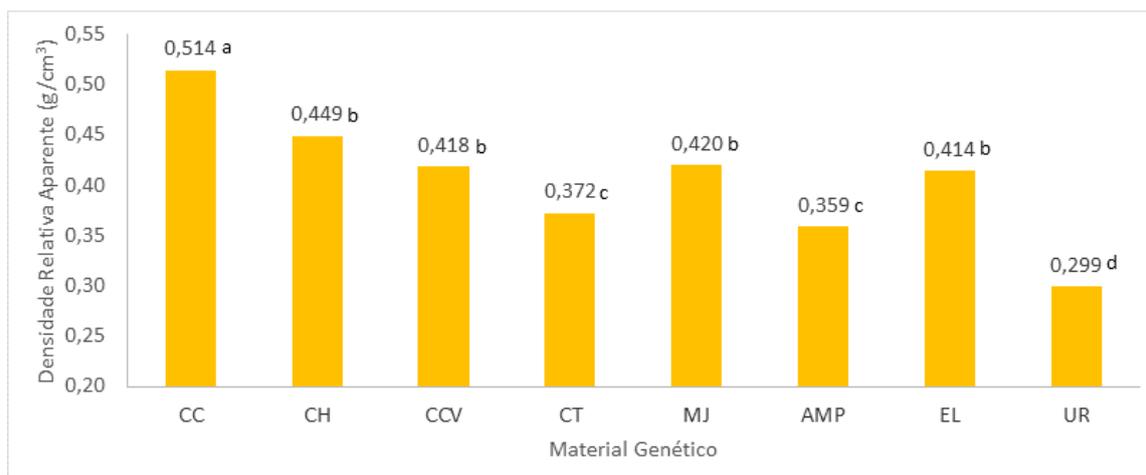
FV	GL	Quadrado Médio		
		DRA (g/cm ³)	PCS (Mj/kg)	DE (Gj/m ³)
Material Genético	7	0,0289 **	0,3609 **	27,2757 **
Resíduo	49	0,0010	0,1189	0,9599
Média		0,405	31,18	12,63
CVe (%)		7,65	1,11	7,76

Fonte: Do autor, 2023.

FV = Fonte de Variação; GL = graus de liberdade; CV = coeficiente de variação experimental; DRA = densidade relativa aparente; PCS = poder calorífico superior; DE = densidade energética. ** significativo em nível de 1% de probabilidade.

A Figura 6 mostra a variação observada na densidade relativa aparente do carvão vegetal e o teste de comparação múltipla realizado nos genótipos avaliados. O *C. citriodora* subesp. *citriodora* (CC) foi o material genético com maior densidade relativa aparente do carvão, sendo diferente estatisticamente dos demais genótipos. Dois materiais genéticos de eucalipto também apresentaram densidade relativa aparente elevada, o *E. major* (MJ) e o *E. longirostrata* (EL). O *C. torelliana*, nos *Corymbias*, e o *E. urophylla* (UR), nos *Eucalyptus*, foram os de menores densidades relativas aparentes, os quais possuem relação direta com a umidade presente em cada material genético, e por isso justifica o agrupamento de *Corymbia* e *Eucalyptus* numa mesma classe, segundo Rodrigues Roubust (2021).

FIGURA 6 – Variabilidade observada na densidade relativa aparente do carvão vegetal. Médias seguidas de mesma letra por faixa não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

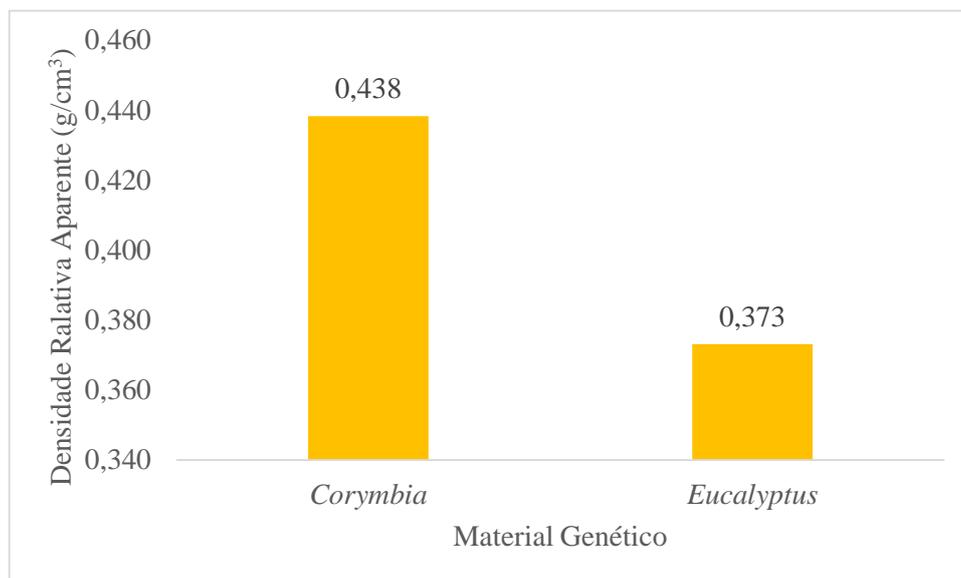


Fonte: Do autor, 2023.

CC = *Corymbia citriodora* subesp. *citriodora*, CCV = *Corymbia citriodora* subesp. *variegata*, CH = *Corymbia henryi*, CT = *Corymbia torelliana*, AMP = *Eucalyptus amplifolia*, EL = *Eucalyptus longirostrata*, MJ = *Eucalyptus major* e UR = *Eucalyptus urophylla*.

A Figura 7 mostra as diferenças médias gerais observadas da densidade relativa aparente do carvão vegetal entre as espécies de *Corymbia* e *Eucalyptus*. O carvão obtido com a madeira das espécies de *Corymbia* apresentou densidade relativa aparente bem maior que a das espécies de *Eucalyptus*. Maior valor de densidade relativa aparente é fator importante do ponto de vista energético e para a siderurgia, visto que a mesma tem relação com a densidade básica; a qual determina a qualidade do carvão vegetal para determinados usos nas respectivas espécies.

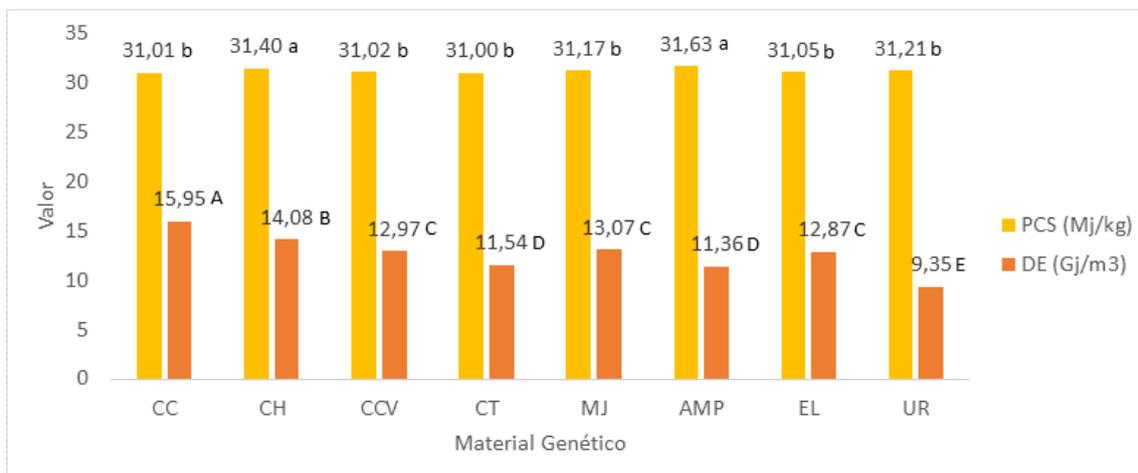
FIGURA 7 – Valores médios gerais de densidade relativa aparente do carvão vegetal



Fonte: Do autor, 2023.

A Figura 8 mostra a variação observada nas características energéticas avaliadas no carvão vegetal dos materiais genéticos e o teste de comparação múltipla realizado. Estes valores são diferentes do comumente encontrado em literatura dos genótipos de *Corymbia* e *Eucalyptus* e, tais valores encontrados tem relação direta com a densidade básica dos respectivos materiais avaliados.

FIGURA 8 – Variabilidade observada nas características energéticas do carvão vegetal. Médias seguidas de mesma letra por faixa não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade.

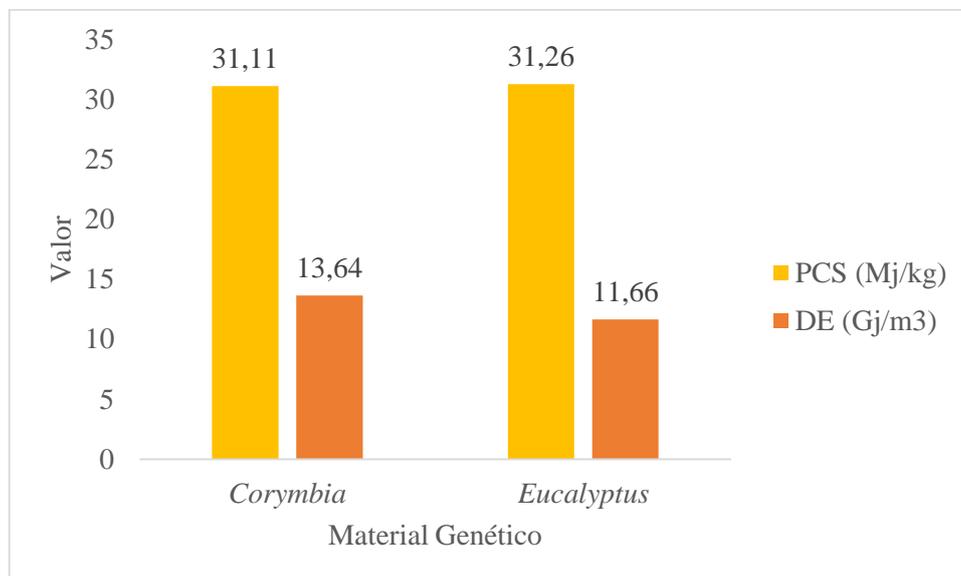


Fonte: Do autor, 2023.

PCS = poder calorífico superior; DE = densidade energética. CC = *Corymbia citriodora* subesp. *citriodora*, CCV = *Corymbia citriodora* subesp. *variegata*, CH = *Corymbia henryi*, CT = *Corymbia torelliana*, AMP = *Eucalyptus amplifolia*, EL = *Eucalyptus longirostrata*, MJ = *Eucalyptus major* e UR = *Eucalyptus urophylla*.

A Figura 9 mostra as diferenças médias gerais observadas das características energéticas do carvão vegetal entre as espécies de *Corymbia* e *Eucalyptus*. De modo geral, o poder calorífico superior (PCS) apresentou pequena diferença, enquanto a densidade energética (DE) foi bem diferente entre os dois materiais genéticos avaliados. As espécies de *Corymbia* apresentaram valor médio geral de DE mais elevado que os *Eucalyptus*, o que está associado a maior densidade relativa aparente do seu carvão vegetal (Figura 7). É importante ressaltar que a eficiência energética da carbonização varia com a temperatura máxima de carbonização e com a matriz de correlação, de acordo com Loureiro (2016).

FIGURA 9 – Valores médios gerais das características energéticas do carvão vegetal



Fonte: Do autor, 2023.

6. CONCLUSÕES

Os resultados observados na pesquisa permitem concluir que:

- ✓ Em todas as características avaliadas o efeito de material genético foi significativo, o que indica a existência de diferenças estatísticas entre os genótipos avaliados.
- ✓ Dentro dos *Corymbias*, o *C. torelliana* foi a espécie de maior rendimento gravimétrico médio de carvão, enquanto nas espécies de *Eucalyptus*, o *E. amplifolia* (AMP) foi a de destaque com rendimento gravimétrico de carvão superior a 36%. De modo geral, o rendimento gravimétrico de carvão foi mais elevado nas espécies de *Eucalyptus*, enquanto o rendimento em líquido pirolenhoso foi maior nas espécies de *Corymbia*. O rendimento em gás não condensável foi bem similar nas duas espécies.
- ✓ Somente o *C. torelliana* e o *E. longirostrata* apresentaram teor de carbono fixo maior que 75%, valor ideal para o uso siderúrgico.
- ✓ O *C. citriodora* subesp. *citriodora* foi o material genético com maior densidade relativa aparente do carvão, enquanto *C. torelliana* e o *E. urophylla* os menores valores de densidade relativa aparente. O carvão obtido com a madeira das

espécies de *Corymbia* apresentou densidade relativa aparente consideravelmente maior que a das espécies de *Eucalyptus*.

✓ As espécies de *Corymbia* apresentaram valor médio geral de DE mais elevado que os *Eucalyptus*, o que está associado a maior densidade relativa aparente do seu carvão vegetal.

De modo geral, as espécies de *Eucalyptus* e *Corymbia* são potenciais para a produção de carvão vegetal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akahira T, Sunose T (1971) Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials. *Sci Technol* 16:22–31
- Assis MR, Brancheriau L, Napoli A, Trugilho PF (2016) Factors affecting the mechanics of carbonized wood: literature review. *Wood Sci Technol* 50:519–536. <https://doi.org/10.1007/s00226-016-0812-6>
- ASTM (2015) E1755 – 01-Standard Test Method for Ash in Biomass. *Man Hydrocarb Anal* 6th Ed 01:545-545–3. <https://doi.org/10.1520/mnl10913m>
- ASTM (2019) E872 - 82-Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels. *ASTM Int* 82:14–16. <https://doi.org/10.1520/E0872-82R19.2>
- BRUZUAL, C. F. Assessment of CO₂ mitigation potential, biomass use and plantation areas to sustain charcoal-ironmaking. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 2015; 12 (4): 325-334.
- ASTM (2013) ASTM. Chemical Analysis of Wood Charcoal 1. i:1–2. <https://doi.org/10.1520/D1762-84R13.2>
- ASTM E711-87 (2004) Standard Test Method for Gross Calorific Value of Refuse-Derived Fuel by the Bomb Calorimeter. *Annu B ASTM Stand* 87:1–8. <https://doi.org/10.1520/E0711-87R04.2>
- Aysu T, Küçük MM (2014) Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. *Energy* 64:1002–1025. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.11.053>
- Brillard A, Brilhac JF, Valente M (2017) Modelization of the grape marc pyrolysis and combustion based on an extended independent parallel reaction and determination of the optimal kinetic constants. *Comput Appl Math* 36:89–109. <https://doi.org/10.1007/s40314-015-0216-5>
- Chen D, Li Y, Cen K, et al (2016) Pyrolysis polygeneration of poplar wood: Effect of heating rate and pyrolysis temperature. *Bioresour Technol* 218:780–788. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.049>
- Collard FX, Blin J (2014) A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renew Sustain Energy Rev* 38:594–608.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>

- Cuvilas C, Lhate I, Jirjis R, Terziev N (2014) The characterization of wood species from mozambique as a fuel. *Energy Sources, Part A Recover Util Environ Eff* 36:851–857. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.582601>
- De Abreu Neto R, De Assis AA, Ballarin AW, Hein PRG (2018) Dynamic Hardness of Charcoal Varies According to the Final Temperature of Carbonization. *Energy and Fuels* 32:9659–9665. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02394>
- De Araújo ACC, Trugilho PF, Napoli A, et al (2016) Efeito da relação siringil/guaiacil e de fenóis derivados da lignina nas características da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus* spp. *Sci For Sci* 44:405–414. <https://doi.org/10.18671/scifor.v44n110.13>
- de Paula Protásio T, Lima MDR, Teixeira RAC, et al (2020) Influence of Extractives Content and Lignin Quality of *Eucalyptus* Wood in the Mass Balance of Pyrolysis Process. *Bioenergy Res*. <https://doi.org/10.1007/s12155-020-10166-z>
- de Paula Protásio T, Roque Lima MD, Scatolino MV, et al (2021) Charcoal productivity and quality parameters for reliable classification of *Eucalyptus* clones from Brazilian energy forests. *Renew Energy* 164:34–45. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.09.057>
- de Paula Protásio T, Scatolino MV, de Araújo ACC, et al (2019) Assessing Proximate Composition, Extractive Concentration, and Lignin Quality to Determine Appropriate Parameters for Selection of Superior *Eucalyptus* Firewood. *Bioenergy Res* 12:626–641. <https://doi.org/10.1007/s12155-019-10004-x>
- Demirbas A (2004) Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks. *J Anal Appl Pyrolysis* 72:215–219. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.06.005>
- Dias Junior AF, Esteves RP, da Silva ÁM, et al (2020) Investigating the pyrolysis temperature to define the use of charcoal. *Eur J Wood Wood Prod* 78:193–204. <https://doi.org/10.1007/s00107-019-01489-6>
- Flynn JH, Wall LA (1966) Identity And Spatio-Temporal Continuity. *J Res Natl Bur Stand (1934)* 70 A:487–523
- García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL (2014) Spanish biofuels heating value

- estimation. Part II: Proximate analysis data. *Fuel* 117:1139–1147.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.049>
- García R, Pizarro C, Lavín AG, Bueno JL (2013) Biomass proximate analysis using thermogravimetry. *Bioresour Technol* 139:1–4.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.197>
- Goldschmid O (1971) Ultraviolet spectra. In: Sarkanen K V., Ludwig C. H., Wiley Jhon (eds) *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*. occurrence, formation, structure and reactions. New York.; Wiley-Interscience, New York, pp 241–298
- Gomide JL, Demuner BJ (1986) Determinação do teor de lignina em material lenhoso método klason modificado. *O Pap* 47:36–38
- Huang C, Han L, Yang Z, Liu X (2009) Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy. *Waste Manag* 29:1793–1797.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.11.027>
- IBA (2020) Relatório Anual 2020. Assoc Brasileira Proteína Anim 160
- Ignacio LH da S, Santos PE de A, Duarte CAR (2019) An experimental assessment of Eucalyptus urosemite energy potential for biomass production in Brazil. *Renew Sustain Energy Rev* 103:361–369. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.053>
- Li R, Zeng K, Soria J, et al (2016) Product distribution from solar pyrolysis of agricultural and forestry biomass residues. *Renew Energy* 89:27–35.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.11.071>
- Lima MDR, Patrício EPS, Barros Junior U de O, et al (2021) Colorimetry as a criterion for segregation of logging wastes from sustainable forest management in the Brazilian Amazon for bioenergy. *Renew Energy* 163:792–806.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.08.078>
- Lin SY, Dence CW (1992) *Methods in Lignin Chemistry*. [electronic resource]. In: Springer Ser. Wood Sci.
<https://ezp.lib.unimelb.edu.au/login?url=https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=cab00006a&AN=melb.b5462934&site=eds-live&scope=site%5Cnhttp://dx.doi.org.ezp.lib.unimelb.edu.au/10.1007/978-3-642-74065-7>. Accessed 28 Nov 2019

- Loureiro BA, Vieira TAS, Costa LJ, et al (2019) Selection of superior clones of *Corymbia* hybrids based on wood and charcoal properties. *Maderas Cienc y Tecnol* 21:619–630. <https://doi.org/10.4067/s0718-221x2019005000417>
- Machado JGMS, Osório E, Vilela ACF, et al (2010) Reactivity and conversion behaviour of Brazilian and imported coals, charcoal and blends in view of their injection into blast furnaces. *Steel Res Int* 81:9–16. <https://doi.org/10.1002/srin.200900093>
- Machado PG, Cunha M, Walter A, et al (2020) The potential of a bioeconomy to reduce Brazilian GHG emissions towards 2030: a CGE-based life cycle analysis. *Biofuels, Bioprod Biorefining* 14:265–285. <https://doi.org/10.1002/bbb.2064>
- Magdziarz A, Werle S (2014) Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS. *Waste Manag* 34:174–179. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.033>
- Massuque JZ, de Assis MR, Trugilho PF (2020) Characterization of Miombo species used by rural communities as fuelwood in northern Mozambique. *Energy Sources, Part A Recover Util Environ Eff*. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1815910>
- Moon C, Sung Y, Ahn S, et al (2013) Effect of blending ratio on combustion performance in blends of biomass and coals of different ranks. *Exp Therm Fluid Sci* 47:232–240. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2013.01.019>
- Ozawa T (1965) A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bull Chem Soc Jpn* 38:1881–1886. <https://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>
- Pereira BLC, Carneiro ADCO, Carvalho AMML, et al (2013) Influence of Chemical Composition of Eucalyptus Wood on Gravimetric Yield and Charcoal Properties. *BioResources* 8:4574–4592. <https://doi.org/10.15376/biores.8.3.4574-4592>
- Pereira BLC, Carvalho AMML, Oliveira AC, et al (2016) Effect of wood carbonization in the anatomical structure and density of charcoal from Eucalyptus. *Cienc Florest* 26:545–557. <https://doi.org/10.5902/1980509822755>
- Pinto RGD, Szklo AS, Rathmann R (2018) CO₂ emissions mitigation strategy in the Brazilian iron and steel sector—From structural to intensity effects. *Energy Policy* 114:380–393. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.11.040>
- Setter C, Silva FTM, Assis MR, et al (2020) Slow pyrolysis of coffee husk briquettes:

- Characterization of the solid and liquid fractions. *Fuel* 261:.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116420>
- Shen DK, Gu S, Bridgwater A V. (2010) Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR. *J Anal Appl Pyrolysis* 87:199–206. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.12.001>
- Soares VC, Bianchi ML, Trugilho PF, et al (2014) Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. *Rev Arvore* 38:543–549.
<https://doi.org/10.1590/S0100-67622014000300017>
- Tanzer SE, Blok K, Ramírez A (2020) Can bioenergy with carbon capture and storage result in carbon negative steel? *Int J Greenh Gas Control* 100:103104.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2020.103104>
- TAPPI (1999) T 280 pm-99: acetone extractives of wood and pulp. TAPPI Methods
- Wang CA, Liu Y, Zhang X, Che D (2011) A study on coal properties and combustion characteristics of blended coals in northwestern China. *Energy and Fuels* 25:3634–3645. <https://doi.org/10.1021/ef200686d>
- Wang S, Dai G, Yang H, Luo Z (2017) Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Prog Energy Combust Sci* 62:33–86.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>
- Yang H, Yan R, Chen H, et al (2007) Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86:1781–1788. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
- Yang H, Yan R, Chen H, et al (2006) In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: Hemicellulose, cellulose and lignin. *Energy and Fuels* 20:388–393. <https://doi.org/10.1021/ef0580117>
- Yao F, Wu Q, Lei Y, et al (2008) Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. *Polym Degrad Stab* 93:90–98. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.10.012>
- Yuan X, He T, Cao H, Yuan Q (2017) Cattle manure pyrolysis process: Kinetic and thermodynamic analysis with isoconversional methods. *Renew Energy* 107:489–496. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.02.026>
- Zeng K, Minh DP, Gauthier D, et al (2015) The effect of temperature and heating rate

on char properties obtained from solar pyrolysis of beech wood. *Bioresour Technol*
182:114–119. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.01.112>