

BÁRBARA LUÍSA CORRADI PEREIRA

**QUALIDADE DA MADEIRA DE *EUCALYPTUS* PARA A PRODUÇÃO DE
CARVÃO VEGETAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2012

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

P436q
2012

Pereira, Bárbara Luísa Corradi, 1987-

Qualidade de madeira de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal / Bárbara Luísa Corradi Pereira. – Viçosa, MG, 2012.

viii, 93f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui anexos.

Orientador: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 73-81

1. Madeira - Química. 2. Calorimetria. 3. Termogravimetria.
4. Lignina. 5. Carbonização. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.981311

BÁRBARA LUÍSA CORRADI PEREIRA

**QUALIDADE DA MADEIRA DE *EUCALYPTUS* PARA A PRODUÇÃO DE
CARVÃO VEGETAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 13 de fevereiro de 2012.

Benedito Rocha Vital
(Coorientador)

Angélica de Cássia Oliveira Carneiro
(Coorientadora)

Paulo Fernando Trugilho

Jorge Luiz Colodette

Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho
(Orientadora)

*Aos amores da minha vida, Tito e
Bernardo, por compartilharem comigo esta
longa caminhada.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por proporcionar tantas alegrias em minha vida!

Ao Aylson, amor da minha vida, pela compreensão, dedicação e pelas ajudas durante o experimento, e ao nosso filho, Bernardo, que enche nossos corações de alegria.

Aos meus pais, João e Evani, por acreditarem em meu sonho, aos meus irmãos João Paulo e Pedro Otávio, por todo o carinho.

Aos meus amigos e familiares por todo o incentivo e ajuda.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela oportunidade.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado e financiamento do projeto.

À FAPEMIG, também pelo financiamento do projeto.

À minha orientadora, Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho, pela orientação, compreensão e ensinamentos durante todo este período de convivência.

Aos professores Benedito Rocha Vital, Angélica de Cássia Oliveira Carneiro, Jorge Luiz Colodette e Paulo Fernando Trugilho pelas contribuições durante o desenvolvimento do trabalho.

À Larissa Carvalho Santos, bolsista de Iniciação Científica, que tanto me auxiliou e aos demais estudantes de graduação em Engenharia Florestal que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento do trabalho.

Aos funcionários do Laboratório de Propriedades da Madeira (LPM – DEF/UFV), Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM – DEF/UFV), Laboratório de Celulose e Papel (LCP – DEF/UFV).

À Isabel Cristina Nogueira Alves, da Universidade Federal de Lavras, por me receber em sua casa e realizar as análises térmicas da madeira.

À Gerdau Florestal, pela disponibilização do material, especialmente ao Francisco Gomes, por toda a atenção e interesse e ao Grupo Temático sobre Carvão Vegetal.

OBRIGADA!

BIOGRAFIA

BÁRBARA LUÍSA CORRADI PEREIRA, filha de Evani Aparecida de Lima Pereira e João Marino Pereira Filho, nasceu em 02 de abril de 1987 na cidade de Itabirito, Minas Gerais.

Em 2005, ingressou no curso de Engenharia Florestal, na Universidade Federal de Viçosa, em Viçosa, Minas Gerais.

Em janeiro de 2010, concluiu o curso de Engenharia Florestal e, em março deste mesmo ano, iniciou o curso de Pós-Graduação em Ciência Florestal, em nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, concluindo os requisitos necessários à obtenção do título de *Magister Scientiae* em fevereiro de 2012.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	2
2.1. Objetivo Geral	2
2.2. Objetivos Específicos	2
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
3.1. Produção de Carvão Vegetal no Brasil.....	3
3.2. Propriedades Anatômicas e Densidade da Madeira	4
3.3. Composição Química e Degradação Térmica	7
3.3.1. Celulose.....	7
3.3.2. Hemiceluloses	11
3.3.3. Ligninas.....	12
4. MATERIAL E MÉTODOS	15
4.1. Preparo de Amostras	16
4.2. Densidade Básica da Madeira	17
4.3. Poder Calorífico Superior (PCS) da Madeira.....	17
4.4. Propriedades Anatômicas da Madeira	17
4.4.1. Relação cerne/alburno (C/A).....	17
4.4.2. Análise morfológica de fibras e poros	18
4.5. Propriedades Químicas da Madeira.....	19
4.5.1. Composição química elementar	19
4.5.2. Composição química estrutural.....	20
4.5.3. Relação siringila/guaiacila (S/G)	20
4.5.4. Cristalinidade da celulose	21
4.6. Análises Térmicas	21
4.6.1. Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	21
4.6.2. Calorimetria diferencial exploratória	22
4.7. Análises dos Principais Componentes da Madeira.....	22
4.8. Carbonização da Madeira	23

4.9.	Estimativa da massa de carvão vegetal	23
4.10.	Propriedades do Carvão vegetal	24
4.10.1.	Densidade relativa aparente	24
4.10.2.	Poder calorífico superior (PCS)	24
4.10.3.	Composição química imediata	25
4.10.4.	Composição química elementar	25
4.10.5.	Propriedades anatômicas do carvão vegetal: análise de poros.....	25
4.11.	Análise Estatística.....	26
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1.	Propriedades da Madeira	27
5.1.1.	Relação cerne/alburno (C/A).....	27
5.1.2.	Análise morfológica de poros e fibras	29
5.1.3.	Densidade básica.....	30
5.1.4.	Poder calorífico superior (PCS)	34
5.1.5.	Composição química elementar	35
5.1.6.	Composição química estrutural.....	36
5.2.	Análises Térmicas	42
5.2.1.	Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	42
5.2.2.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	50
5.3.	Propriedades do Carvão Vegetal	56
5.3.1.	Rendimentos gravimétricos em carvão vegetal, gases condensáveis, gases não-condensáveis	56
5.3.2.	Estimativa da massa de carvão vegetal	59
5.3.3.	Propriedades anatômicas do carvão vegetal: análise de poros.....	60
5.3.4.	Densidade relativa aparente	63
5.3.5.	Poder calorífico superior (PCS)	65
5.3.6.	Composição química imediata	67
5.3.7.	Composição química elementar	70
6.	CONCLUSÕES	72
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
	ANEXO 1 – Resumo das Análises de Variância (ANOVA).....	82
	ANEXO 2 – Ajustes de Regressão para as Correlações Significativas	88

RESUMO

PEREIRA, Bárbara Luísa Corradi, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2012. **Qualidade da madeira de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal.** Orientadora: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Coorientadores: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro e Benedito Rocha Vital.

O presente estudo foi realizado com o objetivo de determinar as propriedades da madeira e do carvão vegetal provenientes de diferentes clones de *Eucalyptus* spp. Foram avaliados seis clones, aos 7,5 anos de idade, provenientes de um teste clonal de uma empresa florestal, localizado no município de Lassance, MG. Foram determinadas a densidade básica, relação cerne/ alburno, análise morfológica de fibras e poros, análise química estrutural e elementar, relação siringil/guaiacil, índice de cristalinidade da celulose, análise termogravimétrica (TG/ DTG) e calorimetria diferencial exploratória (DSC). Foram também determinados o poder calorífico superior, composição elementar TG/DTG e DSC de amostras comerciais de celulose, xilanas e lignina. Para a avaliação da qualidade do carvão foram realizadas carbonizações em mufla de laboratório sob aquecimento elétrico, com tempo total de 4,5 horas e taxa de aquecimento média de $1,67^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Foram determinados os rendimentos gravimétricos em carvão vegetal, gases condensáveis e não condensáveis. Posteriormente foi avaliado o teor de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, poder calorífico superior, densidade aparente, composição elementar e análise morfológica dos poros do carvão vegetal. O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, com seis tratamentos (clones) e três repetições (árvores). Os dados foram submetidos à análise de variância e, quando estabelecidas diferenças entre eles, aplicou-se o teste de Tukey. Para a associação das características da madeira e carvão vegetal foi empregado o coeficiente de correlação de Pearson. Em todas as análises foi adotado o nível de 95% de significância. O rendimento e a qualidade do carvão vegetal foram significativamente influenciados pelo conjunto de propriedades físicas, químicas e anatômicas da madeira. Embora todos os clones avaliados tenham apresentado propriedades da madeira satisfatórias para produção de carvão vegetal para uso siderúrgico, quando considerado o conjunto de propriedades avaliadas o clone 6 destacou-se e, em contrapartida, o clone 4 apresentou propriedades inferiores às dos demais.

ABSTRACT

PEREIRA, Bárbara Luísa Corradi, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2012. **Wood quality of *Eucalyptus* for charcoal production.** Adviser: Ana Márcia Macedo Ladeira Carvalho. Co-advisers: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro and Benedito Rocha Vital.

The present study aimed to determine the properties of wood and charcoal from different clones of *Eucalyptus* spp. Six clones at 7.5 years old were evaluated and the samples were from a clonal test of a forestry company, located in the city of Lassance, Minas Gerais, Brazil. For wood, basic density, heart/sapwood ratio, morphological analysis of fibers and pores, chemical and elementary composition of wood, syringyl/guaiacyl ratio (S/G), calorific value, cellulose crystallinity index, thermogravimetric analysis (TGA / DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) were determined. Calorific value, elementary composition, TG / DTG and DSC of commercial samples of cellulose, xylan and lignin were also determined. Carbonizations in laboratory oven were done, under electrical heating with total time of 4.5 hours and heating middle taxes of $1,67^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ for charcoal quality evaluation and charcoal, condensable and non-condensable gases gravimetric yields were checked. After this, the levels of volatile materials, ash and fixed carbon were determined, in addition to calorific value, bulk density, elementary composition and pores morphological analysis. The experiment was installed on completely randomized design, with three repetitions. The obtained data was submitted to analysis of variance and when differences were established, a Tukey test was done. Pearson correlation coefficient was used for association of wood and charcoal characteristics. In all analyzes, the level of 95% of significance was adopted. The yield and quality of charcoal were significantly influenced by the group of wood properties. Although all clones have submitted satisfactory wood properties to produce charcoal for steelmaking, clone 6 stood out and, conversely, clone 4 showed inferior properties to those of others.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a qualidade e a homogeneidade da madeira que entra em qualquer processo de transformação tem sido foco de diversos estudos, uma vez que as propriedades do produto final são inerentes à matéria-prima que lhe deu origem. As variações nas propriedades da madeira são grandes entre espécies, embora dentro da mesma espécie elas também ocorram principalmente em função da idade e de fatores genéticos e ambientais. Para conversão da madeira em carvão vegetal, essas variações são ainda mais intensas quando se utiliza madeira originária de florestas nativas, portanto é atribuída às florestas plantadas a redução da heterogeneidade dos índices de qualidade da madeira, resultando em maiores rendimentos e melhoria da qualidade do carvão vegetal.

Na produção de carvão vegetal utiliza-se principalmente o gênero *Eucalyptus*, em virtude do seu rápido crescimento e de sua grande plasticidade, o que permite a ampla distribuição geográfica no território brasileiro e, além disso, esse gênero oferece características satisfatórias à madeira para tal finalidade.

Durante muitos anos, preocupou-se somente com o aumento da produtividade dos plantios florestais de *Eucalyptus*, não incorporando as características tecnológicas da madeira aos aspectos econômicos e silviculturais, sendo que o rendimento, qualidade e desempenho do carvão vegetal são influenciados diretamente pelas propriedades da madeira. Em decorrência da busca por melhor qualidade do produto final e do aumento da produtividade do processo, as empresas florestais e os centros de pesquisa vêm sendo motivados a buscar soluções para a produção de carvão vegetal homogêneo, com alto rendimento, elevada qualidade e baixo custo.

Considerando a grande variedade de espécies e clones de *Eucalyptus* cultivados no Brasil, torna-se necessária a busca por novas informações sobre as propriedades da madeira, para que a seleção de materiais genéticos superiores para produção de carvão vegetal seja bem-sucedida. Assim, a melhor compreensão do desempenho da madeira na produção de carvão vegetal é decisiva para a seleção de clones, otimização dos processos e melhoria da qualidade do carvão vegetal.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Determinar algumas propriedades da madeira e do carvão vegetal provenientes de diferentes clones de *Eucalyptus* spp.

2.2. Objetivos Específicos

- Determinar as propriedades anatômicas e químicas da madeira, além da densidade básica e poder calorífico superior
- Avaliar a influência da relação S/G e da cristalinidade da celulose no rendimento em carvão vegetal.
- Avaliar a degradação térmica da madeira e de seus componentes por meio de análises termogravimétricas e de calorimetria exploratória diferencial, estabelecendo suas relações com a produção de carvão vegetal.
- Determinar o rendimento gravimétrico em carvão vegetal, gases condensáveis e não condensáveis.
- Determinar as propriedades físicas, anatômicas e químicas do carvão vegetal.
- Determinar as correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal.
- Indicar o(s) clone(s) de *Eucalyptus* com o maior potencial para produção de carvão vegetal, dando subsídio para o melhoramento genético.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Produção de Carvão Vegetal no Brasil

Em 2010, a área ocupada por plantios florestais no Brasil totalizou 6.973.083 ha, dos quais 4.754.334 ha (68,2%) são plantios de *Eucalyptus* (ABRAF, 2011). O segmento de celulose e papel concentra 37,5% da produção madeireira total do País, seguido pelos segmentos de lenha e carvão (35,4%), madeira serrada (15,8%), painéis de madeira industrializada (7,8%) e compensados (3,5%) (ABRAF, 2011).

O Brasil é o único país que produz carvão vegetal em larga escala para ser utilizado na indústria, destacando-se, então, como maior produtor e consumidor de carvão vegetal (ABRAF, 2011). Ressalta-se que o consumo do carvão vegetal está basicamente concentrado no mercado interno. Os principais destinos são os setores de ferro-gusa e aço, que consomem 72% do carvão vegetal produzido, e de ferro-liga, que utiliza 12%, seguido do residencial (cocção e aquecimento residencial), do industrial (excluindo-se a siderurgia), com destaque para a produção de cimentos, indústria química, de alimentos e de cerâmicas (EPE, 2011). De acordo com Resende e Santos (2010), estima-se que, no Brasil, aproximadamente um terço da produção de ferro-gusa e mais da metade da produção de ferro-liga utilizam carvão vegetal como termorredutor.

Nos últimos anos, o consumo máximo de carvão foi alcançado em 2005, quando foram produzidos e consumidos mais de 38 milhões de metros de carvão (mdc) (AMS, 2008). A indústria siderúrgica foi afetada diretamente pela crise econômica ocorrida no cenário mundial a partir de setembro de 2008, provocando acentuada diminuição na exportação de ferro-gusa, aço e ferro-liga, e, conseqüentemente, no consumo de carvão vegetal.

Em 2010, o consumo brasileiro de toras de madeira proveniente de plantios florestais de *Eucalyptus* para produção de carvão vegetal foi de 15.401.191 m³, o que representa 13,6% do consumo total de toras de *Eucalyptus* (ABRAF, 2011). De acordo com o mesmo estudo, foram produzidos 11,6 milhões de mdc de carvão vegetal a partir de madeira de florestas plantadas, ainda existindo um elevado índice de ociosidade na produção de carvão vegetal, sendo esta apenas um terço da capacidade instalada, com 56,0% dos fornos funcionando.

No entanto, os plantios florestais não são capazes de suprir toda a demanda de carvão vegetal das empresas, uma vez que cerca de 55,0% da produção brasileira de

carvão vegetal é proveniente de madeira de florestas nativas, cuja tendência é ser substituída por madeira de florestas plantadas, devido ao aumento das pressões sociais na preservação dos recursos naturais e ao crescimento das restrições legais (ABRAF, 2011). De acordo com um estudo realizado pela Associação Mineira de Silvicultura (AMS, 2009), estima-se que o déficit de florestas plantadas no Brasil para produção de carvão vegetal seja de aproximadamente 600 mil hectares, considerando-se as diferentes rotações em que se encontram os povoamentos e sua produtividade.

Uma importante iniciativa adotada para que a siderurgia elimine o uso de florestas nativas para produção de carvão vegetal é o Pacto de Sustentabilidade em Minas Gerais, com a participação das empresas consumidoras de carvão vegetal, da Associação Mineira de Silvicultura (AMS), do Ministério Público e do Tribunal de Justiça do Estado. Sua proposta é reduzir em 95% o consumo de carvão vegetal de matas nativas, em um prazo de nove anos. O pacto embasou a elaboração do Projeto de Lei 2.771 em agosto de 2009, que foi sancionado pelo governador de Minas Gerais em setembro de 2009, originando o novo Código Florestal do Estado (Lei 18.365/09). Este estabelece regras de consumo de carvão vegetal para grandes consumidores, que, entre 2009 e 2013, poderão utilizar no máximo 15% de carvão ou lenha de mata nativa. Entre 2014 e 2018, o uso está restrito a 10%, e a partir de 2018 o consumo total não poderá ultrapassar 5% de madeira proveniente de florestas nativas.

O Pacto da Sustentabilidade também serviu como base para o Projeto de Lei 317/11, que tramita na Câmara Federal. Este visa proibir em todo o território nacional o uso de carvão vegetal produzido com madeira de mata nativa, sendo a redução gradual, até que em dez anos esse tipo de produto não seja mais utilizado: em dois anos, redução de 20% do volume utilizado na data de entrada em vigor da lei; em quatro anos, redução de 40%; em seis anos, redução de 60%; em oito anos, 80%; e finalmente em dez anos, 100%.

3.2. Propriedades Anatômicas e Densidade da Madeira

Para caracterizar a madeira de espécies de *Eucalyptus* para as diversas finalidades, é necessário analisá-la anatomicamente (SHIMOYAMA, 1990), dado que as propriedades físicas e mecânicas da madeira estão intimamente relacionadas à composição do lenho e à estrutura e organização de seus elementos (ESAU, 1974).

Assim, a análise anatômica da madeira é fundamental para escolha mais rápida e precisa das possíveis utilidades da madeira de diferentes espécies ou clones.

Ainda que as madeiras das diversas espécies de *Eucalyptus* apresentem algumas características anatômicas semelhantes, como fibras libriformes, vasos solitários de arranjo diagonal, parênquima paratraqueal vasicêntrico e raios unisseriados homocelulares (EVANGELISTA *et al.*, 2010; ALVES *et al.*, 2011), é necessário fazer uma avaliação quantitativa de seus constituintes anatômicos, principalmente no que se refere à mensuração das dimensões das fibras e dos vasos, que compõem a maior porcentagem do lenho, como também é preciso avaliar a relação entre esses parâmetros morfológicos e as possíveis utilizações da madeira. Especificamente para o gênero *Eucalyptus*, a porcentagem total de fibras (fibras libriformes + fibrotraqueídeos) é, em média, 65%, de vasos 17% e de tecido parenquimatoso 18% (FOELKEL; BARRICHELO, 1975; BARRICHELO; BRITO, 1976).

De acordo com Santos (2010), são escassos os trabalhos desenvolvidos com a finalidade de relacionar a composição anatômica das espécies ao seu potencial para produção de carvão vegetal. Tem-se como exemplo o estudo de Paula (2005), que caracterizou a madeira de sete espécies nativas do cerrado, visando à sua utilização na produção de carvão vegetal e lenha, com base nas propriedades anatômicas e densidade. Em geral, nesses trabalhos relacionam-se somente a avaliação anatômica quantitativa à densidade básica da madeira, não correlacionando as características anatômicas à utilização mais adequada da madeira (TOMAZELLO FILHO, 1985; TRUGILHO *et al.*, 1996).

Paula (2005) afirmou que a análise morfológica das fibras fornece informações auxiliares na indicação de espécies potenciais para produção de carvão vegetal, recomendando madeiras caracterizadas pela presença de fibras com fração parede alta, acima de 60%, característica que está aliada à ocorrência de alta densidade básica.

Segundo Santos (2010), a espessura de parede das fibras influencia diretamente a densidade e indiretamente na conversão da madeira em carvão vegetal porque uma madeira com fibras de parede celular espessa apresentará maior volume de biomassa para sustentar a degradação térmica da madeira. No entanto, a autora não observou nenhuma correlação significativa entre a espessura da parede das fibras, a densidade da madeira de *Eucalyptus* spp., o rendimento em carvão vegetal e suas propriedades.

A densidade da madeira é uma propriedade importante para produção de carvão vegetal, sendo recomendadas madeiras com densidade básica superior a 500 kg.m^{-3} . De

acordo com Brito (1993), quanto maior a densidade da madeira, maior será a produção em massa em carvão vegetal, para um determinado volume de madeira enfiada. Além disso, maior densidade da madeira resultará em carvão vegetal com maior densidade e maior resistência mecânica, propriedades estas almejadas na maioria dos usos aos quais se prestam esse insumo.

É importante salientar que nas espécies folhosas a densidade da madeira depende não somente da espessura da parede celular das fibras, como também da proporção, distribuição e quantidade de vasos e parênquimas radial e axial (PANSHIN; DE ZEEUW, 1980).

Oliveira e Silva (2003) também afirmam que as variações da densidade da madeira dependem das mudanças na proporção dos vasos e das espessuras das paredes celulares das fibras. Segundo eles, o aumento da densidade pode ser o resultado do aumento da espessura da parede celular das fibras ou do aumento na proporção das fibras em relação, por exemplo, à proporção de vasos. De maneira inversa, o aumento na proporção de vasos, com ou sem decréscimo na espessura da parede celular, leva à redução da densidade.

De acordo com Oliveira (1997), do ponto de vista tecnológico, outra propriedade anatômica importante é a quantificação das porcentagens de cerne e albúrnio na madeira porque existe a conveniência da presença de maior porcentual de cerne ou de albúrnio, dependendo da utilização que se queira dar à madeira. Silva e Trugilho (2003) ressaltam que o processo de cernificação é caracterizado não só pela morte das células do parênquima radial, mas também pelo consumo de amido e aumento no conteúdo de extrativos e tilos, em determinados gêneros, como o *Eucalyptus*.

Maior porcentagem de cerne pode dificultar a secagem da madeira, uma vez que o cerne é bastante impermeável, principalmente devido à obstrução dos vasos por tilos, o que dificulta o transporte de água da parte mais interna da madeira para a mais externa (GALVÃO; JANKOWSKY, 1985). O albúrnio seca rapidamente e a umidade do cerne é retirada com dificuldade; nestas condições a pressão do vapor dos gases aumenta no interior dos elementos anatômicos, podendo ocorrer ruptura das células com desenvolvimento de trincas.

No que se refere à produção de carvão vegetal, a relação cerne/albúrnio contribui para o aumento da geração de finos, pois a carbonização ocorre da superfície para o interior da tora de madeira e há a liberação de gases originários durante o processo, que percorrem o caminho inverso. Esses gases devem ser liberados, e para que isto aconteça

pode haver rompimento principalmente das células parenquimáticas, que possuem paredes celulares menos espessas e, portanto, menos rígidas. Assim, quanto maior a porcentagem de cerne, maior será o caminho obstruído a ser percorrido e, conseqüentemente, maior o número de células rompidas e maior também, o teor de finos gerados. A geração de finos irá depender de outros fatores, como velocidade e temperatura máxima da carbonização, porcentagem de vasos obstruídos, umidade inicial da madeira e diâmetro da peça.

Por outro lado, geralmente a madeira de cerne possui maior densidade, e madeiras com maior densidade são requeridas para produção de carvão vegetal. Contudo, esta diferença na densidade da madeira de cerne e alburno geralmente é verificada em árvores que possuem madeira adulta. Segundo Tomazello Filho *et al.* (2008), a densidade do cerne é maior em decorrência da deposição de substâncias como extrativos fenólicos e óleos nas células do parênquima radial. Oliveira *et al.* (2005) apresentaram modelos de variação da densidade no sentido medula-casca para amostras retiradas do DAP de sete espécies de *Eucalyptus* com idade aproximada de 16 anos. Os modelos evidenciam o aumento da densidade básica no sentido medula-casca, entretanto os autores fazem referência à diminuição dos valores de densidade básica, no trecho final dos diagramas, que coincide com a região de alburno das árvores, sendo este o modelo de variação mais frequente para o gênero *Eucalyptus*. Entretanto, a variação radial da densidade da madeira de *Eucalyptus* spp. foi avaliada em alguns trabalhos, por exemplo em Trevisan *et al.* (2008) e Arantes (2009), não tendo sido observado decréscimo de densidade na região mais próxima à casca, correspondente ao alburno, em árvores com 14 e 7 anos, respectivamente.

3.3. Composição Química e Degradação Térmica

3.3.1. Celulose

A celulose é o principal constituinte químico da madeira, constituindo de 40 a 45% da matéria seca da maioria das madeiras, localizada principalmente na parede secundária, sendo um polissacarídeo formado exclusivamente por unidades de β -D-anidroglicopirranose, unidas por ligações glicosídicas do tipo $\beta(1-4)$ (SJÖSTRÖM, 1993; ROWELL *et al.*, 2005).

O polímero da celulose se decompõe a temperaturas compreendidas entre 260 e 350°C (SHAFIZADEH, 1984). Antal *et al.* (1998) afirmam que a pirólise de diferentes substratos celulósicos pode ser descrita como uma reação irreversível, endotérmica, de etapa única, de primeira ordem, com energia de ativação da ordem de 238 kJ.mol⁻¹.

Para Rowell e LeVan-Green (2005), a celulose é mais estável à degradação térmica até cerca de 370°C, e em seguida se decompõe quase que completamente em uma faixa de temperatura muito estreita. De acordo com os autores, a 300°C há rendimento de 28% de líquidos e 20% de resíduos sólidos. Com o acréscimo de 50°C na temperatura, o rendimento em líquidos aumenta para 38% e os resíduos sólidos decrescem para 8%. Neste mesmo estudo, a 500°C, o rendimento em líquidos permaneceu inalterado e o rendimento em resíduos sólidos foi reduzido para 2%.

Para Yang *et al.* (2007), a degradação térmica da celulose foi verificada em uma faixa de temperatura de 315 a 400°C, com a taxa de perda máxima de massa atingida a 355°C, devendo ser ressaltado que em temperaturas próximas a 400°C o resíduo sólido do processo foi de 6,5%. Este fato reflete a baixa contribuição da celulose no rendimento em carvão vegetal na carbonização em fornos de alvenaria, que atingem temperaturas máximas superiores a 400°C, ainda que a celulose seja o principal componente da madeira.

Em trabalho realizado por Shen *et al.* (2010), a celulose apresentou uma fase abrupta de perda de massa entre as temperaturas de 300 e 380°C, com liberação intensa de produtos oriundos de sua degradação térmica. Ainda de acordo com os autores, a fase principal de perda de massa para a celulose é posterior à das hemiceluloses, à medida que mais energia é necessária para a despolimerização das cadeias de celulose e quebra das ligações entre os monômeros. O rendimento em gases não condensáveis aumenta linearmente com a elevação da temperatura, variando de 18 a 42%, para as temperaturas de 400 a 700°C. O rendimento em líquido também se eleva com a temperatura, atingindo o máximo de 72% em 580°C, notadamente aumentando em detrimento ao rendimento em sólidos. Já o rendimento em sólidos decresce exponencialmente, permanecendo estável após 580°C, sendo o rendimento de 48% em temperatura de 400°C, 10% em 500°C e 5% em 700°C. Os autores concluíram que a celulose é o principal contribuinte para produção de licor pirolenhoso durante a pirólise.

A degradação térmica da celulose também produz combustíveis voláteis, como acetaldeído, propenal, metanol, butano-diona e ácido acético (ROWELL; LEVAN-GREEN, 2005). Quando estes entram em contato com o oxigênio e são aquecidos

à temperatura de ignição, a combustão exotérmica ocorre, sendo esta importante para a queima de gases oriundos da carbonização da madeira.

Segundo Mesa Pérez (2004), os produtos da decomposição térmica da celulose são solúveis em água e aparecem quase totalmente no licor pirolenhoso, em sua maioria na fração aquosa denominada de ácido pirolenhoso, e um menor percentual fica em emulsão na fração oleosa formada pelos compostos insolúveis em água, conhecida como alcatrão.

Nos estágios iniciais da degradação da celulose, ou seja, a temperaturas inferiores a 300°C, o peso molecular é reduzido pela despolimerização causada por reações de desidratação, sendo os principais produtos formados: CO, CO₂, vapor de água e resíduos sólidos (ROWELL; LEVAN-GREEN, 2005).

Em temperaturas próximas a 300°C a molécula de celulose passa por despolimerização para formação de produtos como a levoglucosana (1,6-anidro-β-D-glicopiranosose) e 1,6-anidro-β-D-gliucofuranose, que se decompõem em voláteis inflamáveis (ROWELL; LEVAN-GREEN, 2005). De acordo com Alén *et al.* (1996), o mais proeminente produto formado durante a degradação térmica da celulose é a levoglucosana, sendo sua porção de massa relativa entre 32 e 47% do total de produtos gerados.

Em altas temperaturas, segundo Di Blasi (1998), a pirólise de celulose é caracterizada pela competição entre dois tipos de reações de degradação: a cisão do anel, que leva essencialmente à formação de resíduos sólidos, e a despolimerização do grupo terminal, que leva à formação de líquidos.

Milosavljevic *et al.* (1996) constataram que a principal rota de degradação térmica da celulose é endotérmica, devido às reações de despolimerização e à volatilização dos produtos, e que essa condição reflete o calor latente requerido para a vaporização dos produtos de decomposição primária do licor pirolenhoso. Segundo os autores, se conduzida no sentido de produzir carvão, que compete com a produção de licor pirolenhoso, a pirólise da celulose é exotérmica, sendo requeridas baixas taxas de aquecimento associadas a limitações na transferência de massa.

3.3.1.1. Cristalinidade da celulose

A celulose é um polímero de cadeias lineares, e estas têm grande tendência de formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, responsáveis pela formação das

regiões cristalinas que garantem a alta estabilidade das moléculas de celulose (SJÖSTRÖM, 1993). Segundo Yang *et al.* (2007), a estrutura ordenada composta por cadeias lineares e desprovidas de ramificações garante estabilidade térmica desse componente da madeira.

Oliveira (2009) tratou termicamente madeiras de *Eucalyptus citriodora* e observou, assim como outros autores, a exemplo de Kubojima *et al.* (1998) e Bhuiyan *et al.* (2000), que há aumento da cristalinidade com a elevação da temperatura, até aproximadamente 200°C. De acordo com o que foi constatado nesses trabalhos, esse fato acontece devido à degradação preferencial das regiões amorfas das moléculas de celulose, paralelamente à reorganização estrutural dessas regiões. Contudo, Kwon *et al.* (2009), estudando as modificações na cristalinidade da madeira de *Quercus variabilis* Bl. em um sistema de pirólise com temperaturas variando de 250 a 500°C, constataram que quando a madeira é submetida a temperaturas superiores a 350°C a estrutura cristalina da celulose já não é observada, resultado de sua decomposição térmica.

Kim *et al.* (2010) citaram estudos a respeito do efeito do calor sobre a estrutura da celulose e estes verificaram que a rápida perda inicial de massa estaria relacionada ao percentual de regiões amorfas em condições de vácuo, a 250°C (BASCH; LEWIN, 1973); as amostras amorfas de algodão são termicamente degradadas de maneira mais rápida quando comparadas a amostras cristalinas, em condições de vácuo (CHATTERJEE; CONRAD, 1966); a degradação oxidativa da celulose ocorre preferencialmente nas regiões amorfas (MAJOR, 1958); e a decomposição inicial da celulose ocorre nos limites entre as regiões cristalina e amorfa (BROIDO *et al.*, 1973).

Kim *et al.* (2010) realizaram um estudo com o objetivo de elucidar como ocorre a decomposição térmica de celulose com diferentes índices de cristalinidade. Foi utilizada celulose proveniente de três diferentes fontes: celulose microcristalina tipo comercial (IC= 54%; DP=520), obtida a partir de madeira; algodão (IC= 58%; DP=4300); e Halocynthia (IC=74%; DP=19000), forma de celulose obtida a partir de um tunicado. A decomposição térmica da celulose comercial, do algodão e da Halocynthia iniciou-se em 285, 305 e 325°C, respectivamente, e o pico máximo de perda de massa ocorreu em 341, 366, e 389°C, respectivamente. Os autores mencionam que embora o mecanismo desse processo não seja bem compreendido a dimensão do

cristálito, o índice de cristalinidade e o grau de polimerização podem ser fatores importantes para transferência de calor na decomposição de celulose.

3.3.2. Hemiceluloses

As hemiceluloses representam, em média, 20 a 30% da massa seca da madeira (SJÖSTRÖM, 1993). São polímeros geralmente amorfos, de baixo peso molecular, constituídos de uma cadeia central de unidades repetitivas acrescida de cadeias laterais e ramificações (SJÖSTRÖM, 1993; ROWELL *et al.*, 2005). A madeira das folhosas possui como principal hemicelulose o acetato de 4-0-metilglicuronoxilana, compondo de 15 a 30% da matéria seca, além de 2 a 5% de glicomananas (SJÖSTRÖM, 1993; ROWELL *et al.*, 2005).

As hemiceluloses são mais suscetíveis às reações químicas de degradação e menos tolerantes à ação do calor, por causa da presença de hidroxilas expostas conectadas à sua cadeia principal, devido à condição amorfa (OLIVEIRA, 2009).

As ramificações presentes nas hemiceluloses são facilmente removidas da cadeia principal e degradam-se em compostos voláteis, como CO, CO₂ e alguns hidrocarbonetos, em baixas temperaturas (YANG *et al.*, 2007).

Shen *et al.* (2010) constataram que a degradação térmica de amostras comerciais de acetato de 4-0-metilglicuronoxilana extraído da madeira de *Fagus sylvatica L.* (faia) ocorre entre 190 e 360°C. Segundo Severian (2008), dois picos de degradação térmica da hemicelulose do tipo acetato de 4-0-metilglicuronoxilana são verificados, sendo o primeiro atribuído à decomposição das unidades laterais de ácido 4-0-metilglicourono e o outro correspondente à clivagem da cadeia principal de xilana. Este segundo pico é mais proeminente, ocorrendo à temperatura de 275°C e as reações de degradação das hemiceluloses caracterizam-se como exotérmicas (YANG *et al.*, 2007).

Shen *et al.* (2010) determinaram o rendimento gravimétrico em gases não condensáveis, licor pirolenhoso e resíduos sólidos provenientes da degradação térmica das hemiceluloses. A 450°C, considerada a temperatura final média da carbonização da madeira, constataram rendimentos de 42, 32 e 26% de licor pirolenhoso, gases não condensáveis e resíduos sólidos, respectivamente. Durante a degradação das hemiceluloses, há produção principalmente de ácido acético, 1,4-anidro-D-xilanopirranose e furfural, além de pequenas frações de metanol e acetona (SHEN *et al.*, 2010).

Yang *et al.* (2007) utilizaram xilana em pó, processada a partir da madeira de bétula (*Betula pendula* Roth), muito usada como representante das hemiceluloses em processos de pirólise, embora possa ter diferentes propriedades químicas e físicas em relação às hemiceluloses. No referido trabalho, a xilana apresentou expressiva perda de massa entre 220 e 315°C, com taxa máxima de perda a 268°C, devendo ser ressaltado que a 450°C ainda havia cerca de 30% de resíduos sólidos.

Müller-Hagerdorn *et al.* (2003) verificaram que os altos rendimentos em resíduo sólido indicam que a degradação térmica das hemiceluloses da madeira é diferente da degradação das xilanas isoladas ao procederem a análise termogravimétrica da madeira de *Carpinus betulus* L., livre de extrativos e análise dos componentes isolados da madeira, celulose, lignina e xilanas.

Raad *et al.* (2006) obtiveram um conjunto de equações gerais do mecanismo cinético de carbonização dos principais componentes da madeira por meio da análise das diferentes estabilidades térmicas de cada um. Os parâmetros da equação desenvolvida para as hemiceluloses foram obtidos pela diferença entre a massa residual da madeira de eucalipto e as massas residuais de lignina e celulose. Os autores concluíram que tanto as hemiceluloses quanto a celulose pouco contribuem para o rendimento em carvão vegetal. A 450°C as hemiceluloses contribuem, em média, com 10% do rendimento em carvão vegetal, enquanto a celulose e as ligninas contribuem, respectivamente, com 20 e 70%.

3.3.3. Ligninas

As ligninas são macromoléculas tridimensionais, amorfas e ramificadas, e apresentam o fenilpropano como unidade básica, unidos por ligações éter (C-O-C) e carbono-carbono (C-C), entretanto não há nenhuma unidade repetidora definida (ROWELL *et al.*, 2005).

De acordo com Sjöström (1993), a madeira de folhosas é constituída por 20 a 25% de lignina, embora a madeira de espécies que se desenvolvem em regiões tropicais possa ser constituída por porcentagens superiores a 30% de lignina. Como exemplo, pode-se citar Gomide *et al.* (2005), que avaliaram dez clones de *Eucalyptus* spp. e verificaram teores de lignina que variaram de 27,5 a 31,7%.

As ligninas da madeira das angiospermas, grupo ao qual pertence o gênero *Eucalyptus*, são principalmente do tipo guaiacila-siringila, devido à copolimerização

dos alcoóis coniferílico e sinapílico (ROWELL *et al.*, 2005), como pode ser observado na Figura 1. A relação entre esses dois tipos de unidades nas moléculas de lignina varia de 0,5 a 4,0 (SARKANEN; LUDWIG, 1971 citados por ROWELL *et al.*, 2005).

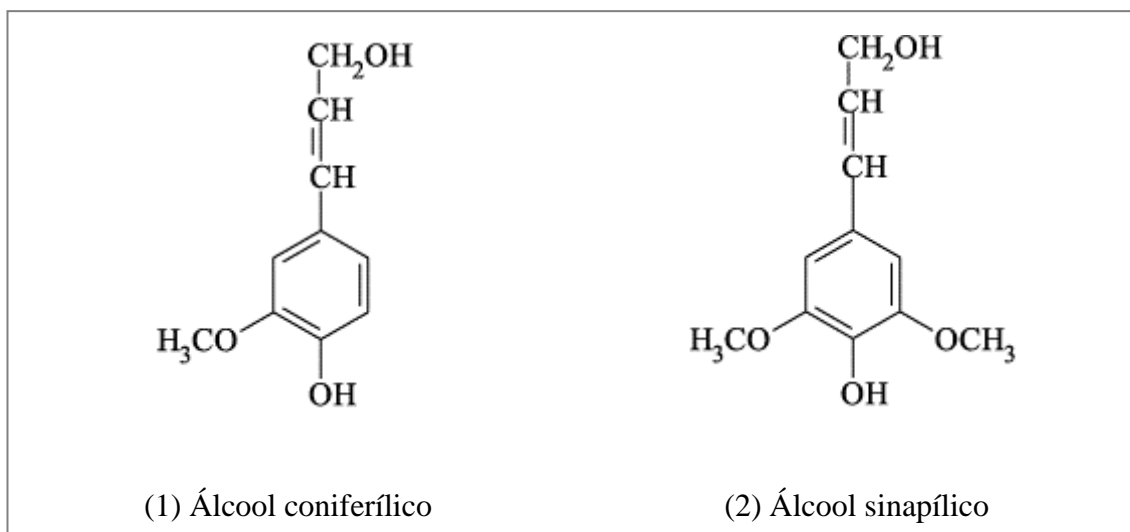


Figura 1 - Estrutura química dos álcoois precursores das unidades aromáticas guaiacila (1) e siringila (2) presentes na molécula de lignina do tipo guaiacila-siringila.

Espera-se que maiores proporções de unidades guaiacila (G), em relação às unidades siringila (S), sejam desejáveis quando se pretende utilizar a madeira para produção de carvão, pois esse fato contribui para o maior rendimento gravimétrico em carvão (SANTOS, 2010; CASTRO, 2011; SOARES, 2011). Soares (2011) relata que a variação na porcentagem dessas unidades determina os tipos de ligação presentes, as quais necessitam de diferentes quantidades de energia para se romper.

Esse fato pode ser explicado devido às unidades guaiacila possuírem apenas um grupo metoxílico (-OCH₃), ligado ao C3, onde há impedimento espacial para ligações. Nessas unidades aromáticas, o C5 está disponível para fazer ligações, que possuem alta estabilidade, seja ela uma ligação C-C ou éter. Portanto, quando há maior número de unidades desse tipo na composição da lignina, esta se caracteriza pela maior polimerização, logo maior quantidade de energia é requerida para a quebra das ligações. Já as unidades siringila possuem grupos metoxílicos ligados aos carbonos C3 e C5, e como estas posições estão impedidas espacialmente para ligações, a lignina do tipo guaiacila-siringila que possuir maior proporção dessas unidades será menos condensada e, conseqüentemente, menos estável à degradação térmica.

As ligninas possuem elevada resistência à degradação térmica, quando comparadas à celulose e às hemiceluloses, devido ao seu alto nível de aromaticidade, ao

tamanho e ao arranjo de sua estrutura (HAYKIRI-ACMA *et al.*, 2010). A decomposição térmica de ligninas ocorre em uma ampla faixa de temperatura, podendo ser considerada como um conjunto de várias reações paralelas (MÜLLER-HAGEDORN *et al.*, 2003). De acordo Yang *et al.* (2007), sua decomposição acontece lentamente, desde 100 a 900°C, a uma taxa de perda de massa de aproximadamente 0,14% da massa.°C⁻¹, sendo a reação exotérmica, com pico de liberação de energia em 365°C. Esses pesquisadores apontam ainda que a 450°C o resíduo sólido correspondia a cerca de 60% da massa inicial de lignina e a 900°C, 45,7%, indicando que a lignina é o componente químico da madeira mais importante quando se objetiva a produção de carvão vegetal.

Em baixas temperaturas (100 a 290°C) são formados principalmente compostos de alto peso molecular, derivados das unidades de siringila, enquanto em altas temperaturas (350 a 400°C) há formação de catecol, metoxicatecol, siringol, 4-metilsiringol e coniferaldeído (MÜLLER-HAGEDORN *et al.*, 2003).

Como resultado da degradação térmica das ligninas, segundo Várhegyi *et al.* (1997), há formação de uma quantidade significativa de voláteis de baixo peso molecular, sendo estes constituídos pela clivagem de grupos funcionais, que possuem variadas estabilidades térmicas, portanto a cisão desses grupos ocorre em distintas temperaturas, além da formação de componentes monoméricos e oligoméricos. Ainda de acordo com os autores, em temperaturas superiores a 300°C ocorrem reações para formação dos resíduos sólidos, envolvendo o rearranjo do esqueleto de carbono e a liberação de gases.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizados seis clones de *Eucalyptus* spp. (Tabela 1) aos 7,5 anos de idade, cultivados em espaçamento 3,8 x 2,4 metros, provenientes de um teste clonal em linhas de cinco plantas com 4 repetições pertencente a uma empresa florestal, localizado no município de Lassance, Minas Gerais.

Tabela 1 – Informações gerais sobre os diferentes materiais genéticos utilizados no estudo

Clone	Material Genético	Procedência	Ht	DAPcc	Volcc	Volsc	Csc	IMA cc	IMA sc
1	<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	Plantar S.A/ Curvelo, MG	23,9	15,41	237,4	197,0	17,0	39,6	32,8
2	Híbrido de <i>Eucalyptus urophylla</i>	Gerdau S.A/ Três Marias, MG	22,9	14,82	194,2	165,0	15,0	32,4	27,5
3	Híbrido de <i>Eucalyptus grandis</i>	Suzano/ Teixeira de Freitas, BA	24,0	16,69	243,9	212,2	13,0	40,7	35,4
4	Híbrido de <i>Eucalyptus urophylla</i>	Gerdau S.A/ Três Marias, MG	23,7	15,48	215,3	191,6	11,0	35,9	31,9
5	<i>Eucalyptus urophylla</i>	V & M Florestal/ João Pinheiro, MG	19,9	15,54	189,1	172,1	9,0	31,5	28,7
6	<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	Gerdau S.A/ Três Marias, MG	25,0	15,76	241,7	205,4	15,0	40,3	34,2

Ht = altura total média (m), DAPcc = diâmetro médio a 1,3m de altura do solo com casca (cm), Volcc e sc = volume por hectare com e sem casca ($m^3 \cdot ha^{-1}$), Csc = porcentagem de casca (%), IMAcc e IMAsc = incremento médio anual volumétrico com casca e sem casca ($m^3 \cdot ha^{-1} \cdot ano^{-1}$).

Foram selecionadas três árvores de diâmetro médio para cada um dos seis clones, totalizando 18 árvores (amostras). A seleção foi feita excluindo-se as árvores que apresentavam defeitos visuais e também aquelas que estavam nas bordas.

O teste clonal encontra-se no bioma cerrado, caracterizado pela sazonalidade pronunciada, onde o verão se manifesta quente e úmido e o inverno, frio e seco. O clima do local é classificado como Aw de Köppen, tropical chuvoso (RIBEIRO; WALTER, 1998). A temperatura média anual é de 24°C, sendo a média máxima anual em torno de 30°C e média mínima anual próxima a 14°C. O Índice Médio Pluviométrico Anual está

compreendido entre 750 e 2.000 mm, com média anual de 1.800 mm, com as chuvas praticamente concentradas de outubro a março.

O solo predominante é o Latossolo de cor vermelha ou vermelho-amarelada, poroso, permeável, bem drenado e, por isto, intensamente lixiviado. A textura é predominantemente arenoso, areno-argiloso, com cerca de 25% de argila na camada de 0 a 40 cm.

O experimento foi conduzido no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira – LAPEM, no Laboratório de Propriedades da Madeira – LPM e no Laboratório de Celulose e Papel – LCP, do Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa – UFV, exceto a difração de raio X, para determinação da cristalinidade da celulose, que foi realizada no Laboratório de Mineralogia do Departamento de Solos – DPS/UFV e as análises térmicas e composição elementar que foram realizadas no Laboratório de Biomateriais do Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras – UFLA.

4.1. Preparo de Amostras

De cada árvore foram retirados seis discos de 10 cm de espessura, correspondentes a 0%, DAP (diâmetro à altura do peito), 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial do tronco, até o diâmetro mínimo de 7 cm. Inicialmente, fez-se a medição das porcentagens de cerne e alburno de cada disco. Os discos referentes à altura do DAP foram utilizados para as análises anatômicas da madeira. Dos outros discos foram obtidas duas cunhas opostas, passando pela medula, utilizadas para determinação da densidade básica da madeira.

O restante de cada disco foi seccionado, sendo uma parte destinada à carbonização, formando-se uma amostra composta para tal, e outra parte destinada às demais análises. Para determinação do poder calorífico superior e para realização da difração de raio X, das análises química estrutural e elementar, além das análises térmicas, as amostras de madeira foram transformadas em serragem, utilizando-se um moinho de laboratório tipo Wiley, de acordo com a norma TAPPI 257 om-52 (TAPPI, 1998).

Para essas análises foram utilizadas amostras compostas, enquanto para a densidade básica da madeira e porcentagens de cerne e alburno a avaliação foi feita no sentido base-topo.

Após cada carbonização, foram determinados os rendimentos gravimétricos em carvão, gases condensáveis e não condensáveis. Uma parte das amostras carbonizadas foi destinada à determinação da densidade relativa aparente, e o restante foi triturado para avaliação da composição química imediata, poder calorífico superior (PCS) e composição elementar. Foram também carbonizadas amostras referentes ao disco do DAP para as análises anatômicas do carvão vegetal.

4.2. Densidade Básica da Madeira

A densidade básica da madeira foi determinada pelo método de imersão em água, de acordo com a norma ABNT NBR 11941 (ABNT, 2003).

Os valores médios de densidade básica de cada clone foram calculados pela ponderação das densidades das cunhas retiradas ao longo do tronco, utilizando o volume das toras entre dois discos consecutivos como fator de ponderação conforme descrito por Vital (1984).

4.3. Poder Calorífico Superior (PCS) da Madeira

O poder calorífico superior da madeira foi determinado de acordo com a metodologia descrita pela norma da ABNT NBR 8633 (ABNT, 1984), em duplicatas, utilizando-se uma bomba calorimétrica adiabática IKA300.

Para a análise foi utilizada a fração serragem da madeira que passou pela peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na peneira com malha de 60 mesh (ASTM, 1982). As amostras foram secas em estufa a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$, até massa constante.

4.4. Propriedades Anatômicas da Madeira

4.4.1. Relação cerne/alburno (C/A)

Os procedimentos utilizados para determinação da relação cerne/ alburno (C/A) estão de acordo com a metodologia descrita por Evangelista (2007). Inicialmente identificou-se, em cada torete, a região do cerne periférico, região limite entre cerne e alburno, com o auxílio de uma lupa com aumento de dez vezes, observando-se a alteração na cor e ocorrência de poros obstruídos por tilos no cerne. De uma

extremidade à outra de cada torete, traçaram-se duas retas perpendiculares, passando pelo centro da medula. Foram feitas as medições do diâmetro total e do diâmetro do cerne com uma régua de 0,1 cm de precisão. A relação cerne/alburno (C/A) foi calculada pela fórmula:

Sendo,

Dc: Diâmetro do cerne, em cm; e,

D: Diâmetro do disco sem casca, em cm.

Os valores médios da relação C/A para cada clone foram calculados a partir da média ponderada da relação C/A dos discos de madeira de cada árvore, utilizando o volume das toras entre dois discos consecutivos como fator de ponderação.

4.4.2. Análise morfológica de fibras e poros

Foram retirados pequenos fragmentos ao longo do sentido radial nas regiões do cerne, do cerne periférico e do alburno dos discos correspondentes a todas as alturas, formando uma amostra composta por árvore. Para individualização das fibras, as amostras foram acondicionadas com solução de peróxido de hidrogênio e ácido acético glacial, segundo o método preconizado por Dadswell (1972). Posteriormente, montaram-se lâminas temporárias e mediram-se a largura e o diâmetro de 30 fibras por árvore. Foram utilizados um microscópio ótico com câmera acoplada, sistema de aquisição de imagens, e o *software* Axio-Vision. A espessura da parede celular da fibra foi determinada matematicamente pela metade da diferença entre a largura da fibra e o diâmetro do lume. A fração parede (FP) foi estimada conforme Foelkel *et al.* (1975):

Sendo,

Ep: Espessura de parede, em μm ; e,

Df: Diâmetro de fibra, em μm .

Para medição do diâmetro e da frequência de poros foram utilizadas amostras da região do cerne periférico de cada árvore, provenientes da parte superior do torete relativo ao DAP. Os cortes anatômicos foram feitos com espessura média de 16 μm , utilizando um micrótomo de deslize horizontal. De cada amostra foram realizados cortes nos planos transversal, longitudinal tangencial e longitudinal radial. Os cortes anatômicos foram desidratados em uma série alcoólica, corados com solução de safranina, e as lâminas foram fixadas com Entelan. Com o auxílio do *software* Axio-Vision 4.3, foram realizadas as medições do diâmetro de 30 poros para cada árvore e a frequência foi mensurada em 5 micrografias por árvore.

4.5. Propriedades Químicas da Madeira

4.5.1. Composição química elementar

A análise elementar da madeira foi realizada em duplicatas, conforme metodologia descrita por Paula *et al.* (2011). Utilizou-se uma massa equivalente a 2,0 mg ($\pm 0,5$) de serragem seca à temperatura de $105 \pm 2^\circ\text{C}$, previamente selecionada em peneiras sobrepostas com malhas de 200 e 270 mesh, sendo utilizada a fração retida nessa última, em um porta-amostra de estanho.

Em seguida, as amostras foram depositadas no carrossel do equipamento da marca Elementar, modelo Vario Micro Cube CHNS-O, sendo realizada a análise de uma amostra por vez. Os gases necessários para a operação foram o hélio, que é o gás de arraste, e o oxigênio, gás de ignição. A temperatura do tubo de combustão, localizado no interior do equipamento no momento da queda da amostra do carrossel, foi de 1.150°C .

Após a combustão, os gases foram transportados por arraste para o tubo de redução e seguiram para a coluna de detecção. Os elementos químicos (carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre) foram identificados por meio de um detector de termocondutividade, onde cada elemento tem interação e pico específico. O valor de oxigênio foi determinado pelo somatório do C, N, H e S decrescido de 100.

4.5.2. Composição química estrutural

Para determinação da composição química da madeira foram empregadas as amostras de madeira já moídas, formando uma amostra composta por árvore, utilizando-se a fração que passou pela peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na peneira com malha de 60 mesh (ASTM, 1982). A determinação do teor absolutamente seco da madeira foi realizada conforme a norma TAPPI 264 om-88 (TAPPI, 1998).

Os teores de extrativos da madeira foram determinados em duplicatas, de acordo com a norma TAPPI 204 om-88 (TAPPI, 1996), utilizando-se o método de determinação de extrativos totais, apenas substituindo o etanol/benzeno, pelo etanol/tolueno.

Os teores de lignina insolúvel foram determinados em duplicata pelo método Klason, modificado de acordo com o procedimento proposto por Gomide e Demuner (1986). A lignina solúvel foi determinada por espectrometria, conforme Goldschimid (1971), a partir da diluição do filtrado proveniente do procedimento para obtenção da lignina insolúvel. O teor de lignina total foi obtido por meio da soma dos valores de lignina solúvel e insolúvel.

Para determinação dos teores de celulose e hemiceluloses foram calculadas as porcentagens de carboidratos (açúcares), conforme Wallis *et al.* (1996). O teor de celulose foi determinado considerando-se a porcentagem de glicose, excluindo-se uma porcentagem igual ao teor de mananas, cujos monômeros de glicose compõem as glicomananas, na proporção 1:1 (ROWELL *et al.*, 2005). A porcentagem de hemiceluloses foi calculada por diferença, considerando-se a madeira livre de extrativos, ou seja, retirou-se de 100 a soma de celulose e lignina total.

A porcentagem de cinzas na madeira foi determinada de acordo com a norma ABNT NBR 8112 (ABNT, 1986), substituindo-se o cadinho de platina por cadinho de porcelana e a temperatura de 750°C para 600°C.

4.5.3. Relação siringila/guaiacila (S/G)

A relação siringila/guaiacila (S/G) da lignina foi realizada em duplicata por meio da cromatografia líquida, após a oxidação da serragem livre de extrativo da madeira com nitrobenzeno, conforme descrito por Lin e Dence (1992).

4.5.4. Cristalinidade da celulose

As amostras de madeira foram caracterizadas por difração de raios X, para avaliação da cristalinidade da celulose, seguindo procedimentos descritos na literatura (BROWNING, 1967; FENGEL; WEGENER, 1989). Utilizaram-se amostras compostas da fração serragem que passou pela peneira de 40 mesh, sendo classificada na peneira de 60 mesh.

A técnica empregada para o cálculo do índice de cristalinidade foi a difração de raio X. Esta técnica utiliza o espalhamento da radiação X por estruturas organizadas (cristais), o que permite realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura e sua fração cristalina (BAUMHARDT NETO, 2007).

As análises de difração de raios X foram realizadas à temperatura ambiente em difratômetro X-ray Diffraction System modelo X' Pert PRO (PANalytical), utilizando filtro de Ni e radiação Co- α ($\lambda = 1,78890 \text{ \AA}$), variação angular de 5-50° (2θ), velocidade de 3°/min, tensão de 40kV e corrente de 30mA.

Utilizando-se o *software* Origin 8.0 (ORIGINLAB, 2007), o índice de cristalinidade (I_c) da celulose foi calculado pelo método de Segal *et al.* (1959), o qual é determinado por meio da relação entre os picos de intensidade máxima ($2\theta = 26,15^\circ$) e mínima ($2\theta = 20,91^\circ$) de difração, após correção da linha base.

4.6. Análises Térmicas

4.6.1. Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Para análise termogravimétrica da madeira utilizou-se o aparelho DTG-60H, Shimadzu. As análises foram realizadas sob atmosfera de gás nitrogênio, a uma vazão constante de 50 ml.min⁻¹, utilizando-se aproximadamente 2mg de serragem selecionada em peneiras sobrepostas de malha de 200 e 270 mesh, sendo a fração utilizada aquela retida nesta última em cápsula de alumina aberta. As curvas termogravimétricas foram obtidas a partir de 50°C até temperatura máxima de 450°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

A curva termogravimétrica (TG) foi obtida para avaliar a perda de massa em função da temperatura e a curva da derivada primeira da perda de massa (DTG).

A partir das curvas TG, procederam-se os cálculos de perda de massa nos seguintes intervalos de temperatura: temperatura 50-100°C, 100-150°C, 150-200°C, 200-250°C, 250-300°C, 300-350°C, 350-400°C, 400-450°C. Calculou-se também a massa residual na temperatura de 450°C, considerando-se a massa úmida da amostra na temperatura ambiente e a massa absolutamente seca, na temperatura de 100°C.

4.6.2. Calorimetria diferencial exploratória

Para a calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizado o equipamento DSC-60^a, Shimadzu. As amostras foram transformadas em serragem, sendo utilizada a fração de granulometria que passou na peneira de 200 mesh e que ficou retida na peneira de 270 mesh.

As curvas DSC foram obtidos em atmosfera de nitrogênio com vazão constante de 50 ml.min⁻¹, utilizando-se uma cápsula de alumínio prensada. Foram usados aproximadamente 2mg de serragem, e procedeu-se a análise da temperatura inicial de 50°C até temperatura máxima de 450°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. A partir das curvas DSC, calculou-se a variação na entalpia (ΔH) na decomposição térmica da madeira.

4.7. Análises dos Principais Componentes da Madeira

A composição elementar, o poder calorífico superior e as análises térmicas (TG, DTG e DSC) dos principais componentes da madeira foram determinados a fim avaliar como estes podem influenciar em as propriedades da madeira.

Para representar a composição química da madeira foram utilizados:

- **Celulose:** Celulose em pó microcristalina ALDRICH.
- **Hemiceluloses:** Xilana em pó SIGMA da madeira de bétula (90% de resíduos de xilose), componente básico das hemiceluloses da madeira de folhosas.
- **Ligninas:** Lignina em pó, na forma alcalina ALDRICH (97%).

Para a celulose, foi também realizada a difração de raio X, a fim de verificar seu índice de cristalinidade.

Assim como em outros trabalhos disponíveis na literatura (YANG *et al.*, 2007; SHEN *et al.*, 2010, entre outros), utilizou-se xilana para representar as hemiceluloses, embora essa possa apresentar diferenças físicas e químicas em relação às hemiceluloses.

O uso de componentes artificiais pode não representar seu real desempenho, contudo o isolamento dos constituintes da madeira a partir da parede celular, sem alterar sua estrutura, é muito dificultoso (HAYKIRI-ACMA *et al.*, 2010).

4.8. Carbonização da Madeira

Para carbonização, foram retiradas amostras de cada disco ao longo da altura comercial da árvore, obtendo-se uma amostra composta. Esta amostra foi, então, seca em estufa, a $103\pm 2^{\circ}\text{C}$, por 24 horas, até massa constante. Foram feitas duas carbonizações por árvore.

As carbonizações foram realizadas em um forno elétrico tipo mufla, utilizando-se aproximadamente de 350g de madeira, que foram inseridas em um recipiente metálico com dimensões nominais de 0,3 m de comprimento, 0,12m de diâmetro e um volume de aproximadamente $0,003\text{m}^3$. O controle de aquecimento foi feito manualmente, com incrementos de 50°C a cada 30 minutos, o que corresponde a uma taxa de aquecimento média de $1,67^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura inicial foi de 100°C e a temperatura final de 450°C , permanecendo estabilizada nesta última por um período de 60 minutos, sendo, portanto, o tempo de carbonização de 4,5 horas. Os gases condensáveis foram recuperados por meio de um condensador tubular adaptado à porta da mufla.

Após as carbonizações, os rendimentos gravimétricos em carvão e gases condensáveis e não condensáveis, sendo estes últimos obtidos por diferença, foram determinados, com base na massa seca da madeira.

4.9. Estimativa da massa de carvão vegetal

A massa de carvão vegetal ($\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{ano}^{-1}$) foi obtida multiplicando-se a massa seca de madeira pelo rendimento gravimétrico em carvão vegetal, respectivamente, conforme as equações abaixo:

Sendo,

MSM: Massa seca de madeira, em $t. ha^{-1}.ano^{-1}$;

IMA: Incremento médio anual (sem casca), em $m^3.ha^{-1}.ano^{-1}$;

Dbm: Densidade básica da madeira, em $kg.m^{-3}$.

Sendo,

MCV: Massa de carbono carvão vegetal, em $t. ha^{-1}.ano^{-1}$;

MSM: Massa seca da madeira, em $t. ha^{-1}.ano^{-1}$;

RGCV: Rendimento gravimétrico em carvão vegetal dividido por 100.

4.10. Propriedades do Carvão vegetal

4.10.1. Densidade relativa aparente

A densidade relativa aparente do carvão foi determinada pelo método hidrostático, por meio da imersão em mercúrio, conforme descrito por Vital (1984). As amostras de carvão estavam com umidade na base seca 5%, aproximadamente. Foram realizadas dez determinações de densidade por carbonização e a densidade aparente média foi obtida pela média aritmética, levando-se em consideração os cinco pontos de amostragem ao longo do tronco para cada árvore.

4.10.2. Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico superior do carvão vegetal foi determinado de acordo com a metodologia descrita pela norma da ABNT NBR 8633 (ABNT, 1984), em duplicatas, utilizando-se uma bomba calorimétrica adiabática IKA300. Para essa análise foram utilizadas amostras trituradas de carvão vegetal, que passou pela peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na peneira com malha de 60 mesh (ASTM, 1982). As amostras foram secas em estufa a $103\pm 2^{\circ}C$, até massa constante, para determinação do poder calorífico superior.

4.10.3. Composição química imediata

A composição química imediata do carvão vegetal foi obtida em amostras moídas e peneiradas que passaram pela peneira com malha de 40 mesh e ficaram retidas na peneira com malha de 60 mesh. Foram realizadas cinco repetições por carbonização.

A composição química imediata do carvão vegetal, que corresponde aos teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, em base seca, foi determinada de acordo com a norma ABNT NBR 8112 (ABNT, 1986), substituindo-se o cadinho de platina por cadinho de porcelana e a temperatura para determinação do teor de cinzas de 750°C para 600°C.

4.10.4. Composição química elementar

A composição elementar (carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e oxigênio) foi realizada de acordo com Paula *et al.* (2011). Aferiu-se uma massa de carvão vegetal equivalente a 2 mg ($\pm 0,5$), selecionada em peneiras sobrepostas de 200 e 270 mesh, tendo sido utilizada a fração retida nessa última. O equipamento utilizado foi Vario Micro Cube CHNS-O, o mesmo utilizado para a madeira.

4.10.5. Propriedades anatômicas do carvão vegetal: análise morfológica de poros

Para medição do diâmetro e da frequência de poros no carvão vegetal, foram utilizadas amostras carbonizadas da região de transição entre o cerne e o alburno de cada árvore, provenientes da parte superior do torete relativo ao DAP. As amostras foram previamente lixadas, para melhor visualização da estrutura anatômica do carvão vegetal.

Com o auxílio de uma lupa acoplada a um sistema de aquisição de imagens, realizou-se a medição dos diâmetros e frequência de poros, utilizando-se o *software* Axio-Vision 4.3.

4.11. Análise Estatística

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, com seis tratamentos (clones), com três repetições (árvores), totalizando 18 unidades amostrais.

Os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors, para testar a normalidade, e Cochran, para testar a homogeneidade das variâncias. Em seguida os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA), para verificação das diferenças existentes entre os clones avaliados (Ver Anexo 1). Quando estabelecidas diferenças significativas entre eles, aplicou-se o teste Tukey em nível de 95% de significância.

Para determinar as correlações existentes entre as propriedades avaliadas foi empregado o coeficiente de correlação de Pearson, considerando-se o nível 95% de significância. Para as correlações significativas, foram feitas análises de regressões lineares (ver Anexo 2). Os modelos escolhidos foram os que melhor se ajustaram às variáveis, levando-se em consideração o coeficiente de determinação (R^2), a significância da regressão pelo teste F e a significância dos coeficientes pelo teste t.

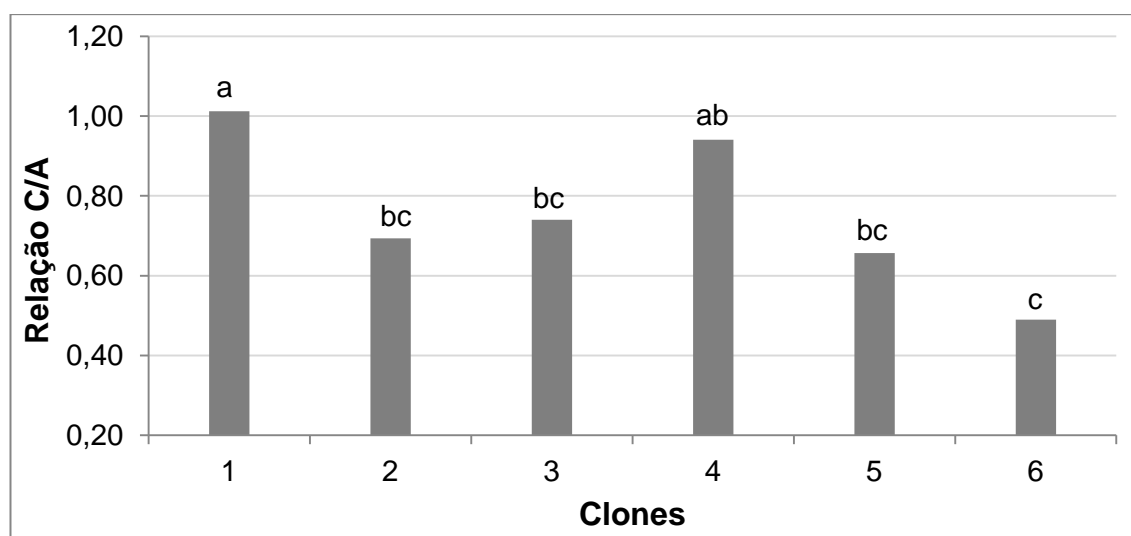
As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio dos programas SAEG 9.1 (2007) e STATISTICA 8.0 (2007).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Propriedades da Madeira

5.1.1. Relação cerne/alburno (C/A)

A distribuição da relação C/A para os materiais genéticos avaliados é apresentada na Figura 2, sendo que os valores médios variaram de 0,49 a 1,01.



Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Figura 2 – Valores médios da relação cerne/alburno (C/A) dos diferentes clones de *Eucalyptus* spp.

Observa-se que o clone 1 apresentou a maior relação C/A (1,01), seguido pelo clone 4 (0,94). Já os clones 2, 3 e 5 apresentaram relações C/A intermediárias, 0,69; 0,74; e 0,66, respectivamente, enquanto que para o clone 6 foi encontrado o menor valor médio para tal propriedade, 0,49.

As diferenças encontradas para a relação C/A podem ser explicadas, provavelmente, pela variabilidade existente entre espécies, procedências e clones (PANSHIN; DE ZEEUW, 1980). De acordo com Evangelista (2007) e Vale (2009), quanto maior é o crescimento em diâmetro da árvore, maior é a sua porcentagem de cerne. Contudo, neste estudo, as características dendrométricas (Tabela 1) não se relacionaram com a relação C/A. Os maiores volumes de madeira e diâmetros à altura do peito (DAP) não estão associados, obrigatoriamente, às maiores porcentagens de cerne, representadas por aqueles clones com maiores relações C/A e a tendência

contrária também não foi observada para os clones com menores relações C/A. Vale ressaltar que a partir da altura de 75%, nem todos os clones apresentaram cerne visível.

Resultados semelhantes aos encontrados no presente estudo foram observados por Evangelista (2007), que verificou relação C/A de 0,8 a 1,2 para um clone de *Eucalyptus urophylla* aos 6 anos de idade, e Arantes (2009), que encontrou uma relação C/A média igual a 0,54 para um clone de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, também aos 6 anos de idade. Valores superiores a esses foram encontrados por Castro (2011), que ao estudar a relação C/A em um híbrido de *E. urophylla* x *E. grandis* e dois clones de *E. urophylla*, aos 7 anos de idade, obteve valores médios de 1,61, 1,77 e 1,85, respectivamente.

Na produção de carvão vegetal, a relação C/A afeta a etapa inicial do processo, caracterizada pela secagem da madeira. Ao considerar somente essa fase inicial da carbonização, menores relações C/A seriam mais adequadas, a exemplo dos clones 5 e 6 deste trabalho. Isto se deve ao fato de o cerne ser bastante impermeável devido à obstrução dos vasos por tilos, que dificultam o transporte de água da parte mais interna da madeira para a mais externa (GALVÃO; JANKOWSKY, 1985). Consequentemente, menores relações C/A contribuiriam para a diminuição da duração desta etapa inicial da carbonização, já que a velocidade de secagem do alburno geralmente é maior, devido à sua maior permeabilidade, ainda que o conteúdo de água no cerne, em alguns casos, seja menor que no alburno (OLIVEIRA *et al.*, 2005), uma vez que este é responsável pela condução de líquidos, apresentando alta umidade. O mesmo critério pode ser utilizado para a escolha de espécies e/ou clones que apresentem maior velocidade de secagem da madeira em campo, contudo, deve-se considerar outros fatores que também influenciam a secagem, tais como a densidade da madeira e tamanho das peças, além dos fatores inerentes ao ambiente.

Menores relações C/A também são requeridas no que se refere à geração de finos, já que os gases gerados durante a carbonização encontram dificuldade para percorrer o caminho do interior da madeira para a superfície, principalmente no cerne, devido à sua impermeabilidade, e provocam o rompimento das células parenquimáticas. Quanto maior a porcentagem de cerne, em geral, maior também a porcentagem de extrativos (SILVA; TRUGILHO, 2003), e provavelmente maiores serão a geração de gases e a pressão no interior da madeira durante a carbonização, considerando-se que os extrativos sejam voláteis e degradados nas temperaturas usuais de carbonização. Assim, quanto maior a relação C/A, maiores serão a dificuldade para liberação dos gases e o

número de células rompidas, gerando um carvão vegetal mais friável e, portanto, maior a porcentagem de finos. Dentre os clones estudados, os clones 1 e 4 apresentaram as maiores relações C/A, sendo, portanto, estes mais propícios à geração de finos.

5.1.2. Análise morfológica de poros e fibras

Na Tabela 2 estão os valores médios dos parâmetros quantitativos anatômicos da madeira dos clones de *Eucalyptus*.

Tabela 2 – Valores médios da análise morfológica de poros e fibras da madeira dos diferentes clones de *Eucalyptus* spp.

Clones	Poros		Fibras
	Diâmetro (μm)	Frequência (poros. mm^2)	Fração Parede (%)
1	149,50 a	8,16 d	47,0 b
2	136,90 b	11,78 bc	48,1ab
3	134,23 bc	11,18 bc	49,9 ab
4	120,33 c	14,14 a	50,4 ab
5	123,36 bc	13,33 ab	54,3 ab
6	144,81 ab	10,69 c	55,6 a

Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

O diâmetro médio tangencial dos poros variou de 120,33 μm , para o clone 4, a 149,50 μm , para o clone 1. De acordo com Evangelista *et al.* (2010) e Lima *et al.* (2011), maiores diâmetros tangenciais dos vasos normalmente estão associados a menores frequências, tendência esta observada neste trabalho. A frequência média de poros ficou compreendida entre 8,16 (clone 1) e 14,14 poros. mm^{-2} (clone 4).

Evangelista *et al.* (2010), ao estudarem dois clones de *E. urophylla*, aos 6 e 7 anos, e um clone de *E. camaldulensis*, aos 8 anos, verificaram diâmetros e frequência de poros semelhantes aos obtidos neste estudo. Os valores de diâmetro e frequência de poros de *E. benthamii* aos 6 anos, verificados por Alves *et al.*(2011), foram 105,70 μm e 7,8 poros. mm^{-2} , respectivamente, valores estes menores que os obtidos neste trabalho,

o que pode ser explicado pela diferença entre espécies, idade e por fatores edafoclimáticos e silviculturais.

Entre os parâmetros anatômicos quantitativos das fibras, apenas a fração parede foi significativa a 95% de significância. Os valores médios de diâmetro das fibras, diâmetro do lume e espessura da parede foram 14,79, 7,30 e 3,75 μm , respectivamente. Evangelista *et al.* (2010) encontraram valores de diâmetro das fibras entre 19,3 e 21,3 μm , diâmetro do lume medindo de 8,8 a 12,7 μm e espessura da parede das fibras entre 4,3 e 5,3 μm para dois clones de *E. urophylla*, um aos 6 e outro aos 8 anos de idade. Santos *et al.* (2011) verificaram diâmetro de fibras entre 16,82 e 20,02 μm , diâmetro do lume entre 8,93 e 9,38 μm e espessura da parede entre 3,94 e 5,25 μm para quatro clones de *Eucalyptus* spp., aos 7 anos de idade. As diferenças encontradas entre os trabalhos podem ser atribuídas à variabilidade genética entre clones, além outros fatores.

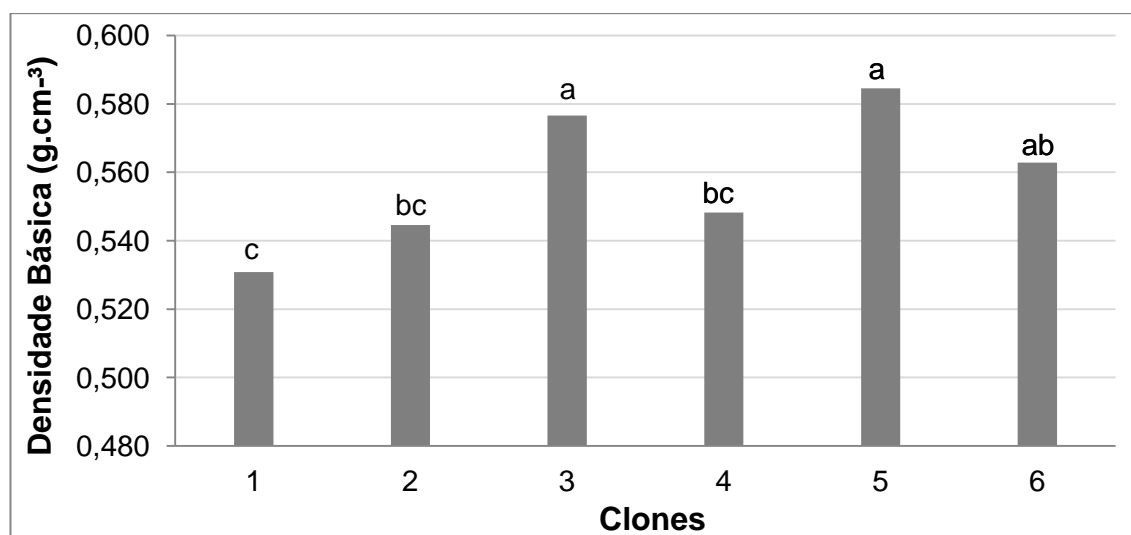
Observa-se que a fração parede dos clones avaliados neste estudo está entre 47,0% (clone 1) e 55,6% (clone 6). Esses dois clones diferiram significativamente entre si, a 5% de probabilidade, contudo ambos não apresentaram diferenças significativas dos demais clones. Madeiras caracterizadas pela presença de fibras com fração parede alta, acima de 60%, são potenciais para a produção de carvão vegetal (PAULA, 2005), apresentando maior massa para sustentar a decomposição térmica da madeira, favorecendo o rendimento e a qualidade do carvão vegetal. Ressalta-se que nenhum dos clones avaliados apresentou fração parede superior a 60%, como recomendado por Paula (2005).

No presente estudo, a fração parede destacou-se em relação à espessura da parede para o aumento da densidade da madeira, ou seja, é necessário que as fibras apresentem paredes espessas, aliadas ao pequeno diâmetro de lume.

Para a produção de carvão vegetal é desejável o menor conteúdo de espaços vazios, caracterizados pelos lumes das fibras e vasos, uma vez que estes não contribuem com o rendimento gravimétrico em carvão, além de influenciarem negativamente a qualidade do mesmo.

5.1.3. Densidade básica

Os valores médios de densidade básica da madeira, em g.cm^{-3} , estão apresentados na Figura 3.



Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Figura 3 – Valores médios da densidade básica da madeira dos diferentes clones de *Eucalyptus* spp.

A densidade básica da madeira variou de 0,531 a 0,585g.cm⁻³ entre os clones avaliados. Observa-se, na Figura 3, que os clones 3 e 5 apresentaram os maiores valores médios de densidade básica da madeira, 0,577 e 0,585 g.cm⁻³, respectivamente, porém, não diferiram significativamente do clone 6 (0,563 g.cm⁻³). Já o clone 1 apresentou a menor densidade básica da madeira, 0,531 g.cm⁻³, no entanto não diferiu significativamente dos clones 2 (0,545 g.cm⁻³) e 4 (0,548 g.cm⁻³).

No presente estudo, as maiores densidades básicas estão associadas às madeiras dos clones com maiores frações parede das fibras, e poros de menores diâmetros e maiores frequências. Estas características, possivelmente, contribuíram para o aumento de matéria lenhosa por unidade de volume ou, de forma inversa, a diminuição do volume de espaços vazios existentes na madeira.

Os valores de densidade básica da madeira são semelhantes aos encontrados na literatura: Santos *et al.* (2011), estudando três clones de *E. urophylla* x *E. grandis* e um clone *E. camaldulensis* x *E. grandis* aos 7 anos de idade, encontraram valores médios entre 0,500 e 0,550 g.cm⁻³; Rocha (2011), avaliando um híbrido de *E. grandis* x *E. camaldulensis* aos 7 anos de idade, em diferentes espaçamentos, encontrou valores médios de 0,507 a 0,532 g.cm⁻³; e Castro (2011) constatou densidade básica média de 0,520, 0,540 e 0,560 g.cm⁻³, respectivamente, para dois clones de *E. urophylla* e um clone de *E. urophylla* x *E. grandis*, aos 7 anos de idade.

A densidade básica da madeira pode ser considerada um dos principais critérios de seleção de espécies e clones de *Eucalyptus* para produção de carvão vegetal. Devem-

se preferir madeiras com a maior densidade básica, pois a utilização de madeiras mais densas resulta em maior produção de carvão vegetal para um determinado volume de madeira enforcada, além de o produto apresentar melhor qualidade para suas diversas finalidades.

Quando considerada apenas a densidade básica da madeira, os clones em estudo são potenciais para produção de carvão vegetal porque todos apresentaram densidade básica superior às médias sugeridas por Brito *et al.* (1983), Trugilho *et al.* (2001) e Santos *et al.* (2011). De acordo com estes autores, a densidade básica da madeira para produção de carvão vegetal deve ser superior a $0,500 \text{ g.cm}^{-3}$.

Na Tabela 3 estão as correlações entre a densidade básica e as propriedades anatômicas da madeira, independentemente dos clones.

Tabela 3 - Correlações entre a densidade básica e propriedades anatômicas da madeira, independentemente do clone

Variáveis	C/A	Ø Poros	Freq. Poros	Ø Fibras	DL	EP	FP
Dens. Bás.	-0,46*	-0,57*	0,46*	-0,44	-0,53*	0,08	0,55*

* Correlações significativas, a 5% de probabilidade. Dens. Básica= densidade básica, em g.cm^{-3} ; C/A= relação cerne/alburno; Ø Poros= diâmetro dos poros, em μm ; Freq. Poros= frequência de poros, em poros.mm^{-2} ; Ø Fibras= diâmetro das fibras, em μm ; DL=diâmetro do lume, em μm ; EP= espessura da parede celular, em μm ;e FP= fração farede, em μm .

A relação entre densidade e relação C/A não é uma regra, devido à grande variabilidade existente entre as espécies, do percentual de madeira juvenil entre outros fatores. Os efeitos das propriedades da madeira na densidade são interativos e difíceis de ser avaliados isoladamente (PANSHIN; DE ZEEUW, 1980). No presente estudo, verificou-se que os clones com maiores relações C/A apresentaram menores densidades básicas da madeira, enquanto as maiores densidades básicas da madeira foram obtidas para os clones com menores relações C/A, o que pode ser explicado, possivelmente, pelas dimensões dos elementos anatômicos. Arantes (2009) e Trevisan *et al.* (2008), ao avaliarem a densidade da madeira de *Eucalyptus* spp., constataram a ocorrência de menores valores de densidade do lenho na região central, com aumento gradativo em direção à casca, alcançando valores máximos bem próximos à casca, na região do alburno. Essa tendência observada pelos autores valida a correlação negativa entre a relação C/A e a densidade básica da madeira observada neste trabalho.

De modo geral, quanto maior a fração parede das fibras, maior a densidade básica da madeira. Quanto menor a fração parede das fibras, menos espaços vazios serão encontrados na madeira, uma vez que a fração parede é uma relação entre do espessura da parede e largura da fibra. Assim, é desejável as fibras possuírem menores diâmetros e paredes espessas para que a densidade seja a maior possível.

Shimoyama (1990) constatou relação positiva entre densidade básica da madeira com fibras de maiores diâmetros e paredes espessas, por outro lado, verificou relação negativa com as fibras mais largas e de paredes finas, concluindo-se que a fração parede das fibras influencia significativamente a densidade básica da madeira.

A existência de correlações entre a elevada densidade e as dimensões das fibras com parede celular espessa e lumes reduzidos indica a possibilidade de produção de carvão vegetal mais denso e com menor volume de poros (OLIVEIRA, 1988). De acordo com Paula (2005), quanto maior for a fração parede, as fibras terão maiores quantidades de celulose, lignina e hemiceluloses e, conseqüentemente, mais componentes geradores de energia. Portanto, madeiras ricas em fibras de alta fração parede devem ser recomendadas para a geração de energia, seja pela queima direta ou pela produção de carvão vegetal.

Em relação ao diâmetro e à frequência de vasos, Ruy (1998) e Lima *et al.* (2011) verificaram que maiores densidades básicas estão associadas à estrutura anatômica da madeira com baixa frequência de poros de maiores diâmetros. Essa relação é contrária à observada neste estudo, no qual constatou-se que os clones que possuíam madeira com alta frequência de poros e menores diâmetros apresentaram maiores densidades da madeira, e vice-versa, a exemplo do clone 5 que apresentou alta densidade básica, aliada à presença de poros menores e mais freqüentes, por outro lado, o clone 1, apresentou baixa densidade básica da madeira, poros maiores e com baixa frequência. Possivelmente, a maior área de espaços vazios foi proporcionada por poros grandes e pouco freqüentes, contribuindo para que a densidade básica da madeira fosse menor e vice-versa.

O clone 6 merece destaque, pois apesar de sua alta densidade da madeira, ao contrário dos outros clones estudados, verificou-se que o diâmetro médio dos poros foi um dos mais elevados, porém observou-se que a fração parede das fibras foi superior à dos demais, o que provavelmente justifica a sua alta densidade, uma vez que as fibras compõem, em geral, 65% do volume da madeira de *Eucalyptus* (FOELKEL; BARRICHELO, 1975; BARRICHELO; BRITO, 1976).

Foelkel (1978), Ruy (1998) e Lima *et al.* (2011) encontraram relação negativa entre a frequência dos vasos e a densidade, e relação positiva entre espessura da parede e a densidade básica da madeira, relações estas que não estão em conformidade com as verificadas no presente trabalho.

Segundo Oliveira e Silva (2003), a densidade depende da proporção de vasos e da espessura da parede celular das fibras. De acordo com os autores, o aumento da densidade pode ser resultado do aumento da espessura da parede celular das fibras ou da proporção das fibras em relação à proporção de vasos. De modo contrário, a redução da densidade pode estar relacionada ao aumento na proporção de vasos, com ou sem decréscimo na espessura da parede celular.

5.1.4. Poder calorífico superior (PCS)

A análise de variância mostrou que não houve efeito significativo do clone, a 5% de probabilidade, para o PCS.

O PCS médio dos clones de *Eucalyptus* estudados foi de 4.554,8 kcal.kg⁻¹, com os valores médios compreendidos entre 4.506,8 e 4.595,3 kcal.kg⁻¹. Resultados semelhantes foram obtidos por Santos *et al.* (2011), que estudaram quatro clones híbridos de *Eucalyptus* sp., aos 7 anos, e obtiveram valores que variaram de 4.274 a 4.585 kcal.kg⁻¹. Castro (2011) avaliou três clones de *Eucalyptus* spp. com idades de 3, 4, 5 e 7 anos e obteve valores que variaram de 4.480 a 4.4719 kcal.kg⁻¹. O PCS da madeira apresenta pequena variação dentro de um mesmo gênero, o que pôde ser observado no presente trabalho e nos trabalhos de Castro (2011) e Santos *et al.* (2011).

Para os principais componentes da madeira, celulose, hemiceluloses, representadas pelas xilanas, e ligninas foram verificados valores médios de PCS de 3989,0 kcal.kg⁻¹, 3206,2 kcal.kg⁻¹ e 6006,8 kcal.kg⁻¹, respectivamente. Conforme Haykiri-Acma *et al.* (2010) a lignina é o componente mais energético da madeira devido ao alto nível de aromaticidade, tamanho, arranjo de sua estrutura e elevado teor de carbono. Assim, esperava-se que numa madeira com maior teor de ligninas seja verificado também maior PCS, quando comparada a uma madeira com menor teor de ligninas, no entanto, tal relação não foi observada, o que pode ser ocasionado pelo próprio equipamento, que opera com elevados índices de erro. Vale ressaltar que o maior PCS da lignina reflete a sua elevada resistência à decomposição térmica, quando comparada à celulose e às hemiceluloses.

5.1.5. Composição química elementar

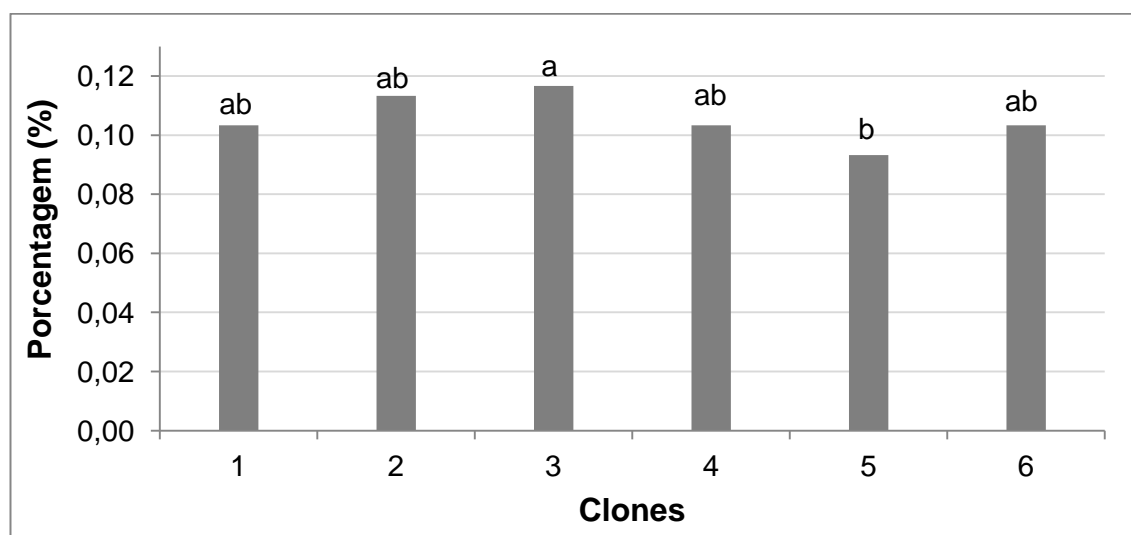
Para a composição química elementar, a análise de variância indicou que o efeito de clone foi significativo, a 5% de probabilidade, para o teor de nitrogênio, conforme apresentado na Figura 4.

Verificou-se que os teores médios de carbono, hidrogênio e oxigênio foram de 45,41, 5,80 e 48,67%, respectivamente. Vale ressaltar que os teores de carbono, hidrogênio e oxigênio apresentaram diferenças significativas a 10% de probabilidade.

Foram também verificados traços de enxofre, para a madeira dos clones 1, 2 e 3, 0,015, 0,003 e 0,009%, respectivamente.

De modo geral, constatou-se, em diversos trabalhos encontrados na literatura, que não há grandes diferenças em relação à composição química elementar da madeira de diferentes espécies do gênero *Eucalyptus* (ARANTES, 2009; CASTRO, 2011; SANTOS *et al.*, 2011; SOARES, 2011), devendo ser ressaltado que os teores dos elementos na madeira podem ser influenciados pelo tipo de solo e pela adubação .

De acordo com Penedo (1980), ao desconsiderar as quantidades mínimas de nitrogênio e de outros elementos, como o enxofre, a madeira é constituída de, aproximadamente, 50% de carbono, 6% de hidrogênio e 44% de oxigênio, valores que estão em conformidades com os verificados no presente trabalho e entre outros, como Raad (2004), Santos (2010) e Castro (2011).



Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Figura 4 – Valores médios dos teores de nitrogênio na madeira dos diferentes clones de *Eucalyptus*.

Os baixos teores de nitrogênio e enxofre na madeira, 0,09 a 0,12% e 0 a 0,01%, respectivamente, contribuem para que o carvão vegetal seja ambientalmente mais vantajoso que a utilização de carvão mineral, uma vez que baixos teores destes elementos na madeira refletirão em baixos teores também no carvão vegetal. Vale salientar que a formação de gases tóxicos contendo esses componentes durante a carbonização é insignificante, de acordo com Taccini (2011).

A maior porcentagem de nitrogênio na madeira foi encontrada para o clone 3 e a menor, para o clone 5. Ambos diferiram significativamente entre si, entretanto não apresentaram diferenças significativas em relação aos demais clones.

A composição química elementar dos principais componentes da madeira apresentou importantes diferenças, como pode ser verificado na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores médios dos teores de carbono, hidrogênio e oxigênio dos principais componentes da madeira (amostras comerciais)

Componentes	Composição Elementar			
	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
Celulose	41,8	6,2	0,9	52,0
Xilanas	41,3	5,9	0,9	52,8
Lignina	59,4	5,7	1,1	34,9

C, H, O= teores de carbono, hidrogênio e oxigênio, respectivamente.

A celulose e xilanas são mais ricas em oxigênio e hidrogênio, em relação à lignina, uma vez que a celulose é composta por unidades de β -D-anidroglicopiranosose de fórmula molecular $C_6H_{10}O_5$ e as hemiceluloses de folhosas são constituídas por vários açúcares, em que há predomínio da xilose ($C_5H_8O_4$).

Por outro lado, a lignina possui maiores teores de carbono comparativamente aos outros componentes da madeira, por ser uma macromolécula derivada de unidades de fenilpropano (unidades-C9).

A composição elementar da celulose, das xilanas e da lignina é condizente com a apresentada por Haykiri-Acma *et al.* (2010).

5.1.6. Composição química estrutural

Na Tabela 5 estão os valores médios para os componentes químicos da madeira dos clones de *Eucalyptus* avaliados, além do teste de comparação múltipla realizado.

Tabela 5 – Valores médios de celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e cinzas da madeira dos clones de *Eucalyptus* spp., em porcentagem

Clones	Celulose*	Hemiceluloses*	Lignina*	Extrativos	Cinzas
1	47,6 ab	22,1 ab	30,3 ab	4,3 ab	0,16 ab
2	46,1 b	22,5 a	31,4 a	5,0 a	0,14 ab
3	48,2 a	22,0 ab	29,8 bc	4,1 b	0,12 ab
4	48,8 a	22,4 ab	28,8 c	4,7 ab	0,10 b
5	48,4 a	21,9 b	29,7 bc	4,8 ab	0,11 ab
6	47,2 ab	22,4 a	30,4 ab	3,1 c	0,18 a

* Madeira livre de extrativos. Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Os clones 3, 4 e 5 não apresentaram diferenças significativas entre si quanto ao teor de celulose, obtendo os maiores valores médios, sendo estes significativamente diferentes do clone 2, o qual apresentou o menor teor médio. Os clones 2 e 6 apresentaram os maiores teores médios de hemiceluloses e o clone 5 o menor teor, tendo os outros apresentado teores intermediários desse componente.

A soma dos teores de hemiceluloses e celulose é denominada holoceluloses (ROWEEL *et al.*, 2005) e corresponde à fração mássica mais expressiva da madeira. O teor de holocelulose para os diferentes clones no presente estudo estão em concordância com outros trabalhos (SANTOS *et al.*, 2011; ROCHA, 2011; CASTRO, 2011).

Quando se pretende usar a madeira para a produção de carvão, são baixas porcentagens de celulose e hemiceluloses, devido a estes componentes apresentarem baixa resistência à degradação térmica, possuindo picos máximos de perda de massa em aproximadamente 275°C para hemiceluloses e em 350°C para celulose, não contribuindo significativamente para o rendimento em carvão vegetal, e sim para rendimento em gases condensáveis e não condensáveis (YANG *et al.*, 2007; SHEN *et al.*, 2010).

Com relação ao teor de lignina, componente principal quando a finalidade da madeira é a produção de carvão vegetal, os clones 1, 2 e 6 destacaram-se. Os teores de lignina verificados nos clones em estudo são considerados satisfatórios para produção de carvão vegetal e estão em conformidade com outros trabalhos, em que clones de *Eucalyptus* foram estudados com a mesma finalidade. Rocha (2011), Santos *et al.* (2011) e Arantes *et al.* (2011) verificaram valores médios de lignina total de 31,56, 32,00 e 29,75%, respectivamente.

A composição química da madeira influencia o rendimento e a qualidade do carvão vegetal, à medida que maiores teores de lignina, a exemplo dos clones 1, 2 e 6, contribuem para o maior rendimento gravimétrico em carvão vegetal e maior teor de carbono fixo. Este fato relaciona-se com a maior resistência à degradação térmica das ligninas, quando comparadas às holoceluloses, principalmente devido ao maior número de ligações C-C e C=C presentes em sua estrutura e em virtude de a lignina possuir alta porcentagem de carbono elementar e baixa de oxigênio, quando comparada aos outros componentes químicos da madeira.

O clone 2 apresentou a maior porcentagem de extrativos totais, 4,97%, não diferindo significativamente dos clones 1, 4 e 5. Para o clone 6 foi verificado o menor teor de extrativos, 3,10%, diferindo significativamente dos demais clones. Os teores de extrativos verificados neste estudo estão em conformidade com os do trabalho de Santos *et al.* (2011), que constataram teores médios de 5,0% de extrativos para quatro clones de *Eucalyptus* spp. aos 7 anos de idade; Rocha (2011) encontrou teor médio de 2,47% de extrativos para um híbrido de *E. grandis* x *E. camaldulensis* aos 7 anos de idade, em diferentes espaçamentos, valor inferior aos encontrados neste estudo. O mesmo pode ser observado no estudo realizado por Arantes *et al.* (2011), que obtiveram teor médio de extrativos de 2,91% para um clone de *E. grandis* x *E. urophylla* aos 6 anos de idade.

Para produção de carvão vegetal, a presença de altos teores de extrativos é indesejável por que a maioria desses compostos se degrada em baixas temperaturas. Contudo, conforme Frederico (2009) ressalta que dependendo da natureza química e da degradação térmica dos extrativos presentes na madeira, sua maior porcentagem poderá colaborar para o aumento no PCS do carvão, além de elevar o rendimento em carbono fixo.

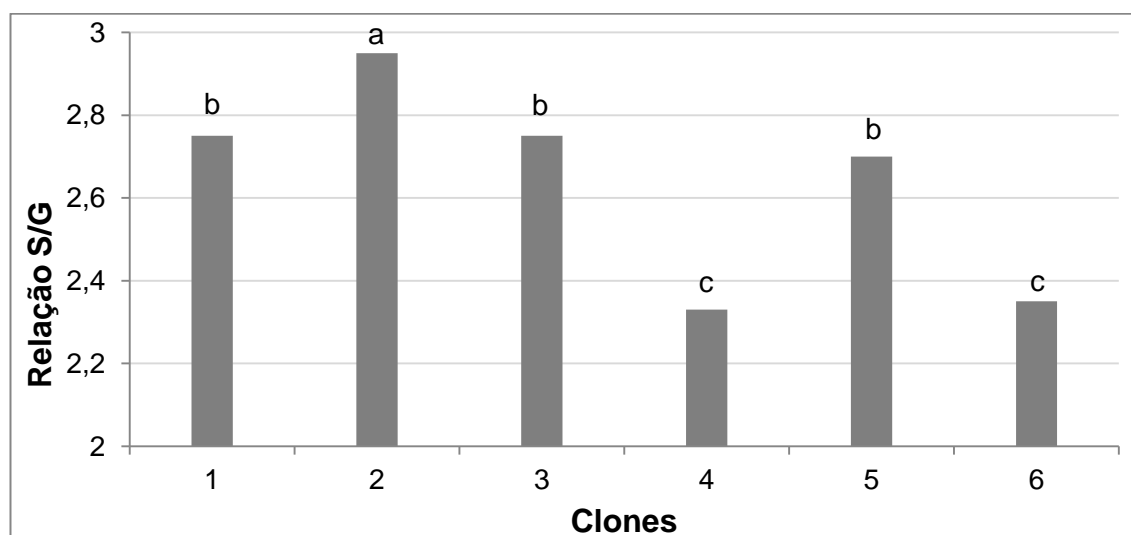
Apesar de haver diferenças significativas no teor de cinzas entre os clones, os valores obtidos podem ser considerados baixos, sendo o máximo valor encontrado igual a 0,18%, valor este também verificado por Soares (2011), ao avaliar um clone de *E. grandis* x *E. urophylla* aos 7 anos de idade. De acordo com Barcellos *et al.* (2005), o teor de minerais da madeira de *Eucalyptus* corresponde, em geral, a menos de 1%.

Para produção de carvão vegetal, a presença de altos teores de componentes inorgânicos na madeira não é interessante, pois estes não são degradados durante a carbonização, sendo um resíduo que contribui para a redução do PCS do carvão vegetal (FREDERICO, 2009). Além disso, quanto mais alto o teor de cinzas na madeira maior será também no carvão vegetal, o que é indesejável para produção de alguns tipos de

ferro-liga, pois eles se tornam quebradiços, menos maleáveis e com campos favoráveis à propagação de trincas e fissuras (ROCHA, 2011).

5.1.6.1. Relação siringila/ guaiacila (S/G)

Os valores médios da relação S/G da madeira dos clones de *Eucalyptus* spp. estão na Figura 4.



Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Figura 4 – Valores médios da relação siringila/ guaiacila (S/G) da madeira dos diferentes clones de *Eucalyptus* spp.

A relação S/G apresentou variação de 2,33 (clone 4) a 2,95 (clone 2). O clone 6 também apresentou baixa relação S/G, 2,35, enquanto para os clones 1, 3 e 5 foram encontradas relações S/G intermediárias, em torno de 2,70.

Santos (2010) obteve relação S/G entre 2,6 e 3,25, ao analisar quatro clones de *Eucalyptus* spp. aos 7 anos de idade. Castro (2011) e Soares (2011) avaliaram a relação S/G em clones de *Eucalyptus* spp. em diferentes idades e observaram diminuição na relação S/G com o aumento da idade. Castro (2011) encontrou relações S/G de 2,3 a 3,2 para três clones de *Eucalyptus* spp., aos 3, 4, 5 e 7 anos, e Soares (2011) constatou valores em torno de 2,3 a 3,4 para um híbrido de *E. grandis* x *E. urophylla*, aos 3, 5 e 7 anos.

De acordo com os resultados, os clones que apresentaram menor relação S/G também se destacaram como fonte de matéria-prima para produção de carvão vegetal, à exceção do clone 4, que apesar de baixa relação S/G não se destacou diante de outras

propriedades, como densidade da madeira e teor de lignina. Já o clone 2, que apresentou a maior relação S/G, também apresentou um dos menores rendimentos em carvão.

Estas observações estão em consonância com alguns trabalhos que verificaram que menores relações S/G proporcionam maiores rendimentos gravimétricos em carvão vegetal (SANTOS, 2010; CASTRO, 2011; SOARES, 2011), resultados alcançados devido à ausência de um grupo metoxilíco na estrutura das unidades guaiacila que possibilita a formação de ligações C-C, o que torna a estrutura mais condensada e, portanto, mais estável durante a carbonização da madeira, quando comparada às unidades siringila.

As diferenças observadas para a relação S/G podem ser explicadas, possivelmente, pela heterogeneidade da madeira entre espécies e dentro da mesma espécie de *Eucalyptus*, ocasionada por fatores genéticos e ambientais. Acredita-se que benefícios na qualidade e rendimento do carvão vegetal, em escala industrial, possam ser alcançados através da utilização de madeiras geneticamente modificadas para aumentar a resistência à degradação térmica da madeira durante a carbonização.

5.1.6.2. Índice de cristalinidade da celulose na madeira

A Figura 5 mostra os difratogramas de raio X referentes à madeira dos clones de *Eucalyptus* spp. e a Figura 6, os respectivos índices de cristalinidade, calculados a partir dos difratogramas.

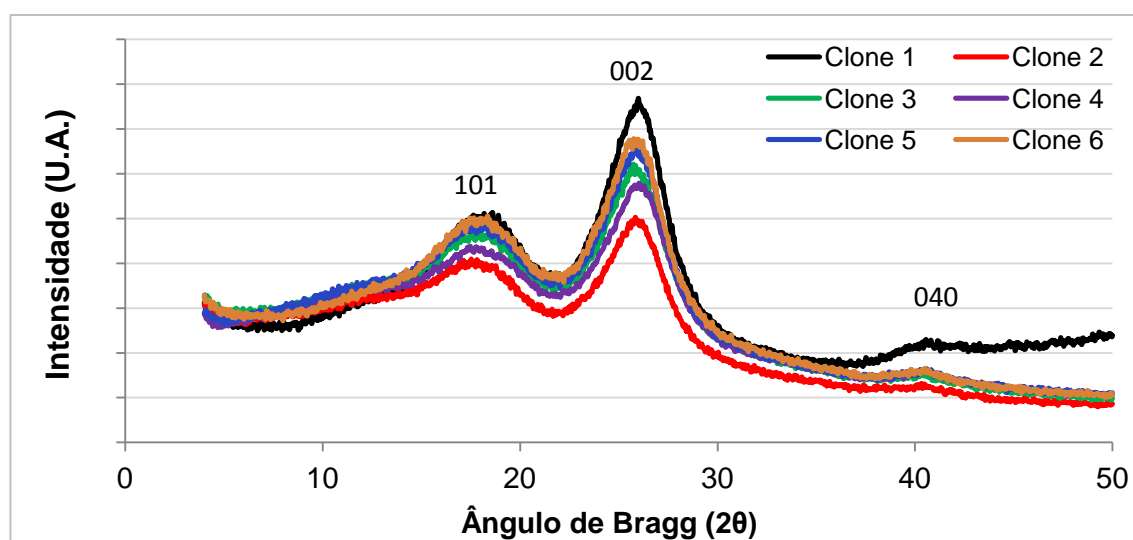
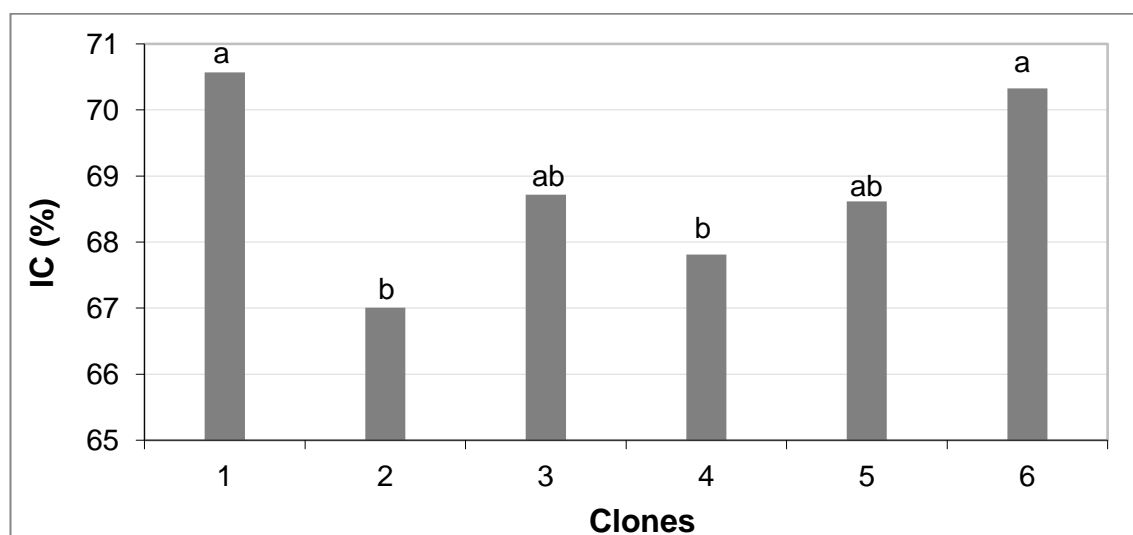


Figura 5 – Difratogramas de raio X da madeira dos clones de *Eucalyptus* spp.

Apesar das interferências das regiões amorfas da celulose, pode-se observar (Figura 5) a presença dos picos referentes aos planos cristalográficos nos seguintes ângulos de Bragg (2θ): 18,2 (plano 101); 26,1 (plano 002) e 40,9 (plano 040). Os resultados de raios X apresentam os picos referentes aos planos cristalinos característicos dos materiais lignocelulósicos, onde se pode observar que a reflexão (002) foi a mais intensa para todos os clones.



Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey. IC (%)= Índice de Cristalinidade, em %.

Figura 6 – Valores médios do índice de cristalinidade da madeira dos clones de *Eucalyptus*.

Pressupõe-se que madeiras com maiores índices de cristalinidade são mais resistentes à degradação térmica, o que contribuiria para o maior rendimento em carvão vegetal. Esta hipótese é baseada em trabalhos que comprovam que as regiões amorfas da celulose são mais suscetíveis à ação do calor e possuem menor estabilidade térmica quando comparadas às regiões cristalinas (MAJOR, 1958; BASCH; LEWIN, 1973; BROIDO *et al.*, 1973; CHATTERJEE; CONRAD, 1966; KIM *et al.*, 2010). O índice de cristalinidade para a amostra de celulose microcristalina foi, em média, 94,95%, semelhante ao encontrado por Menezes (2007), que obteve grau de cristalinidade igual a 92%, também para uma amostra de celulose microcristalina.

Os clones 1 e 6 apresentaram os maiores índices de cristalinidade, 70,6 e 70,3%, respectivamente e para a madeira dos clones 2 e 4 foram encontrados os menores índices de cristalinidade, 67,0 e 67,8%, respectivamente. Enquanto isso, os clones 3 e 5 apresentaram valores médios intermediários, 68,7 e 68,6%.

Os valores encontrados para o índice de cristalinidade foi superior aos encontrados por Pimenta (2005) e Francisco (2009), ao avaliarem a madeira de *E. grandis*, que obtiveram índices iguais a 64,0 e 64,3%, respectivamente. Esta diferença entre valores pode ser atribuída à metodologia de cálculo utilizada.

No presente estudo, constatou-se que madeiras com maiores índices de cristalinidade apresentaram também maiores rendimentos em carvão vegetal, a exemplo dos clones 1 e 6 enquanto que os clones com menores índices de cristalinidade (clones 2 e 4) obtiveram os menores rendimentos em carvão vegetal. Não se pode afirmar que a cristalinidade influenciou diretamente o rendimento em carvão vegetal de maneira isolada, uma vez que os clones com maiores índices de cristalinidade apresentaram maior densidade da madeira, maior teor de lignina, menor relação S/G, fatores que também contribuem para o aumento do rendimento em carvão vegetal.

5.2. Análises Térmicas

5.2.1. Análise termogravimétrica (TG/DTG)

Na Figura 7 estão representadas as curvas termogravimétricas (TG/DTG) da madeira, para os seis clones de *Eucalyptus*, a partir da curva intermediária obtida para cada clone, na faixa de temperatura de 50 a 450°C, temperatura máxima para a produção de carvão vegetal utilizada neste estudo. As curvas termogravimétricas (TG) representam a perda de massa, em porcentagem, em função da temperatura, enquanto as curvas DTG correspondem à derivada primeira das curvas TG e apresentam a variação da massa em relação ao tempo, registradas em função da temperatura.

Observa-se que os perfis de degradação térmica da madeira dos diferentes clones apresentaram-se semelhantes, ocorrendo pequenas diferenciações nas temperaturas correspondentes aos picos máximos de degradação, relacionados à degradação das hemiceluloses e celulose, principalmente.

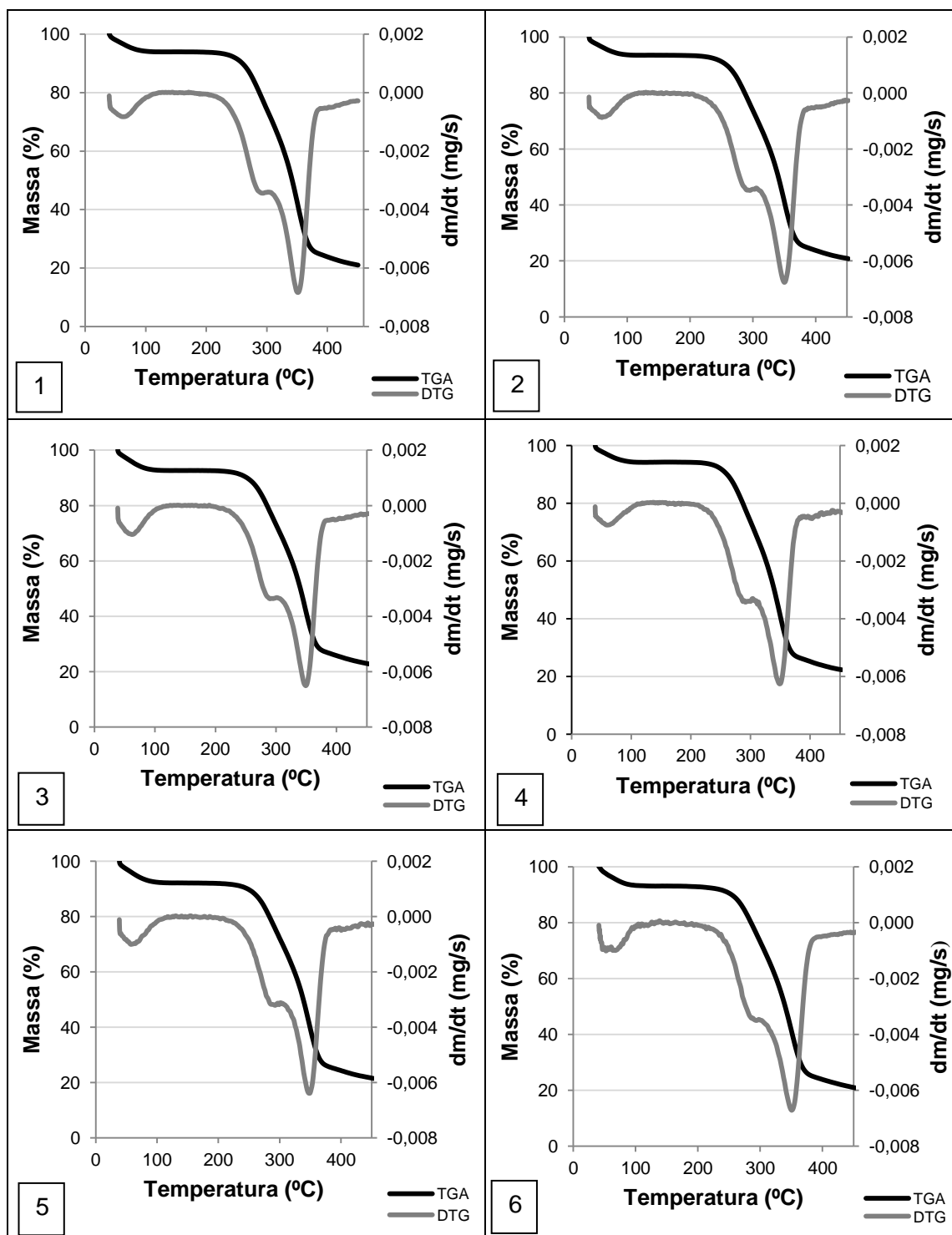


Figura 7 – Curvas TG/DTG da madeira dos clones de *Eucalyptus* spp., para os clones 1, 2, 3, 4 5 e 6 respectivamente. Atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Alguns estudos mostram que a pirólise da madeira pode ser dividida em quatro faixas de degradação: secagem, degradação da celulose, hemiceluloses e lignina.

As curvas TG/DTG mostram três faixas de degradação térmica (Figura 7), sendo a primeira atribuída à secagem da madeira e as outras duas à degradação de seus

principais componentes, devendo ser ressaltado que cada um se degrada de maneira distinta em diferentes faixas de temperatura. Não foi detectada uma faixa específica de degradação de lignina, devido a esta ocorrer em uma ampla faixa de temperatura, além de sua temperatura final de degradação ser superior à temperatura final avaliada, havendo sobreposição das faixas.

A segunda faixa de temperatura que corresponde, principalmente, à degradação térmica das hemiceluloses, e de celulose e lignina em menores proporções teve início em 201,29; 203,24; 207,13; 214,91; 203,24; e 201,29°C, respectivamente para os clones 1, 2, 3, 4, 5 e 6. Seu término ocorreu nas temperaturas de 289,50; 293,31; 293,32; 295,22; 293,31; e 287,60°C, respectivamente para os clones 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

A terceira faixa de degradação térmica iniciou-se em seguida, e se estendeu até 387,20; 389,07; 385,34; 389,07; 390,93; e 400,21°C para os clones 1, 2, 3, 4, 5 e 6, respectivamente, sendo esta faixa de temperatura que corresponde, principalmente, à degradação da celulose. Liao (2003) sugere que o pico de perda de massa para a celulose é posterior à degradação térmica das hemiceluloses, devido à maior quantidade de energia necessária para a despolimerização da cadeia de celulose e a quebra de seus monômeros. As taxas máximas de perda de massa foram alcançadas em temperaturas próximas a 350°C para todos os clones.

A partir de temperaturas próximas a 400°C, verifica-se que a degradação térmica se tornou menor, devido à maior parte dos componentes químicos da madeira, celulose e hemiceluloses, principalmente.

A ausência de um pico de degradação referente à lignina é devido, provavelmente, à sua decomposição térmica ocorrer em uma ampla faixa de temperatura, ressaltando-se que apenas uma pequena fração se decompõe em temperaturas inferiores a 450°C, conforme citado por Várhegyi *et al.* (1997), Müller-Hagedorn *et al.* (2003) e Yang *et al.* (2007) e, portanto, o rendimento em carvão vegetal está intimamente relacionado à composição química da madeira, no que se diz respeito a elevados teores de lignina. Vale salientar que a temperatura de 450°C é a máxima recomendada para a produção de carvão vegetal, sendo que nesta temperatura é possível atrelar maiores rendimentos à qualidade do carvão vegetal.

Na Tabela 6 apresentam-se as médias das perdas de massa obtidas para cada clone de *Eucalyptus*, em função de faixas de temperatura de 50 a 450°C, com intervalos de 50°C. Não foram verificadas diferenças significativas para a perda de massa nessas faixas de temperatura.

Tabela 6 – Valores médios da perda de massa dos clones de *Eucalyptus* em função das faixas de temperatura, em porcentagem

Clones	Faixas de Temperatura (°C)							
	50-100	100-150	150-200	200-250	250-300	300-350	350-400	400-450
1	6,22	0,22	0,09	2,19	17,14	31,62	15,48	2,81
2	5,56	0,22	0,11	2,75	17,96	32,62	15,86	2,86
3	6,41	0,22	0,08	2,23	17,39	32,01	15,18	3,00
4	6,64	0,18	0,12	2,13	17,13	32,26	17,89	2,84
5	7,26	0,34	0,14	2,16	17,76	32,35	15,07	2,87
6	6,75	0,28	0,17	2,38	17,14	31,71	15,54	2,37
Média	6,47	0,24	0,12	2,31	17,42	32,09	15,83	2,79

Na faixa inicial de degradação, que corresponde à fase de secagem da madeira, observa-se perda de massa média de 6,47%. Nesta fase ocorre perda da água de adesão presente na parede celular e que necessita de energia para ser retirada da madeira, sendo esta fase, portanto, endotérmica.

Constatou-se que na faixa de temperatura compreendida entre 100 e 200°C a perda de massa foi mínima, em média 0,36%. De acordo com Randriamantena *et al.* (2009), essa é a chamada zona de estabilidade térmica da madeira, que é limitada pela temperatura inicial de degradação térmica dos principais componentes da madeira. Vale ressaltar que os componentes da madeira são termicamente estáveis nessa faixa de temperatura, desde que não sejam expostos ao calor por períodos prolongados (RAAD *et al.*, 2006). Santos (2010) não observou perda de massa nessa faixa de temperatura, ao estudar quatro clones de *Eucalyptus* spp. aos 7 anos, e Castro (2011) verificou perda de massa média de 0,53% para três clones de *Eucalyptus* spp., também aos 7 anos.

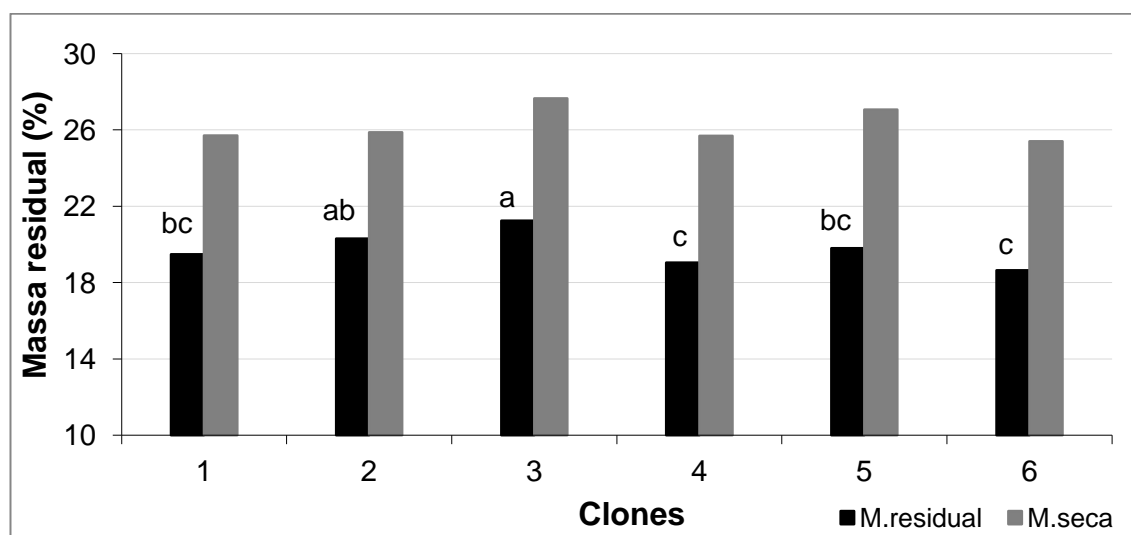
De 250 a 300°C verifica-se que a perda de massa média foi de 17,42%; pode-se inferir que a maior parte dessa massa perdida é atribuída à degradação das hemiceluloses. Entre as temperaturas de 200 e 300°C, Santos (2010) observou perdas de massa entre 16 e 19% e Castro (2011) verificou, em média, 19,6% de perda de massa, ambos para clones de *Eucalyptus* spp. aos 7 anos de idade, valores estes correspondentes aos verificados no presente estudo.

Entre as faixas de temperatura de 300 a 350°C e 350 a 400°C ocorreram as maiores perdas de massa, em média 32,09 e 15,83%, totalizando 47,93%. Se for

considerada a porcentagem total de celulose presente na madeira dos clones do presente trabalho, em torno de 48%, pode-se dizer que a celulose quase em sua totalidade foi degradada nessa faixa de temperatura, mesmo considerando que há degradação, em menores proporções, dos demais constituintes químicos da madeira. Santos (2010) e Castro (2011) verificaram perdas de massa iguais a 46,4 e 50%, respectivamente, entre as temperaturas de 300 a 400°C. Tal fato evidencia a baixa contribuição da celulose para o rendimento em carvão vegetal ainda que este seja o componente presente em maior porcentagem expressividade na madeira. Alguns autores mencionam que a massa residual de celulose em temperatura de 450°C varia entre 5 e 10% (Di BLASI, 1998; YANG *et al.*, 2007; SHEN *et al.*, 2010).

Os clones 1 e 6 apresentaram menores porcentagens de perda de massa na faixa de temperatura compreendida entre 300 e 400°C, faixa em que ocorre a máxima degradação da celulose, provavelmente por estes clones apresentarem maiores índices de cristalinidade da celulose. O contrário pode ser observado para os clones 2 e 4, que apresentaram os menores índices de cristalinidade. Contudo, essa menor degradação não foi suficiente para que os clones 1 e 6 fossem responsáveis pelas maiores massas residuais (Figura 8), provavelmente devido à influência de outras propriedades da madeira, como o teor de lignina e a relação S/G.

A Figura 8 apresenta os valores médios de massa residual, considerando-se a massa de madeira úmida e a massa de madeira absolutamente seca (a.s.).



Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Figura 8 – Valores médios de massa residual, considerando-se a massa de madeira úmida e a massa de madeira absolutamente seca (a.s.).

Houve diferenças significativas entre os clones para a variável massa residual, quando considerada a massa úmida de madeira. A menor massa residual foi encontrada para o clone 6 (18,6%) e a maior para o clone 3 (20,3%). Contudo, para efeito de comparação entre diferentes materiais genéticos, essa perda de massa não deve ser considerada a fim de comparar a resistência à degradação térmica da madeira dos diferentes clones por ser uma análise gravimétrica, logo se deve adotar como referência a madeira seca.

Ao considerar a massa residual obtida para cada clone, quando foi considerada a madeira absolutamente seca, verificou-se que não houve diferenças significativas entre os clones, o que indica que a resistência à degradação térmica dos diferentes materiais genéticos avaliados é similar. As massas residuais obtidas variaram de 25,4 a 27,6 para os clones 6 e 3, respectivamente. Observa-se que estes valores são inferiores aos obtidos para o rendimento gravimétrico em carvão vegetal, devido principalmente à maior área superficial da madeira nas análises termogravimétricas, uma vez que as análises são realizadas com madeira moída e classificada em peneira de 270 mesh. Ao considerar a madeira seca, verificou-se que os clones avaliados neste estudo são mais resistentes à degradação térmica quando comparados aos clones de *Eucalyptus* spp., aos 7 anos, avaliados por Santos (2010), e menos resistentes à degradação térmica quando comparados aos clones de *Eucalyptus* avaliados por Castro (2011), com a mesma idade. As autoras encontraram massa sólida residual média de 14,75 e 30,2%, respectivamente.

Esperava-se maior rendimento em carvão vegetal para os clones que apresentassem menores perdas de massa total. No entanto, esse desempenho não foi confirmado, já que as maiores massas residuais da análise termogravimétrica foram observadas para os clones 2 e 3, enquanto os maiores rendimentos em carvão foram verificados para os clones 5 e 6, os quais apresentaram menores massa residuais na análise termogravimétrica. Uma possível explicação para tal fato seria a taxa de aquecimento.

A Figura 9 apresenta as curvas termogravimétricas (TG/DTG) para a celulose, as xilanas e a lignina e a Tabela 7 suas respectivas perdas de massa.

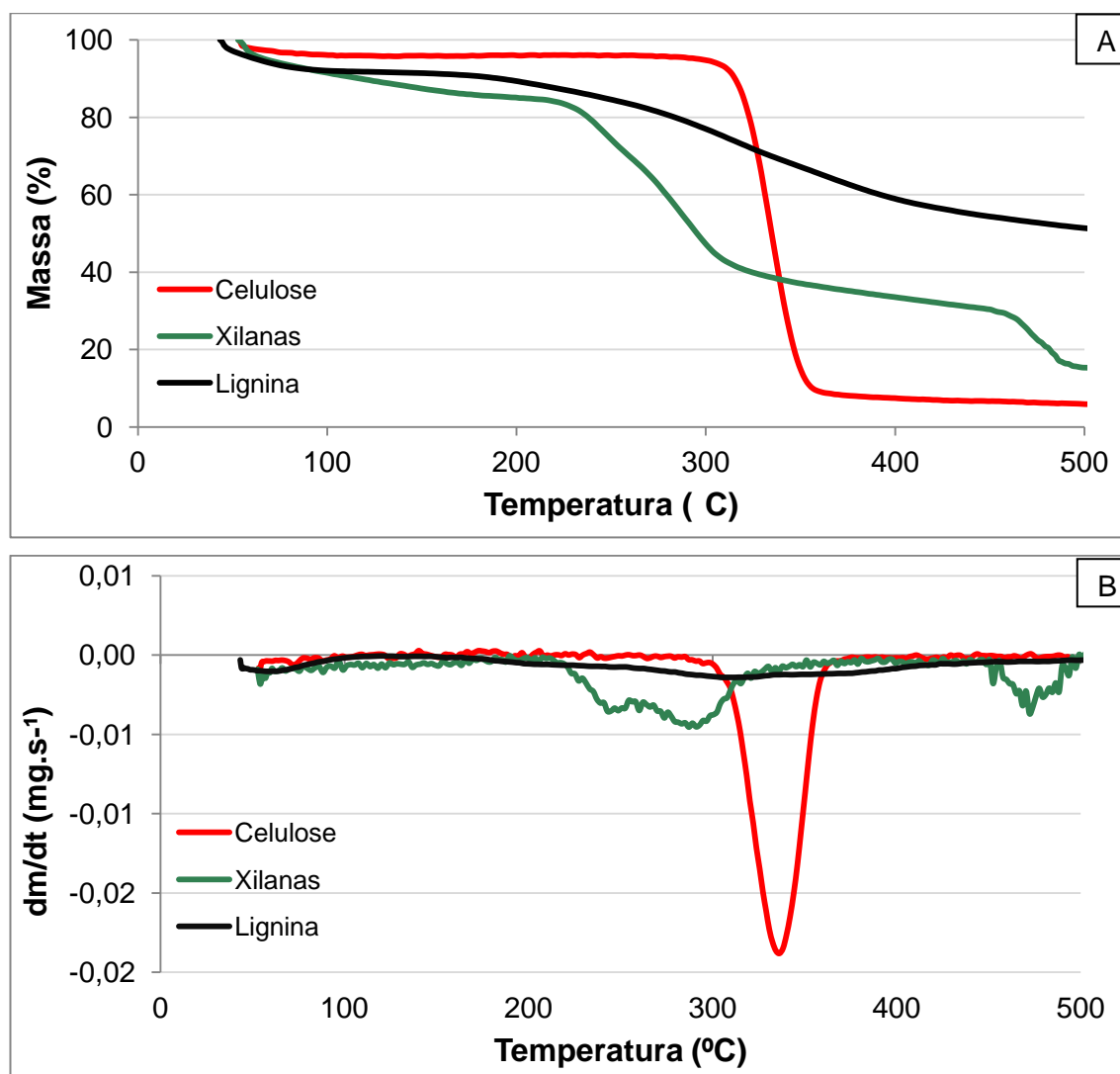


Figura 9 – Curvas TG (A) e DTG (B) dos principais componentes da madeira (amostras comerciais). Atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Tabela 7 – Perda de massa dos principais componentes da madeira em função das faixas de temperaturas, em porcentagem (amostras comerciais)

Componentes	Faixas de Temperatura (°C)								MR	MR a.s.
	50-100	100-150	150-200	200-250	250-300	300-350	350-400	400-450		
Celulose	3,95	0,13	0,00	0,00	1,23	80,22	7,03	0,81	6,64	10,58
Xilana	8,42	4,11	2,36	11,11	27,02	9,85	3,43	3,25	30,45	38,87
Lignina	7,99	0,61	2,00	4,77	7,81	9,96	8,24	4,67	53,96	61,94

MR= massa residual considerando-se a umidade da madeira, em %; e MR a.s.= massa residual, considerando-se a massa inicial absolutamente seca.

Observam-se diferenças na degradação térmica dos três componentes da madeira, sendo que inicialmente ocorre a perda de água para ambos os componentes, até temperaturas próximas a 100°C.

A decomposição térmica da celulose ocorre em uma única etapa, uma vez que esta é um polímero de cadeia linear, constituída exclusivamente por unidades de β -D-anidroglicopirranose. Observa-se que a celulose é termicamente estável entre as temperaturas próximas de 100 até 294,6°C e a partir desta temperatura iniciou-se sua degradação térmica até a temperatura de 371,7°C, com provável liberação de gases inflamáveis e a formação de um resíduo sólido que a partir deste ponto é termicamente estável, até a temperatura final avaliada.

Até a temperatura de 450°C, observou-se que a celulose apresentou uma massa residual de 10,58%, considerando-se a massa inicial a.s. de celulose. Considerando que a madeira dos clones estudados apresentou, em média, 47,74% de celulose, pode-se dizer que ao final da carbonização, em média, apenas 5,05% da massa de celulose presente na madeira contribuiu para o rendimento em carvão vegetal.

Verifica-se que a decomposição da xilana iniciou em temperaturas inferiores aos outros dois componentes, tendo a maior perda de massa ocorrida principalmente entre as temperaturas de 213,47 a 393,77°C, com a presença de dois picos de degradação térmica observados nas temperaturas de 248,70 e 292,91°C, porém com menor amplitude que o pico de degradação da celulose. Na temperatura de 450°C encontrou-se presente um resíduo sólido de 38,87% da massa inicial a.s. de xilana. Há, porém, outro pico de degradação térmica das xilanas, compreendido entre as temperaturas de 456,02 e 499,02°C, com perda de massa de 14,26% neste intervalo de temperatura, resultando em uma massa residual de 24,61% na temperatura de 500°C. Tsujiyama e Miyamori (2000) atribuíram a este último pico de degradação, frações de lignina em que estão complexadas com os polissacarídeos, denominados complexos lignina-carboidratos (CLC).

A presença destes três picos de degradação e a grande massa residual de xilanas indicam, possivelmente, a presença de outros componentes, além das cadeias β -D-xilose, como por exemplo, resíduos de lignina, devido à não deslignificação total durante o processo de extração das xilanas. Quando considerado o teor médio de 11,0% de xilanas na madeira e as massas residuais de 38,87 e 24,61% nas temperaturas de 450°C e 500°C, respectivamente, as xilanas contribuiriam, em média, com 4,35% ou 2,71% do rendimento em carvão vegetal. Estas elevadas massas residuais indicam que

a degradação térmica das hemiceluloses da madeira é diferente para o componente isolado avaliado, uma vez que as unidades β -D-xilose são mais instáveis que as unidades β -D-glicose e sua massa residual foi maior que da celulose.

A lignina é o componente da madeira que apresenta a menor degradação térmica, cujas reações ocorrem lentamente, começando em 160°C, até temperaturas superiores a 450°C, com pico de degradação pouco pronunciado em 312,08°C. A 450°C o resíduo sólido proveniente da lignina corresponde a 61,94%, que se refere ao rendimento médio em carvão vegetal correspondente a 18,61%, ao considerar o teor médio de 30,05% de lignina na madeira. Portanto, pode-se afirmar que a lignina é o componente que mais contribui para o rendimento em carvão vegetal.

O somatório as porcentagens de celulose, xilanas e lignina que hipoteticamente contribuiriam para a massa residual sólida total do processo foi de 28%, considerando-se a temperatura de 450°C, valor ligeiramente superior aos observados na análise termogravimétrica da madeira dos diferentes clones, que variou de 25,4 a 27,6%. Esta diferença pode ser atribuída às diferenças químicas entre os componentes isolados em relação aos que estão presentes na sua forma original na madeira, além de a análise termogravimétrica da madeira considerar os extrativos.

Os resultados referentes às curvas TG/DTG e porcentagens de perda de massa nas diferentes faixas de temperatura dos principais componentes da madeira estão em conformidade com os encontrados em outros trabalhos, como aqueles desenvolvidos por Di Blasi (1998), Ball *et al.* (2004), Yang *et al.* (2007) e Campos (2008).

5.2.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na Figura 10 estão representadas as curvas DSC da madeira para os seis clones avaliados, a partir da curva intermediária obtida para cada clone, na faixa de temperatura compreendida entre 50°C a 450°C, temperatura máxima indicada para a produção de carvão vegetal. A DSC fornece a informação se a reação é caracterizada por liberação de calor (exotérmica) ou absorção de calor (endotérmica), além de fornecer a quantidade de calor envolvido na reação.

De acordo com Oliveira (2009), os dados de DSC devem ser analisados sempre com cautela, já que eles mostram o efeito total das reações que incidem diretamente sobre a madeira, denominadas reações primárias, e aquelas que incidem na decomposição dos produtos intermediários, tais como vapores orgânicos e

levoglucosana, denominadas reações secundárias, sendo essas reações complexas, consecutivas e/ou simultâneas.

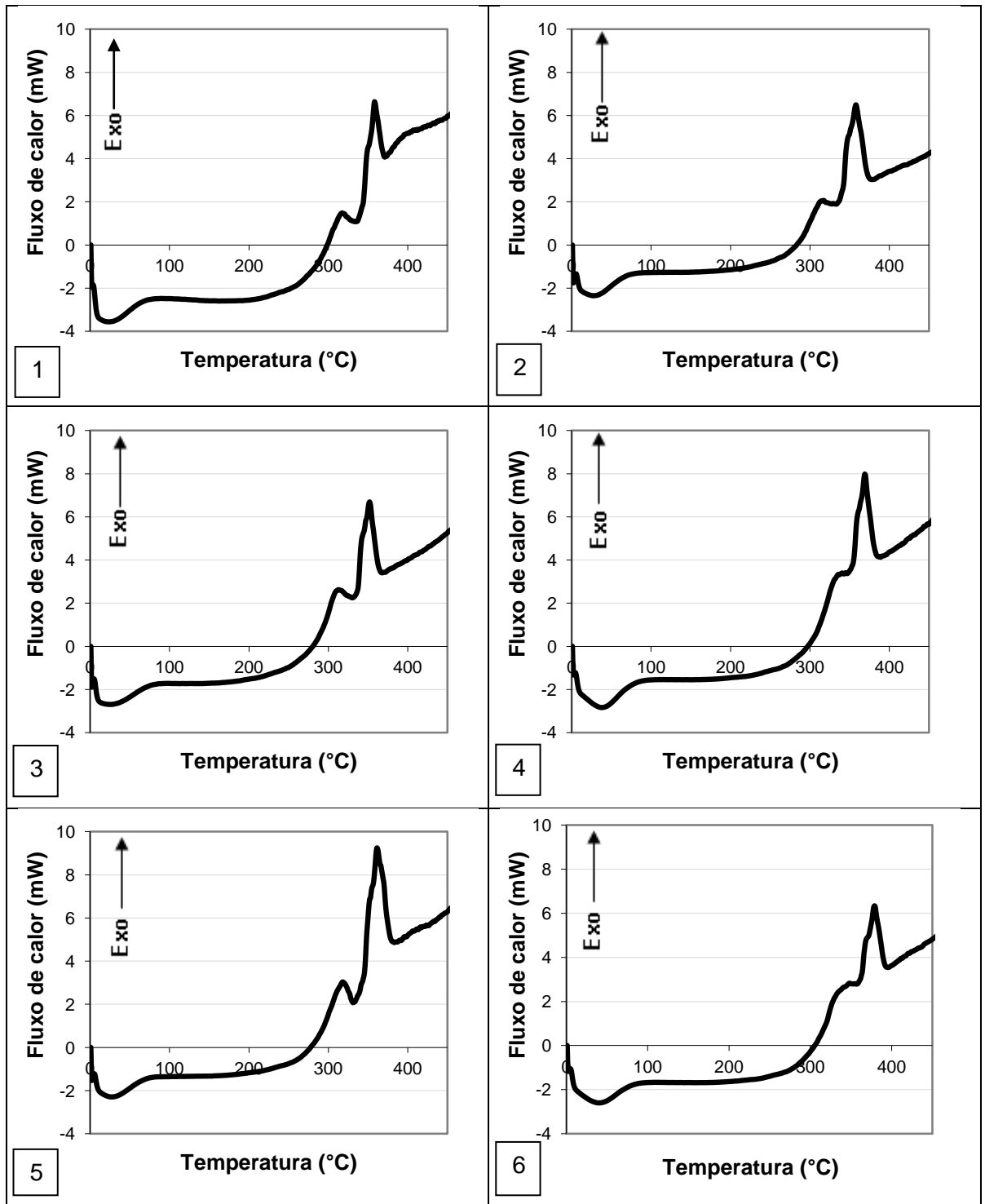


Figura 10 - Curvas DSC da madeira dos clones 1, 2, 3, 4, 5 e 6, respectivamente. Atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Na Tabela 8 estão as temperaturas relacionadas ao início do processo exotérmico e aos picos máximos das curvas DSC da madeira dos diferentes clones de *Eucalyptus* spp.

Tabela 8 – Temperaturas relacionadas com o início do processo exotérmico e com os picos máximos das curvas DSC da madeira dos diferentes clones de *Eucalyptus*

Clones	Temperatura (°C)		
	Início Fase Exotérmica	Máxima 1° Pico Exo	Máxima 2° Pico Exo
1	302,74	328,33	369,47
2	293,61	327,88	369,90
3	283,99	317,33	357,53
4	298,38	341,30	366,14
5	276,05	324,51	370,29
6	306,17	333,25	381,58

A curva DSC mostra um pico endotérmico entre as temperaturas de 50 e 100°C, que pode ser atribuído à perda de água da madeira, pois se faz necessária energia para a secagem da mesma. A variação da entalpia (ΔH) neste intervalo de temperatura foi de 173,53; 114,56; 145,64; 206,21; 113,75; e, 192,47 J.g⁻¹, respectivamente para a madeira dos clones 1, 2, 3, 4, 5 e 6, indicando maior umidade da madeira dos clones 1, 4 e 6. De acordo com Oliveira (2003), inicialmente a madeira absorve energia necessária à secagem e ruptura das ligações químicas de seus componentes estruturais, passando a liberar energia assim que os produtos de degradação térmica vão sendo formados. Segundo Leroy *et al.* (2010), o dióxido de carbono, água e traços de compostos orgânicos são liberados entre as temperaturas de 100 a 200°C.

Observa-se que a liberação de calor inicia-se em temperaturas acima de 275°C, para todos os clones avaliados, evidenciando que os componentes químicos da madeira começam a se decompor a partir desta temperatura, conforme mencionado na análise termogravimétrica (Figura 7). Entre os clones avaliados, a madeira do clone 5 foi a que apresentou o início do processo exotérmico em menor temperatura (276,05°C), enquanto para a madeira do clone 6 tal fato ocorreu em maior temperatura (306,17°C), em relação aos demais clones.

Verifica-se a presença de dois picos exotérmicos para a decomposição térmica da madeira dos clones de *Eucalyptus*, o que está em conformidade com os trabalhos realizados por Tsujiyama e Miyamori (2000) e Leroy *et al.* (2009). Estes picos são atribuídos à entalpia de formação dos produtos gasosos liberados durante a pirólise (LELLES *et al.*, 1995).

O primeiro pico exotérmico foi verificado entre as temperaturas de 317,33°C (clone 3) a 341°C (clone 4) e pode ser atribuído principalmente à degradação térmica das hemiceluloses. Contudo, estas temperaturas são relativamente superiores às encontradas em trabalhos em que a degradação das hemiceluloses foi avaliada (YANG *et al.*, 2007; SHEN *et al.*, 2010), o que pode ser explicado, provavelmente, pela degradação simultânea de outros componentes da madeira, principalmente lignina. Porém, Leroy *et al.* (2010) ao estudar a decomposição térmica de holoceluloses da madeira de quatro espécies nativas de Córsega (ilha francesa localizada no Mar Mediterrâneo), encontraram picos exotérmicos próximos às temperaturas citadas, atribuídos à decomposição das hemiceluloses.

Posteriormente a este primeiro pico, pode-se verificar queda no fluxo de calor para ambos os clones. Esse desempenho pode ser relacionado à pirólise da celulose, que é endotérmica, devido ao elevado gasto de energia nas reações de despolimerização (YANG *et al.*, 2007; HAYKIRI-ACMA *et al.*, 2010), o que também pode ser observado na Figura 11, que mostra a decomposição térmica dos principais componentes da madeira.

O segundo pico exotérmico ocorreu em temperaturas que variaram de 357,53°C (clone 3) a 381,58°C (clone 6). A variação da entalpia (ΔH) foi de -147,22; -213,29; -177,19; -183,29; -300,19; e, -151,50J.g⁻¹, respectivamente para a madeira dos clones 1, 2, 3, 4, 5 e 6. Oliveira (2009) cita que este pico se deve, provavelmente, à degradação dos produtos originários durante a decomposição térmica da celulose. Observa-se que o fluxo de calor liberado foi maior em relação ao primeiro pico, uma vez que quanto maior a formação de produtos gasosos maior será a energia liberada (OLIVEIRA, 2003), sendo que os picos referentes à madeira dos clones 4 e 5 apresentaram maiores amplitudes, devido, provavelmente, aos seus maiores teores de celulose, em relação aos demais clones.

A partir de aproximadamente 380°C até 450°C o fluxo de calor, independentemente do clone, tornou-se crescente, provavelmente devido à degradação

térmica da lignina, cuja liberação de calor torna-se mais intensa a partir de temperaturas próximas a 400°C, como observado na Figura 11.

Em outros trabalhos também foi verificado que o balanço da degradação térmica da madeira é exotérmica. Soares (2011), obteve entalpia média entre 7,07 e 9,31 kJ.g⁻¹ para madeira de *E. grandis* x *E. urophylla* aos 7 anos de idade. Leroy *et al.* (2010) encontraram entalpias de reação entre -10,9 a -12,5 kJ.g⁻¹ para quatro espécies de madeira nativas de Córsega, que apresentaram 50% de holocelulose, 40% de lignina e 10% de extrativos. As diferenças encontradas podem ser atribuídas, principalmente à composição química das madeiras.

Na Figura 11 estão apresentadas as curvas DSC para os principais componentes da madeira (amostras comerciais).

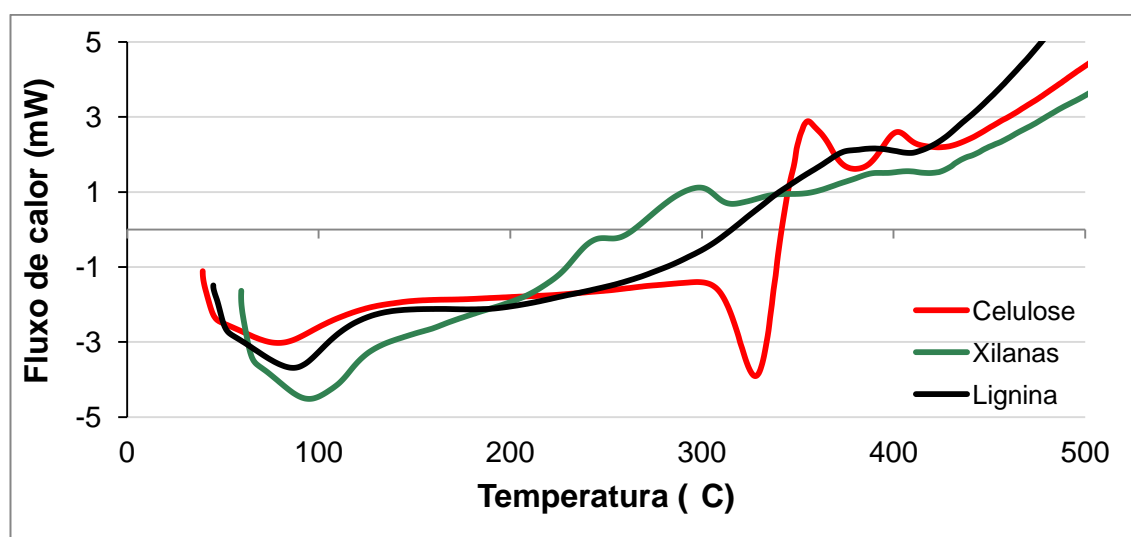


Figura 11 – Curvas DSC dos principais componentes da madeira (amostras comerciais). Atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10°C/min.

As curvas DSC dos três principais componentes da madeira são correspondentes às suas respectivas curvas de perda de massa, uma vez que os picos correspondentes à degradação térmica (TG/DTG) e à liberação/consumo de energia (DSC) foram encontrados em temperaturas semelhantes.

A decomposição térmica foi diferente para cada um dos principais componentes da madeira, devido às diferenças em suas estruturas químicas e, portanto nas reações envolvidas na pirólise de cada um (YANG *et al.*, 2007), sendo que, inicialmente, a celulose, xilanas e lignina apresentaram picos endotérmicos atribuídos à remoção de água, em temperaturas próximas a 100°C.

O fluxo de calor observado na curva DSC da celulose apresentou pequena variação, de -1,89 a -1,60mW, entre as temperaturas de 150,12 a 308,36°C. A decomposição térmica da celulose iniciou-se nesta última temperatura e exibiu um pico endotérmico com alta amplitude em 330,96°C, devendo ser ressaltado que o processo passa a ser exotérmico a 342,98°C. Há dois picos exotérmicos, a 358 e a 406°C, atribuídos provavelmente à degradação dos produtos gerados durante a decomposição da celulose (SHEN *et al.*, 2010). Leroy *et al.* (2010) afirmam o valor da entalpia da degradação térmica da celulose é pouco variável para a celulose de qualquer madeira, em média -6,89 kJ.g⁻¹.

Verifica-se que o fluxo de calor para as xilanas foi crescente a partir da temperatura média de 100°C, correspondente às perdas de massa apresentadas na Tabela 7. As reações tornaram-se exotérmicas na temperatura de 267,13°C e posteriormente houve um pico máximo de liberação de energia em 301,49°C. Segundo Leroy *et al.* (2010) as hemiceluloses podem ser consideradas componentes altamente energéticos, com entalpia de -15,11 kJ.g⁻¹. Apesar do pico exotérmico atribuído às hemiceluloses ser menor em relação ao pico exotérmico da celulose, esta apresenta um pico endotérmico, com alto consumo de energia, contribuindo para que a entalpia relacionada à celulose seja menor.

A curva DSC correspondente à lignina apresentou fluxo de calor crescente desde a temperatura de 133,01 até 378,28°C, sendo que o processo tornou-se exotérmico em 321,37°C. O fluxo de calor apresentou pequenas variações da temperatura de 378,28 a 417,94°C, aumentando a partir desta até temperaturas superiores a 450°C. A curva DSC da lignina apresentou um pico pouco pronunciado em 385,49°C, correspondendo à lenta degradação térmica desse componente da madeira. Leroy *et al.* (2010) encontrou uma entalpia de reação de -16,33 kJ.g⁻¹ para ligninas extraídas da madeira de quatro espécies de Córsega.

Comparando-se a entalpia de reação dos três principais componentes da madeira, obtidas por Leroy *et al.* (2010) fica evidente a grande contribuição das ligninas e hemiceluloses para o aumento da entalpia de reação da madeira e a pequena contribuição da celulose. Assim, era esperado que a madeira com maior teor de celulose e menor de lignina e hemiceluloses apresentasse menor entalpia comparada àquela com maior teor de lignina e hemiceluloses e menor teor de celulose, porém, tal fato não foi observado no presente estudo.

5.3. Propriedades do Carvão Vegetal

5.3.1. Rendimentos gravimétricos em carvão vegetal, gases condensáveis, gases não-condensáveis

O rendimento médio em carvão vegetal (RGCV), em gases condensáveis (RGGC) e em gases não condensáveis (RGNC) para os clones de *Eucalyptus* spp. está na Tabela 9.

Tabela 9 – Rendimentos gravimétricos em carvão vegetal, gases condensáveis, gases não condensáveis, em porcentagem

Clones	RGCV	RGGC	RGNC
1	34,96 ab	38,45 a	26,58 b
2	34,71 ab	35,47 ab	29,60 ab
3	34,93 ab	36,47 a	28,82 b
4	34,33 b	31,54 b	34,13 a
5	35,40 ab	36,45 a	28,15 b
6	35,76 a	35,24 ab	29,00 b

RGCV= Rendimentos gravimétricos em carvão vegetal; RGGC = rendimentos gravimétricos em gases condensáveis; e RGNC= rendimentos gravimétricos em gases não condensáveis. Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Os rendimentos gravimétricos médios em carvão vegetal obtidos para os diferentes clones são considerados satisfatórios. Vale ressaltar que o rendimento em carvão vegetal produzido em grande escala tende a ser menor porque os parâmetros de carbonização, como temperatura final, taxa de aquecimento, dimensões das peças e umidade da madeira afetam o processo, enquanto que neste estudo essas variáveis foram preestabelecidas e mantidas em todas as carbonizações realizadas.

O maior valor médio de RGCV foi encontrado para o clone 6 e o menor para o clone 4, embora seus rendimentos não tenham diferido significativamente dos clones 1, 2, 3 e 5. Já o RGGC foi maior para os clones 1, 3 e 5, inferior para o clone 4 e intermediário para os clones 2 e 6. Para o RGNC foram obtidos valores opostos aos do RGGC: o clone 4 apresentou valores superiores para esse parâmetro, os clones 1, 3, 5 e 6 valores médios inferiores e o clone 2, intermediários.

As propriedades químicas da madeira influenciaram de maneira expressiva o RGCV, atribuindo os melhores desempenhos em produção de carvão vegetal àqueles clones cujas madeiras apresentaram um conjunto de propriedades químicas como alto teor de lignina total e baixo teor de extrativos, altos índices de cristalinidade e baixas relações S/G. Verificaram-se, também, as maiores densidades básicas da madeira para os clones 3, 5 e 6, que obtiveram os maiores RGCV, porém a relação contrária não foi observada para os clones com menores densidades, a exemplo do clone 1, indicando que apesar desta ser um importante índice de qualidade da madeira, não pode ser utilizada isoladamente como parâmetro de escolha de materiais genéticos para a produção de carvão vegetal. Considerando-se os rendimentos em gases condensáveis e não condensáveis não foi observada nenhuma relação entre esses e as propriedades da madeira.

Arantes (2009), ao determinar as propriedades da madeira e do carvão vegetal de um clone híbrido de *E. urophylla* x *E. grandis*, encontrou valores entre 33,68 e 35,07%; 46,69 e 48,32%; e 17,33 e 18,24%, respectivamente, para RGCV, RGGC e RGNC, aos 6 anos de idade, utilizando temperatura máxima de carbonização de 450°C e taxa de aquecimento de 1,67°C.min⁻¹, durante quatro horas. Os RGCVs encontrados pela autora são próximos aos aqui encontrados, por outro lado, o RGGC foi superior no trabalho de Arantes (2009) e, conseqüentemente, menor foi o valor de RGNC, o que provavelmente ocorreu devido ao aparato responsável por condensar os gases ter sido menos eficiente no presente estudo.

Rocha (2011), ao avaliar o desempenho de um clone de *E. urophylla* x *E. grandis* em diferentes espaçamentos, aos 7 anos de idade, encontrou rendimentos de 28,01 a 30,08% para carvão vegetal, 31,12 a 34,82% para gases condensáveis e 36,20 a 39,63% para gases não condensáveis. A autora utilizou uma marcha de carbonização menor, com duração média de 3,5 horas e temperatura final de 450°C, a uma taxa de aquecimento de 1,67°C.min⁻¹, no entanto, o rendimento em carvão vegetal foi inferior ao verificado para os clones avaliados. Tal fato mostra que os clones analisados neste estudo apresentaram melhor desempenho para produção de carvão vegetal em relação ao clone estudado por Rocha (2011).

Castro (2011), ao avaliar três clones de *Eucalyptus* spp. aos 3, 4, 5 e 7 anos de idade, encontrou valores médios de 32,61 a 34,96% para RGCV, 43,32 a 47,13% para RGGC e 18,59 a 22,30% para RGNC, utilizando temperatura máxima de carbonização de 450°C e taxa de aquecimento de 1,67°C.min⁻¹, durante 4,5 horas. O rendimento em

carvão vegetal foi semelhante ao do presente estudo, enquanto os rendimentos em gases condensáveis e não condensáveis foram maior e menor, respectivamente.

Na Tabela 10 estão as correlações entre as propriedades da madeira que influenciaram significativamente o rendimento gravimétrico em carvão vegetal.

Tabela 10 – Correlações entre as propriedades da madeira com o rendimento gravimétrico em carvão, independentemente do clone

Variáveis	C/A	C	H	O	Extrat.	Lig. Tot.	Cel.	IC	S/G
RGCV	-0,57*	0,50*	0,61*	-0,51*	-0,51*	0,31	-0,32	0,50*	-0,58*

* Correlações significativas, a 5% de probabilidade. C/A= relação cerne/alburno; C, H, O= teor de carbono, hidrogênio e oxigênio, respectivamente, em %; Extrat.= teor de extrativos, em %; Lig. Tot.= lignina total, em %; Cel.= celulose, em %; IC= índice de cristalinidade, em %; e S/G= relação siringila/guaiacila.

As propriedades da madeira determinam o rendimento e a qualidade do carvão vegetal, juntamente com o processo de produção utilizado. Neste estudo, as propriedades químicas exerceram grande influência sobre o rendimento em carvão vegetal.

Foi observada correlação significativa negativa entre a relação C/A e o rendimento em carvão vegetal, o que pode estar relacionado ao fato de os maiores teores de extrativo na madeira terem contribuído para a diminuição do rendimento em carvão vegetal, e esses são mais concentrados no cerne. Pode-se dizer que isso se deve ao fato de a maior parte dos extrativos degradarem-se a baixas temperaturas e não contribuir para o aumento do rendimento em carvão vegetal. Este resultado não é condizente com o obtido no trabalho de Frederico (2009), que encontrou correlação positiva (0,37), a 10% de probabilidade, entre o teor de extrativos e o rendimento em carvão vegetal. Em outros estudos, porém, não foram encontradas correlações significativas entre o teor de extrativos e o RGCV, como os trabalhos desenvolvidos por Castro (2011), Santos *et al.* (2011) e Soares (2011).

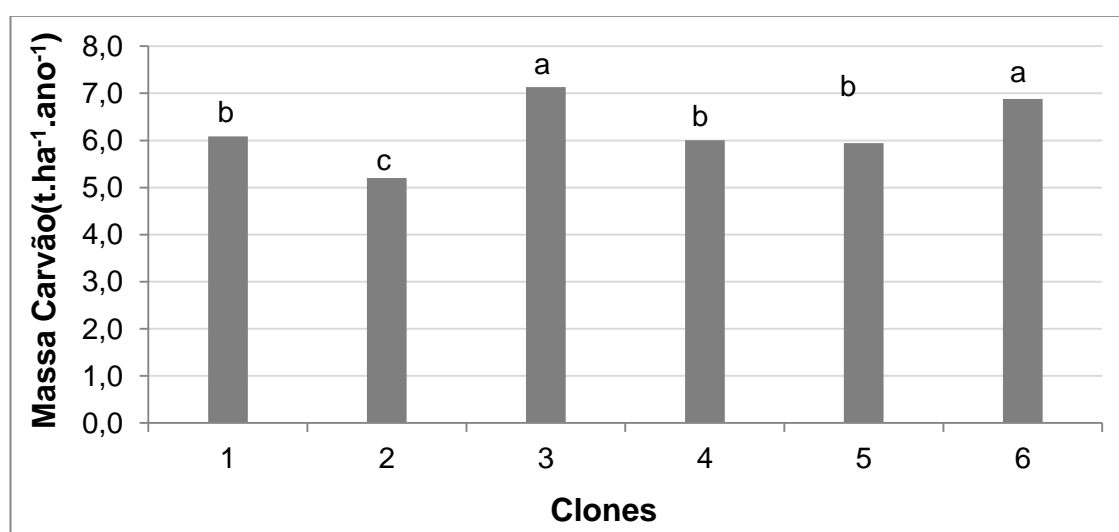
Os teores de carbono e hidrogênio correlacionaram-se positivamente com o rendimento em carvão, e o teor de oxigênio apresentou correlação negativa. Tal fato é devido, possivelmente, ao rompimento preferencial das ligações menos estáveis durante a carbonização, como as ligações C-O-C, havendo perda de oxigênio e, portanto, tal

elemento contribui negativamente para o RGCV, sendo que as estruturas que contêm ligações C-C ou C=C, como a lignina, irão conferir maiores rendimentos em carvão.

Apesar de haver tendência positiva da relação entre o teor de lignina e negativa entre o teor de celulose com o rendimento em carvão vegetal, como pode ser observado na Tabela 8, ambos não apresentaram correlações significativas, predominando o efeito da relação S/G e o índice de cristalinidade no rendimento em carvão vegetal. Observa-se que o maior índice de cristalinidade e a menor relação S/G promoveram incrementos no rendimento em carvão vegetal, visto que as estruturas cristalinas da celulose e as maiores proporções de unidades guaiacila, que contribuem para a maior condensação da lignina, aumentaram, possivelmente, a resistência da madeira à degradação térmica (KIM *et al.*, 2010; SANTOS, 2010; CASTRO, 2011; SOARES, 2011).

5.3.2. Estimativa da massa de carvão vegetal

A Figura 12 apresenta os valores médios da estimativa de massa de carvão vegetal para cada um dos clones avaliados e o teste de comparação múltipla realizado.



Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Figura 12 – Valores médios da estimativa de massa de carvão vegetal dos diferentes clones de *Eucalyptus* spp.

Os clones 3 e 6 apresentaram as maiores massas de carvão vegetal, 7,13 e 6,88 t.ha⁻¹.ano⁻¹, respectivamente. Os clones 1, 4 e 5 apresentaram valores intermediários, 6,09; 6,00; e, 5,94 t.ha⁻¹.ano⁻¹, respectivamente, enquanto que foi encontrada a menor estimativa de massa de carvão para o clone 5 (5,94 t.ha⁻¹.ano⁻¹).

Santos (2010) ao avaliar 4 clones de *Eucalyptus* spp. aos 7 anos de idade encontrou massas estimadas de carvão entre 6,2 e 8,1 t.ha⁻¹.ano⁻¹, valores superiores aos do presente estudo, provavelmente pela autora utilizar IMA com casca. Já Rocha (2011), ao avaliar o desempenho de um clone de *E. urophylla* x *E. grandis* em diferentes espaçamentos, aos 7 anos de idade, encontrou valores entre 5,11 e 6,16 t.ha⁻¹.ano⁻¹ para a estimativa de massa de carvão, valores compatíveis aos encontrados neste trabalho.

As maiores massas estimadas de carvão para os clones 3 e 6 são devido a estes apresentarem maiores valores de Incremento Médio Anual sem casca (IMA s/c) ,35,4 e 34,2m³.ha⁻¹.ano⁻¹, respectivamente, conforme apresentados na Tabela 1. Além disso, o clone 3 apresentou uma das maiores densidades e o clone 6, o maior rendimento em carvão vegetal.

Dentre os clones que apresentaram valores de massa de carvão intermediários, destaca-se o clone 5 que apresentou um baixo IMA s/c, 28,7m³.ha⁻¹.ano⁻¹, porém apresentou a maior densidade básica da madeira entre os clones avaliados e um rendimento em carvão satisfatório, o que contribuiu para que sua massa de carvão por ha.ano. O clone 1 cujo IMA s/c foi de 32,8m³.ha⁻¹.ano⁻¹, apresentou a menor densidade da madeira e um rendimento intermediário em carvão. Já o clone 4, apresentou um IMA s/c de 31,9m³.ha⁻¹.ano⁻¹, baixa densidade básica da madeira e o menor rendimento em carvão.

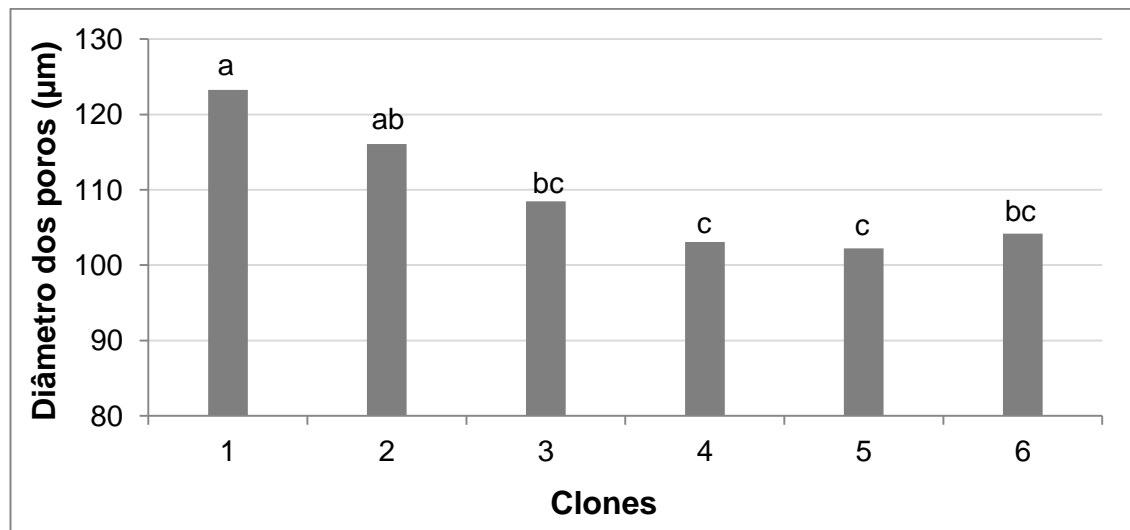
Já o clone 2 para o qual verificou-se a menor massa estimada de carvão, apresentou o menor IMA s/c, 27,5m³.ha⁻¹.ano⁻¹, além de uma baixa densidade e rendimento intermediário em carvão.

Os resultados da estimativa de massa evidenciam a importância da produtividade volumétrica na seleção de um material genético, mostrando também a contribuição da densidade básica da madeira e do rendimento em carvão.

5.3.3. Propriedades anatômicas do carvão vegetal: análise morfológica de poros

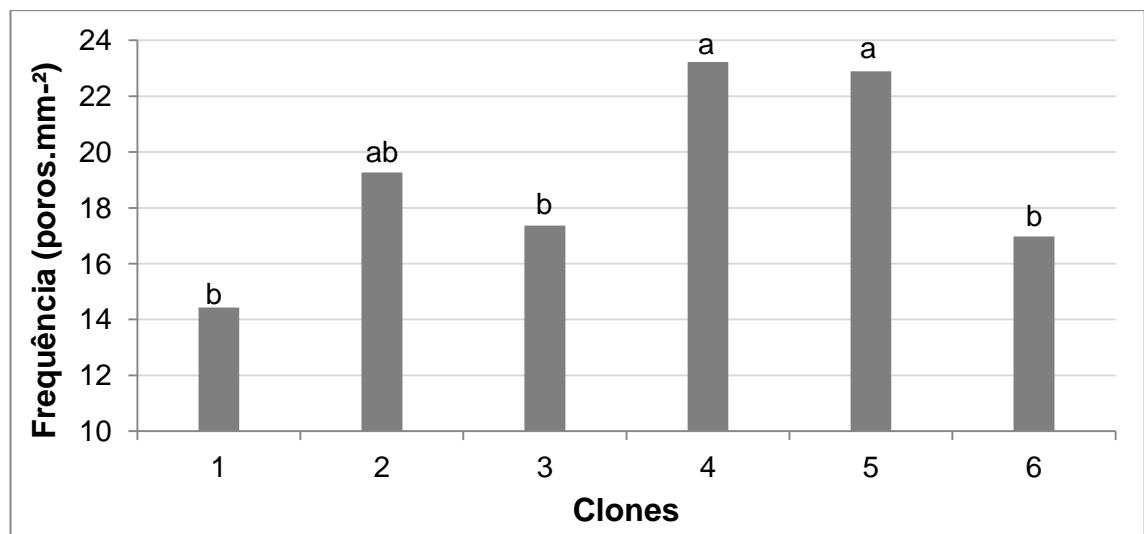
As modificações na estrutura anatômica, quando se transforma a madeira em carvão vegetal, são principalmente referentes aos parâmetros quantitativos, como a espessura das fibras e o diâmetro dos poros, sendo a organização celular, geralmente, mantida após a carbonização.

Nas Figuras 13 e 14 estão o diâmetro médio tangencial e a frequência de poros no carvão vegetal dos diferentes clones de *Eucalyptus* spp.



Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Figura 13 – Valores médios do diâmetro tangencial dos poros do carvão vegetal dos diferentes clones de *Eucalyptus* spp.



Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Figura 14 – Valores médios da frequência de poros no carvão vegetal dos diferentes clones de *Eucalyptus* spp.

O diâmetro dos poros no carvão vegetal, comparado aos da madeira que lhe deu origem, contraiu, em média, 18,6%, o que aumentou a frequência dos poros em cerca de duas vezes. Durante a carbonização da madeira, ocorre a degradação dos componentes da parede celular e conseqüentemente, o volume ocupado pelo carvão vegetal num

forno, por exemplo, é expressivamente menor que o volume de madeira enfiada. Tal fato caracteriza a contração do material carbonizado e do diâmetro dos poros e considerando uma mesma área, respectivamente, de madeira e carvão vegetal, a frequência de poros no carvão vegetal é superior à da madeira. Ainda que no carvão vegetal os poros apresentem tamanhos menores que na madeira, a alta frequência de poros por mm^2 contribui para a alta porosidade que o carvão vegetal apresenta, em média, 75%, de acordo com Oliveira *et al.* (2010).

O diâmetro e frequência de poros do carvão vegetal seguiram, de modo geral, a mesma tendência observada na madeira, ou seja, suas dimensões modificaram-se proporcionalmente. O clone 1, por exemplo, apresentou tanto na madeira quanto no carvão vegetal maiores diâmetros e menores frequências de poros, já o clone 5 obteve menores diâmetros e maiores frequências de poros em relação aos demais.

O clone 1 apresentou o maior diâmetro médio dos poros do carvão vegetal, 123,3 μm e não diferiu significativamente do clone 2 (116,06 μm). Os clones 3 e 6 apresentaram valores intermediários, 108,47 e 104,19 μm , respectivamente, enquanto que foram verificados os menores diâmetros para os clones 4 (103,05 μm) e 5 (102,21 μm).

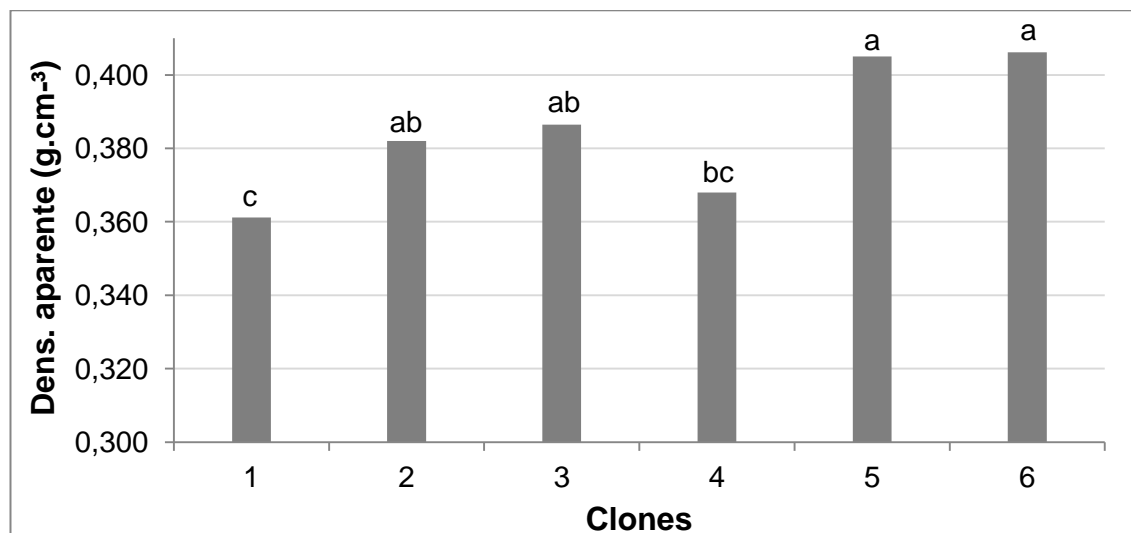
De modo geral, a frequência dos poros foi inversamente proporcional ao diâmetro dos poros. Os clones 4 e 5 obtiveram as maiores frequências, 23,2 e 22,9 poros. mm^2 , respectivamente, no entanto não diferiram do clone 2 (19,3 poros- mm^2). Os clones 1, 3 e 6, que apresentaram os menores valores médios para frequência, 14,4; 17,4; e 17,0 poros. mm^2 , respectivamente.

A avaliação das propriedades anatômicas do carvão vegetal é importante, à medida que as dimensões dos poros podem exercer influência na qualidade do carvão vegetal, principalmente em sua densidade como será discutido posteriormente.

Arantes (2009), ao analisar a anatomia do carvão produzido com madeira de diferentes classes de diâmetro de um clone de *E. grandis* x *E. urophylla*, aos 6 anos de idade, encontrou diâmetro médio dos poros entre 95,0 e 118,0 μm e sua frequência entre 31 e 41 poros. mm^2 . Os valores encontrados pela autora são condizentes com aqueles obtidos no presente estudo, porém Arantes (2009) ou maiores valores médios para a frequência de poros.

5.3.4. Densidade relativa aparente

A Figura 15 apresenta os valores médios da densidade relativa aparente do carvão vegetal dos diferentes clones.



Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Figura 15 – Valores médios da densidade relativa aparente do carvão vegetal dos diferentes clones de *Eucalyptus* spp.

A densidade aparente do carvão vegetal apresentou variação de 0,361 a 0,405 g.cm⁻³. Os clones 5 e 6 apresentaram as maiores densidades do carvão, em média 0,405 g.cm⁻³, seguidos dos clones 2 (0,380 g.cm⁻³) e 3 (0,385g.cm⁻³), e as menores densidades foram verificadas para os clones 1 (0,361 g.cm⁻³) e 4 (0,367 g.cm⁻³). As diferenças encontradas para a densidade aparente dos diferentes clones avaliados podem ser conferidas, principalmente, à densidade básica da madeira. De modo geral, quanto maior a densidade básica da madeira, maior também a densidade aparente do carvão vegetal.

De acordo com Santos (2008) é desejável que a densidade aparente do carvão vegetal não seja inferior a 0,400 g.cm⁻³, para o uso siderúrgico. Logo, o carvão vegetal dos clones 2, 3, 5 e 6 apresentou, estatisticamente, valores médios considerados satisfatórios. No entanto, outras propriedades do carvão também devem manter-se em níveis aceitáveis, principalmente o teor de carbono fixo (PIMENTA; BARCELLOS, 2000). Assim, entre os clones avaliados, destaca-se o carvão vegetal do clone 6, que apresentou alta densidade, além de elevados PCS e teor de carbono fixo. Ainda de acordo com Pimenta e Barcelos (2000), quanto mais elevada a densidade do carvão

vegetal, maior será a utilização do volume do alto-forno e maior o tempo de residência da carga metálica no equipamento, além de maior capacidade de carga em termos de carbono por volume.

Resultados semelhantes foram encontrados por Arantes (2009) que verificou valores médios de $0,395 \text{ g.cm}^{-3}$, para um clone de *E. grandis* x *E. urophylla* aos 6 anos de idade e por Trugilho *et al.* (2001) que estudando sete clones de *E. grandis* e três clones de *E. saligna*, ambos aos sete anos de idade, obtiveram um valor médio de $0,45 \text{ g/cm}^3$ para densidade aparente.

Na Tabela 11 estão as correlações entre as propriedades anatômicas da madeira e do carvão vegetal e a densidade aparente do carvão vegetal.

Tabela 11 – Correlações entre as propriedades anatômicas da madeira e do carvão vegetal e a densidade aparente do carvão vegetal, independentemente do clone

Variáveis	Madeira							Carvão		
	DB	C/A	Ø poros	f	Ø Fibras	DL	EP	FP	Ø poros	f
DA	0,68*	-0,64*	-0,13	0,17	-0,47*	-0,61*	0,23	0,64*	-0,46*	0,10

* Correlações significativas, a 5% de probabilidade. DA= densidade aparente do carvão vegetal, em g.cm^{-3} ; DB= densidade básica da madeira, em g.cm^{-3} ; C/A= relação cerne/alburno; Ø poros= diâmetro dos poros, em μm ; f= frequência de poros, em poros.mm^2 ; Ø Fibras= diâmetro das fibras, em μm ; DL=diâmetro do lume, em μm ; EP= espessura da parede celular, em μm ; e FP= fração parede, em μm .

Observa-se uma correlação significativa positiva entre a densidade básica da madeira e a densidade aparente do carvão vegetal, sendo esta correlação encontrada na maior parte dos trabalhos que relacionam a madeira e a qualidade do carvão vegetal, como Castro (2011) e Santos *et al.* (2011), que encontraram correlação positiva, a 5% de probabilidade, de 0,63 e 0,54, respectivamente.

A relação C/A apresentou correlação significativa negativa com a densidade do carvão vegetal, possivelmente devido à menor contração do carvão vegetal proveniente do cerne, em relação ao carvão do alburno. Tal fato, provavelmente, pode ser atribuído aos gases gerados durante a carbonização que causam rupturas principalmente na porção relativa ao cerne proporcionando a este uma massa menor de carvão para um determinado volume. Outro fator que pode ter contribuído com tal fato é a menor densidade do cerne. Trugilho *et al.* (2005) e Arantes (2009), ao avaliarem a densidade do carvão vegetal em diferentes posições radiais, também verificaram que a densidade

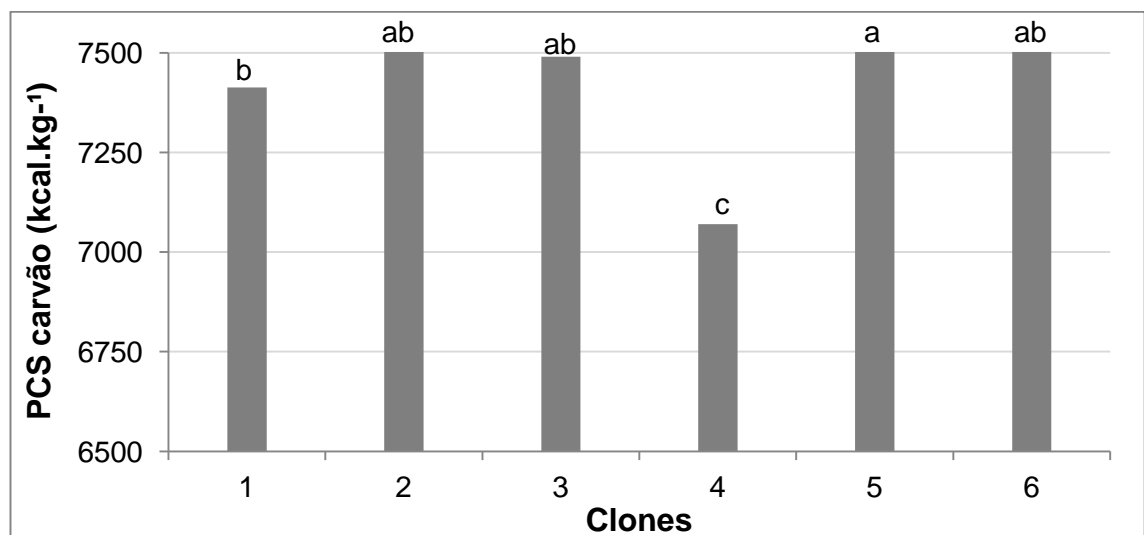
do carvão vegetal é maior na posição externa, correspondente ao alburno, e menor na posição central, que corresponde ao cerne.

Quanto às propriedades anatômicas da madeira, não foram verificadas correlações significativas entre o diâmetro tangencial dos poros e sua frequência com a densidade do carvão. Observa-se que as dimensões das fibras influenciaram de maneira significativa a densidade do carvão vegetal e isto é devido à madeira com fibras de alta fração parede que conseqüentemente apresentará maior massa para sustentar a degradação térmica da madeira.

Em relação às propriedades anatômicas do carvão, não foi observada correlação significativa entre a densidade e a frequência de poros, enquanto maiores diâmetros dos poros estão relacionados com a diminuição da densidade aparente do carvão. É desejável também que a frequência de poros seja a menor possível, a fim de que a maior parte da área seja ocupada por massa e não por espaços vazios, o que contribuiria para uma maior densidade do carvão, todavia, tal relação foi constatada apenas para os clones 3 e 6.

5.3.5. Poder calorífico superior (PCS)

A Figura 16 apresenta os valores médios do poder calorífico superior (PCS) do carvão vegetal dos diferentes clones.



Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

Figura 16 – Valores médios do poder calorífico superior (PCS) do carvão vegetal dos diferentes clones de *Eucalyptus* spp.

O PCS médio do carvão vegetal dos clones estudados está entre 7.069,7 e 7.616,3 kcal.kg⁻¹. O carvão proveniente da madeira do clone 5 apresentou o maior PCS, que foi estatisticamente semelhante aos dos clones 2, 3 e 6, cujos PCSs são, respectivamente, 7.502,1; 7.409,1; e 7.547,1 kcal.kg⁻¹. Estes últimos não apresentaram diferenças estatísticas, para PCS, do carvão do clone 1 (7.413,1 kcal.kg⁻¹). Já o clone 4 apresentou o pior desempenho para essa propriedade.

Valores médios próximos para PCS do carvão vegetal de *Eucalyptus* spp., aos 7 anos de idade, foram obtidos por Rocha (2011), Soares (2011) e Castro (2011), que verificaram 7.834 a 7.900 kcal.kg⁻¹, 7.193,0 kcal.kg⁻¹ e 7.363,0 a 7.478,0 kcal.kg⁻¹, respectivamente. Frederico (2009) afirma que para o emprego siderúrgico, maiores poderes caloríficos refletem em menor consumo de carvão vegetal para uma mesma produtividade de ferro-gusa, o que reduz significativamente seu consumo na redução dos minérios na atividade siderúrgica.

O PCS do carvão vegetal é superior ao da madeira porque a maior parte dos componentes que possuem ligações menos estáveis na madeira é degradada durante a carbonização, prevalecendo os compostos que possuem ligações mais resistentes à ação do calor, como os anéis aromáticos presentes na estrutura da lignina (SOARES, 2011). Ressalta-se que o poder calorífico superior do carvão vegetal proveniente dos clones avaliados apresentaram um incremento energético médio de 61,3%.

O PCS do carvão está diretamente relacionado com o seu teor de carbono fixo, que por sua vez aumenta com a degradação da madeira. Porém, essa relação não foi observada no presente trabalho, à exceção do carvão do clone 6, que apresentou os maiores valores tanto para PCS e quanto para teor de carbono fixo.

Na Tabela 12 estão as correlações existentes entre as propriedades da madeira com PCS do carvão vegetal.

Tabela 12 – Correlações entre as propriedades da madeira com o poder calorífico superior do carvão, independentemente do clone

Variáveis	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Oxigênio (%)	Lignina Total (%)
PCS carvão	0,58*	0,58*	-0,58*	0,49*

Correlações significativas, a 5% de probabilidade. PCS carvão= poder calorífico superior do carvão vegetal, em kcal.kg⁻¹.

Verifica-se que o teor de lignina total influenciou positivamente o PCS do carvão, sendo tal correlação observada também por Santos *et al.* (2011), que encontraram coeficiente de correlação igual a 0,59. Observa-se, também, que o poder calorífico superior do carvão vegetal apresentou correlação positiva com os teores de carbono e hidrogênio e correlação negativa com o teor de oxigênio. Tais correlações podem ser atribuídas às ligninas possuírem ligações mais estáveis à degradação térmica e cerca de 60% de carbono elementar em sua composição e apenas 35% de oxigênio, uma vez que as ligações entre carbonos são mais estáveis que aquelas que possuem oxigênio e, portanto, necessitam de mais energia para sua degradação. Logo, as madeiras mais lignificadas proporcionam a produção de carvão com maior poder calorífico devido à degradação preferencial dos componentes ricos em oxigênio, a celulose e as hemiceluloses e como consequência há a concentração de carbono no carvão vegetal.

Vale salientar que foi verificada correlação positiva entre o PCS do carvão vegetal e o teor de hidrogênio da madeira. O hidrogênio é o elemento de maior poder calorífico na madeira, e apesar de estar presente em pequenas quantidades, maiores porcentagens de hidrogênio contribuirão para o aumento do PCS do carvão.

5.3.6. Composição química imediata

Na Tabela 13 estão os valores médios para os teores de carbono fixo (CF), materiais voláteis (MV) e cinzas (CZ) do carvão vegetal.

Tabela 13 – Valores médios dos teores de carbono fixo, materiais voláteis e cinzas no carvão vegetal, em porcentagem

Clones	Carbono Fixo	Materiais Voláteis	Cinzas
1	72,93 c	26,72 a	0,35 b
2	74,91 ab	24,76 bc	0,33 b
3	73,86 abc	25,79 abc	0,35 b
4	73,86 abc	25,74 abc	0,41 b
5	73,56 bc	26,08 ab	0,36 b
6	75,13 a	24,23 c	0,64 a

Médias, na coluna, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste Tukey.

O teor de carbono fixo atingiu valor máximo de 75,13% para o clone 6, e valor mínimo de 72,93%, para o clone 1. Santos (2008) relatou que o carvão vegetal deve apresentar teor de carbono fixo entre 75 e 80% para sua utilização em siderúrgicas porque maiores teores de carbono fixo contribuem para o aumento na produtividade dos altos-fornos para o mesmo consumo de carvão vegetal. Contudo, elevados teores de carbono fixo estão relacionados à maior degradação térmica e à consequente redução do rendimento em carvão vegetal, além da diminuição da resistência mecânica do carvão vegetal, importante característica na produção do ferro-gusa.

Os teores de materiais voláteis são inversamente proporcionais ao teor de carbono fixo, sendo maior para o clone 1 (26,72%) e menor para o clone 6 (24,23%). Segundo Santos (2008) o carvão vegetal deve apresentar teor de materiais voláteis de 20 a 25% para o uso siderúrgico, já que maiores teores de materiais voláteis significam menores teores de carbono fixo, comprometendo a eficiência do carvão vegetal no alto-forno. Porém, de acordo com o autor, essa característica determina a estabilidade da chama e a velocidade de combustão ao promover o aumento da permeabilidade da carga no alto-forno e a diminuição da reatividade do carvão vegetal.

O carvão dos diferentes clones avaliados neste estudo, em geral, apresentou teores de carbono fixo e materiais voláteis ligeiramente distintos daqueles desejáveis para a siderurgia, citados por Santos (2008), o que pode ser explicado pela baixa degradação do material, confirmada pelo alto rendimento em carvão.

Observa-se que o teor de cinzas do carvão do clone 6 foi significativamente maior do que o dos demais clones, porém, abaixo do máximo desejável para o uso siderúrgico, conforme recomendações de Santos (2008) que estabelece que o teor de cinzas deve ser inferior a 1%, inerente à espécie, níveis de adubação ou pode indicar contaminação do carvão com resíduos do solo. A presença de cinzas no carvão vegetal deve ser a mínima possível, pois além de reduzir o seu poder calorífico, causa desgaste no alto-forno e pode comprometer a qualidade do ferro-gusa, devido ao fenômeno da segregação.

Arantes (2009) encontrou teores médios de 26,99; 72,81; e 0,18% de materiais voláteis, carbono fixo e cinzas, respectivamente, no carvão vegetal de *E. grandis* x *E. urophylla* aos 6 anos de idade. Rocha (2011) obteve valores médios de 26,14% de materiais voláteis, 72,16 a 74,22% de carbono fixo e 0,28 a 0,39% de cinzas, ao analisar o carvão de um híbrido de *E. grandis* x *E. camaldulensis* aos 7 anos de idade.

Soares (2011) encontrou valores médios de 22,82; 76,85; e 0,33% para os teores de materiais voláteis, carbono fixo e cinzas, respectivamente.

De acordo com Frederico (2009), o maior teor de carbono fixo no carvão indica maior teor de carbono em sua estrutura, o que contribui para a elevação do PCS, e para que isto ocorra é necessária maior degradação térmica da madeira, com perda no rendimento gravimétrico em carvão. Entretanto, essas relações não foram observadas no presente trabalho.

Na Tabela 14 estão as correlações entre as propriedades da madeira e a composição química imediata do carvão vegetal. Vale ressaltar que entre todas as propriedades avaliadas apenas a composição química da madeira, além da relação C/A, apresentaram correlações significativas com os teores de carbono fixo, materiais voláteis e cinzas do carvão.

Tabela 14 – Correlações entre a relação C/A e a composição química da madeira e os teores de materiais voláteis (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF)

Variáveis	C/A	Extrativos (%)	Lignina Total (%)	Celulose (%)	Hemiceluloses (%)	Cinzas Madeira (%)
MV	0,65*	0,46*	-0,40	0,54*	-0,40	-0,15
CF	-0,63*	-0,32	0,48*	-0,57*	0,38	0,09
CZ	-0,47*	-0,72*	-0,09	-0,09	0,34	0,54*

* Correlações significativas, a 5% de probabilidade. C/A= relação cerne/alburno; MV= materiais voláteis, em %; CZ= cinzas do carvão vegetal, em %; e CF= carbono fixo, em %.

Verifica-se que o teor de materiais voláteis apresentou correlação significativa com a relação C/A, teor de extrativos e teor de celulose. De modo geral, quanto maior a porcentagem de cerne na madeira maior será a porcentagem de extrativos, os quais contribuem para o aumento do teor de materiais voláteis no carvão vegetal, porém tal relação é dependente da natureza química destes compostos. A madeira dos clones com maiores teores de celulose também apresentaram maiores teores de materiais voláteis no carvão vegetal, o que é devido, possivelmente, à celulose contribuir menos na fixação de carbono no carvão vegetal, uma vez que os teores de carbono fixo e materiais voláteis são inversamente proporcionais.

Observa-se que o teor de carbono fixo do carvão vegetal correlacionou-se positivamente com o teor de lignina e negativamente com o teor de celulose. A celulose

da madeira se degrada em temperaturas abaixo da temperatura final de carbonização, e, portanto, pouco contribui para a concentração do teor de carbono no carvão. Por outro lado, a lignina, devido à sua estabilidade térmica e alto teor de carbono em sua composição contribuirão para o aumento de carbono fixo no carvão vegetal. Campos (2008), entre outros autores, obteve coeficiente de correlação de 0,8 entre o teor de carbono fixo do carvão vegetal e o teor de lignina.

Observa-se correlação positiva entre o teor de cinzas da madeira e do carvão vegetal, já que os compostos inorgânicos não são degradados durante a carbonização. Tal correlação foi também encontrada por Soares (2011), que verificou um coeficiente de correlação igual a 0,93. Observa-se também uma correlação negativa entre a relação C/A e a porcentagem de cinzas, uma vez que o alburno é fisiologicamente ativo, sendo responsável pelo transporte ascendente de líquidos e sais minerais, portanto, quanto maior a porcentagem de alburno, maior será também a porcentagem de cinzas presente no carvão vegetal. Arantes (2009) também encontrou maiores porcentagens de cinzas no carvão de *E. grandis* x *E. urophylla*, proveniente das regiões do alburno.

5.3.7. Composição química elementar

A análise de variância não indicou diferenças significativas entre os componentes elementares do carvão vegetal dos clones de *Eucalyptus*. Observaram-se teores médios de 78,03% de carbono, 18,42% de oxigênio, 3,45% de hidrogênio, 0,10% de nitrogênio e 0% de enxofre, os quais estão de acordo com os valores médios apresentados por Oliveira *et al.* (2010) e Soares (2011). O teor de carbono fixo no carvão é menor que o teor de carbono elementar porque na primeira análise parte do carbono é eliminada na forma de matérias voláteis.

Vale ressaltar que a carbonização da madeira visa, em termos gerais, concentrar carbono e eliminar oxigênio, com conseqüente aumento do conteúdo energético do produto final. Considerando-se que a madeira dos clones avaliados apresentou teores médios de 45,41% de carbono, 48,67% de oxigênio e rendimento gravimétrico médio em carvão de 34,90%, pode-se inferir que o carvão vegetal, armazenou, em média, 60,0% do carbono da madeira, enquanto 86,8% do oxigênio foram volatilizados.

Conforme mencionado por Penedo (1980) parte do carbono presente na madeira reage com o hidrogênio e oxigênio quando submetida à carbonização e transforma-se em gases não condensáveis, como CO, CO₂, CnHn, e gases condensáveis. A maior parte

do carbono degradado apresenta principalmente ligações C-O-C, presente na celulose e hemiceluloses, permanecendo os compostos que contêm carbonos com ligações C-C e C=C da lignina. Já o oxigênio presente na madeira apresenta, sobretudo, ligações simples com hidrogênio ou carbono, e durante a degradação térmica da madeira grande parte é perdida e por isso as ligações oxigenadas estão presentes em pequenas proporções no carvão vegetal (ATKINS; JONES, 2006; citados por SOARES, 2011).

6. CONCLUSÕES

- Não se deve utilizar apenas uma propriedade para classificação da madeira para produção de carvão vegetal porque o rendimento e a qualidade do carvão vegetal foram significativamente influenciados por um conjunto de propriedades físicas, químicas e anatômicas da madeira.
- Os parâmetros anatômicos correlacionaram-se significativamente com a densidade da madeira e do carvão vegetal, destacando-se, neste estudo, a fração parede das fibras. A relação C/A influenciou tanto a densidade da madeira, quanto o rendimento e a qualidade do carvão, optando-se por aqueles clones com maior proporção de alburno em relação à de cerne, podendo-se então, utilizar árvores com idades reduzidas.
- A relação S/G contribuiu mais para o rendimento em carvão vegetal, quando comparada ao teor de lignina total. Contudo, o teor de lignina apresentou grande contribuição para as propriedades do carvão vegetal, assim como o alto teor de extrativos afetou negativamente o rendimento quanto para as propriedades do carvão vegetal.
- As análises térmicas da madeira (TG/DTG e DSC) não apresentaram variações expressivas entre os clones, sendo possível distinguir duas etapas de degradação, das hemiceluloses e celulose, não tendo sido constatada relação entre o rendimento em carvão em mufla e a massa residual da análise termogravimétrica. Apesar de apresentar pequenas diferenças entre os clones avaliados, as análises térmicas se mostraram importantes na determinação das faixas de temperatura de degradação da madeira e seus principais componentes, tornando-se um subsídio para a definição de faixas de temperatura e tempos ideais de carbonização.
- Embora todos os clones tenham apresentado propriedades satisfatórias para produção de carvão vegetal para uso siderúrgico, quando considerado o conjunto de propriedades o clone 6 destacou-se e, em contrapartida, o clone 4 apresentou propriedades inferiores às dos demais. O clone 2 também não seria o mais indicado, por apresentar a menor massa estimada em carvão vegetal.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALÉN, R.; KUOPPALA, E.; OESCH, P. Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.36, p.137-148, 1996.
- ALVES, I.C.N; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; SILVA, H.D. Caracterização tecnológica da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de celulose Kraft. **Ciência Florestal**, v. 21, n. 1, p. 167-174, jan.-mar., 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM. **Standard methods of evaluating properties of wood-base fiber and particles materials**. Philadelphia: 1982.
- ANTAL, M. J.; VARHEGYI, G.; JAKAB, E. Cellulose pyrolysis kinetics: revisited. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 37, n.4, p. 1267-1275, abr.1998.
- ARANTES, M. D. C. **Variação nas características da madeira e do carvão de um clone de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake**. 2009, 149 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2009.
- ARANTES, M.D.C.; TRUGILHO, P.F.; LIMA, J.T.; CARNEIRO, A.C.O.; ALVES, E.; GUERREIRO, M.C. Longitudinal and radial variation of extractives and total lignin contents in a clone of *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. **Cerne**, Lavras, v. 17, n. 3, p. 283-291, jul./set. 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633**: Carvão vegetal: determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984. 13 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112**: Carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro, 1986. 8 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941**: Madeira: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003. 6 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS - ABRAF. 2011. **Anuário estatístico da ABRAF: ano base 2010**. Brasília, 2011. 130p.
- ASSOCIAÇÃO MINEIRA DE SILVICULTURA – AMS. 2008. **Anuário estatístico 2008: ano base 2007**. Belo Horizonte, 2008.
- ASSOCIAÇÃO MINEIRA DE SILVICULTURA – AMS. 2009. **Florestas energéticas no Brasil: demanda e disponibilidade**. Belo Horizonte, 2009. 23p.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 968 p. In: SOARES, V. C. **Comportamento térmico, químico e físico da madeira e do carvão de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* em diferentes idades**. 2011. 108p. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

BARCELLOS, D.C.; COUTO, L.C.; MULLER, M.D.; COUTO, L. O estado da arte da qualidade da madeira de eucalipto para produção de energia: um enfoque nos tratamentos silviculturais. **Biomassa & Energia**, v.2, n.2, p. 141-158, 2005.

BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. Madeira de *Eucalyptus* como matéria prima para indústria de celulose e papel. **PRODEPEF**, v. 13, 145p.1976.

BASCH, A.; LEWIN, M. The influence of fine structure on the pyrolysis of cellulose I: Vacuum pyrolysis., **Journal of Polymer Science and Polymer Chemistry**, v.11, p. 3071-3093, 1973.

BAUMHARDT NETO, R. Raios X. In: **TÉCNICAS de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007. p. 41-60.

BHUIYAN, M.T.R.; HIRAI, N.; SOBUE, N. Changes of crystallinity of Wood cellulose by heat treatment under dried and moist conditions. **Journal of Wood Science**. v. 46, n.6, p. 341- 436, 2000.

BRASIL. **Projeto de Lei** nº 317, de 12 de maio de 2011. Veda a utilização de carvão vegetal produzido com matéria-prima oriunda de extrativismo, altera a Lei nº 4.771, de 15 de setembro de 1965, Código Florestal, e a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998, e dá outras providências.

BROIDO, A.; JAVIER-SON, A.C.; BARRALL, E.D. Molecular weight decrease in the early pyrolysis of crystalline and amorphous cellulose. **Journal of Applied Polymer Science**, v.17, p.3627-3635, 1973.

BROWNING, B. L. **Methods of Wood Chemistry**. New York: Interscience Publishers, 1967. v. 2, p. 385-823.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G.; SEIXAS, F.; MIGLIORINI, A. J.; MURAMOTO, M. C. Análise da produção energética e de carvão vegetal de espécies de eucalipto. **IPEF**, Piracicaba, n. 23, p. 53-56, 1983.

BRITO, J. O. Reflexões sobre a qualidade do carvão vegetal para uso siderúrgico. **IPEF**, Piracicaba, Circular Técnica, n. 181, 1993.

CABRADILLA, K.E.; ZERONIAN, S.H. **Influence of crystallinity on the thermal properties of cellulose**. In: Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins, F. Shafizadeh, K.V. Sarkanen, D.A. Tillman (Eds.), London: Academic Press, 1976, p. 73-96.

CAMPOS, A. C. M. **Carvão de *Eucalyptus*: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR**. 2008, 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2008.

CASTRO, A.F.N.M. **Efeito da idade e de materiais genéticos de *Eucalyptus* sp. na madeira e carvão vegetal**. 2011. 97p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

CHATTERJEE, P.K.; CONRAD, C.M. Kinetics of the pyrolysis of cotton cellulose. **Textile Research**, v.36, p.487-494, 1966.

DADSWELL, H.E. The anatomy of eucalypt wood. **CSIRO Forest Products Laboratory**, Melbourne, n.66, p.1-28, 1972.

DI BLASI, C. D. Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 47, n. 1, p. 43-64, Set. 1998.

ENGLYST, H. N.; CUMMINGS, J. H. Simplified method for the measurement of total non-starch polysaccharide by gas-liquid chromatography of constituent sugars as alditol-acetates. **Analyst**, Cambridge, v. 109, n. 7, p. 937-942, 1984.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA – EPE. 2011. **Balço Energético Nacional 2011: Ano Base 2010**. Rio de Janeiro, 2011. 266p.

ESAU, K. **Anatomia das plantas com sementes**. São Paulo: Edgard Blucher, 1974. 293 p

EVANGELISTA, W.V. **Caracterização da madeira de clones de *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh. e *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake, oriunda de consórcio agrossilvipastoril**. 2007. 120p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

EVANGELISTA, W.V.; SILVA, J.C.; VALLE, M.L.A.; XAVIER, B.A. Caracterização anatômica quantitativa da madeira de clones de *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh. e *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 86, p. 273-284, jun. 2010.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Gruyter, 1989. 613 p.

FOELKEL, C.E.B., BARRICHELO, L.E.G., MILANEZ, A.F. Estudo comparativo das madeiras de *E. saligna*, *E. paniculata*, *E. citriodora*, *E. maculata* e *E. tereticornis* para produção de celulose sulfato. **IPEF**, Piracicaba, n.10, p.17-37, 1975.

FOELKEL, C.E.B. Madeira de eucalipto: da floresta ao digestor. **Boletim IPEF**, Piracicaba, v.6, n.20, p.1-25, 1978. Suplemento. Apresentado no CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 11., São Paulo, 1978.

FRANCISCO, R.P. Avaliação do comportamento de polpa CTMP frente ao branqueamento com peróxido de hidrogênio: utilização de dióxido de carbono no estado sub/supercrítico. 2009. 261p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2009.

FREDERICO, P. G. U. **Influência da densidade e composição química da madeira sobre a qualidade do carvão de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden e de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake**. 2009. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2009.

GALVÃO, A. P. M.; JANKOWSKY, I. P. **Secagem Racional da Madeira**. São Paulo: Nobel, 1985. v. 1.112 p.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWING, C. H. (Eds) **Lignins**. New York: Wiley Interscience, 1971. p. 241-266.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* no Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v.29, n.1, p.129-137, 2005.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer Verlag, 1992. 578 p.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v.91, p. 759–764, 2010.

KIM, U.J.; EOM, S.H.; WADA, M. Thermal decomposition of native cellulose: Influence on crystallite size. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 778-781, 2010.

KUBOJIMA, Y.; OKANO, T.; OHTA, M. Vibrational properties of heat-treated Green Wood. **Journal of wood science**, v. 46, n.1, p. 63-67, 1998.

KWON, U.J.; EOM, S.H.; WADA, M. An investigation on the transition characteristics of the wood cell walls during carbonization. **Wood Science and Technology**, v.43, p.487-498, 2009.

LIAO, Y. F. Mechanism study of cellulose pyrolysis. Tese de Pós Doutorado, ZheJiang University, HangZhou, China.

LUENGO, C. A.; FELFLI, F.E.F.; BEZZON, G. **Pirólise e torrefação de biomassa**. In: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S. (Coord.). Tecnologias de conversão energética da biomassa. Manaus: EDUA, EFEI, cap. 10, 1997.

LIMA, I.L.; GARCIA, R.; LONGUI, E.L.; FLORSHEIM, S.M.B. Dimensões anatômicas da madeira de *Tectona grandis* Linn. em função do espaçamento e da posição radial do tronco. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 39, n. 89, p. 061-068, mar. 2011.

MAJOR, W.D. The degradation of cellulose in oxygen and nitrogen at high temperatures, **TAPPI**, v.41, p.530-537,1958.

MESA PÉREZ, J. M. **Teste em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado**: critérios para a sua otimização. 2004. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola – Construções Rurais e Ambiente) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

MILOSAVLJEVIC, I.; OJA, V.; SUUBERG, E. M. Thermal effects in cellulose pyrolysis: relationship to char formation processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 35, n. 3, p. 653-662, Mar. 1996.

MINAS GERAIS. Lei nº18.365, de 01 de setembro de 2009. Altera a Lei nº 14.309, de 19 de junho de 2002, que dispõe sobre as políticas florestal e de proteção à biodiversidade no Estado, e o art. 7º da Lei Delegada nº 125, de 25 de janeiro de 2007, que dispõe sobre a estrutura orgânica básica da Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável - SEMAD, e dá outras providências.

MÜLLER-HAGEDORN, M; BOCKHORN, H.; KREBS, L.; MÜLLER, U. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 68, n. 1, p. 231-249, 2003.

OLIVEIRA, A. C.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; ALMEIDA, W.; PEREIRA, B. L.C.; CARDOSO, M. T. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 431-439, 2010.

OLIVEIRA, E. **Correlações entre parâmetros de qualidade da madeira e do carvão de Eucalyptus grandis (W. Hill ex Maiden)**. 1988. 47 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

OLIVEIRA, E. **Características anatômicas, químicas e térmicas da madeira de três espécies de maior ocorrência no semi-árido nordestino**. 2003, 149 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2003.

OLIVEIRA, J. T. S. **Caracterização da madeira de eucalipto para a construção civil**. 1997. 429 p. Tese (Doutorado) –Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

OLIVEIRA, J.T.S; HELLMEISTER, J.C.; TOMAZELLO FILHO, M. Variação do teor de umidade e da densidade básica na madeira de sete espécies de Eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v.29, n. 1, p. 115-127, 2005.

OLIVEIRA, J.T.S; SILVA, J.C. Variação radial da retratibilidade e densidade básica da madeira de *Eucalyptus saligna* Sm. **Revista Árvore**, Viçosa, v 27, n. 3, p. 381-385, 2003.

OLIVEIRA, R.M. **Utilização de técnicas de caracterização de superfícies de madeiras tratadas termicamente**. 2009. 123p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

ORIGINLAB CORPORATION. **ORIGIN version 8.0**. Northampton: OriginLab Corporation, 2007.

PANSHIN, A.J.; De ZEEUW, C. **Textbook of wood technology**. New York: Mc-Graw Hill, 4.ed, 722p. 1980.

PAULA, J. E. Caracterização anatômica da madeira de espécies nativas do cerrado, visando sua utilização na produção de energia. **Cerne**, Lavras, v. 11, n.1, p. 90-100, 2005.

PAULA, L. R.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Revista Cerne**, v. 17, n. 2, p.237-246, 2011.

PENEDO, W. R. **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte: CETEC, 1980. 49 p.

PIMENTA, M. T. B.. **Utilização de fluidos no estado sub/supercrítico na polpação de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda***. 2005. 178 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

PIMENTA, A. S; BARCELLOS, D.C. **Curso de atualização e carvão vegetal. Centro de Produções técnicas – CPT**, 2000.76p. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

RAAD, T. J. **Simulação do processo de secagem e carbonização de *Eucalyptus* spp.** 2004. 114 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2004.

RAAD, T.J.; PINHEIRO, P.C.C.; YOSHIDA, M.I. Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do *Eucalyptus* spp. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 2, p. 93-106, abr.-jun. 2006

RANDRIAMANANTENA, T.; RAZAFINDRAMISA, F. L.; RAMANANTSIZEHENA, G.; BERNES, A.; LACABANE, C. Thermal behaviour of three woods of Madagascar by thermogravimetric analysis in inert atmosphere. In: **Proceedings of the Fourth High-Energy Physics International Conference**, 2009, Antananarivo, Madagascar.

REZENDE, J. B; SANTOS, A. C. **A cadeia produtiva do carvão vegetal em Minas Gerais: pontos críticos e potencialidades**. 2010. Viçosa, MG: U.R. EPAMIG ZM, 2010. 80p.

RIBEIRO, J.F.; WALTER, B.M.T. **Fitofisionomia do bioma cerrado**. In: SANO, S.M.; ALMEIDA, S.P. (ed.). **Cerrado: ambiente e flora**. Planaltina, Embrapa-CPAC, .89-166p, 1998.

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. 84p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG. 2011.

ROWELL, R.M., S. LEVAN-GREEN, 2005. Thermal properties. In: **Hand book of wood chemistry and wood composites**, Rowell, R.M. (Ed.). Boca Raton: CRC Press, p.121-138.

ROWELL, R.M.; PETTERSEN, R.; HAN, J.S.; ROWELL, J.S.; TSHABALALA, M.A. 2005. **Cell Wall Chemistry**. In: **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**, Rowell, R.M. (Ed.). Boca Raton: CRC Press, p.121-138.

RUY, O.F. **Variação da qualidade da madeira em clones de *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake da Ilha de Flores, Indonésia.** Piracicaba, 1998. 69 p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1998.

SAEG – **Sistema para Análises Estatísticas**, Versão 9.1: Fundação Arthur Bernardes. Viçosa: UFV, 2007. p. 301.

SANTOS, M. A. S. Parâmetros de qualidade do carvão vegetal para uso em alto-forno. In: FÓRUM NACIONAL SOBRE CARVÃO VEGETAL, 1., 2008, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: UFMG, 2008.

SANTOS, R. C. **Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto.** 2010, 173 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2010.

SANTOS, R.C.; CARNEIRO, A.C.O.; CASTRO, A.F.M.; CASTRO, R.V.O.; BIANCHE, J.J.; CARDOSO, M.T. Correlações entre os parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto. *Scientia Forestalis*, **Piracicaba**, v. **39**, n. **90**, p. **221-230**, jun. **2011**.

SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C.H. **Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions**, 1971. In: Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Rowell, R.M. (Ed.). Boca Raton: CRC Press, p.121-138.

SEGAL, L.; CREELY, J.J.; MARTIN, A.E.; CONRAD, C.M. An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile Res**, v.29, p. 786-794, 1959.

SEVERIAN, D. **Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility.** New York: Marcel Dekker, 2008, 2 ed., 1224p.

SHAFIZADEH, F. **The chemistry of pyrolysis and combustion**, 1984. In: Chemistry of Solid Wood, Rowell, R. (Ed.), Adv. Chem Series 207, American Chemical Society, Washington: DC, p.. 489-529.

SHEN, R.; GU, S.; BRIDGWATER, A.V. The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicelluloses. **Carbohydrate Polymers**, v.82, p. 39-45, 2010.

SHIMOYAMA, V.R. **Variações da densidade básica e características anatômicas e químicas da madeira em *Eucalyptus* spp.** 1990. 93p. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1990.

SILVA, D.A.; TRUGILHO, P.F. Comportamento dimensional da madeira de cerne e alburno utilizando-se metodologia de análises de imagem submetida a diferentes temperaturas. **Revista Cerne**, Lavras, v. 9, n. 1, p. 56-65, 2003.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry – Fundamentals and applications.** Academic Press, Inc. 1992, 293 p.

SOARES, V. C.. **Comportamento térmico, químico e físico da madeira e do carvão de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* em diferentes idades**. 2011. 108p. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

SOLAR, R.; KACIK, F.; MELCER, I. Simple semimicro method for the determination of O-acetyl groups in wood and related materials. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v.4, p.139-141, 1987.

STATSOFT INC. **Statistica data analysis system version 8.0**. Tulsa: Statsoft Inc., 2007.

TACCINI, M. M. **Estudo das metodologias da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, referentes à avaliação de emissões de gases de efeito estufa na produção de carvão vegetal**. 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Produtos Florestais) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP. 2011.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **TAPPI test methods T 204 om-88: solvent extractives of wood and pulp**. In: TAPPI Standard Method. Atlanta, USA. Cd-Rom, 2001.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **TAPPI test methods T 264 om-88: preparation of wood for chemical analysis**. In: TAPPI Standard Method. Atlanta, USA. Cd-Rom, 2001.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **TAPPI test methods T 257 cm-85: sampling and preparing wood for analysis**. In: TAPPI Standard Method. Atlanta, USA. Cd-Rom, 2001.

TOMAZELLO FILHO, M. Variação radial da densidade básica e da estrutura anatômica da madeira do *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus grandis*. **IPEF**, Piracicaba, v. 29, p. 37-45, 1985.

TOMAZELLO FILHO, M.; BRAZOLIN, S.; CHAGAS, M.P.; OLIVEIRA, J.T.S.; BALLARIN, A.W.; BENJAMIN, C.A. Application of X-ray technique in nondestructive evaluation of eucalypt wood. **Maderas: Ciencia y Tecnologia**, v.10, n.2, p.139-149, 2008.

TREVISAN, R.; HASELEIN, C.R.; MELO, R.R.; STANGERLIN, D.M.; BELTRAME, R.; GATTO, D.A.; CALEGARI, L. variação radial da massa específica básica da madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden. **Floresta**, Curitiba, v. 38, n. 3, p. 553-559, jul.-set. 2008.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Revista Cerne**, Lavras, v. 2, n. 1, p. 94-11, 1996.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. da. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de Jatobá (*Himenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, Piracicaba, v. 2, n. 1/2, p. 45-53, 2001.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, J. R. M.; MORI, F. A.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M.; MENDES, L. F. B. Rendimentos e características do carvão vegetal em função da posição radial de amostragem em clones de *Eucalyptus*. **Cerne**, Lavras, v. 11, n. 2, p. 178-186, 2005.

TSUJIYAMA, S.; MIYAMORI, A. Assignment of DSC thermograms of wood and its components. **Thermochimica Acta**, v. 351, p. 177-181, 2000.

USDA – United States Department of Agriculture – **Wood handbook: wood as an engineering material**. Madison: FPL, 474p. 1999.

VÁRHEGYI, G.; ANTAL JUNIOR, M.J.; JAKAB, E.; SZABÓ, P. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 42, n. 1, p. 73-87, 1997.

VITAL, B. R. **Métodos de determinação da densidade da madeira**. Viçosa, MG: Sociedade de Investigações Florestais, 1984. 21 p.

WALLIS, A.; WEARNE, R.; WRIGHT, P. J. Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to kraft pulp yields. **Appita Journal**, v. 49, n. 5, p. 427-432, 1996.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H. ; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

ANEXO 1 – Resumo das Análises de Variância (ANOVA)

Tabela 1A – Resumo das análises de variância (ANOVA) da relação C/A e da análise morfológica dos poros da madeira

Fonte de Variação	G.L.	Quadrado Médio		
		C/A	Ø Poros	Freq. Poros
Clone	5	0,111*	396,764*	13,377*
Resíduo	12	0,16E-01	19,019	0,709
Total	17	-	-	-
CV(%)		16,873	3,234	7,292
D.P.		0,210	11,407	2,106

* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; ^{ns} Não significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; G.L.= Graus de Liberdade; C/A= Relação Cerne/Alburno; Ø Poros= Diâmetro dos poros, em µm; Freq. Poros= Freqüência de poros, em poros.mm²; CV= Coeficiente de Variação, em %; D.P.= Desvio Padrão.

Tabela 2A – Resumo das análises de variância (ANOVA) da análise morfológica das fibras da madeira

Fonte de Variação	G.L.	Quadrado Médio			
		Ø Fibras	DL	EP	FP
Clone	5	1,414 ^{NS}	1,904 ^{NS}	0,669E-01 ^{NS}	34,603*
Resíduo	12	1,220	0,806	0,636E-01	9,462
Total	17	-	-	-	-
CV(%)		7,470	12,302	6,731	6,047
D.P.		1,130	1,063	0,254	4,106

* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; ^{ns} Não significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; G.L.= Graus de Liberdade; Ø Fibras= Diâmetro das fibras, em µm; DL=Diâmetro do Lume, em µm; EP= Espessura da Parede Celular, em µm; FP= Fração Parede, em µm; CV= Coeficiente de Variação, em %; D.P.= Desvio Padrão.

Tabela 3A - Resumo das análises de variância (ANOVA) da densidade básica e poder calorífico superior da madeira

Fonte de Variação	G.L.	Quadrado Médio	
		DB	PCS
Clone	5	0,12E-02*	2504,5 ^{NS}
Resíduo	12	0,84E-04	1823,40
Total	17	-	-
CV(%)		1,645	0,937
D.P.		0,021	44,986

* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; ^{ns} Não significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; G.L.= Graus de Liberdade; DB=Densidade Básica da Madeira, em g/cm³; PCS= Poder Calorífico Superior, em kcal/kg; CV= Coeficiente de Variação, em %; D.P.= Desvio Padrão.

Tabela 4A - Resumo das análises de variância (ANOVA) da composição química elementar da madeira

Fonte de Variação	G.L.	Quadrado Médio				
		C	H	N	O	S
Clone	5	3,83 ^{NS}	0,60E-01 ^{NS}	0,21E-03*	4,78 ^{NS}	0,12E-03*
Resíduo	12	1,54	0,24E-01	0,67E-04	1,95	0,25E-04
Total	17	-	-	-	-	-
CV(%)		2,729	2,679	7,735	2,867	111,358
D.P.		1,487	0,186	0,010	1,667	0,007

* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; ^{ns} Não significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; G.L.= Graus de Liberdade; C, H, N, O, S= Teores de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Oxigênio e Enxofre, respectivamente, em % ; CV= Coeficiente de Variação, em %; D.P.= Desvio Padrão.

Tabela 5A - Resumo das análises de variância (ANOVA) das propriedades químicas da madeira

Fonte de Variação	G.L.	Quadrado Médio						
		Cel.	Hem.	LT	EX	CZ	IC	S/G
Clone	5	41022,0*	1,637*	2,302*	1,376*	0,279E-02*	6,399*	0,181*
Resíduo	12	2,88	0,456	0,276	0,069	0,682E-03	0,857	0,431E-02
Total	17	-	-	-	-	-	-	-
CV(%)		2,246	5,054	1,747	15,545	19,320	1,346	2,487
D.P.		1,072	1,072	0,934	0,673	0,036	1,577	0,237

* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; ^{ns} Não significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; G.L.= Graus de Liberdade; Cel.= Celulose, em %; Hem.= Hemiceluloses, em %; LT= Lignina Total, em %; Ex= Extrativos, em %CZ= Cinzas, em %; IC= Índice de Cristalinidade, em %; S/G= Relação Siringila/ Guaiacila; CV= Coeficiente de Variação, em %; D.P.= Desvio Padrão.

Tabela 6A - Resumo das análises de variância (ANOVA) dos rendimentos gravimétricos em carvão vegetal, gases condensáveis e gases não-condensáveis e estimativa de massa de carvão por hectare

Fonte de Variação	G.L.	Quadrado Médio			
		RGCV	RGGC	RGNC	MCARV
Clone	5	0,873*	15,741*	19,754*	1,4703*
Resíduo	12	0,249	3,217	3,478	0,0107
Total	17	-	-	-	-
CV(%)		1,330	5,038	6,939	10,69
D.P.		0,658	2,627	2,875	0,663

* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; ^{ns} Não significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; G.L.= Graus de Liberdade; RGCV= Rendimento Gravimétrico em Carvão Vegetal, em %; RGGC= Rendimento Gravimétrico em gases condensáveis; RGNC= Rendimento Gravimétrico em gases não-condensáveis; MCARV= massa de carvão, em ton.ha⁻¹.ano⁻¹; CV= Coeficiente de Variação, em %; D.P.= Desvio Padrão.



Tabela 7A - Resumo das análises de variância (ANOVA) da densidade aparente, poder calorífico superior e propriedades anatômicas do carvão vegetal

Fonte de Variação	G.L.	Quadrado Médio			
		DA	PCS	Ø Poros	Freq. Poros
Clone	5	0,103E-02*	112082,4*	213,760*	36,435*
Resíduo	12	0,192E-03	5120,566	20,595	3,726
Total	17	-	-	-	-
CV(%)		3,597	0,962	4,143	10,145
D.P.		0,021	191,259	8,798	3,653

* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; ^{ns} Não significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; G.L.= Graus de Liberdade; DA= Densidade Aparente do Carvão Vegetal, em g/cm³; PCS= Poder Calorífico Superior, em kcal/kg; Ø Poros= Diâmetro dos poros, em µm; Freq. Poros= Freqüência de poros, em poros.mm²; CV= Coeficiente de Variação, em %; D.P.= Desvio Padrão.

Tabela 8A - Resumo das análises de variância (ANOVA) da composição química elementar do carvão vegetal

Fonte de Variação	G.L.	Quadrado Médio			
		C	H	N	O
Clone	5	0,967 ^{NS}	0,223E-02 ^{NS}	0,799E-02 ^{NS}	1,064 ^{NS}
Resíduo	12	0,633	0,363E-02	0,343E-02	0,666
Total	17	-	-	-	-
CV(%)		1,019	1,743	5,590	4,670
D.P.		0,855	0,057	0,069	0,885

* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; ^{ns} Não significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; G.L.= Graus de Liberdade; C, H, N, O, S= Teores de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Oxigênio e Enxofre, respectivamente, em % ; CV= Coeficiente de Variação, em %; D.P.= Desvio Padrão.

Tabela 9A - Resumo das análises de variância (ANOVA) da composição química imediata do carvão vegetal

Fonte de Variação	G.L.	Quadrado Médio		
		MV	CZ	CF
Clone	5	2,464*	0,422E-01*	2,081*
Resíduo	12	0,325	0,570E-02	0,326
Total	17	-	-	-
CV(%)		2,233	18,535	0,771
D.P.		0,977	0,128	0,918

* Significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; ^{ns} Não significativo a 5% de probabilidade, pelo teste F ; G.L.= Graus de Liberdade; MV= Materiais Voláteis, em %; CZ= Cinzas, em %; CF= Carbono Fixo, em %; CV= Coeficiente de Variação, em %; D.P.= Desvio Padrão.

ANEXO 2 – Ajustes de Regressão para as Correlações Significativas

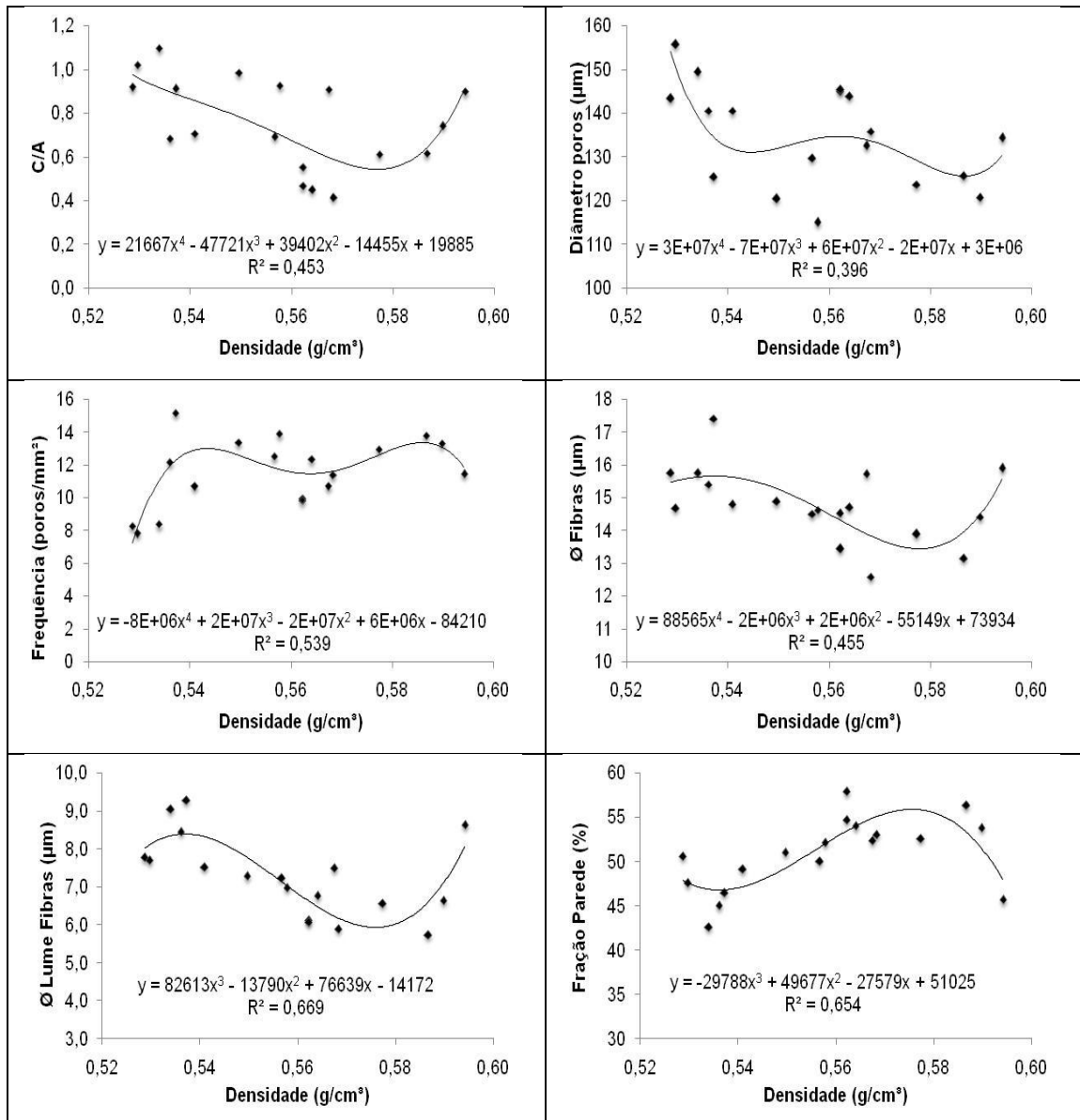


Figura 1A – Ajustes de regressões equivalentes às correlações significativas, a 5% de probabilidade, entre a densidade básica da madeira e as propriedades anatômicas.

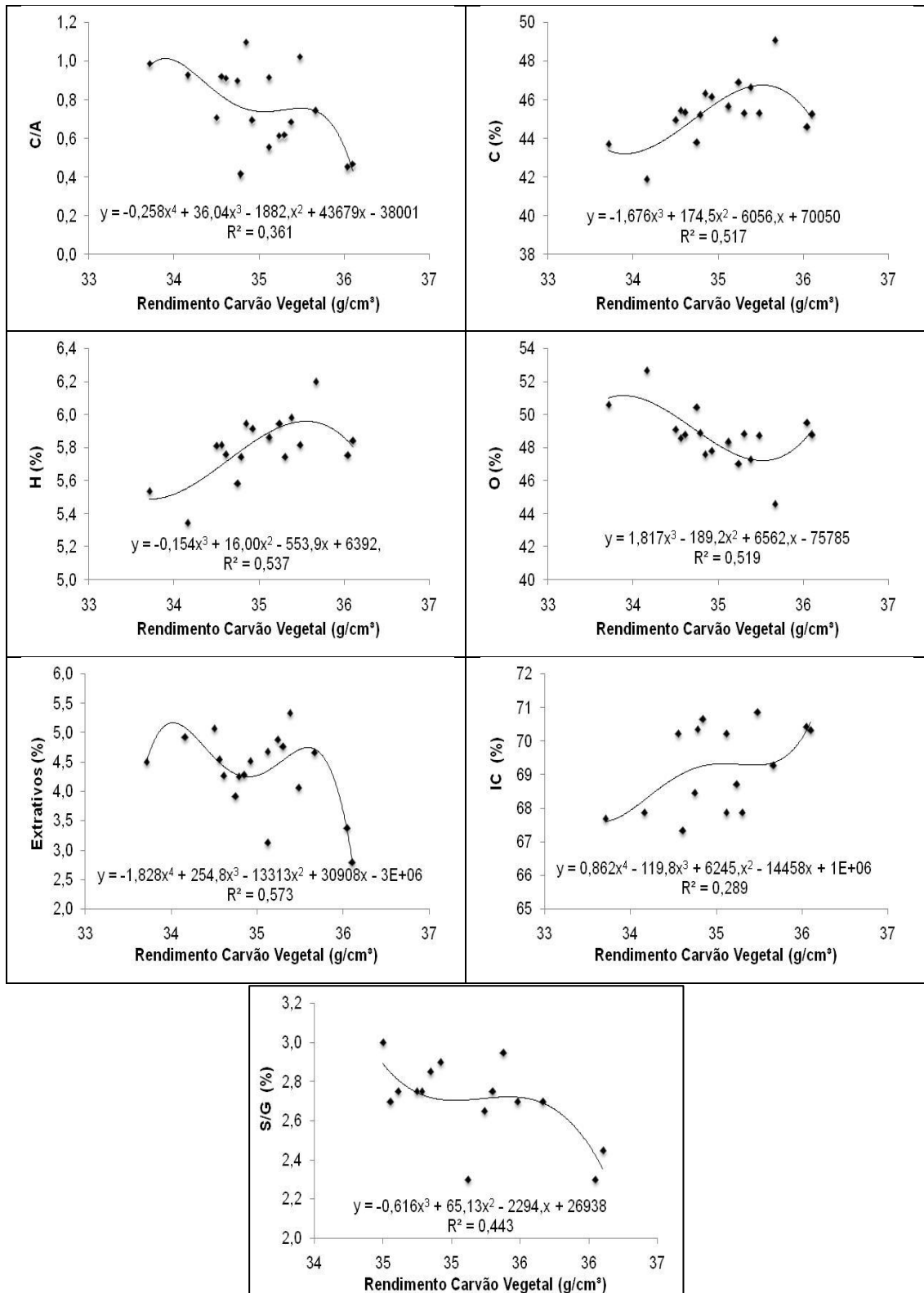


Figura 2A – Ajustes de regressões equivalentes às correlações significativas, a 5% de probabilidade, entre rendimento gravimétrico em carvão vegetal e as propriedades da madeira.

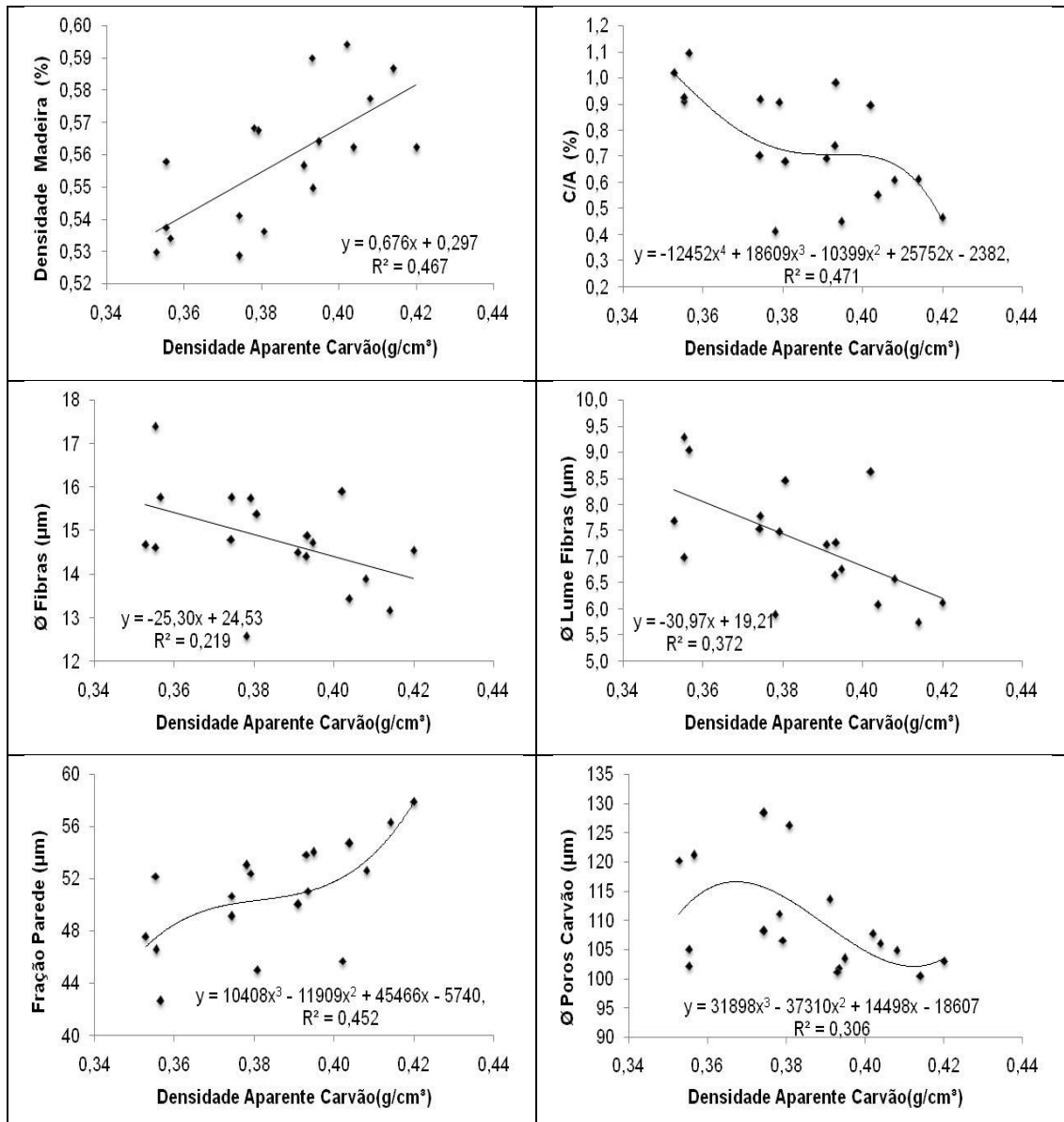


Figura 3A – Ajustes de regressões equivalentes às correlações significativas, a 5% de probabilidade, entre a densidade aparente do carvão vegetal e as propriedades da madeira e do carvão.

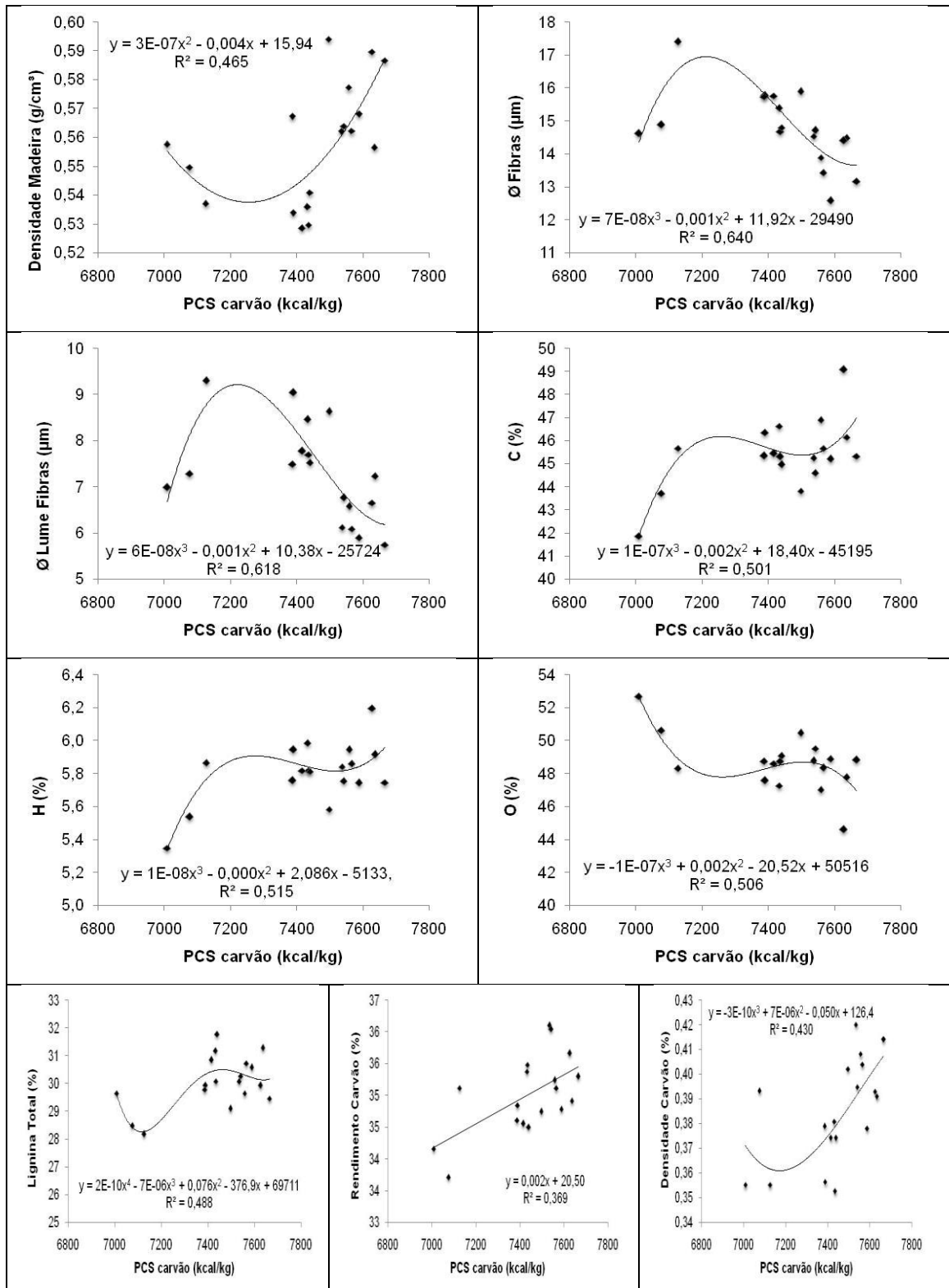


Figura 4A – Ajustes de regressões equivalentes às correlações significativas, a 5% de probabilidade, entre o poder calorífico do carvão vegetal (PCS) e as propriedades da madeira e do carvão.

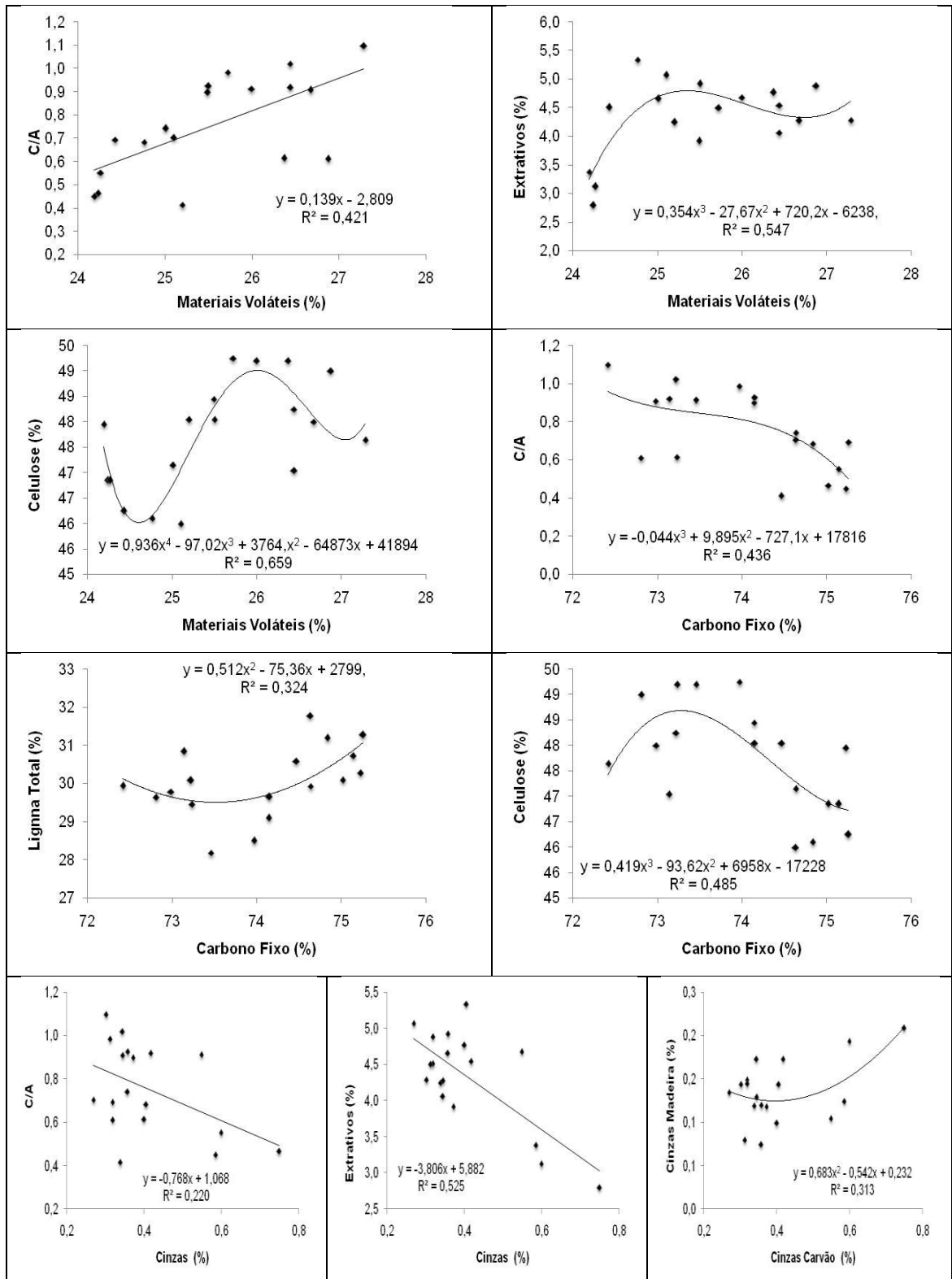


Figura 5A – Ajustes de regressões equivalentes às correlações significativas, a 5% de probabilidade, entre os teores de materiais voláteis, carbono fixo e cinzas do carvão vegetal e as propriedades químicas da madeira.