



**THIAGO DE PAULA PROTÁSIO**

**CARACTERÍSTICAS DE CRESCIMENTO,  
MADEIRA E CARVÃO PARA CLASSIFICAÇÃO  
DE CLONES DE *Eucalyptus* spp. VISANDO O  
USO ENERGÉTICO**

**LAVRAS - MG**

**2016**

**THIAGO DE PAULA PROTÁSIO**

**CARACTERÍSTICAS DE CRESCIMENTO, MADEIRA E CARVÃO  
PARA CLASSIFICAÇÃO DE CLONES DE *Eucalyptus* spp. VISANDO O  
USO ENERGÉTICO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Doutor.

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho

Orientador

**LAVRAS - MG**

**2016**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo próprio autor.**

Protásio, Thiago de Paula.

Características de crescimento, madeira e carvão para  
classificação de clones de *Eucalyptus* spp. visando o uso energético /  
Thiago de Paula Protásio. – Lavras : UFLA, 2016.  
163 p. : il.

Tese(doutorado)–Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientador: Paulo Fernando Trugilho.

Bibliografia.

1. Divergência genética. 2. Índices de qualidade da madeira. 3.  
Combustibilidade. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

**THIAGO DE PAULA PROTÁSIO**

**CARACTERÍSTICAS DE CRESCIMENTO, MADEIRA E CARVÃO  
PARA CLASSIFICAÇÃO DE CLONES DE *Eucalyptus* spp. VISANDO O  
USO ENERGÉTICO**

***GROWTH, WOOD AND CHARCOAL CHARACTERISTICS FOR THE  
CLASSIFICATION OF *Eucalyptus* spp. CLONES AIMING AT  
ENERGETIC USE***

Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Doutor.

APROVADA em 5 de Outubro de 2016.

Prof. Dr. Sebastião Carlos da Silva Rosado	UFLA
Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli	UFLA
Prof. Dr. José Benedito Guimarães Junior	UFLA
Dra. Izabel Cristina Rodrigues de Figueiredo	GRUPO PLANTAR

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho  
Orientador

**LAVRAS - MG**

**2016**

*Ao heroico povo do Brasil.*

**OFEREÇO**

*À minha família e aos discentes da Universidade Federal de Goiás, Regional  
Jataí, do curso de Engenharia Florestal.*

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos ao meu orientador, Prof. Paulo Trugilho, pelos quase nove anos de orientação e ajuda. Não tenho dúvidas de que o Prof. Trugilho foi um exemplo pra mim e me ensinou valores muito importantes para o bom exercício do magistério superior.

Deixo registrado, também, os meus agradecimentos aos meus amigos e integrantes da equipe do Laboratório Multiusuário de Biomateriais: Isabel, Thomaz, Ana Flávia, Ana Clara, Alanna, Túlio e Breno que muito me auxiliaram em várias partes da execução deste projeto de tese.

Agradeço, ainda, aos colegas e discentes do curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Goiás, Regional Jataí, por compreenderem as inúmeras viagens que tive que fazer entre Jataí (sudoeste goiano) até Lavras (sul de Minas Gerais) para a realização do doutoramento.

Agradeço sempre à minha família pelos incentivos e pela compreensão, pois, em várias ocasiões especiais, precisei me ausentar para conseguir conciliar o trabalho com a execução deste projeto.

Agradeço, também, aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira pelos ensinamentos diários e à Raisal, nossa querida e respeitada secretária, pela paciência e disposição contínua em me auxiliar na resolução dos problemas burocráticos.

Ao Sr. José Corrêa da Silva (ex-gerente regional da Minas Caixa), à Profa. Andréa Corrêa (UFLA-DEG) e à Lívia Pacheco por terem me acolhido inúmeras vezes, em sua residência, quando eu chegava a Lavras, para realizar os trabalhos experimentais do doutorado.

Finalmente, expressei meus agradecimentos à empresa Plantar e ao CNPq (processo 141439/2014-9) pelo auxílio financeiro.

## RESUMO GERAL

O objetivo deste trabalho foi utilizar as características de crescimento, da madeira e do carvão vegetal para a classificação de materiais genéticos de *Eucalyptus* visando ao uso energético. Foram avaliados 39 clones de *Eucalyptus* spp, aos 81 meses de idade, sendo amostradas três árvores por material genético. Para facilitar a compreensão, esta tese foi dividida em quatro tópicos principais: I - classificação preliminar dos clones de *Eucalyptus*; II - combustibilidade da madeira dos clones selecionados; III - produção e avaliação do carvão vegetal dos clones selecionados e; IV - identificação de índices de qualidade de madeira para produção de carvão vegetal. Observou-se que as estimativas de massas secas de madeira e de carbono foram as variáveis que mais contribuíram para a divergência genética total, sendo decisivas no agrupamento e classificação dos clones de *Eucalyptus* para a finalidade energética. Foram selecionados 14 clones pela análise de agrupamento para os tópicos II, III e IV. Após isso, foram realizadas análises físico-químicas e térmicas na madeira visando à obtenção de calor. No tópico II, observou-se efeito clonal na combustibilidade da madeira, sendo que a produtividade energética individual, a densidade energética unitária, os teores de extrativos solúveis em acetona, lignina, materiais voláteis e carbono fixo, a taxa máxima da combustão e a quantidade de unidades guaiacílicas por massa seca de madeira podem ser considerados os principais índices de qualidade do lenho para a classificação dos clones de *Eucalyptus* visando à combustão completa. No tópico III, o efeito clonal, de maneira geral, influenciou as propriedades e a produtividade do carvão vegetal. Os resultados obtidos no tópico IV indicam que se devem selecionar clones de *Eucalyptus* que apresentem madeiras de maior densidade básica, elevados teores de lignina e extrativos solúveis em acetona e com maior quantidade de unidades estruturais guaiacílicas (G). Essas características podem ser consideradas como os principais índices de qualidade da madeira para produção de carvão vegetal. Os rendimentos gravimétricos do processo de pirólise lenta e a qualidade física do carvão vegetal estão mais relacionados ao conteúdo de unidades estruturais guaiacílicas (G) do que com a relação S/G. Indica-se o uso dos clones 1009 e 1037 para produção de carvão vegetal e combustão, respectivamente. Finalmente, conclui-se que a relação S/G pode ser um índice não confiável para a classificação de clones de *Eucalyptus* visando à geração calor e produção de carvão vegetal.

**Palavras-chave:** Divergência genética. Índices de qualidade da madeira. Combustibilidade. Carvão vegetal. Siderurgia.

## GENERAL ABSTRACT

This study aimed to use the growth, wood and charcoal characteristics to classify of different genetic materials *Eucalyptus* for energy purposes. Thirty-nine 39 *Eucalyptus* spp. clones, at 81 months of age, sampling three trees per genetic material were evaluated. The research was divided into four main topics to facilitate comprehension: I – preliminary classification of *Eucalyptus* clones; II – wood combustibility of the selected clones; III – production and quality of charcoal of the selected clones, and; IV – identification of wood quality indexes for charcoal production. The results indicated that the estimates of wood dry mass and carbon dry mass were the variables that most contributed for total genetic divergence, being decisive in grouping and classifying the *Eucalyptus* clones for energetic use. Fourteen clones were selected by means of the cluster analysis for topics II, III and IV. After this, physical, chemical and thermal analyses in wood were performed to obtain heat. In the topic II was observed clonal effect on the wood combustibility. The individual energy productivity, unit energy density, extractive soluble in acetone, lignin, volatile materials and fixed carbon contents, maximum combustion rate and amount of guaiacyl units per wood dry mass were considered the main quality indexes of wood for classifying *Eucalyptus* clones aiming at complete combustion. In the topic III the clonal effect, in general, influenced the properties and productivity of charcoal. The results obtained in the topic IV indicate should be selected *Eucalyptus* clones of higher basic density wood, elevated lignin content and extractives soluble in acetone and greater amount of guaiacyl structural units (G). These characteristics can be considered as the main wood quality indexes for the charcoal production. The gravimetric yields of the slow pyrolysis process and the charcoal quality are more related to the guaiacyl structural units content (G) than S/G relation. Clones 1009 and 1037 were indicated to use for charcoal production and combustion, respectively. Finally, the S/G relation can be a non-reliable index for classifying *Eucalyptus* clones aiming at heat generation and charcoal production.

**Keywords:** Genetic divergence. Wood quality indexes. Combustibility. Charcoal. Steel industry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Precursores da lignina com os possíveis sítios ativos.....	34
Figura 2 - Relação S/G <i>versus</i> a relação C/H da madeira de eucalipto. ....	35
Figura 3 - Influência da relação S/G no rendimento gravimétrico em carvão vegetal para clones de <i>Eucalyptus</i> .....	41
Figura 4 - Relação S/G <i>versus</i> rendimento gravimétrico em carvão vegetal para clones de <i>Eucalyptus</i> .....	42
Figura 5 - Densidade básica da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	60
Figura 6 - Teor de lignina total da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> . ....	62
Figura 7 - Relação siringil/guaiacil da lignina da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	64
Figura 8 - Volume individual sem casca das árvores dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	66
Figura 9 - Estimativa de massa seca de madeira das árvores dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	67
Figura 10 - Estimativa de massa seca de lignina das árvores dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	68
Figura 11 - Estimativa de massa seca de carbono das árvores dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	68
Figura 12 - Dendrograma do agrupamento dos 39 clones de <i>Eucalyptus</i> avaliados. ....	69
Figura 13 - Densidades energéticas unitárias das madeiras dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	74
Figura 14 - Curvas TGA da combustão da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	85
Figura 15 - Derivada primeira da curva TGA da combustão da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> . ....	85

Figura 16 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC) da combustão da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	96
Figura 17 - Relações lineares entre a temperatura máxima no primeiro estágio da combustão e o teor de materiais voláteis (A), a perda de massa nessa fase (B), o teor de carbono fixo (C) e a perda de massa no segundo estágio da oxidação completa da madeira (D). .....	102
Figura 18 - Relações funcionais entre a temperatura máxima no segundo estágio da combustão e a perda de massa nessa fase (A) e o teor de cinzas (B).....	104
Figura 19 - Agrupamento clones de <i>Eucalyptus</i> por meio dos escores das três primeiras variáveis canônicas. ....	107
Figura 20 - Relações funcionais encontradas entre a perda de massa no primeiro estágio da combustão e os teores de materiais voláteis (A) e carbono fixo (B) da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	112
Figura 21 - Relação funcional encontrada entre a perda de massa no segundo estágio da combustão, a massa de guaiacil por quilograma de madeira seca e o teor de extrativos solúveis em acetona. ....	114
Figura 22 - Relações funcionais encontradas entre a perda de massa no segundo estágio da combustão, o teor de extrativos solúveis em acetona e os teores de materiais voláteis (A) e carbono fixo (B). ....	115
Figura 23 - Relações funcionais encontradas entre a taxa máxima de combustão e os teores de materiais voláteis (A) e carbono fixo (B). ....	118

Figura 24 - Relações funcionais encontradas entre o índice de combustão e os teores de materiais voláteis (A) e carbono fixo (B). .....	120
Figura 25 - Relações funcionais encontradas entre o índice de ignição e os teores de materiais voláteis (A) e carbono fixo (B). .....	121
Figura 26 - Densidade relativa aparente do carvão vegetal proveniente da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> . .....	129
Figura 27 - Agrupamento dos clones de <i>Eucalyptus</i> por meio da análise de variáveis canônicas. ....	136

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Densidade básica e teor de lignina total de alguns materiais genéticos utilizados no Brasil para a finalidade energética. ....	28
Tabela 2 - Fórmulas molecular e percentual e relações atômicas estabelecidas para os precursores da macromolécula de lignina.....	34
Tabela 3 - Relação dos materiais genéticos avaliados e valores médios da altura comercial (Hc - m), diâmetro a altura do peito com (DAPcc - cm) e sem casca (DAPsc - cm). (Continuação) .....	43
Tabela 4 - Grupos formados pela análise de agrupamento ( <i>cluster</i> ) considerando o método da ligação média (UPGMA).....	70
Tabela 5 - Distâncias médias de Mahalanobis entre e dentro dos grupos obtidos pela análise de <i>cluster</i> .....	71
Tabela 6 - Valores médios das variáveis analisadas em cada grupo formado pela análise de <i>cluster</i> .....	72
Tabela 7 - Energia liberada após a combustão completa da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> . ....	76
Tabela 8 - Composição química elementar da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	77
Tabela 9 - Composição química molecular da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	79
Tabela 10 - Composição química imediata da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	82
Tabela 11 - Perda de massa e temperatura de pico, obtidas por TGA, nos estágios característicos da combustão da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> . ....	87

Tabela 12 - Parâmetros da combustão da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	92
Tabela 13 - Temperaturas máximas dos estágios da combustão obtidas pela calorimetria exploratória diferencial (DSC). ....	97
Tabela 14 - Correlações lineares entre as temperaturas máximas das curvas DSC, a composição química da madeira e a perda de massa nos estágios da combustão.....	100
Tabela 15 - Coeficientes padronizados das três primeiras variáveis canônicas.....	105
Tabela 16 - Correlações lineares entre os parâmetros avaliados nos estágios da combustão e a composição química da madeira.....	110
Tabela 17 - Correlações lineares entre teores de materiais voláteis e carbono fixo com a composição química molecular da madeira. ....	111
Tabela 18 - Correlações lineares entre os parâmetros da combustão e a composição química da madeira. ....	117
Tabela 19 - Balanço de massa e eficiências energéticas da carbonização da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> . ....	123
Tabela 20 - Estimativa de massa seca e energia da combustão do carvão vegetal proveniente da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> . ....	127
Tabela 21 - Composição química elementar do carvão vegetal proveniente da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> . ....	131
Tabela 22 - Composição química imediata do carvão vegetal proveniente da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> . ....	133
Tabela 23 - Coeficientes padronizados das duas primeiras variáveis canônicas.....	135
Tabela 24 - Correlações lineares simples de Pearson entre as características do carvão vegetal e da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	138

Tabela 25 - Cargas canônicas (CC) e cargas canônicas cruzadas (CCC) da primeira função canônica.....	142
Tabela 26 - Medidas de redundância de variância compartilhada para a primeira função canônica.....	144

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	21
<b>2.1</b>	<b>Geral</b> .....	21
<b>2.2</b>	<b>Específicos</b> .....	21
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	23
<b>3.1</b>	<b>Aspectos gerais</b> .....	23
<b>3.2</b>	<b>Materiais genéticos utilizados no Brasil</b> .....	26
<b>3.3</b>	<b>Qualidade da madeira para combustão completa</b> .....	30
<b>3.3.1</b>	<b>Composição química elementar da madeira</b> .....	31
<b>3.3.2</b>	<b>Composição química molecular da madeira</b> .....	33
<b>3.3.3</b>	<b>Composição química imediata da madeira</b> .....	36
<b>3.4</b>	<b>Qualidade da madeira para produção de carvão vegetal</b> .....	38
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	43
<b>4.1</b>	<b>Material biológico, amostragem e cubagem das árvores</b> .....	43
<b>4.2</b>	<b>Tópico I: classificação preliminar dos clones</b> .....	45
<b>4.2.1</b>	<b>Determinação da densidade básica da madeira</b> .....	45
<b>4.2.2</b>	<b>Determinação dos teores de carbono e lignina na madeira</b> .....	45
<b>4.2.3</b>	<b>Determinação da relação siringil/guaiacil (S/G)</b> .....	46
<b>4.2.4</b>	<b>Estimativas de massa seca por árvore</b> .....	46
<b>4.2.5</b>	<b>Análises estatísticas: tópico I</b> .....	46
<b>4.3</b>	<b>Tópico II: Combustibilidade da madeira dos clones selecionados</b> ...	48
<b>4.3.1</b>	<b>Análises físico-químicas da madeira</b> .....	48
<b>4.3.2</b>	<b>Caracterização térmica da madeira</b> .....	49
<b>4.3.3</b>	<b>Análises estatísticas: Tópico II</b> .....	51
<b>4.4</b>	<b>Tópico III: Avaliação do carvão vegetal dos clones selecionados</b> ....	54
<b>4.4.1</b>	<b>Balanco de massa e eficiência energética das carbonizações</b> .....	54
<b>4.4.2</b>	<b>Análises físico-químicas do carvão vegetal</b> .....	55
<b>4.4.3</b>	<b>Densidade relativa aparente e densidades energéticas</b> .....	55
<b>4.4.4</b>	<b>Análises estatísticas: tópico III</b> .....	55
<b>4.5</b>	<b>Tópico IV: Índices de qualidade de madeira para produção de carvão vegetal</b> .....	55
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	59
<b>5.1</b>	<b>Tópico I – Classificação preliminar dos clones de <i>Eucalyptus</i></b> .....	59
<b>5.1.1</b>	<b>Características da madeira</b> .....	59
<b>5.1.2</b>	<b>Produtividade volumétrica e estimativas de massa seca</b> .....	65
<b>5.1.3</b>	<b>Análise de agrupamento (cluster)</b> .....	69
<b>5.1.4</b>	<b>Considerações parciais: Tópico I</b> .....	73

<b>5.2</b>	<b>Tópico II – Combustibilidade da madeira dos clones de <i>Eucalyptus</i></b> .....	74
5.2.1	Energia da combustão e composição química da madeira .....	74
5.2.2	Análise termogravimétrica do lenho dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	84
5.2.3	Calorimetria exploratória diferencial da madeira .....	95
5.2.4	Agrupamento multivariado dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	104
5.2.5	Correlações lineares entre os parâmetros avaliados nas curvas TGA e a composição química da madeira de <i>Eucalyptus</i> .....	109
5.2.6	Considerações parciais: Tópico II.....	122
<b>5.3</b>	<b>Tópico III: Avaliação do carvão vegetal dos clones selecionados ...</b>	122
5.3.1	Agrupamento multivariado dos clones de <i>Eucalyptus</i> .....	134
5.3.2	Considerações parciais: tópico III .....	136
<b>5.4</b>	<b>Tópico IV: Índices de qualidade de madeira para produção de carvão vegetal</b> .....	137
5.4.1	Considerações parciais: Tópico IV .....	145
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	147
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	149

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, um dos problemas ambientais mais importantes refere-se às elevadas emissões de gases causadores de efeito estufa, predominantemente, devido ao uso de fontes fósseis, especialmente, o petróleo, carvão mineral e gás natural, como a principal forma de se obter calor e eletricidade em diversos países no mundo (MUNIR et al., 2009; SHEN et al., 2010). Para resolver essa situação, muitas nações têm utilizado fontes alternativas e renováveis de energia em substituição aos combustíveis não renováveis, tais como a madeira ou outras biomassas lignocelulósicas (YIN, 2011).

A utilização energética da biomassa vegetal apresenta vantagens ambientais, como as emissões neutras de CO<sub>2</sub> (GIL et al., 2010; NAKATA; SILVA; RODIONOV, 2011) e baixas emissões de gases NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> (DEMIRBAS, 2004b). Além disso, a biomassa lignocelulósica pode ser produzida localmente e, conseqüentemente, contribui para a melhoria da balança comercial e da segurança energética nacional (BAHNG et al., 2009). Em outras palavras, o uso da biomassa permite a descentralização da matriz energética dos países.

Nesse sentido, o Brasil se destaca por apresentar uma matriz energética com 39,4% da oferta interna de energia proveniente de fontes renováveis, em que a lenha e o carvão vegetal representam 8,1% do total. No país, em 2014, foram consumidos 79.768.000 toneladas de lenha, sendo que 34,2% foram destinados à produção de carvão vegetal e geração elétrica (BRASIL, 2015). Segundo a Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ, 2015), em 2014, foram consumidos 5.300.000 toneladas de carvão vegetal, com 81% de participação de madeira oriunda de árvores plantadas, principalmente, clones e espécies de *Eucalyptus*.

Diante da importância da lenha e do carvão vegetal, para o Brasil, é evidente que há a necessidade de estudos capazes de disponibilizar informações

para o setor florestal brasileiro sobre materiais genéticos de *Eucalyptus* que conciliem as características de crescimento da árvore e as de qualidade da madeira, que visem à otimização da produtividade energética por área.

Nos últimos anos, as pesquisas de qualidade da madeira, para a geração direta de calor ou para a produção de carvão vegetal, têm enfatizado avaliar os efeitos de clone ou espécie (CARNEIRO et al., 2014; PEREIRA et al., 2012, 2013); da idade (CARNEIRO et al., 2014; NEVES et al., 2013; SANTANA et al., 2012); do sítio ou local de plantio (MENESES et al., 2015; NEVES et al., 2011); de espaçamentos (REIS et al., 2012b); de tratos silviculturais (OLIVEIRA et al., 2012) e de posições na árvore (ARANTES et al., 2011, 2013; TRUGILHO et al., 2005).

Estes estudos foram relevantes, pois tentaram estabelecer relações de influência das propriedades físicas, químicas, anatômicas e mecânicas da madeira na produtividade, qualidade e desempenho do carvão vegetal nos equipamentos industriais de conversão energética. Entretanto, ainda, existem lacunas que devem ser consideradas.

Estas pesquisas supracitadas indicaram que para que se tenha produtividade florestal aliada à qualidade da madeira, deve-se investir em um programa de seleção de materiais genéticos que apresentem características da madeira mais adequadas à produção de calor e carvão vegetal, como elevada densidade básica, alto teor de lignina, baixo teor de holocelulose, baixo teor de minerais e fibras de parede celular mais espessa.

Além desses índices, tem-se destacado, nas pesquisas mais recentes, a importância de se avaliar a composição ou qualidade da lignina da madeira de *Eucalyptus*, ou seja, a relação siringil/guaiacil (CASTRO et al., 2013; PEREIRA et al., 2013; SOARES et al., 2014). A lignina é uma macromolécula formada, a partir da polimerização desidrogenativa enzimática de três álcoois precursores

(SARKANEN; LUDWIG, 1971): trans-cumárico (unidade cumaril), trans-coniferílico (unidade guaiacil) e trans-sinapílico (unidade siringil).

Espera-se que quanto menor a relação siringil/guaiacil (S/G) maior será o rendimento gravimétrico, em carvão vegetal, em decorrência da maior condensação da molécula de lignina e, conseqüentemente, da sua maior resistência à degradação térmica (CASTRO et al., 2013; PEREIRA et al., 2013). O poder calorífico da madeira, também, pode ser influenciado pela relação S/G. Sabe-se que a unidade guaiacil apresenta maior relação C/O, comparativamente, à unidade siringil e isso aumenta o valor calórico, pois o carbono é o principal elemento químico combustível na biomassa lignocelulósica.

Apesar de Castro et al. (2013) e Pereira et al. (2013) utilizarem a relação siringil/guaiacil da lignina, como parâmetro de classificação de clones de *Eucalyptus*, para a finalidade energética, ainda, existe carência de pesquisas relacionadas à aplicação desse índice, juntamente com as características de crescimento, na avaliação de clones de *Eucalyptus*, bem como das correlações entre a qualidade da lignina com os parâmetros de combustão da madeira e com a produção e qualidade do carvão vegetal.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

O objetivo geral deste trabalho foi utilizar as características de crescimento, da madeira e do carvão vegetal, para a classificação de materiais genéticos de *Eucalyptus*, visando ao uso energético, empregando-se técnicas univariadas e multivariadas.

### 2.2 Específicos

- a) Avaliar a viabilidade de uso da relação siringil/guaiacil (S/G) como índice de qualidade da madeira de *Eucalyptus* para o uso energético.
- b) Correlacionar a relação S/G com as propriedades da madeira e do carvão vegetal e com os parâmetros da combustão.
- c) Fazer estimativas de produtividade volumétrica, de massa seca de madeira e energia por árvore, além da classificação dos clones mais produtivos.
- d) Identificar índices de qualidade da madeira, para classificação de clones de *Eucalyptus*, visando ao uso energético.
- e) Identificar materiais superiores para a produção de carvão vegetal e combustão completa.
- f) Avaliar a qualidade da madeira de clones de *Eucalyptus* que poderão compor um conjunto de genitores potenciais, para constituir novas recombinações gênicas, a serem avaliadas em estudos futuros.



### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Aspectos gerais

A madeira e/ou a biomassa lignocelulósica pode ser convertida em inúmeros combustíveis líquidos, sólidos ou gasosos por meio de rotas termoquímicas, bioquímicas, mecânicas ou a conciliação destas (BRIDGWATER, 2006). Sabe-se que, no Brasil, os dois processos mais empregados para o uso da energia da madeira são: a combustão direta, para geração de calor, e a pirólise lenta, para a produção de carvão vegetal.

A combustão completa é considerada a forma mais simples de uso energético da madeira e consiste na oxidação dos principais elementos químicos combustíveis (C e H). É uma reação exotérmica com variação de entalpia negativa ( $\Delta H < 0$ ), ou seja, ocorre liberação de energia térmica ou calorífica. Dessa forma, o calor liberado pode ser destinado à cocção de alimentos, aquecimento, secagem de grãos ou para a produção de vapor em caldeiras e, conseqüentemente, geração de bioeletricidade. No Brasil, em 2014, foram consumidos 79.768.000 toneladas de lenha, sendo que 34,2% foram destinados à produção de carvão vegetal e geração elétrica (BRASIL, 2015).

A pirólise lenta ou carbonização da madeira, conforme mencionado anteriormente, é outro processo termoquímico, amplamente, utilizado no Brasil para produção de carvão vegetal de uso siderúrgico ou doméstico. As reações que ocorrem consistem na conversão térmica dos componentes químicos moleculares da biomassa lignocelulósica (extrativos, hemiceluloses, celulose e lignina), na ausência ou presença controlada de oxigênio, em temperaturas acima de 300°C, fato que permite a concentração de carbono e a volatilização de oxigênio presente no material *in natura*.

Com base nos resultados obtidos por Protásio et al. (2014c, 2014e), pode-se constatar que, aproximadamente, 55% do carbono presente na biomassa

lignocelulósica permanece retido no carvão vegetal, independentemente, da temperatura final do processo. O restante do carbono é perdido na forma de gases. Pereira et al. (2013) afirmaram que 90% do oxigênio são volatilizados com a carbonização, considerando a temperatura típica utilizada no Brasil (450°C).

Dessa forma, o produto sólido, obtido por meio dessa destilação seca, apresenta melhores propriedades energéticas e características mais adequadas para ser utilizado, por exemplo, como biorredutor do minério de ferro nos altos fornos siderúrgicos. Cabe ressaltar que o uso siderúrgico do carvão vegetal, no Brasil, é predominante em relação ao uso para aquecimento ou churrasco.

No país, existem 125 indústrias que utilizam o carvão vegetal, no processo de produção de ferro-gusa, ferro-ligas e aço. Além disso, em 2014, 15,2% da área de florestas plantadas foram destinadas à produção desse biorredutor (IBÁ, 2015). Pelos motivos mencionados, o carvão vegetal se destaca entre as diversas utilizações da madeira no Brasil.

Cabe ressaltar, ainda, que o Brasil é o maior produtor mundial de carvão vegetal e o único que utiliza, em grande escala, esse insumo como agente de dupla finalidade, nos altos fornos, ou seja, como fornecedor de calor e do gás redutor do minério de ferro. Em 2014, o consumo de carvão vegetal no país alcançou 5,3 milhões de toneladas, com 81% de participação de madeira oriunda de árvores plantadas (IBÁ, 2015).

Contudo, apesar da considerável participação das florestas plantadas na produção desse insumo siderúrgico, o Plano de Ação para Prevenção e Controle do Desmatamento e das Queimadas no Cerrado (PPCerrado) prevê uma ampliação, até 2020, de 3,2 milhões de hectares de plantios florestais, para atender a demanda das siderúrgicas a carvão vegetal e, conseqüentemente, diminuir a supressão do cerrado brasileiro para a produção de carvão vegetal (BRASIL, 2011).

Isso é um indicativo da necessidade de estudos capazes de disponibilizar, para o setor florestal brasileiro, materiais genéticos que associem as características de crescimento com as qualidade da madeira, que visem à otimização da produtividade energética por hectare, corroborando, assim, com as recomendações de Trugilho et al. (2001).

Além disso, a madeira é um material biológico e heterogêneo que sofre influência de fatores genéticos, da idade, do sítio, do espaçamento, de práticas silviculturais e das interações entre genótipo e ambiente (TRUGILHO et al., 2015) e isso resulta na variação das propriedades do lenho entre espécies, procedências, clones, entre indivíduos de mesma espécie, procedência ou mesmo clone e no interior de um fuste nos sentidos radial e longitudinal. Por isso, torna-se fundamental a avaliação da qualidade da madeira, para a finalidade energética, especialmente, a produção de carvão vegetal siderúrgico.

No Brasil, na atualidade, as inúmeras espécies e clones pertencentes aos gêneros *Eucalyptus* e *Corymbia* se destacam como as mais importantes fornecedoras de madeira para a produção de carvão vegetal e, dessa maneira, estudos têm sido reportados na literatura especializada sobre a classificação e seleção de materiais genéticos superiores para essa finalidade (ASSIS et al., 2012; NEVES et al., 2011, 2013; PEREIRA et al., 2012, 2013; PROTÁSIO et al., 2013a, 2013b, 2014b, 2014d; REIS et al., 2012a, 2012b; SANTOS, L. et al., 2012). Isso é de grande importância, haja vista a influência direta das propriedades físicas, químicas e mecânicas da madeira, na produção e desempenho do carvão vegetal, nos sistemas industriais de conversão energética (BRITO; BARRICHELO, 1977; MARTINS, 1980; PEREIRA et al., 2013; SANTOS et al., 2011; TRUGILHO et al., 1997; VALE; DIAS; SANTANA, 2010).

Dessa forma, para aumentar a qualidade e quantidade de madeira produzida, há necessidade de se obter povoamentos clonais com maior

produtividade e uniformidade em desenvolvimento. Para isso, é necessário o uso de boas práticas silviculturais, bons planos de manejo e um programa de seleção de materiais genéticos que levem em consideração as características da madeira mais adequadas à produção direta de calor e carvão vegetal, como elevada densidade básica (MARTINS, 1980; VALE et al., 2010), alto teor de lignina (BRITO; BARRICHELO, 1977; GOMES; OLIVEIRA, 1980; MARTINS, 1980; TRUGILHO et al., 1997), baixa relação S/G (CASTRO et al., 2013; GOUVÊA et al., 2015; PEREIRA et al., 2013) e alta relação C/H (SOARES et al., 2014).

Adicionalmente, as características de crescimento devem ser consideradas, nos programas de seleção de clones de *Eucalyptus*, para o uso energético. Nesse sentido, Trugilho et al. (2001) e Trugilho (2009) ressaltaram que o fator crescimento ou incremento volumétrico foi decisivo na estimativa de massa seca e, conseqüentemente, na produtividade energética e classificação dos clones de eucalipto para a produção de carvão vegetal. Carneiro et al. (2014), também, mencionaram que a escolha do melhor material genético deve levar em consideração as características tecnológicas da madeira, bem como a sua produtividade e efetividade técnica de produção.

Portanto, com base nesses trabalhos, pode-se afirmar que as características de crescimento da árvore devem ser analisadas juntamente com a qualidade da madeira visando à produção de bioenergia.

### **3.2 Materiais genéticos utilizados no Brasil**

Em 2014, a área plantada com eucalipto, no Brasil, foi estimada em 5.558.653 ha, sendo 25,19% dos plantios localizados em Minas Gerais. O estado apresenta 80% das usinas siderúrgicas a carvão vegetal no país e compõe o maior parque siderúrgico a carvão vegetal do mundo (IBÁ, 2015).

Dentre as espécies cultivadas, destacam-se o *Eucalyptus grandis*, o *Eucalyptus urophylla* e os híbridos dessas duas espécies. Isso se deve ao rápido

crescimento apresentado pelo *Eucalyptus grandis* e a rusticidade do *Eucalyptus urophylla*. Além disso, Trugilho et al. (2001), estudando a madeira de clones desse gênero, para a produção de carvão vegetal, constataram que os materiais de *Eucalyptus grandis* foram superiores aos de *Eucalyptus saligna* para essa finalidade.

Na Tabela 1 encontram-se alguns valores mencionados na literatura para as características da madeira de clones de *Eucalyptus*, utilizados no Brasil, para finalidade energética. Observa-se que, com exceção do clone AEC144, aos 55 meses de idade, os demais apresentam densidade básica e teor de lignina total superiores a  $450 \text{ kg m}^{-3}$  e 28%, respectivamente. Esses valores podem ser considerados como representativos da madeira dos materiais genéticos utilizados, atualmente, no Brasil.

Os clones GG680 e G3370 de *E. grandis* x *E. urophylla* e *E. grandis*, respectivamente, na idade de 84 meses, são provenientes de plantios comerciais e merecem destaque para a densidade básica e teor de lignina total. Entretanto, o clone U059 de *E. urophylla*, proveniente de um teste clonal, apresentou os melhores índices de qualidade da madeira, para a finalidade energética, como densidade básica de  $570 \text{ kg m}^{-3}$ , teor de lignina de 31,0%, aos 42 meses de idade.

Tabela 1 - Densidade básica e teor de lignina total de alguns materiais genéticos utilizados no Brasil para a finalidade energética.

Clone	Espécie	Idade*	DB	LIG	Autores
GG100	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	60	460	30,8	Castro et al. (2013, 2016)
		84	520	32,9	
		84	520	-	Carneiro et al. (2014)
		61	438	29,8	Santana et al. (2012)
		86	452	29,0	
GG680	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	60	530	31,3	Castro et al. (2013, 2016)
		84	560	33,8	
		84	560	-	Carneiro et al. (2014)
AEC144	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	55	428	26,3	Neves et al. (2013)
		68	476	31,3	Neves et al. (2011)
U059	<i>E. urophylla</i>	42	570	31,0	Protásio et al. (2013b)
U221		42	553	28,0	
G129		<i>E. grandis</i>	42	523	
GG3370	<i>E. grandis</i>	84	570	29,1	Castro et al. (2013)

\*Idade em meses; DB: densidade básica da madeira ( $\text{kg m}^{-3}$ ); LIG: teor de lignina total (% em base massa seca).

Vale ressaltar que essas duas características não são parâmetros únicos de avaliação da qualidade da madeira para fins energéticos (ver itens 3.3 e 3.4). Além dessas, devem-se considerar, ainda, a relação S/G e as demais características químicas (composições elementar, molecular e imediata), anatômicas (espessura da parede celular, proporção de fibras no lenho e diâmetro do lume), energéticas (poder calorífico) e físicas (umidade e condutibilidade térmica).

Os valores de lignina, por exemplo, apresentados na Tabela 1, podem ser considerados satisfatórios, para a produção de carvão vegetal. Isso pode ser atribuído aos programas de melhoramento genético que têm considerado a classificação e seleção de clones de *Eucalyptus* spp. a partir das propriedades físicas e químicas da madeira, além das características de crescimento.

Nesse aspecto, Botrel et al. (2010) e Trugilho et al. (2010) afirmaram que o volume individual da árvore, a densidade básica, o teor de lignina e as estimativas de massa seca e de massa de lignina por árvore estão sob um forte controle genético. Botrel et al. (2007a, 2010) calcularam em 86,52%, 82,93%, 84,61% e 86,70% os coeficientes de determinação genotípica ( $h^2_c$ ), para o volume individual da árvore, a densidade básica, o teor de lignina e a estimativa de massa de lignina por indivíduo, respectivamente.

Segundo Botrel et al. (2010), isso sugere que essas características sofrem pequena influência ambiental e evidencia a importância da seleção de clones de *Eucalyptus* spp. para a geração de calor ou para a produção de carvão vegetal. Por exemplo, Botrel et al. (2007b) calcularam o coeficiente de variação genotípica para a densidade relativa aparente do carvão vegetal de 62,85% e um ganho genético esperado na seleção de clones de 8,93% para essa característica.

Trugilho et al. (2010) reforçaram os comentários de Botrel et al. (2007a, 2007b, 2010) e destacaram que essas informações são relevantes e demonstram que tais características influenciarão a seleção de materiais genéticos que apresentam maior taxa de conversão  $CO_2$  em biomassa e isso, certamente, contribui para se obter um balanço de carbono favorável na conversão da matéria-prima lignocelulósica em energia.

Dessa forma, vários estudos têm sido reportados na literatura relacionados à avaliação de clones mais propícios à produção de carvão vegetal ou geração direta de calor com base na qualidade da madeira e na produtividade de volume e massa. Os trabalhos mais recentes têm se preocupado em avaliar os

efeitos de clone ou espécie (CARNEIRO et al., 2014; CASTRO et al., 2013; COUTO et al., 2013; PEREIRA et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013b; SANTOS et al., 2011; SANTOS, R. et al., 2012; ZANUNCIO et al., 2014a); de local ou sítio (MENESES et al., 2015; NEVES et al., 2011; REIS et al., 2012a, 2012b; SANTOS, L. et al., 2012); de espaçamento de plantio (REIS et al., 2012b); de intensidade de desbaste (OLIVEIRA et al., 2012); de idade (CARNEIRO et al., 2014; MENESES et al., 2015; NEVES et al., 2013; PROTÁSIO et al., 2014d; SANTANA et al., 2012; SOARES et al., 2014); da posição na árvore (ARANTES et al., 2011, 2013; TRUGILHO et al., 2005) e da classe diamétrica (SANTANA et al., 2012). Outras pesquisas estão relacionadas à secagem de toras de eucalipto, para o uso como lenha ou para a transformação em carvão vegetal, podendo-se citar: Zanuncio et al. (2013a, 2013b, 2014b, 2015).

Contudo, apesar dos inúmeros trabalhos supracitados, poucas pesquisas estão relacionadas ao efeito clonal na relação siringil/guaiacil e a sua implicação na classificação de clones de *Eucalyptus* visando ao uso energético (ver itens 3.3 e 3.4).

### **3.3 Qualidade da madeira para combustão completa**

A viabilidade de uso da madeira como fonte de calor pode ser mensurada conhecendo-se a sua composição química, sendo esta dividida de três formas:

- a) Composição química elementar: consiste nos principais elementos constituintes da madeira ou da biomassa lignocelulósica, ou seja, nos teores percentuais (base massa seca ou úmida) de carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S). Estes

elementos é que formam as biomoléculas orgânicas que irão compor a madeira.

- b) Composição química molecular: está relacionada aos constituintes moleculares da madeira, ou seja, celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos. Geralmente, os valores são expressos em porcentagem de massa seca.
- c) Composição química imediata: refere-se aos teores de materiais voláteis, cinzas e de carbono fixo que são obtidos por meio de um ensaio padronizado denominado análise química imediata.

A densidade e a umidade da madeira, também, são índices importantes de qualidade para geração de energia térmica. Verifica-se que quanto maior a densidade da madeira menor o custo com transporte e maior será a densidade energética, ou seja, maior a quantidade de energia possível de ser liberada após a combustão completa por unidade de volume do combustível lignocelulósico.

A umidade é outro parâmetro essencial que deve ser considerado não apenas, para diminuir os custos com o transporte, mas também para o uso da madeira como combustível (MARTINS, 1980). Assinala-se que quanto maior o teor de água na biomassa lignocelulósica menor será o seu valor calórico e, certamente, a combustão do material ocorrerá em um regime inadequado. Quanto maior a umidade maior será o gasto de energia, para secar a madeira e, conseqüentemente, menor será o seu poder calorífico líquido ou útil; haja vista o elevado calor latente da água (aproximadamente  $600 \text{ kcal kg}^{-1}$ ).

### **3.3.1 Composição química elementar da madeira**

O poder calorífico, definido como a medida da quantidade de calor liberado após a combustão completa da biomassa, é considerado umas das propriedades mais importantes para os projetos dos sistemas de conversão do

material lignocelulósico em energia (EROL; HAYKIRI-ACMA; KUÇUKBAYRAK, 2010; HUANG et al., 2009). Além disso, observa-se que o calor de combustão da madeira está diretamente relacionado aos teores de carbono e hidrogênio, pois esses são os principais elementos químicos combustíveis. Aliado a isso, proporções elevadas de oxigênio, nitrogênio e cinzas resultam em uma diminuição do valor calórico (BRAND, 2010; CHOI; SUDIARTO; RENGAMAN, 2014; HUANG et al., 2009; KOMILIS et al., 2012; NOGUEIRA; LORA, 2003; PAULA et al., 2011; VELÁZQUEZ-MARTÍ et al., 2014; YIN, 2011).

O enxofre, apesar de ser combustível, é um elemento traço na madeira e pode ser desconsiderado na composição química elementar. Além disso, o nitrogênio e o enxofre, durante a combustão, são convertidos em óxidos  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$ , respectivamente, que podem resultar em chuva ácida, corrosão dos equipamentos utilizados, na obtenção da energia da biomassa, acidificação de solos e depleção da camada de ozônio (DEMIRBAS, 2004b), ou seja, os teores desses elementos são um indicativo do impacto ambiental resultante da queima de determinado combustível. A quantidade de enxofre presente na biomassa lignocelulósica é, consideravelmente, inferior, comparativamente, ao carvão mineral e, conseqüentemente, as emissões de  $\text{SO}_x$  são negligenciáveis (DEMIRBAS, 2004b; GARCÍA et al., 2012), sendo este fato considerado vantajoso.

A composição química elementar da madeira de *Eucalyptus*, base massa seca, pouco varia com a idade, espécie, espaçamento, sítio e práticas silviculturais, sendo reportados na literatura valores médios compreendidos entre 44 a 48% de carbono, 5,8 a 6,4% de hidrogênio, 45% a 49% de oxigênio, 0,10 a 0,27% de nitrogênio e 0,01% a 0,38% de enxofre (NEVES et al., 2011, 2013; PEREIRA et al., 2013; PROTÁSIO et al., 2013b, 2014b, 2014d; SOARES et al., 2014).

### 3.3.2 Composição química molecular da madeira

A quantificação dos teores de celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos é fundamental na classificação de clones de *Eucalyptus* para a geração direta de calor. Dentre esses componentes, a lignina e extrativos merecem destaque, pois apresentam correlação direta com o poder calorífico da madeira ou da biomassa lignocelulósica (DEMIRBAS, 2001; TELMO; LOUSADA, 2011; WHITE, 1987).

Telmo e Lousada (2011) utilizaram a análise de regressão linear múltipla e observaram que 56,4% do poder calorífico superior foram explicados pelo teor de lignina, enquanto o teor de extrativos (polares e não polares) explicaram 43,6%. Os autores enfatizaram que essas diferenças consistem nas distintas composições químicas dessas biomoléculas, em que a lignina apresenta maior concentração de carbono e hidrogênio.

Howard (1973) reportou que a celulose e as hemiceluloses (holocelulose) apresentam poder calorífico médio de 4.450 cal g<sup>-1</sup>, enquanto a lignina apresenta valor calórico entre 5.565 a 6.358 cal g<sup>-1</sup> (média de 5.962 cal g<sup>-1</sup>). Isso pode ser explicado pelo maior teor de carbono na macromolécula da lignina, comparativamente à celulose e hemiceluloses, conforme mencionado anteriormente.

Além disso, as diferenças na composição química da lignina, também, devem ser consideradas, pois podem influenciar o valor calórico da madeira (FIGURA 1).

Conforme relatado por Sarkanen e Ludwig (1971), a lignina é uma macromolécula constituída de unidades de fenilpropano, aromática, tridimensional, amorfa, ramificada e de alta massa molecular que é formada, a partir da polimerização desidrogenativa enzimática de três álcoois precursores (FIGURA 1 e TABELA 2): transp-cumárico (unidade cumaril), trans-coniferílico (unidade guaiacil) e trans-sinapílico (unidade siringil).

Figura 1 - Precursores da lignina com os possíveis sítios ativos.



Fonte: Monteiro, Pereira e Abreu (2004) e Sarkanen e Ludwig (1971).

Existem diferenças consideráveis na composição química da macromolécula de lignina de angiospermas (eudicotiledôneas e monocotiledôneas) e de gimnospermas. A diferença básica entre os monômeros da lignina, ou seja, cumaril, guaiacil e siringil encontra-se na quantidade de grupos metoxílicos presentes (-O-CH<sub>3</sub>) e, conseqüentemente, na quantidade de sítios ativos na unidade de fenilpropano (DEMIRBAS, 2003; PEREIRA et al., 2013).

Tabela 2 - Fórmulas molecular e percentual e relações atômicas estabelecidas para os precursores da macromolécula de lignina

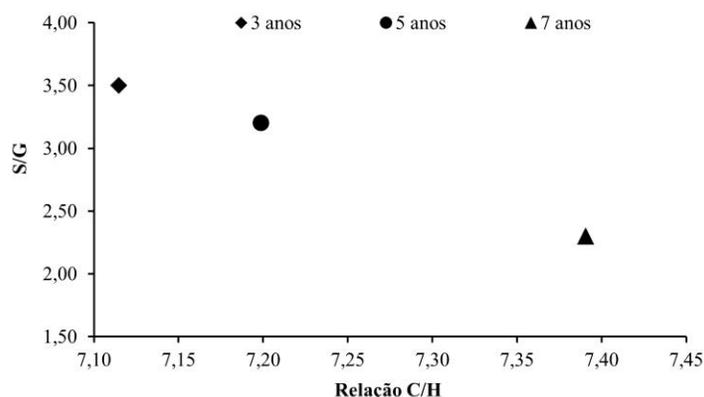
Unidade precursora	Fórmula molecular	Fórmula percentual	C/H	C/O
Cumaril (álcool trans-cumárico)	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>72,0%</sub> H <sub>6,7%</sub> O <sub>21,3%</sub>	10,75	3,38
Guaiacil (álcool trans-coniferílico)	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>66,7%</sub> H <sub>6,7%</sub> O <sub>26,7%</sub>	9,96	2,50
Siringil (álcool trans-sinapílico)	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>62,9%</sub> H <sub>6,7%</sub> O <sub>30,5%</sub>	9,39	2,06

Fonte: Adaptado de Soares et al. (2014)

A lignina de angiospermas monocotiledôneas é formada pelos três álcoois precursores, mas a unidade siringil se encontra em menor proporção (ZHANG et al., 2012). Para as madeiras de coníferas, o álcool coniferílico é o principal precursor da lignina, sendo 85 a 90% de unidades aromáticas guaiacil. Entretanto os álcoois sinapílico e coniferílico são ambos precursores da lignina das madeiras de folhosas, razão que varia de 0,5 a 4 de unidades siringil e guaiacil, aproximadamente (SARKANEN; LUDWIG; 1971; SJÖSTRÖM, 1993).

Recentemente, Pereira et al. (2013) observaram relação S/G média variando de 2,33 a 2,95 para seis clones de *Eucalyptus* aos 7,5 anos. Castro et al. (2013) encontraram valores para a relação S/G de 3,18 e 2,33, para a madeira dos clones comerciais GG 157 e GG 3192, aos 3 e 7 anos de idade, respectivamente. Esses resultados indicam que madeiras mais jovens tendem a apresentar relação S/G maior, corroborando com os resultados de Soares et al. (2014, 2015). Esses autores encontraram relação S/G para a madeira de um híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* de 3,50, 3,20 e 2,30, para as idades de 3, 5 e 7 anos, respectivamente (FIGURA 2).

Figura 2 - Relação S/G versus a relação C/H da madeira de eucalipto.



Fonte: Adaptado de Soares et al. (2014, 2015).

Soares et al. (2014) observaram, ainda, correlação negativa ( $r = -0,83$ ) entre a relação S/G e a relação C/H; esse resultado foi explicado pela estrutura química da molécula do álcool trans-sinápílico (siringil) e do álcool trans-coniferílico (guaiacil).

Observa-se, analisando a Tabela 2, que a unidade guaiacil apresenta maior relação C/H, logo quanto menor a relação S/G maior a proporção entre os teores percentuais de carbono e hidrogênio na madeira. Além disso, as unidades cumaril e guaiacil apresentam, proporcionalmente, mais carbono que oxigênio, ou seja, a relação C/O é mais alta. Cabe ressaltar que a madeira de folhosas apresenta quantidades ínfimas de unidades cumaril. Conclui-se, então, que madeiras que apresentam menores relações S/G podem apresentar maior valor calórico, pois o carbono é o principal elemento químico combustível (ver item 3.3.1).

### **3.3.3 Composição química imediata da madeira**

A quantificação dos teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo é algo imprescindível, na utilização da madeira ou dos demais combustíveis lignocelulósicos, para a geração direta de calor seja para a cocção de alimentos, aquecimento direto ou produção de vapor em caldeiras. A composição química imediata influencia o poder calorífico, o comportamento da madeira, durante a combustão e, portanto é fundamental no planejamento dos sistemas de conversão energética (CORDERO et al., 2001; EROL; HAYKIRI-ACMA; KUÇUKBAYRAK, 2010; GARCÍA et al., 2013; PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2005; SHENG; AZEVEDO, 2005; YIN, 2011). Tem sido reportada na literatura a influência positiva dos materiais voláteis e do carbono fixo no poder calorífico da biomassa (AKKAYA, 2009; NHUCHHEN; SALAM, 2012; PARIKH et al., 2005; SHENG; AZEVEDO, 2005; YIN, 2011).

Aliado a isso, merecem destaque os materiais voláteis que são gases oriundos da decomposição térmica das biomoléculas que compõem a biomassa lignocelulósica. Esses gases se misturam com o oxigênio do ar e promovem as reações de combustão homogênea (BRAND, 2010; NOGUEIRA; LORA, 2003) e, conseqüentemente, quanto maior o teor de materiais voláteis menor será a temperatura de ignição da biomassa lignocelulósica (LEWANDOWSKI; KICHERER, 1997). García et al. (2013) enfatizaram que quanto maior a relação materiais voláteis/carbono fixo maior será a intensidade da combustão.

De maneira geral, a madeira apresenta teor de materiais voláteis entre 70% a 87% e teor de carbono fixo entre 15% a 30% (SHEN et al., 2010). Essa variação considerável na composição química imediata pode ser explicada pelas diferenças nos teores de lignina, extrativos e holocelulose e, conseqüentemente, no comportamento dessas biomoléculas durante o aquecimento. Verifica-se, por exemplo, que quanto maior o teor de lignina maior será o teor de carbono fixo (DEMIRBAS, 2003), pois a macromolécula de lignina apresenta maior teor de carbono e maior resistência à decomposição térmica (ver item 3.4).

Dessa forma, espera-se que combustíveis com maiores teores de carbono fixo queimem mais lentamente, pois é a fração não volátil que se oxida no estado sólido (BRAND, 2010). Ressalta-se que o carbono sólido está fortemente ligado a outros átomos de carbono por ligações C-C ou C=C que apresentam maior entalpia de ligação química, comparativamente, à ligação C-O, por exemplo (ATKINS; JONES, 2006).

Já as cinzas, elementos inorgânicos e não combustíveis, diminuem o valor calórico, aumentam a corrosão e os custos com a gestão dos equipamentos de queima (GARCÍA et al., 2013; NHUCHHEN; SALAM, 2012; PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2005; PAULA et al., 2011; SHENG; AZEVEDO, 2005). Comparativamente a outros materiais lignocelulósicos, como a casca de arroz (PAULA et al., 2011) e madeiras nativas (SANTOS et al., 2013), a

madeira de *Eucalyptus* apresenta baixo teor de cinzas, sendo, frequentemente, relatados valores inferiores a 0,5% (COUTO et al., 2013; PEREIRA et al., 2013; PROTÁSIO et al., 2013b; SOARES et al., 2014).

### **3.4 Qualidade da madeira para produção de carvão vegetal**

As propriedades físicas, químicas, anatômicas e mecânicas da madeira influenciam a produtividade e a qualidade do carvão vegetal e devem ser consideradas, nos programas de seleção de clones de *Eucalyptus*, para essa finalidade. A densidade básica da madeira, os teores de lignina, extrativos e minerais, a cristalinidade da celulose, a relação S/G, a umidade e a espessura da parede celular são determinantes da qualidade do carvão vegetal, para uso doméstico ou siderúrgico e, por isso, essas características são consideradas como os principais índices de qualidade da madeira para a carbonização.

Trugilho et al. (1997) afirmaram que madeiras que apresentam alta densidade básica, baixo teor de cinzas, alto teor de lignina e que possuam fibras de parede celular mais espessa e de menor largura são responsáveis por aumentar o rendimento gravimétrico da carbonização e contribuir para a melhoria da qualidade do carvão vegetal produzido. Os autores, ainda, afirmaram que essas características podem ser consideradas como índices de qualidade da madeira para a produção de carvão vegetal.

A densidade básica é uma propriedade física fundamental e considerada como um dos mais importantes índices de qualidade da madeira para a produção de carvão vegetal. Quanto maior a densidade da madeira maior a quantidade de massa enfiada, ou seja, melhor será o uso do volume interno do forno de carbonização e, conseqüentemente, maior será a produtividade da unidade de produção.

Além disso, madeiras mais densas produzem carvões com maiores valores de densidade relativa aparente, densidade energética, estoque de carbono

fixo por volume e resistência à compressão. Gomes e Oliveira (1980) e Oliveira e Almeida (1980) afirmaram que a densidade do carvão está, diretamente, relacionada ao volume ocupado pelo redutor no aparelho de redução e, não havendo prejuízos para outras propriedades como a reatividade, a densidade do carvão vegetal deve ser a maior possível.

A umidade da madeira é outro parâmetro que deve ser considerado, pois aumenta o gasto energético da carbonização (fase de secagem) e o consumo de lenha nos fornos para carbonizar a madeira. Além disso, a umidade da lenha afeta, diretamente, as propriedades mecânicas do carvão vegetal, em decorrência do aparecimento de trincas e fissuras internas pela saída brusca da água na forma de vapor.

Os compostos inorgânicos presentes na madeira, também, são indesejáveis, pois, praticamente, não sofrem alterações, durante o processo de carbonização, considerando a faixa de temperatura utilizada no Brasil (400-500°C). Soares et al. (2014) observaram correlação positiva entre o teor de cinzas na madeira e no carvão vegetal. Essa concentração dos óxidos minerais ocorre devido à volatilização da fração orgânica durante a decomposição térmica.

É válido mencionar que as cinzas presentes no carvão vegetal, utilizado como biorredutor, nos altos fornos siderúrgicos, podem resultar no fenômeno denominado segregação, que consiste no acúmulo dos óxidos minerais no centro das peças do metal solidificado e isso prejudica, consideravelmente, as propriedades mecânicas do ferro-gusa ou ferros-liga. Contudo, conforme mencionado no item 3.3.2, a madeira de clones e espécies de *Eucalyptus*, geralmente, apresenta baixo teor de cinzas, conseqüentemente, o carvão vegetal dela produzido, também, terá baixo conteúdo percentual de minerais.

Dentre os componentes químicos moleculares da madeira, a lignina é o que mais contribui, para a formação do resíduo carbonáceo, enquanto os

polissacarídeos são as principais fontes dos produtos voláteis (MARTINS, 1980). Segundo Yang et al. (2007), o resíduo sólido, decorrente da degradação térmica da lignina, na temperatura de 450°C, correspondeu a 60% da massa inicial, indicando, assim, que esta macromolécula influencia, diretamente, o rendimento gravimétrico em carvão vegetal (BRITO; BARRICHELO, 1977).

A lignina é uma macromolécula com elevada termorresistência, quando comparada à celulose e hemiceluloses, pela sua estrutura química complexa e pelo seu alto grau de aromaticidade (RAAD; PINHEIRO; YOSHIDA, 2006; YANG et al., 2007). Yang et al. (2007) observaram que a degradação térmica da lignina ocorre, em ampla faixa de temperatura (160°C a 900°C), mas a perda de massa em baixas temperaturas ocorre lentamente. Os autores, ainda, afirmaram que as hemiceluloses se degradam entre 220°C a 315°C e a celulose entre 315°C e 400°C, com pico de perda de massa em, aproximadamente, 350°C.

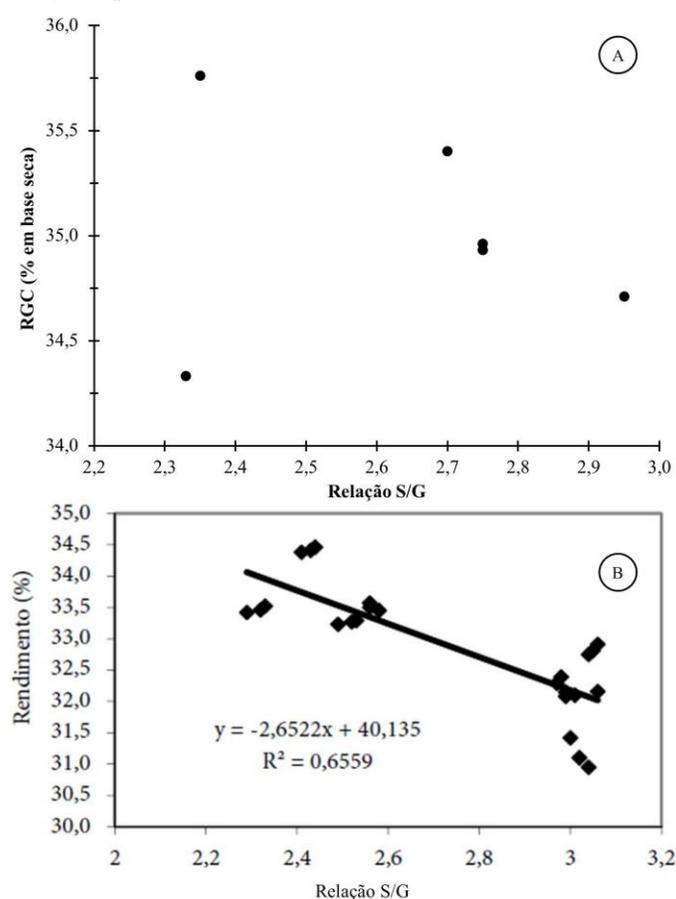
Ainda, nesse contexto, Martins (1980) destaca que a ruptura das ligações glicosídicas na celulose ocorre, em temperaturas acima de 300°C, com produção subsequente de levoglucosana e levoglucosenona. Essas moléculas são rapidamente desidratadas e carbonizadas e propiciam a formação de inúmeros outros compostos voláteis.

Além do teor de lignina total na madeira, deve-se considerar a qualidade da macromolécula, ou seja, a relação entre as unidades siringil e guaiacil (S/G). Gouvêa et al. (2015), Pereira et al. (2013) e Soares et al. (2014, 2015) relataram que menor relação S/G ou maior proporção de unidades guaiacil contribui para um maior rendimento gravimétrico em carvão vegetal (FIGURA 3).

A unidade guaiacil apresenta um grupo metoxílico a menos no anel aromático (FIGURA 1) e isso possibilita a ocorrência de ligações C=C, C-O-C e C-C entre anéis aromáticos e, conseqüentemente, maior será a condensação da macromolécula de lignina (PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993; SOARES et al., 2015). Essas ligações químicas apresentam maior estabilidade e,

portanto maior será a energia necessária para rompê-las e mais resistente termicamente será a madeira (PEREIRA et al., 2013). Segundo Soares et al. (2015), em decorrência dessas diferenças químicas, o grupo siringil é mais reativo, ou seja, mais facilmente oxidado durante a pirólise.

Figura 3 - Influência da relação S/G no rendimento gravimétrico em carvão vegetal para clones de *Eucalyptus*.



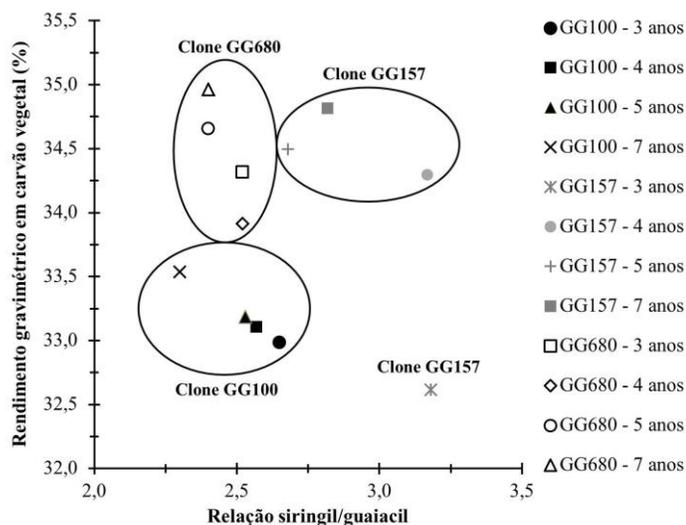
Fonte: A – Adaptado de Pereira et al. (2013); B- Gouvêa et al. (2015).

Nesse sentido, Castro et al. (2013) mencionaram que a relação siringil/guaiacil (S/G), juntamente com os valores de lignina total, teve grande

influência no ranqueamento de clones comerciais de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal. Entretanto, Pereira et al. (2013) reportaram que a relação S/G influenciou mais o rendimento gravimétrico em carvão vegetal do que o teor de lignina total da madeira de clones de *Eucalyptus*.

Por outro lado, Araújo et al. (2016) e Castro et al. (2016) não encontraram correlação entre a relação siringil/guaiacil com o rendimento gravimétrico em carvão vegetal, para clones de *Eucalyptus*, em diferentes idades (FIGURA 4). Araújo et al. (2016) mencionaram que uma das possíveis explicações, para essa divergência de resultados, é que o rendimento em carvão vegetal pode estar mais associado ao conteúdo de unidades estruturais do tipo guaiacil (G) do que com a relação S/G. Além disso, os autores afirmaram que a maior quantidade de unidades G não implica, necessariamente, a ocorrência de ligações mais estáveis termicamente.

Figura 4 - Relação S/G versus rendimento gravimétrico em carvão vegetal para clones de *Eucalyptus*.



Fonte: Adaptado de Castro et al. (2016).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Material biológico, amostragem e cubagem das árvores

Neste trabalho, foram avaliados 39 materiais de *Eucalyptus* spp. aos 81 meses de idade. O material biológico foi proveniente de teste clonal (18°45'06.44" S; 44°33'39.16" O e 690 m de altitude), instalado em espaçamento 3 m x 3 m, da empresa Plantar, localizado no município de Curvelo, estado de Minas Gerais (TABELA 3).

Tabela 3 - Relação dos materiais genéticos avaliados e valores médios da altura comercial (Hc - m), diâmetro a altura do peito com (DAPcc - cm) e sem casca (DAPsc - cm). (Continuação)

Nº	Clone	Espécie/Híbrido	Hc	DAPcc	DAPsc
1	1001	<i>E. urophylla</i>	18,73	14,49	13,36
2	1002	<i>Eucalyptus</i> sp	23,23	15,93	14,98
3	1003	<i>E. urophylla</i>	21,63	15,30	14,35
4	1004	<i>E. urophylla</i> x <i>E. camaldulensis</i>	21,73	15,12	14,31
5	1005	<i>E. urophylla</i>	21,03	15,80	14,78
6	1006	<i>E. urophylla</i>	23,28	17,24	16,21
7	1007	<i>E. urophylla</i>	23,03	16,64	15,62
8	1008	<i>E. urophylla</i>	20,83	16,56	15,83
9	1009	<i>E. urophylla</i>	21,47	15,50	14,31
10	1010	<i>E. urophylla</i>	21,82	16,68	15,59
11	1011	<i>E. urophylla</i>	19,47	14,93	13,95
12	1012	<i>E. urophylla</i> x <i>E. grandis</i>	21,37	14,06	13,33
13	1013	<i>E. urophylla</i> x <i>E. grandis</i>	20,03	15,41	14,31
14	1014	<i>E. grandis</i>	19,82	14,35	13,14
15	1015	<i>E. urophylla</i>	21,43	14,98	13,99
16	1016	<i>Eucalyptus</i> sp	21,38	15,37	14,42
17	1017	<i>Eucalyptus</i> sp	21,60	14,64	13,54
18	1018	<i>Eucalyptus</i> sp	22,27	16,85	15,77
19	1019	<i>Eucalyptus</i> sp	21,55	14,56	13,60
20	1020	<i>Eucalyptus</i> sp	19,35	15,53	14,71
21	1021	<i>Eucalyptus</i> sp	19,75	15,50	14,37

Tabela 3 - Relação dos materiais genéticos avaliados e valores médios da altura comercial (Hc - m), diâmetro a altura do peito com (DAPcc - cm) e sem casca (DAPsc - cm). (Conclusão)

Nº	Clone	Espécie/Híbrido	Hc	DAPcc	DAPsc
22	1022	<i>E. urophylla</i> x <i>E. grandis</i>	20,60	14,16	13,17
23	1023	Híbrido de <i>E. urophylla</i>	20,23	13,93	13,15
24	1024	Híbrido de <i>E. urophylla</i>	20,40	14,65	13,69
25	1025	Híbrido de <i>E. camaldulensis</i>	19,95	14,09	12,90
26	1026	<i>E. urophylla</i> x <i>E. grandis</i>	20,13	16,24	15,10
27	1027	<i>E. urophylla</i> x <i>E. grandis</i>	20,73	16,47	15,20
28	1028	<i>E. pellita</i> x <i>E. grandis</i>	18,02	15,02	14,28
29	1029	<i>E. urophylla</i> x <i>E. grandis</i>	20,33	15,44	14,70
30	1030	<i>Eucalyptus</i> sp	22,77	15,24	14,60
31	1031	<i>Eucalyptus</i> sp	23,67	17,06	16,05
32	1032	<i>Eucalyptus</i> sp	20,27	15,44	14,63
33	1033	Híbrido de <i>E. urophylla</i>	22,72	15,46	14,59
34	1034	<i>E. urophylla</i>	23,85	16,81	15,89
35	1035	<i>E. urophylla</i>	22,25	15,79	15,10
36	1036	<i>E. urophylla</i>	20,53	14,03	12,79
37	1037	<i>Eucalyptus</i> sp	21,65	19,55	18,45
38	1038	<i>E. urophylla</i>	21,43	15,48	14,50
39	1039	Híbrido de <i>E. grandis</i>	19,22	15,68	14,46

Foram amostradas três árvores de diâmetro médio por material genético. Nas árvores, foram retirados discos de 2,5 cm de espessura, em seis posições longitudinais, ou seja, na base, a 2, 10, 30, 50 e 75% da altura comercial da árvore, considerada até um diâmetro mínimo de 4,0 cm com casca, conforme recomendações de Downes et al. (1997).

As árvores foram cubadas, nas posições fixas de 0,10 m, 0,70 m, 1,30 m, 2,0 m e, a partir desta, a cada 2 metros até a altura comercial. Posteriormente, o volume individual, com e sem casca, foi estimado utilizando-se a equação de Smalian.

## **4.2 Tópico I: classificação preliminar dos clones**

Para a classificação e agrupamento dos clones de *Eucalyptus*, foram utilizadas as seguintes características: densidade básica, teor de lignina total, relação siringil/guaiacil da lignina, volume individual sem casca e as estimativas de massa seca de madeira, massa seca de carbono e massa seca de lignina total.

### **4.2.1 Determinação da densidade básica da madeira**

Os discos retirados das árvores foram seccionados em quatro cunhas passando pela medula. Duas menores cunhas opostas foram utilizadas na determinação da densidade básica da madeira, seguindo as recomendações da NBR 11941 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2003). A densidade básica média da árvore foi obtida, a partir da média aritmética, considerando os seis pontos da amostragem longitudinal no tronco das árvores.

As outras duas cunhas opostas foram utilizadas, para a retirada de amostras, para as demais análises na madeira, a carbonização em escala de laboratório e avaliação da qualidade do carvão vegetal produzido. Para todas as análises na madeira, foi considerada uma amostra composta por material retirado de todas as posições longitudinais de amostragem.

### **4.2.2 Determinação dos teores de carbono e lignina na madeira**

Por meio da análise química elementar, realizada em um analisador universal da marca Elementar (modelo Vario Micro Cube), foi possível a quantificação, base à massa seca de madeira, do teor de carbono (C). As amostras foram moídas e peneiradas, sendo utilizada, para o ensaio, a fração que ficou retida entre as peneiras de 60 mesh e 200 mesh. O procedimento laboratorial adotado seguiu as especificações do fabricante do equipamento.

O teor de lignina insolúvel (Klason) foi obtido, de acordo com a metodologia proposta por Gomide e Demuner (1986) e o teor de lignina solúvel (Klason) em ácido sulfúrico foi determinado, de acordo com o método de

Goldschimid (1971). O teor de lignina total foi obtido pelo somatório dos teores de lignina solúvel e insolúvel.

#### **4.2.3 Determinação da relação siringil/guaiacil (S/G)**

A degradação da lignina, para posterior determinação da relação S/G, foi realizada pelo método da oxidação alcalina da madeira com nitrobenzeno, seguida da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), para quantificação dos seus derivados, conforme a metodologia descrita por Lin e Dence (1992), com algumas adaptações descritas em Araújo et al. (2016). Para isso, utilizou-se serragem classificada entre as granulometrias de 40 e 60 *mesh*.

#### **4.2.4 Estimativas de massa seca por árvore**

A estimativa de massa seca de madeira por indivíduo foi obtida multiplicando o volume individual da árvore pela densidade básica média (MENESES et al., 2015; TRUGILHO et al., 2015), enquanto a estimativa de massa seca de carbono foi considerada como sendo o produto da massa seca de madeira pelo teor de carbono elementar (TRUGILHO et al., 2010). A massa seca estimada de lignina por árvore foi calculada multiplicando a massa seca de cada árvore amostra pelo teor de lignina total (BOTREL et al., 2010).

#### **4.2.5 Análises estatísticas: tópico I**

Foram realizadas análises de variância univariadas, utilizando-se o delineamento inteiramente casualizado (DIC), visando avaliar o efeito de clone, para as seguintes características: densidade básica, teor de lignina, relação siringil/guaiacil, volume individual da árvore e estimativas de massa seca individual (ver em 4.2.4).

De forma preliminar às análises de variância, foram aplicados os testes de Levene, Shapiro-Wilk e Durbin-Watson, ambos a 5% de significância, para verificar a homogeneidade de variância, a normalidade e a ausência de

autocorrelação dos resíduos, respectivamente. Além disso, observou-se a dispersão gráfica dos resíduos do modelo estatístico utilizado. Não foram observados desvios, em relação aos pressupostos clássicos das análises de variância, validando, assim, os resultados estatísticos obtidos.

Para a comparação múltipla das médias e o agrupamento univariado dos clones de *Eucalyptus* utilizou-se o teste Scott-Knott a 5% de significância (SCOTT; KNOTT, 1974).

Além disso, os clones foram agrupados, por meio da análise multivariada denominada “cluster”, que permite a obtenção de um dendrograma de similaridade. A matriz de distância genética entre os clones foi estimada, por meio da distância generalizada de Mahalanobis ( $D^2$ ), conforme sugerido por Cruz e Carneiro (2006). A distância de Mahalanobis executa um processo de padronização, compensa as correlações entre as variáveis e é uma alternativa à multicolinearidade (HAIR JUNIOR et al., 2009).

Para a obtenção do dendrograma considerou-se o método da ligação média (UPGMA) como técnica hierárquica aglomerativa. Para a determinação do número ótimo de grupos no dendrograma foi considerado o método de Mojena (1977). Adotou-se  $k=1,25$  como regra de parada, na definição do número de grupos, de acordo com Milligan e Cooper (1985).

A consistência do dendrograma obtido foi avaliada, por meio do coeficiente de correlação cofenética, que mede a correlação entre as distâncias recuperadas do dendrograma com a matriz de distâncias originais entre os clones de *Eucalyptus*, conforme proposto por Sokal e Rohlf (1962). A contribuição relativa de cada característica avaliada na divergência dos clones de *Eucalyptus* foi obtida pelo método de Singh (1981).

Após o agrupamento, as distâncias entre e dentro dos grupos foram computadas e foram realizadas análises de variância univariadas, considerando como fator de variação os grupos formados e o delineamento inteiramente

casualizado. As médias das características de cada material genético foram consideradas como repetições, conforme realizado por Alvares, Reis e Pinto (2012). Para a comparação múltipla das médias de cada grupo utilizou-se o teste Scott-Knott a 5% de significância (SCOTT; KNOTT, 1974).

As análises estatísticas foram realizadas por meio dos programas R (R CORE TEAM, 2014) e Genes (CRUZ, 2013).

### **4.3 Tópico II: Combustibilidade da madeira dos clones selecionados**

Após a classificação preliminar dos clones, com base nas características e procedimentos descritos, anteriormente, foram realizadas análises físico-químicas e térmicas na madeira visando à obtenção de calor, conforme itens a seguir.

#### **4.3.1 Análises físico-químicas da madeira**

Para a caracterização química molecular da madeira, foram determinados os teores de extrativos solúveis em acetona, conforme procedimento descrito na norma T 280 pm-99 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY - TAPPI, 1999), enquanto os teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo foram obtidos por meio do procedimento descrito na norma D1762-84 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - ASTM, 2007).

Por meio da análise química elementar, realizada em um analisador universal da marca Elementar (modelo Vario Micro Cube), foi possível a quantificação, base massa seca de madeira, dos teores de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e enxofre (S). O teor de oxigênio foi obtido por diferença  $[O (\%) = 100 - C (\%) - H (\%) - N (\%) - S (\%) - \text{Cinzas} (\%)]$ . As amostras foram moídas e peneiradas, sendo utilizada, para o ensaio, a fração que ficou retida entre as peneiras de 60 *mesh* e 200 *mesh*. Adicionalmente, foram

calculadas as relações O/C, H/C e N/C e, conseqüentemente, as fórmulas empíricas das madeiras analisadas.

O poder calorífico superior (PCS), base massa seca, foi determinado em um calorímetro digital IKA C-200®, conforme a norma E711-87 (ASTM, 2004). O poder calorífico inferior (PCI), base massa seca, foi estimado, de acordo com a Equação 1, desconsiderando a quantidade de energia necessária, para evaporar a água formada, durante a combustão da madeira.

$$PCI = PCS - (600 \times 9H/100) \quad (1)$$

Em que: PCI é o poder calorífico inferior ( $\text{kcal kg}^{-1}$ ); PCS é o poder calorífico superior ( $\text{kcal kg}^{-1}$ ) e H é o teor de hidrogênio (%).

Dessa forma, as densidades energéticas da madeira base PCS ( $DE_{PCS}$ ) e base PCI ( $DE_{PCI}$ ) foram calculadas, por meio do produto da densidade básica média (DBm) pelos poderes caloríficos superior (PCS) e inferior (PCI), respectivamente.

Foi calculada a energia possível de ser obtida, após a combustão completa de cada árvore amostra, em base seca, a partir do produto da massa seca individual e o poder calorífico inferior.

#### **4.3.2 Caracterização térmica da madeira**

Para as análises termogravimétrica (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC), foram utilizadas amostras compostas, por todos as posições longitudinais de amostragem, com partículas que passaram pela peneira de 200 *mesh*. Portanto foram realizadas análises térmicas para cada árvore coletada dos clones selecionados no Tópico I.

Para a análise termogravimétrica, em atmosfera de oxigênio, o fluxo considerado foi de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  e a amostra de, aproximadamente, 4 mg, previamente seca em estufa a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ , foi submetida a um gradiente de temperatura, variando da temperatura ambiente até  $550^\circ\text{C}$ , com taxa de aquecimento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ . O equipamento utilizado, nessa análise, foi o DTG-60H da marca SHIMADZU.

Utilizando-se a primeira derivada da curva TGA, que estabelece a perda de massa em função da temperatura, foi possível identificar a taxa de perda de massa por minuto e os estágios característicos da combustão, bem como relacioná-los com a composição química molecular das madeiras.

Para avaliar as características da combustão da madeira dos clones de *Eucalyptus*, foram considerados os seguintes parâmetros: a temperatura de ignição ( $T_i$ ), a temperatura final da combustão ( $T_f$ ), o índice característico da combustão ( $S$ ), o índice de ignição ( $D_i$ ), o tempo correspondente à máxima taxa de combustão ( $t_p$ ), o tempo de ignição ( $t_{ig}$ ), a taxa máxima de combustão e a taxa média de combustão.

Neste estudo, as temperaturas de ignição e final de combustão foram consideradas conforme sugerido por Moon et al. (2013), Sahu et al. (2010) e Wang et al. (2011, 2012). A temperatura de ignição da madeira foi definida como a temperatura na qual a taxa de combustão aumentou a  $1\% \text{ min}^{-1}$ , iniciando-se o maior processo de combustão. A temperatura final da combustão (*burnout temperature*) foi definida como a temperatura na qual a taxa de combustão diminuiu a  $1\% \text{ min}^{-1}$  e refere-se ao final do processo de combustão.

O índice característico da combustão ( $S$ ) foi obtido, por meio da Equação 2, citada por Liu, Chen e Yu (2013), Moon et al. (2013) e Qian et al. (2012):

$$S = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{máx}} \left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{médio}}}{T_i^2 \times T_f} \quad (2)$$

Em que:  $(dm/dt)_{\text{máx}}$  é a taxa de combustão máxima ( $\% \text{ min}^{-1}$ );  $(dm/dt)_{\text{médio}}$  é a taxa de combustão média;  $T_i$  é a temperatura de ignição ( $^{\circ}\text{C}$ ) e  $T_f$  é a temperatura final da combustão ( $^{\circ}\text{C}$ ).

O índice de ignição ( $D_i$ ) foi obtido por meio da Equação 3 (XIANG-GUO et al., 2006):

$$D_i = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)_{\text{máx}}}{t_p \times t_{ig}} \quad (3)$$

Em que:  $(dm/dt)_{\text{máx}}$  é a taxa de combustão máxima ( $\% \text{ min}^{-1}$ );  $t_p$  é o tempo correspondente à máxima taxa de combustão (min) e  $t_{ig}$  é o tempo de ignição (min).

Para o ensaio de calorimetria exploratória diferencial foi utilizado o equipamento DSC 60 da marca SHIMADZU. As amostras de 2 mg foram acondicionadas em recipientes de alumínio sob um fluxo de oxigênio de 50 mL  $\text{min}^{-1}$ . O recipiente vazio foi utilizado como amostra padrão. Os termogramas foram obtidos, a partir da temperatura ambiente até 550 $^{\circ}\text{C}$ , com taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

#### 4.3.3 Análises estatísticas: Tópico II

Foram realizadas análises de variância univariadas, utilizando-se o delineamento inteiramente casualizado (DIC), visando avaliar o efeito de clones

(selecionados no Tópico I), para as características físico-químicas e térmicas avaliadas nas madeiras.

De forma preliminar às análises de variância, foram aplicados os testes de Levene, Shapiro-Wilk e Durbin-Watson, ambos a 5% de significância, para verificar a homogeneidade de variância, a normalidade e a ausência de autocorrelação dos resíduos, respectivamente. Além disso, observou-se a dispersão gráfica dos resíduos do modelo linear utilizado. Não foram observados desvios, em relação aos pressupostos clássicos das análises de variância, validando, assim, os resultados estatísticos obtidos.

Para a comparação múltipla das médias e o agrupamento univariado dos clones de *Eucalyptus* utilizou-se o teste Scott-Knott a 5% de significância (SCOTT; KNOTT, 1974).

Além disso, os clones foram agrupados, por meio da análise multivariada de variáveis canônicas, desconsiderando as variáveis redundantes e aquelas que não apresentaram efeito significativo de clone. Dessa forma, foram consideradas apenas as seguintes variáveis resposta: densidade energética (base PCI); os teores de lignina total, extrativos solúveis em acetona, cinzas e materiais voláteis; a relação S/G; as temperaturas de ignição, de máxima perda de massa e final de combustão; a taxa máxima de combustão e o tempo de ignição.

Segundo Cruz e Regazzi (1994), a análise de variáveis canônicas é um procedimento estatístico multivariado, para avaliação do grau de similaridade entre elementos amostrais (clones de *Eucalyptus*), levando em consideração tanto a matriz de covariância residual quanto a de covariância fenotípica entre os caracteres avaliados.

O objetivo principal dessa análise é proporcionar a simplificação estrutural dos dados, de forma que a divergência, influenciada, em princípio, por

um conjunto p-dimensional, possa ser avaliada por um conjunto bi ou tridimensional de fácil interpretação (CRUZ; REGAZZI, 1994).

Para verificar se a variável canônica é, estatisticamente, diferente de zero, foi utilizado o teste multivariado critério de Wilks com aproximação da distribuição F.

A contribuição relativa de cada característica avaliada, na divergência dos clones de *Eucalyptus*, foi obtida pelo método de Singh (1981).

Foram realizadas, ainda, análises de correlação linear de Pearson entre as características químicas com combustibilidade das madeiras analisadas, considerando-se as médias das variáveis. Utilizou-se o teste t, em nível de 5% e 10% de significância, para verificar se o coeficiente de correlação é igual ou, estatisticamente, diferente de zero e, conseqüentemente, avaliar a existência de uma relação linear entre as características consideradas.

A partir das correlações de maior magnitude, pode-se realizar o ajuste de modelos lineares simples e múltiplos entre os parâmetros avaliados nas curvas TGA e DSC e a composição química da madeira. Os modelos foram avaliados, com base na significância de todos os seus coeficientes, no coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e no erro padrão da estimativa ( $S_{xy}$ ). Os resíduos e, conseqüentemente, os pressupostos da análise de regressão linear foram verificados, por meio da análise gráfica e dos testes de normalidade (Shapiro Wilk), de homocedasticidade (Goldfeld-Quandt) e de ausência de autocorrelação (Durbin-Watson).

As análises estatísticas foram realizadas, utilizando-se o *software* R versão 3.1.1 (R CORE TEAM, 2014), por meio dos pacotes *candisc* (FRIENDLY; FOX, 2015), *car* (FOX; WEISBERG, 2011) e *lmtest* (ZEILEIS; HOTHORN, 2002). Também utilizou-se o *software* Genes (CRUZ, 2013), para o cálculo da contribuição relativa dos caracteres, na divergência genética dos clones de *Eucalyptus* selecionados no Tópico I.

#### 4.4 Tópico III: Avaliação do carvão vegetal dos clones selecionados

As carbonizações laboratoriais foram realizadas para cada árvore em forno elétrico (mufla) com reator metálico conectado a um condensador resfriado à água, o qual é acoplado a um frasco coletor de gases condensáveis. Em cada ensaio foram utilizados, aproximadamente, 500 g de madeira das cunhas opostas provenientes dos discos retirados nas diferentes alturas nas árvores. As amostras de madeira foram previamente secas em estufa a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$ . A temperatura inicial da carbonização foi de  $100^\circ\text{C}$  e a temperatura final de  $450^\circ\text{C}$ , considerando-se uma taxa de aquecimento de  $100^\circ\text{C h}^{-1}$ . O forno elétrico permaneceu estabilizado a  $450^\circ\text{C}$  por 30 minutos.

##### 4.4.1 Balanço de massa e eficiência energética das carbonizações

Após as carbonizações, foram calculados, na base seca, os rendimentos em carvão vegetal (RGC), líquido pirolenhoso (RLP) e, por diferença, em gases não condensáveis (RGNC).

Também foram calculadas as eficiências energéticas das carbonizações tendo como base o PCS ( $\eta_{\text{PCS}}$ ) e o PCI ( $\eta_{\text{PCI}}$ ), conforme apresentado nas Equações 4 e 5, respectivamente.

$$\eta_{\text{PCS}} = \text{RGC} \times (\text{PCS}_{\text{carvão}}/\text{PCS}_{\text{madeira}}) \quad (4)$$

$$\eta_{\text{PCI}} = \text{RGC} \times (\text{PCI}_{\text{carvão}}/\text{PCI}_{\text{madeira}}) \quad (5)$$

Em que: RGC é o rendimento gravimétrico em carvão vegetal (%);  $\text{PCS}_{\text{carvão}}$  e  $\text{PCI}_{\text{carvão}}$  são os poderes caloríficos superior e inferior do carvão vegetal ( $\text{kcal kg}^{-1}$ ), respectivamente;  $\text{PCS}_{\text{madeira}}$  e  $\text{PCI}_{\text{madeira}}$  são os poderes caloríficos superior e inferior da madeira ( $\text{kcal kg}^{-1}$ ), respectivamente.

#### **4.4.2 Análises físico-químicas do carvão vegetal**

Com base nos mesmos procedimentos adotados para a madeira e, descritos anteriormente (ver item 4.3.1), foram determinadas: a composição química elementar, a composição química imediata, as relações N/C, H/C e O/C e os poderes caloríficos (superior e inferior) dos carvões vegetais produzidos a partir da madeira dos clones de *Eucalyptus* selecionados.

#### **4.4.3 Densidade relativa aparente e densidades energéticas**

A densidade relativa aparente (DRA) do carvão vegetal foi determinada, de acordo com o método hidrostático, por meio de imersão em água. Portanto foi possível calcular as densidades energéticas base PCS ( $DE_{PCS}$ ) e base PCI ( $DE_{PCI}$ ), por meio do produto da densidade relativa aparente pelos poderes caloríficos superior (PCS) e inferior (PCI), respectivamente.

#### **4.4.4 Análises estatísticas: tópico III**

Foram realizadas análises de variância univariadas, utilizando-se o delineamento inteiramente casualizado (DIC), para as características avaliadas no carvão vegetal e visando avaliar o efeito de clone, ou seja, da mesma forma que realizado nos tópicos I e II (ver itens 4.2.5 e 4.3.3). Para a comparação múltipla das médias e o agrupamento univariado dos clones de *Eucalyptus* utilizou-se o teste Scott-Knott a 5% de significância (SCOTT; KNOTT, 1974). Adicionalmente, os clones foram agrupados, por meio da análise de variáveis canônicas, desconsiderando-se as características altamente correlacionadas.

#### **4.5 Tópico IV: Índices de qualidade de madeira para produção de carvão vegetal**

Foram utilizadas técnicas estatísticas univariadas e multivariadas, visando identificar os índices de qualidade da madeira, que propiciam um maior rendimento e melhor qualidade do carvão vegetal para uso siderúrgico.

Utilizou-se a análise de correlação linear de Pearson entre as características da madeira e do carvão vegetal. Para essa análise foram consideradas apenas as médias das variáveis mensuradas em cada clone selecionado no Tópico I. Utilizou-se o teste t, em nível de 5% e 10% de significância, para verificar se o coeficiente de correlação é igual ou, estatisticamente, diferente de zero e, conseqüentemente, avaliar a existência de uma relação linear entre as características consideradas.

A análise de correlações canônicas permite verificar as relações lineares existentes entre dois grupos ou conjuntos de variáveis (X e Y) e é obtida de forma a maximizar as correlações entre essas variáveis. Cada par de variáveis estatísticas canônicas é denominado de função canônica (CRUZ; REGAZZI, 1994; FERREIRA, 2008; HAIR JUNIOR et al., 2009; MINGOTI, 2005).

Essa análise estatística multivariada foi realizada entre o grupo formado pelas características da madeira (variáveis independentes – X) e o grupo formado pelas características do carvão vegetal (variáveis dependentes – Y). O grupo X foi representado pelas seguintes variáveis: teores de lignina e extrativos solúveis em acetona, densidade básica, relação S/G e massa de unidades guaiacil e siringil por quilograma de madeira seca. O grupo Y foi composto pelas seguintes variáveis: rendimentos gravimétricos da carbonização, densidade relativa aparente, teores de materiais voláteis e carbono fixo, poderes caloríficos e densidades energéticas.

Dessa forma, foi possível a determinação de seis funções canônicas ou seis pares de variáveis estatísticas canônicas que, por sua vez, foram interpretadas pelas cargas canônicas e pelas cargas canônicas cruzadas.

A quantidade de variância explicada, ou seja, o percentual de variância, na variável estatística canônica dependente, que pode ser explicada pela variável estatística canônica independente e vice-versa foi determinado elevando-se ao quadrado a correlação canônica ( $R^2$  canônico).

Todas as análises foram realizadas, utilizando-se o *software* R versão 3.1.1 (R CORE TEAM, 2014), pacotes *CCA* (GONZÁLEZ; DÉJEAN, 2012), *CCP* (MENZEL, 2012) e *yacca* (BUTTS, 2012).



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar a compreensão e assegurar respostas aos objetivos explicitados anteriormente, os resultados foram apresentados e discutidos em quatro tópicos principais, a saber:

- a) **Tópico I:** Classificação preliminar dos clones de *Eucalyptus*.
- b) **Tópico II:** Combustibilidade da madeira dos clones selecionados.
- c) **Tópico III:** Produção e avaliação do carvão vegetal dos clones selecionados.
- d) **Tópico IV:** Identificação de índices de qualidade de madeira para produção de carvão vegetal.

### 5.1 Tópico I – Classificação preliminar dos clones de *Eucalyptus*

Neste tópico da tese foi realizada a classificação e agrupamento dos clones de *Eucalyptus* por meio das seguintes características: densidade básica, teor de lignina total, relação siringil/guaiacil da lignina, volume individual sem casca e as estimativas de massa seca de madeira, massa seca de carbono e massa seca de lignina total. Posteriormente, foram selecionados 14 materiais genéticos para os tópicos posteriores.

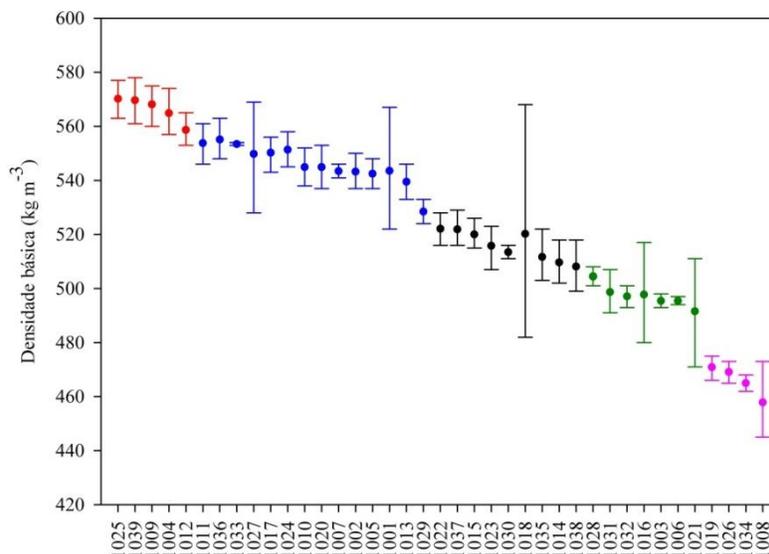
#### 5.1.1 Características da madeira

Pela análise de variância, observou-se efeito significativo de clone ( $p$ -valor  $\leq 0,05$ ) para todas as variáveis avaliadas. Dessa forma, espera-se, para cada característica quantificada, que pelo menos um dos clones avaliado seja diferente dos demais e esse resultado indica que existe variabilidade e possibilita a seleção de materiais genéticos superiores para a geração direta de calor ou produção de carvão vegetal.

Para a densidade básica (FIGURA 5), pode-se observar significativa variabilidade entre os clones e a formação de cinco grupos distintos, visto que os

materiais genéticos 1025 (Híbrido de *Eucalyptus camaldulensis*), 1039 (Híbrido de *Eucalyptus grandis*), 1009 (*Eucalyptus urophylla*), 1004 (*Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus camaldulensis*) e 1012 (*Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*) apresentaram, estatisticamente, os valores mais elevados e, conseqüentemente, destacaram-se como potenciais para a geração de energia térmica ou para a produção de carvão vegetal de uso doméstico ou siderúrgico. Possivelmente, o carvão vegetal produzido, a partir da madeira desses clones, apresentará maior densidade aparente, maior densidade energética, maior quantidade de carbono fixo por volume e melhores propriedades mecânicas, conforme relatado por Carneiro et al. (2014), Couto et al. (2015) e Protásio et al. (2015).

Figura 5 - Densidade básica da madeira dos clones de *Eucalyptus*.



Legenda: As cores representam os grupos formados pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha = 0,05$ ), as barras referem-se aos valores de máximo e mínimo e o coeficiente de variação experimental foi de 2,3%.

Carneiro et al. (2014) mencionaram que quanto maior a densidade da madeira maior a quantidade de energia calorífica possível de ser liberada por metro cúbico. Os autores destacaram que essa característica é de grande relevância, para a classificação de materiais genéticos, para a queima direta da madeira, corroborando com os trabalhos de Protásio et al. (2013b, 2015).

Aliado a isso, na literatura, tem sido comumente relatado efeito clonal na densidade básica da madeira (CARNEIRO et al., 2014; CASTRO et al., 2016; PROTÁSIO et al., 2013b). Castro et al. (2016) relataram densidade básica da madeira para o clone GG680 de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*, aos 84 meses de idade, de 565 kg m<sup>-3</sup>. Carneiro et al. (2014) e Castro et al. (2013, 2016) relataram densidade básica da madeira do clone GG 100, proveniente de um híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, aos 84 meses, de 520 kg m<sup>-3</sup>.

De forma semelhante, Soares et al. (2015) relataram valores de densidade básica da madeira de um híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, com 84 meses, de 540 kg m<sup>-3</sup>. Esses valores reportados na literatura são semelhantes à média encontrada para o grupo de clones de *Eucalyptus* com maior densidade básica (566 kg m<sup>-3</sup>). Entretanto, para a confiabilidade da seleção de materiais genéticos destinados ao uso energético, deve-se considerar, ainda, o teor de lignina total, a relação S/G e as produtividades de massa seca, pois esses parâmetros são desejáveis à produção de bioenergia.

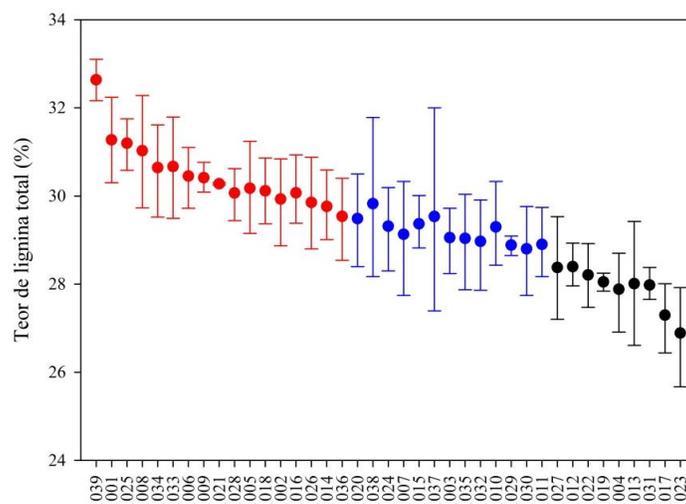
Analisando-se a Figura 6, pode-se observar que, para o teor de lignina, os clones de *Eucalyptus* avaliados apresentaram menor variabilidade e, conseqüentemente, foram formados apenas três grupos de similaridade. Os grupos I, II e III apresentaram teores médios de lignina de 30,5%, 29,2% e 27,9%, respectivamente.

Cabe ressaltar que os materiais genéticos avaliados são provenientes de seleções genéticas preliminares o que justifica os maiores teores de lignina

encontrados e a menor variabilidade para essa característica. Castro et al. (2013) e Protásio et al. (2013b), também, relataram elevados valores médios de lignina total, superiores a 31%, para clones de *Eucalyptus* destinados ao uso energético, assemelhando-se às tendências observadas no presente trabalho.

Observa-se que os clones 1039, 1025 e 1009, de maior densidade básica, encontram-se no grupo de maior teor de lignina total na madeira. Esse resultado reforça a possibilidade de uso desses materiais como fonte de biomassa para geração direta de energia ou produção de carvão vegetal. Dentre os componentes químicos moleculares, a lignina é o que mais contribui, para a formação do carvão vegetal, quando comparada à celulose e hemiceluloses, pela sua elevada termorresistência atribuída à sua estrutura química complexa e ao seu alto grau de aromaticidade (RAAD; PINHEIRO; YOSHIDA, 2006; YANG et al., 2007). Além disso, espera-se que madeiras com maior teor de lignina apresentem maior poder calorífico (TELMO; LOUSADA, 2011).

Figura 6 - Teor de lignina total da madeira dos clones de *Eucalyptus*.



Legenda: As cores representam os grupos formados pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha = 0,05$ ), as barras referem-se aos valores de máximo e mínimo e o coeficiente de variação experimental foi de 3,5%.

Contudo alguns autores têm relatado a importância de avaliar, concomitantemente ao teor de lignina e demais índices de qualidade da madeira para geração de energia, a relação siringil/guaiacil desta macromolécula (CASTRO et al., 2013, 2016; GOUVÊA et al., 2015; PEREIRA et al., 2013; PROTÁSIO et al., 2013a; SANTOS et al., 2016; SOARES et al., 2014, 2015).

Observa-se, na Figura 7, que os clones 1016, 1022, 1031, 1021, 1039, 1025 e 1028, foram considerados, estatisticamente, similares para essa característica e formaram um único grupo com menor relação S/G (média de 2,6). Por outro lado, o grupo formado pelos clones 1024, 1035, 1023, 1038 e 1018 apresentou a maior relação siringil/guaiacil (média de 3,8).

Espera-se que quanto menor a relação S/G maior o poder calorífico da madeira, pois a unidade guaiacil apresenta, na sua estrutura química, proporcionalmente, mais carbono que oxigênio, comparativamente, à unidade siringil (SOARES et al., 2014).



Quanto aos valores reportados na literatura, Pereira et al. (2013) observaram relação S/G média de 2,55, para dois clones de *Eucalyptus camaldulensis*, aos 90 meses de idade, corroborando com o encontrado para o clone 1025 (híbrido de *E. camaldulensis*). Castro et al. (2013) relataram, para clones comerciais de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus camaldulensis*, aos 84 meses de idade, valores para a relação S/G de 2,40, 2,75 e 2,35, respectivamente. Esses valores assemelham-se ao obtido para os clones pertencentes aos grupos com menores relações S/G.

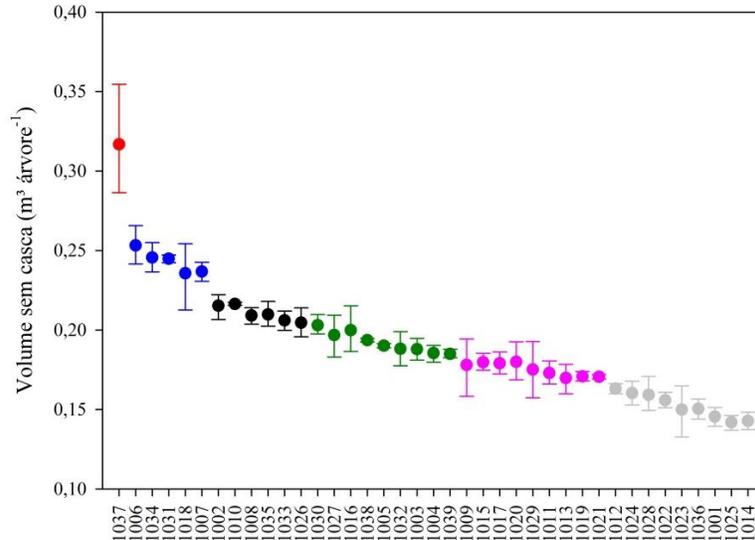
### **5.1.2 Produtividade volumétrica e estimativas de massa seca**

Observa-se, na Figura 8, que o clone 1037 apresentou o maior volume individual sem casca e, estatisticamente, foi considerado um grupo dissimilar dos demais materiais genéticos avaliados. O teste de comparação múltipla utilizado permitiu o agrupamento dos clones em seis grupos evidenciando, assim, a variabilidade dos materiais genéticos de *Eucalyptus* para essa característica.

O clone 1037, grupo I, apresentou volume individual 103% maior que o observado para os clones classificados no grupo VI de menor produtividade. Trugilho (2009) observou volume individual de árvores de espécies de *Eucalyptus*, aos 84 meses, variando de 0,0853 m<sup>3</sup> a 0,4180 m<sup>3</sup>, ou seja, uma variação média de 390%. Cabe ressaltar que o autor analisou povoamentos comerciais oriundos de sementes e, por isso, a variabilidade encontrada para o volume das árvores foi superior ao relatado neste trabalho.

O material genético 1037, mesmo não apresentando destaque para as características da madeira, apresentou volume individual sem casca 117% maior ao observado para o clone 1025 e 68% em relação ao clone 1039.

Figura 8 - Volume individual sem casca das árvores dos clones de *Eucalyptus*.



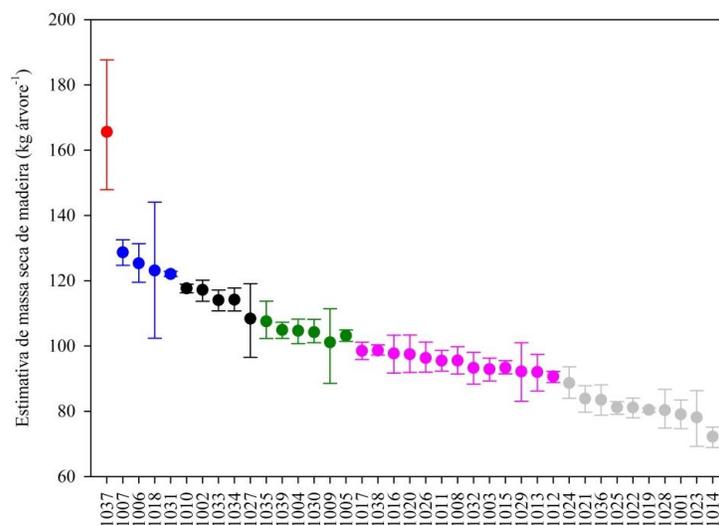
Legenda: As cores representam os grupos formados pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha = 0,05$ ), as barras referem-se aos valores de máximo e mínimo e o coeficiente de variação experimental foi de 6,0%.

O clone 1025, apesar dos resultados favoráveis encontrados para a qualidade da madeira, apresentou baixa produtividade volumétrica e, conseqüentemente, foi classificado no grupo com as menores estimativas de massas secas de madeira, carbono e lignina total (FIGURAS 9, 10 e 11). Por outro lado, o clone 1039 pode ser considerado intermediário para essas mesmas características. Esses resultados desclassificam os clones 1025 e 1039, para a finalidade energética, pois quanto maiores as estimativas de massa seca maiores serão as produtividades de carvão vegetal e energia calorífica por área de plantio.

Conforme mencionado por Trugilho et al. (2001), o fator crescimento foi decisivo, na classificação de clones de *Eucalyptus*, para a finalidade energética, pois a produtividade de massa seca influenciou o ranqueamento dos clones, assemelhando-se ao observado neste trabalho. Meneses et al. (2015) e Trugilho

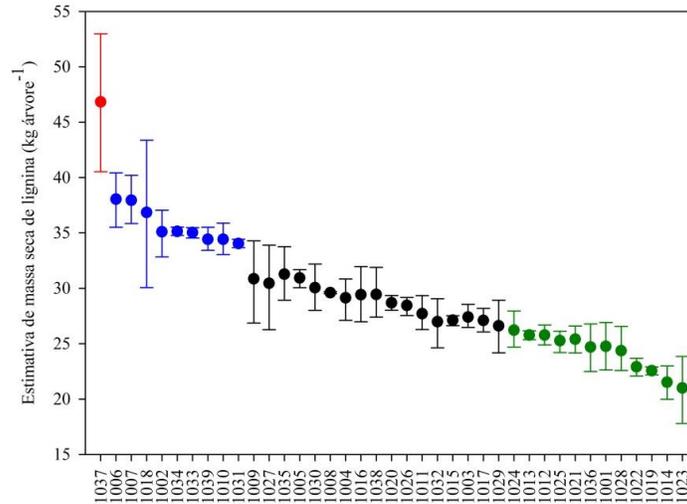
(2009), também, relataram que o volume individual sem casca interferiu de maneira decisiva na estimativa de massa seca de madeira. Dessa forma, materiais genéticos de baixa densidade básica, mas com elevada produtividade volumétrica, destacaram-se com as maiores estimativas de massa seca de madeira.

Figura 9 - Estimativa de massa seca de madeira das árvores dos clones de *Eucalyptus*.



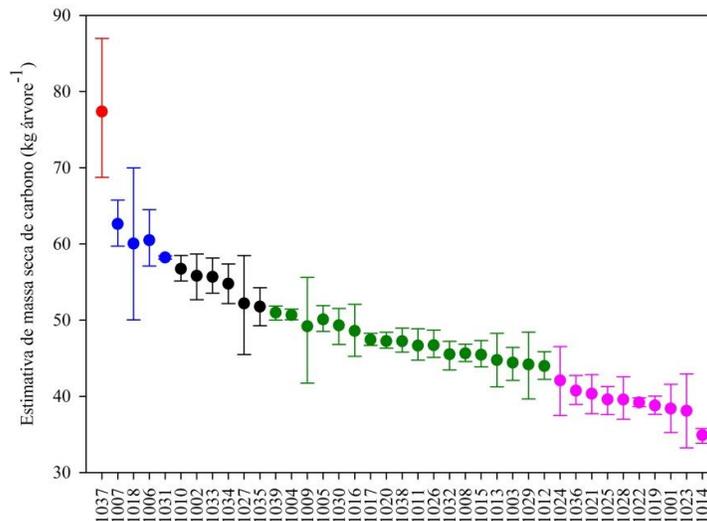
Legenda: As cores representam os grupos formados pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha = 0,05$ ), as barras referem-se aos valores de máximo e mínimo e o coeficiente de variação experimental foi de 7,0%.

Figura 10 - Estimativa de massa seca de lignina das árvores dos clones de *Eucalyptus*.



Legenda: As cores representam os grupos formados pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha = 0,05$ ), as barras referem-se aos valores de máximo e mínimo e o coeficiente de variação experimental foi de 8,0%.

Figura 11 - Estimativa de massa seca de carbono das árvores dos clones de *Eucalyptus*.



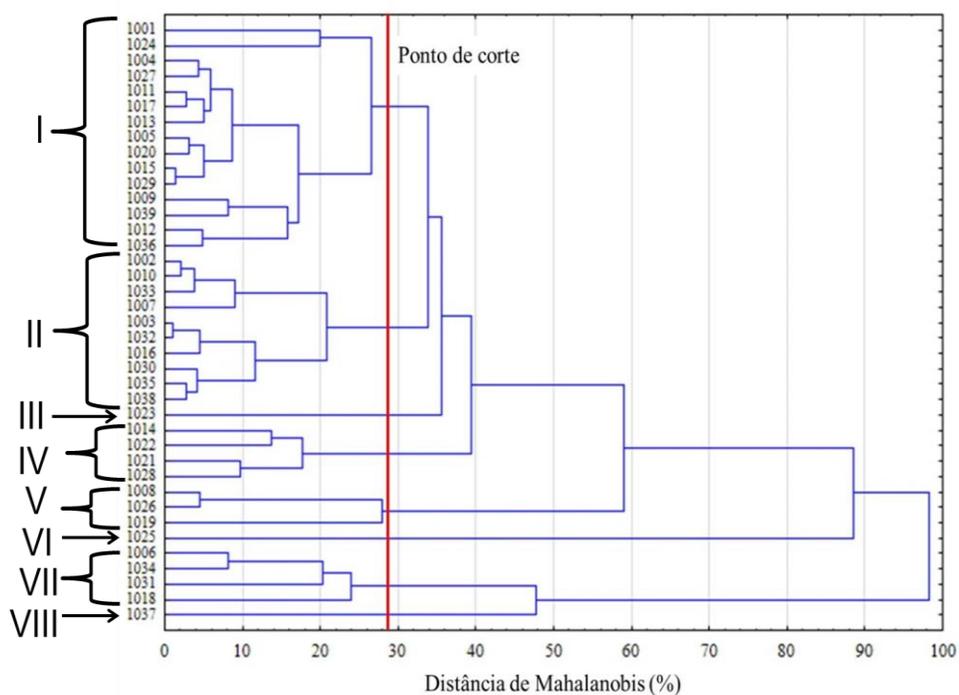
Legenda: As cores representam os grupos formados pelo teste de Scott-Knott ( $\alpha = 0,05$ ), as barras referem-se aos valores de máximo e mínimo e o coeficiente de variação experimental foi de 7,5%.

A alteração no ranqueamento dos clones demonstra a importância de considerar as estimativas de massa seca, na classificação de clones de *Eucalyptus*, para a geração de calor ou produção de carvão vegetal. Vale mencionar, ainda, que o clone 1037 foi superior em, aproximadamente, 94% aos clones classificados nos grupos com os menores valores de massas secas de lignina e carbono por árvore.

### 5.1.3 Análise de agrupamento (cluster)

Na Figura 12 encontra-se o dendrograma do agrupamento dos clones de *Eucalyptus* avaliados.

Figura 12 - Dendrograma do agrupamento dos 39 clones de *Eucalyptus* avaliados.



O coeficiente de correlação cofenética encontrado foi de 0,674 e significativo a 1% de significância pelo teste t. Dessa forma, o dendrograma obtido pode ser considerado consistente e inferências de interesse, com base na sua avaliação visual, podem ser realizadas. Resultado similar foi relatado por Couto et al. (2013) para a análise de agrupamento de clones de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*. Os autores observaram coeficiente de correlação cofenética de 0,68 utilizando a mesma metodologia deste trabalho.

Pelo ponto de corte estabelecido, equivalente a 28,4% da distância total, observou-se a formação de oito grupos distintos (TABELA 4). Pela análise das distâncias entre os indivíduos, constatou-se que os clones 1025 (Híbrido de *Eucalyptus camaldulensis*) e 1037 (*Eucalyptus* sp.) são os mais divergentes, enquanto os clones 1003 (*Eucalyptus urophylla*) e 1032 (*Eucalyptus* sp.) podem ser considerados os mais similares.

Tabela 4 - Grupos formados pela análise de agrupamento (*cluster*) considerando o método da ligação média (UPGMA).

Grupos	Clones
I	1001, 1004, 1005, 1009, 1011, 1012, 1013, 1015, 1017, 1020, 1024, 1027, 1029, 1036 e 1039
II	1002, 1003, 1007, 1010, 1016, 1030, 1032, 1033, 1035 e 1038
III	1023
IV	1014, 1021, 1022 e 1028
V	1008, 1019 e 1026
VI	1025
VII	1006, 1018, 1031 e 1034
VIII	1037

Analisando-se as distâncias médias de Mahalanobis intra e intergrupo (TABELA 5), pode-se perceber a similaridade dos grupos I e II, I e IV e II e V, demonstrando que o cruzamento de plantas destes pares de grupos não é indicado se o efeito de heterose for o objetivo.

Tabela 5 - Distâncias médias de Mahalanobis entre e dentro dos grupos obtidos pela análise de *cluster*.

Grupo	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
<b>I</b>	15,8							
<b>II</b>	<b>18,3</b>	14,7						
<b>III</b>	100,8	113,7	0,0					
<b>IV</b>	<b>30,9</b>	41,2	80,0	15,7				
<b>V</b>	83,8	<b>35,5</b>	162,0	64,5	20,1			
<b>VI</b>	37,5	82,6	221,6	87,8	157,8	0,0		
<b>VII</b>	164,1	89,2	308,1	211,6	60,0	225,3	20,2	
<b>VIII</b>	233,4	145,5	<b>444,1</b>	<b>319,8</b>	151,1	<b>305,3</b>	44,6	0,0

As maiores distâncias foram observadas entre os pares de grupos: III e VIII, IV e VIII e VI e VIII, ou seja, estes são os mais divergentes em relação às características avaliadas. Cruzamentos de genótipos destes grupos são indicados para aumentar a variabilidade e a expressão do efeito heterótico.

Observou-se que as estimativas de massas secas de madeira e de carbono foram as variáveis que mais contribuíram para a diversidade genética entre os indivíduos com importância relativa de 28,84% e 26,36%, respectivamente. Todavia o volume individual sem casca, densidade básica, teor de lignina total, relação S/G e estimativa de massa seca de lignina contribuiu com 15,04%, 16,57%, 6,57%, 4,15% e 2,48%, respectivamente. Esses resultados reforçam as tendências observadas pelas análises univariadas e evidencia a importância de se considerar a produtividade de massa seca de madeira na classificação de clones para a finalidade energética.

Protásio et al. (2013b) relataram que o teor de lignina total apresentou grande importância, no agrupamento dos clones, considerando-se as análises de componentes principais e de variáveis canônicas. Castro et al. (2013) mencionaram que a relação siringil/guaiacil (S/G), juntamente com os valores de lignina total, teve grande influência no ranqueamento de clones comerciais de

*Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal. É válido mencionar que esses autores não utilizaram as características de crescimento, juntamente com a qualidade da madeira, para a classificação dos clones de *Eucalyptus* para o uso energético.

Deve-se mencionar que, mesmo apresentando baixa contribuição na diversidade genética dos clones de *Eucalyptus*, o teor de lignina total, a relação S/G e a massa seca de lignina diferiram, estatisticamente, entre os grupos formados (TABELA 6). Portanto são parâmetros que não devem ser negligenciados, em programas de melhoramento genético, visando à obtenção de indivíduos mais adequados, para a produção direta de energia (combustão) e para a atividade de carvoejamento.

Tabela 6 - Valores médios das variáveis analisadas em cada grupo formado pela análise de *cluster*.

<b>Grupo</b>	<b>DB</b>	<b>LT</b>	<b>S/G</b>	<b>Vsc</b>	<b>MSM</b>	<b>MSL</b>	<b>MSC</b>
I	549 b	29,4 a	3,1 b	0,1743 e	95,8 d	28,1 d	46,3 d
II	521 c	29,7 a	3,2 b	0,2052 c	107,2 c	31,9 c	51,7 c
III	511 c	26,1 c	3,7 a	0,1508 f	76,8 f	20,0 g	37,6 f
IV	499 d	29,4 a	2,7 c	0,1511 f	74,9 f	22,1 f	36,4 f
V	458 f	29,7 a	3,0 b	0,1900 d	86,3 e	25,7 e	41,6 e
VI	564 a	30,3 a	2,5 c	0,1415 g	79,6 f	24,1 e	39,3 e
VII	485 e	29,7 a	3,1 b	0,2403 b	116,5 b	34,7 b	56,2 b
VIII	514 c	28,3 b	3,3 b	0,3080 a	159,4 a	45,6 a	75,9 a

DB: densidade básica da madeira ( $\text{kg m}^{-3}$ ); LT: teor de lignina total (%); S/G: relação siringil/guaiacil; Vsc: volume individual sem casca ( $\text{m}^3 \text{árvore}^{-1}$ ); MSM, MSL e MSC: estimativas de massa seca de madeira ( $\text{kg árvore}^{-1}$ ), lignina total ( $\text{kg árvore}^{-1}$ ) e carbono ( $\text{kg árvore}^{-1}$ ). Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância.

O grupo VIII, formado pelo clone 1037, apesar de apresentar valores intermediários para a densidade básica da madeira, teor de lignina total e relação S/G, é o mais indicado, para a geração de energia calorífica ou para a produção de carvão vegetal, pois apresentou os melhores resultados para a produtividade

volumétrica e as estimativas de massas secas de madeira, carbono e lignina por árvore.

O grupo VI, representado pelo clone 1025, apesar dos melhores índices de qualidade da madeira para a finalidade energética, não apresentou desempenho satisfatório quanto ao crescimento e produtividade de massa seca. Esses resultados corroboram com os agrupamentos univariados discutidos anteriormente. Este clone deve ser incluído, em programa de hibridação controlada, para que seja melhorado o seu desempenho silvicultural.

#### **5.1.4 Considerações parciais: Tópico I**

As estimativas de massa seca de madeira e massa seca de carbono foram as variáveis que mais contribuíram para a divergência genética total e, portanto foram decisivas no agrupamento e classificação dos clones de *Eucalyptus* para a finalidade energética.

O teor de lignina total, a relação S/G e a estimativa de massa seca de lignina contribuíram pouco, para a diversidade genética dos materiais analisados, mas não devem ser negligenciadas no ranqueamento de clones para a produção de carvão vegetal ou energia térmica.

O clone 1037 pode ser considerado o mais indicado, em princípio, para a produção de carvão vegetal ou geração direta de energia, pois apresentou melhores resultados para a produtividade de massa seca e mostrou-se dissimilar em relação aos demais por meio das técnicas estatísticas utilizadas. Além disso, esse clone poderá ser utilizado como genitor pela maior divergência em relação às características avaliadas.

Com base na classificação dos clones de *Eucalyptus* pelas técnicas estatísticas univariadas e multivariadas, foram selecionados os seguintes materiais para os tópicos posteriores: 1004, 1005, 1006, 1008, 1009, 1015, 1023, 1024, 1025, 1031, 1033, 1036, 1037 e 1039.

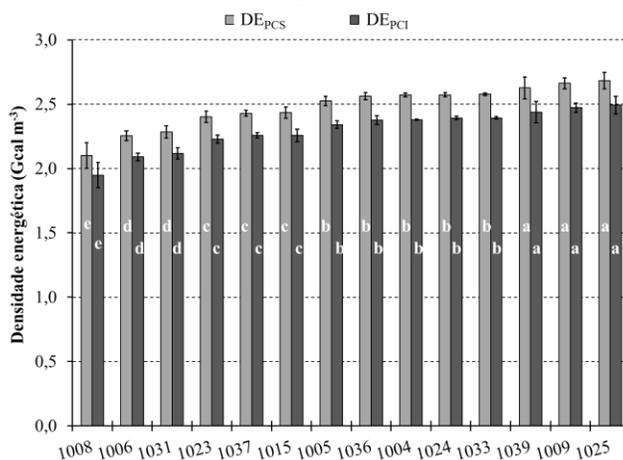
## 5.2 Tópico II – Combustibilidade da madeira dos clones de *Eucalyptus*

Após a classificação preliminar dos clones, foram realizadas análises físico-químicas e térmicas na madeira visando à obtenção de calor.

### 5.2.1 Energia da combustão e composição química da madeira

Pela análise de variância, observou-se efeito significativo de clone, para as densidades energéticas unitárias da madeira com a formação de cinco grupos distintos (FIGURA 13), em que os materiais genéticos 1025 (Híbrido de *Eucalyptus camaldulensis*), 1039 (Híbrido de *Eucalyptus grandis*) e 1009 (*Eucalyptus urophylla*) se destacaram com os valores mais elevados estatisticamente. Esse resultado pode ser atribuído aos maiores valores de densidade básica da madeira desses clones (ver Tópico I). O clone 1004 foi classificado, no segundo grupo de maior densidade energética unitária da madeira, apesar de ser proveniente de um híbrido de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus camaldulensis*.

Figura 13 - Densidades energéticas unitárias das madeiras dos clones de *Eucalyptus*.



Legenda: Colunas seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo Teste de Scott-Knott. As barras referem-se ao desvio padrão.

Castro et al. (2013), utilizando-se as análises de componentes principais e de agrupamento, observaram que clones de *Eucalyptus camaldulensis* (GG3616 e GG3119), *Eucalyptus grandis* (GG3370) e *Eucalyptus urophylla* (GG3520, GG3192 e GG3403), com 81 meses e maiores valores de densidade básica da madeira e, conseqüentemente, de densidade energética, obtiveram os melhores índices de qualidade e formaram um único grupo, corroborando com os resultados encontrados neste trabalho. Os autores observaram densidade energética média, para esses clones de 2,55 Gcal m<sup>-3</sup>, base PCS, diferindo em apenas 4,3% da média observada para o grupo formado pelos materiais 1039, 1009 e 1025 (2,66 Gcal m<sup>-3</sup>).

Os comentários reportados pelos autores supracitados e confirmados neste trabalho evidenciam a importância de se considerar essas propriedades da madeira, na classificação e seleção de materiais genéticos superiores, visando à geração de energia calorífica.

Assinala-se que quanto maior a densidade da madeira menor o custo com transporte, maior a quantidade de energia possível de ser liberada após a combustão completa por unidade de volume de madeira e, conseqüentemente, mais eficiente será o uso dos equipamentos de conversão energética, como fornos e caldeiras. Contudo a produtividade energética por unidade de área ou por indivíduo, também, deverá ser considerada, nos programas de melhoramento genético de clones de *Eucalyptus* superiores, para a finalidade energética.

Neste sentido, observa-se que o clone 1037 de *Eucalyptus* sp. apresentou a maior quantidade de energia calorífica possível de ser liberada, após a combustão completa de cada árvore (TABELA 7), sendo superior em 94% ao grupo formado pelos clones 1023 (Híbrido de *Eucalyptus urophylla*), 1025 (Híbrido de *Eucalyptus camaldulensis*), 1036 (*Eucalyptus urophylla*) e 1024 (Híbrido de *Eucalyptus urophylla*). Os materiais 1039 e 1009 foram classificados no terceiro grupo de maior energia calorífica armazenada por

árvore. Esses resultados podem ser atribuídos à produtividade de massa seca individual, conforme discutido no item 5.1.2.

Portanto esses resultados desclassificam os materiais 1039, 1009 e 1025, para a geração de energia térmica e destaca a necessidade de se considerar, além das características tecnológicas da madeira, a produtividade energética, para a correta escolha do material genético para a geração de calor, corroborando com os comentários de Carneiro et al. (2014), Protásio et al. (2014b), Trugilho (2009) e Trugilho et al. (2001).

Tabela 7 - Energia liberada após a combustão completa da madeira dos clones de *Eucalyptus*.

Clone	Energia calorífica (Mcal árvore <sup>-1</sup> )	PCS (kcal kg <sup>-1</sup> )	PCI (kcal kg <sup>-1</sup> )
1023	338,85 <sub>(37,4)</sub> d	4.644 <sub>(17)</sub>	4.306 <sub>(17)</sub>
1025	355,72 <sub>(9,8)</sub> d	4.703 <sub>(56)</sub>	4.367 <sub>(70)</sub>
1036	358,34 <sub>(17,5)</sub> d	4.625 <sub>(91)</sub>	4.291 <sub>(88)</sub>
1024	383,54 <sub>(16,7)</sub> d	4.673 <sub>(27)</sub>	4.346 <sub>(52)</sub>
1015	404,22 <sub>(6,0)</sub> c	4.692 <sub>(35)</sub>	4.350 <sub>(50)</sub>
1008	408,29 <sub>(23,5)</sub> c	4.612 <sub>(64)</sub>	4.276 <sub>(71)</sub>
1004	443,19 <sub>(13,4)</sub> c	4.563 <sub>(92)</sub>	4.221 <sub>(75)</sub>
1005	445,14 <sub>(7,6)</sub> c	4.657 <sub>(48)</sub>	4.315 <sub>(54)</sub>
1009	448,59 <sub>(50,5)</sub> c	4.677 <sub>(100)</sub>	4.344 <sub>(96)</sub>
1039	449,69 <sub>(15,4)</sub> c	4.608 <sub>(84)</sub>	4.276 <sub>(86)</sub>
1033	494,05 <sub>(12,5)</sub> b	4.659 <sub>(15)</sub>	4.325 <sub>(13)</sub>
1031	518,88 <sub>(6,1)</sub> b	4.589 <sub>(42)</sub>	4.255 <sub>(30)</sub>
1006	528,19 <sub>(31,4)</sub> b	4.553 <sub>(90)</sub>	4.221 <sub>(72)</sub>
1037	698,28 <sub>(87,2)</sub> a	4.665 <sub>(75)</sub>	4.336 <sub>(79)</sub>
CVe (%)	7,2	1,4	1,5

PCS = poder calorífico superior; PCI = poder calorífico inferior; CVe= coeficiente de variação experimental. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo Teste de Scott-Knott. Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão amostral.

Analisando-se a Tabela 7, percebe-se que não foi encontrado efeito significativo de clone, para os poderes caloríficos da madeira, sendo as médias encontradas de 4.637 kcal kg<sup>-1</sup> para o PCS e de 4.302 kcal kg<sup>-1</sup> para o PCI, assemelhando-se ao reportado na literatura para o lenho de clones de *Eucalyptus* (NEVES et al., 2013; PEREIRA et al., 2012; PROTÁSIO et al., 2013b, 2014b, 2014d; SOARES et al., 2014, 2015). De forma análoga, Protásio et al. (2014b, 2015), também, não observaram efeito clonal nos poderes caloríficos da madeira.

Os resultados encontrados e supracitados podem ser explicados a partir da análise da composição química elementar das madeiras dos clones de *Eucalyptus* (TABELA 8).

Tabela 8 - Composição química elementar da madeira dos clones de *Eucalyptus*.

Clone	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	Fórmula empírica
1004	48,1 <sub>(1,38)</sub>	6,3 <sub>(0,44)</sub>	44,7 <sub>(1,72)</sub>	0,61 <sub>(0,17)</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>57</sub> O <sub>70</sub> N <sub>1</sub>
1005	48,3 <sub>(0,98)</sub>	6,3 <sub>(0,35)</sub>	44,4 <sub>(1,31)</sub>	0,63 <sub>(0,15)</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>57</sub> O <sub>69</sub> N <sub>1</sub>
1006	47,8 <sub>(1,28)</sub>	6,2 <sub>(0,33)</sub>	45,1 <sub>(1,58)</sub>	0,69 <sub>(0,16)</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>55</sub> O <sub>71</sub> N <sub>1</sub>
1008	47,7 <sub>(0,95)</sub>	6,2 <sub>(0,35)</sub>	45,3 <sub>(1,23)</sub>	0,61 <sub>(0,16)</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>57</sub> O <sub>71</sub> N <sub>1</sub>
1009	48,5 <sub>(1,39)</sub>	6,2 <sub>(0,25)</sub>	44,6 <sub>(1,51)</sub>	0,56 <sub>(0,17)</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>53</sub> O <sub>69</sub> N <sub>1</sub>
1015	48,6 <sub>(0,89)</sub>	6,3 <sub>(0,35)</sub>	44,2 <sub>(1,04)</sub>	0,59 <sub>(0,16)</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>57</sub> O <sub>68</sub> N <sub>1</sub>
1023	48,4 <sub>(1,18)</sub>	6,3 <sub>(0,44)</sub>	44,6 <sub>(1,59)</sub>	0,50 <sub>(0,07)</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>55</sub> O <sub>69</sub> N <sub>1</sub>
1024	47,7 <sub>(2,71)</sub>	6,1 <sub>(0,66)</sub>	45,5 <sub>(3,33)</sub>	0,57 <sub>(0,15)</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>52</sub> O <sub>72</sub> N <sub>1</sub>
1025	48,9 <sub>(1,23)</sub>	6,2 <sub>(0,28)</sub>	44,1 <sub>(1,33)</sub>	0,51 <sub>(0,11)</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>53</sub> O <sub>68</sub> N <sub>1</sub>
1031	47,8 <sub>(0,31)</sub>	6,2 <sub>(0,29)</sub>	45,4 <sub>(0,59)</sub>	0,47 <sub>(0,03)</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>55</sub> O <sub>71</sub> N <sub>1</sub>
1033	48,4 <sub>(1,21)</sub>	6,2 <sub>(0,44)</sub>	44,8 <sub>(1,62)</sub>	0,45 <sub>(0,03)</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>53</sub> O <sub>69</sub> N <sub>1</sub>
1036	48,5 <sub>(0,85)</sub>	6,2 <sub>(0,44)</sub>	44,6 <sub>(1,23)</sub>	0,51 <sub>(0,03)</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>53</sub> O <sub>69</sub> N <sub>1</sub>
1037	47,5 <sub>(1,85)</sub>	6,1 <sub>(0,16)</sub>	45,7 <sub>(1,80)</sub>	0,48 <sub>(0,10)</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>54</sub> O <sub>72</sub> N <sub>1</sub>
1039	48,6 <sub>(0,26)</sub>	6,1 <sub>(0,21)</sub>	44,6 <sub>(0,02)</sub>	0,49 <sub>(0,04)</sub>	C <sub>100</sub> H <sub>52</sub> O <sub>69</sub> N <sub>1</sub>
<b>CVe (%)</b>	2,7	2,7	3,5	22,3	-
<b>Média</b>	48,2	6,2	44,8	0,55	C <sub>100</sub> H <sub>54</sub> O <sub>70</sub> N <sub>1</sub>

C = carbono; H = hidrogênio; O = oxigênio; N = nitrogênio; CVe = coeficiente de variação experimental. Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão amostral.

Observou-se ausência de efeito clonal para os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio da madeira. Dessa forma, a fórmula empírica do lenho dos clones analisados foi similar. Verifica-se que o calor de combustão da madeira está diretamente relacionado aos teores de carbono e hidrogênio, pois estes são os principais elementos químicos combustíveis, enquanto proporções elevadas de oxigênio e nitrogênio resultam em diminuição do valor calórico (CHOI; SUDIARTO; RENGAMAN, 2014; HUANG et al., 2009; KOMILIS et al., 2012; PAULA et al., 2011; TELMO; LOUSADA; MOREIRA, 2010; VELÁZQUEZ-MARTÍ et al., 2014; YIN, 2011).

Quanto ao teor de enxofre, foram observados apenas traços (0,0% a 0,07%) que não comprometem o uso bioenergético da madeira dos clones analisados, corroborando com os trabalhos de Protásio et al. (2014b, 2014d).

A composição química elementar da madeira de *Eucalyptus*, base massa seca, pouco varia com os diferentes genótipos e ambientes, sendo reportados na literatura valores médios compreendidos entre 44 a 48% de carbono, 5,8 a 6,4% de hidrogênio, 45% a 49% de oxigênio, 0,10 a 0,27% de nitrogênio e 0,01% a 0,38% de enxofre (NEVES et al., 2011, 2013; PEREIRA et al., 2013; PROTÁSIO et al., 2013b, 2014b, 2014d; SOARES et al., 2014), assemelhando-se ao constatado neste trabalho.

Portanto, com base nesses resultados, há indícios de que o poder calorífico e a composição química elementar não são parâmetros que devam ser utilizados, na seleção de clones de *Eucalyptus*, para a geração de energia térmica. Porém são necessários para as estimativas de energia estocada na árvore e densidades energéticas.

Quanto ao teor de lignina total, observou-se efeito significativo de clone (TABELA 9), em que os materiais 1039, 1025, 1008, 1033, 1006, 1009 e 1005 foram considerados similares e formaram o grupo com o maior valor médio (31%). Com exceção do clone 1005, os demais integrantes desse grupo

apresentaram, estatisticamente, os menores valores para a relação siringil/guaiacil.

Dessa forma, as diferenças no teor e na composição da macromolécula de lignina poderão influenciar o comportamento da madeira, durante a combustão, bem como a duração das distintas etapas desse processo de oxidação. Conforme relatado por Demirbas (2003), há correlação positiva entre o teor de lignina da biomassa lignocelulósica e o teor de carbono fixo e, consequentemente, negativa com o teor de materiais voláteis. Dessa forma, espera-se significativa influência do teor e da constituição da lignina no desempenho da madeira dos materiais genéticos de *Eucalyptus* na combustão.

Tabela 9 - Composição química molecular da madeira dos clones de *Eucalyptus*.

Clone	LT	S/G	G/kg	S/kg	EXT
1039	32,6 <sub>(0,47)</sub> a	2,54 <sub>(0,25)</sub> c	26,95 <sub>(3,09)</sub> a	68,13 <sub>(2,78)</sub> a	2,60 <sub>(0,29)</sub> a
1025	31,3 <sub>(0,61)</sub> a	2,53 <sub>(0,10)</sub> c	27,38 <sub>(2,54)</sub> a	69,05 <sub>(4,67)</sub> a	2,12 <sub>(0,09)</sub> b
1008	31,1 <sub>(1,28)</sub> a	2,82 <sub>(0,19)</sub> c	19,89 <sub>(6,30)</sub> b	55,62 <sub>(16,27)</sub> b	0,70 <sub>(0,04)</sub> d
1033	30,7 <sub>(1,16)</sub> a	2,91 <sub>(0,20)</sub> c	25,68 <sub>(2,05)</sub> a	74,40 <sub>(1,74)</sub> a	1,48 <sub>(0,13)</sub> c
1006	30,5 <sub>(0,72)</sub> a	2,96 <sub>(0,12)</sub> c	24,35 <sub>(1,27)</sub> a	72,03 <sub>(2,30)</sub> a	1,20 <sub>(0,08)</sub> c
1009	30,4 <sub>(0,34)</sub> a	3,11 <sub>(0,21)</sub> c	23,42 <sub>(0,94)</sub> b	72,75 <sub>(2,45)</sub> a	1,57 <sub>(0,21)</sub> c
1005	30,1 <sub>(1,05)</sub> a	3,20 <sub>(0,18)</sub> b	22,34 <sub>(1,61)</sub> b	71,25 <sub>(1,43)</sub> a	0,82 <sub>(0,13)</sub> d
1036	29,7 <sub>(0,99)</sub> b	2,81 <sub>(0,15)</sub> c	24,41 <sub>(2,04)</sub> a	68,36 <sub>(2,27)</sub> a	2,38 <sub>(0,38)</sub> a
1024	29,4 <sub>(1,01)</sub> b	4,03 <sub>(0,52)</sub> a	19,61 <sub>(2,44)</sub> b	78,28 <sub>(0,78)</sub> a	1,85 <sub>(0,22)</sub> b
1015	29,3 <sub>(0,64)</sub> b	3,24 <sub>(0,21)</sub> b	23,10 <sub>(1,10)</sub> b	74,65 <sub>(1,33)</sub> a	0,85 <sub>(0,06)</sub> d
1037	29,2 <sub>(2,45)</sub> b	3,34 <sub>(0,17)</sub> b	22,39 <sub>(0,66)</sub> b	74,85 <sub>(3,83)</sub> a	2,47 <sub>(0,39)</sub> a
1004	28,0 <sub>(0,98)</sub> c	2,85 <sub>(0,15)</sub> c	24,98 <sub>(1,97)</sub> a	70,53 <sub>(1,91)</sub> a	0,91 <sub>(0,04)</sub> d
1031	27,9 <sub>(0,41)</sub> c	2,64 <sub>(0,17)</sub> c	25,63 <sub>(2,07)</sub> a	67,61 <sub>(1,43)</sub> a	1,54 <sub>(0,12)</sub> c
1023	27,1 <sub>(1,22)</sub> c	3,70 <sub>(0,40)</sub> a	22,49 <sub>(3,59)</sub> b	82,39 <sub>(8,44)</sub> a	0,84 <sub>(0,08)</sub> d
<b>CVe (%)</b>	3,6	7,9	11,1	7,6	13,0

LT = lignina total (%); S/G = relação siringil/guaiacil; G/kg = massa de guaiacil (g) por kg de madeira seca; S/kg = massa de siringil (g) por kg de madeira seca; EXT = extrativos solúveis em acetona (%); CVe = coeficiente de variação experimental. Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão amostral.

Aliado a isso, tem sido reportada na literatura a correlação da composição química imediata, modificada pela proporção relativa de holocelulose, lignina e extrativos, no comportamento da madeira durante a combustão (DEMIRBAS, 2004a; HAYKIRI-AÇMA, 2003). Observa-se que quanto maior a relação materiais voláteis/carbono fixo maior será a intensidade da combustão, menor a temperatura de ignição, menor o tempo de oxidação e maior a combustibilidade da biomassa (FERNANDES et al., 2013; GARCÍA et al., 2013; LEWANDOWSKI; KICHERER, 1997; MOON et al., 2013).

A composição da lignina, também, pode influenciar a composição química imediata da madeira. A maior quantidade de unidades do tipo guaiacil, menor relação S/G, podem estar relacionadas à maior condensação da lignina, ou seja, mais resistente termicamente e menos reativa será a macromolécula pela ocorrência de ligações químicas com maior entalpia de ligação entre as unidades de fenilpropano (CASTRO et al., 2013; FREUDENBERG, 1965; GOMIDE et al., 2005; GOUVÊA et al., 2015; PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993; SOARES et al., 2015) e, conseqüentemente, menor será a proporção materiais voláteis/carbono fixo e maior a temperatura de ignição da madeira.

Portanto espera-se que a madeira dos clones 1039, 1025, 1033 e 1006 apresentem maiores teores de carbono fixo e menores teores de materiais voláteis e, conseqüentemente, tenham queima mais lenta e maior temperatura de ignição, comparativamente, aos demais clones de *Eucalyptus* selecionados. As madeiras desses materiais apresentaram maior teor de lignina, baixa relação S/G e maior quantidade de unidades guaiacil por kg de madeira.

Araújo et al. (2016) encontraram valores para a relação siringil/guaiacil, variando de 2,79 a 3,90 para clones de *Eucalyptus* spp., assemelhando-se ao observado para os grupos de clones com a menor e maior relação S/G de 2,80 e 3,90, respectivamente.

Quanto à estimativa de unidades guaiacil por quilograma de madeira seca, observa-se a formação de dois grupos de clones distintos com destaque para os materiais 1039, 1025, 1033, 1006, 1036, 1004 e 1031 que foram considerados similares, estatisticamente e apresentaram média de 25,62 g de unidades guaiacil por kg de madeira seca. Esse resultado foi superior ao observado por Araújo et al. (2016) que estimaram valor médio de 21,96 g de guaiacil por kg de madeira seca. Essas diferenças podem ser explicadas pela menor idade dos clones estudados pelos autores (72 meses) e as diferenças genéticas. Segundo Castro et al. (2016) e Soares et al. (2015), com o aumento da idade, há uma tendência de diminuição da relação S/G, ou seja, aumento das unidades guaiacil na madeira juvenil de clones de *Eucalyptus*.

Para o teor de extrativos solúveis em acetona foi observada significativa variabilidade entre os materiais genéticos com a consequente formação de quatro grupos distintos, em que os clones 1039 (Híbrido de *E. grandis*), 1036 (*E. urophylla*) e 1037 (*Eucalyptus* sp.) se destacaram com os maiores valores médios. O valor médio, observado para esse grupo (2,5%), difere daquele reportado por Gouvêa et al. (2015), para um clone de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* com 3 anos de idade de 1,75%. Possivelmente, as distintas idades dos materiais influenciaram esse resultado, pois o teor de extrativos tende a aumentar com a idade das árvores (SOARES et al., 2015).

Guo et al. (2010), Poletto (2016) e Poletto et al. (2012) afirmaram que maiores teores de extrativos podem facilitar a inflamabilidade da madeira, em temperaturas mais baixas, em consequência da sua maior volatilidade e, consequentemente, acelerar o processo de degradação térmica. De forma semelhante, Protásio et al. (2014a) comentaram que os extrativos podem ser decisivos nas etapas iniciais da combustão.

Entretanto os extrativos são substâncias químicas heterogêneas e dependendo da sua composição química e, consequentemente, da

termorresistência, proporções mais elevadas podem resultar em maior estabilidade térmica da madeira, conforme sugerido nos trabalhos de Gouvêa et al. (2015), Santos et al. (2011) e Tenorio e Moya (2013). Tenorio e Moya (2013) constataram que os extrativos solúveis em água quente apresentaram correlação positiva com a temperatura correspondente ao final da combustão e com a massa remanescente após a máxima decomposição térmica.

Provavelmente, pelas diferenças na composição química molecular, especialmente, os teores de lignina e extrativos e pela composição dessas biomoléculas, observou-se efeito clonal na composição química imediata da madeira dos clones de *Eucalyptus* (TABELA 10).

Tabela 10 - Composição química imediata da madeira dos clones de *Eucalyptus*.

Clone	Materiais voláteis (%)	Carbono fixo	Cinzas (%)
1008	84,0 <sub>(0,36)</sub> a	15,8 <sub>(0,37)</sub> c	0,19 <sub>(0,01)</sub> c
1031	83,5 <sub>(0,38)</sub> b	16,3 <sub>(0,40)</sub> c	0,23 <sub>(0,03)</sub> a
1015	83,4 <sub>(0,24)</sub> b	16,3 <sub>(0,25)</sub> c	0,24 <sub>(0,04)</sub> a
1023	83,1 <sub>(0,21)</sub> b	16,7 <sub>(0,23)</sub> c	0,18 <sub>(0,04)</sub> c
1037	83,1 <sub>(0,50)</sub> b	16,6 <sub>(0,47)</sub> c	0,25 <sub>(0,01)</sub> a
1004	82,6 <sub>(0,38)</sub> c	17,1 <sub>(0,37)</sub> b	0,23 <sub>(0,02)</sub> a
1024	82,4 <sub>(0,28)</sub> c	17,4 <sub>(0,14)</sub> b	0,14 <sub>(0,01)</sub> d
1033	82,2 <sub>(0,37)</sub> c	17,7 <sub>(0,37)</sub> a	0,13 <sub>(0,01)</sub> d
1009	82,0 <sub>(0,42)</sub> c	17,9 <sub>(0,41)</sub> a	0,15 <sub>(0,02)</sub> d
1006	82,0 <sub>(0,48)</sub> c	17,8 <sub>(0,49)</sub> a	0,19 <sub>(0,03)</sub> b
1036	81,9 <sub>(0,23)</sub> c	17,9 <sub>(0,24)</sub> a	0,14 <sub>(0,02)</sub> d
1005	81,9 <sub>(0,32)</sub> c	17,9 <sub>(0,35)</sub> a	0,27 <sub>(0,03)</sub> a
1025	81,7 <sub>(0,29)</sub> c	18,1 <sub>(0,29)</sub> a	0,20 <sub>(0,01)</sub> b
1039	81,6 <sub>(0,62)</sub> c	18,2 <sub>(0,59)</sub> a	0,21 <sub>(0,01)</sub> b
CVe (%)	0,5	2,2	11,2

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo Teste de Scott-Knott. Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão amostral.

Os clones 1033, 1006, 1025 e 1039 apresentaram menores teores de materiais voláteis e maiores teores de carbono fixo, possivelmente, em

decorrência dos maiores valores de lignina total, baixa relação siringil/guaiacil e maior quantidade de unidades guaiacil por quilograma de madeira. Cabe ressaltar que o clone 1039, também, apresentou maior proporção de extrativos solúveis em acetona, comparativamente, aos demais.

Os clones 1009 e 1005, pertencentes ao grupo com maiores proporções de carbono fixo, em relação aos materiais voláteis, destacaram-se quanto ao teor de lignina total na madeira. Os clones 1036 e 1004, integrantes desse grupo, apresentaram baixa relação S/G e valores elevados de unidades guaiacil por kg de madeira seca. A madeira do clone 1036 destacou-se, ainda, pelo teor de extrativos solúveis em acetona.

Observa-se, ainda, que o clone 1008 de *Eucalyptus urophylla* foi classificado no grupo de materiais com maior teor de lignina total e menor relação S/G, mas apresentou, estatisticamente, maior proporção de materiais voláteis em relação ao carbono fixo. Provavelmente, este fato ocorreu pela menor quantidade de unidades guaiacil por quilograma de madeira, bem como pelo menor teor de extrativos solúveis em acetona da madeira desse clone.

O clone 1024, por sua vez, apesar dos valores inferiores de lignina e maior relação S/G, foi classificado no grupo intermediário de carbono fixo e no grupo com menor teor de materiais voláteis. A cristalinidade da celulose pode ter influenciado a decomposição térmica da madeira (POLETTTO et al., 2012).

Esses resultados reforçam os comentários realizados, anteriormente e indicam a correlação existente entre a composição química molecular e a combustibilidade do lenho de *Eucalyptus* (ver item 5.2.5). As biomoléculas que compõem a madeira apresentam distintas faixas de decomposição térmica e, dessa forma, teores mais elevados de lignina e maior proporção de unidades guaiacil contribuem para maior resistência à degradação térmica e favorecem o aumento do teor de carbono fixo (DEMIRBAS, 2003).

Assim, espera-se que os clones 1033, 1009, 1006, 1036, 1005, 1025 e 1039 apresentem menores perdas de massa, nos estágios iniciais da combustão, menor taxa máxima de perda de massa e maior tempo de residência, nos equipamentos de conversão bioenergética, em decorrência da menor proporção de materiais voláteis/carbônio fixo (DEMIRBAS, 2004a; GARCÍA et al., 2014).

Comparativamente a outros materiais lignocelulósicos, como a casca de arroz (PAULA et al., 2011) e madeiras nativas (COSTA et al., 2014; SANTOS et al., 2013), a madeira de *Eucalyptus* apresenta baixo teor de cinzas, inferiores a 0,5% em base seca e melhor combustibilidade (COUTO et al., 2013; PEREIRA et al., 2013; SOARES et al., 2014). Portanto os valores de minerais encontrados neste trabalho não comprometem o uso bioenergético do lenho de *Eucalyptus*, mesmo sendo observado efeito clonal.

### **5.2.2 Análise termogravimétrica do lenho dos clones de *Eucalyptus***

As curvas TGA e DTG (FIGURAS 14 e 15) sugerem que a combustão da madeira seca ocorre em dois principais estágios e assemelham-se aos resultados reportados por Fernandes et al. (2013) e Li et al. (2013) para materiais lignocelulósicos. López-González et al. (2013), também, reportaram comportamento similar para a oxidação completa da madeira de *Eucalyptus*.

As distintas etapas da combustão, observadas pela análise termogravimétrica (FIGURAS 14 e 15 e TABELA 11), podem ser atribuídas às diferenças substanciais no comportamento térmico dos constituintes moleculares da biomassa lignocelulósica (LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2013), sobretudo, pelas estruturas e ligações químicas que ocorrem na celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos.

Figura 14 - Curvas TGA da combustão da madeira dos clones de *Eucalyptus*.

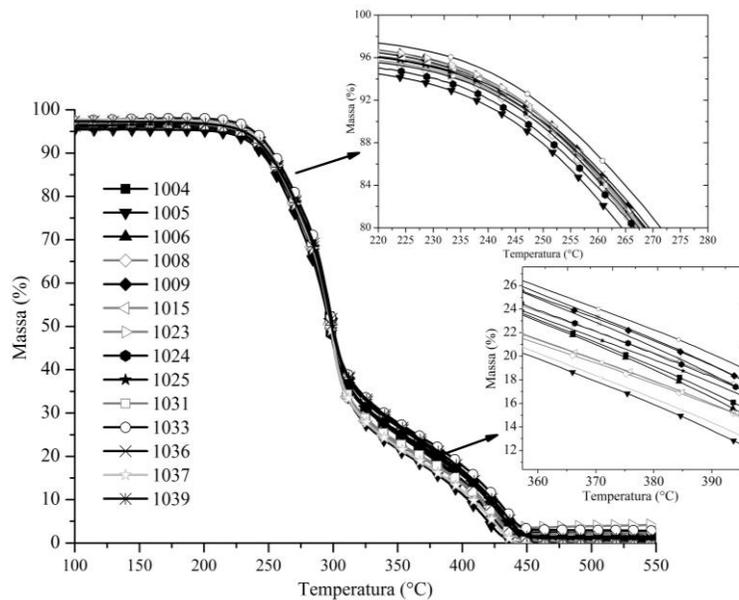
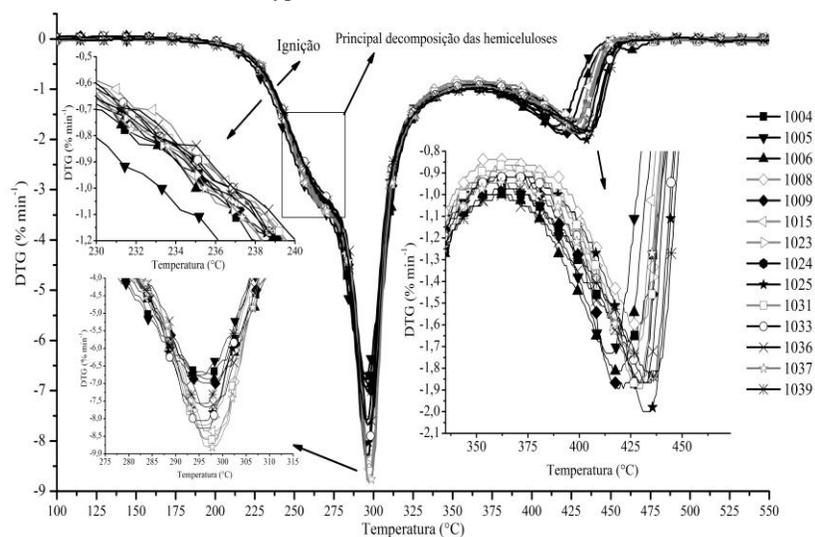


Figura 15 - Derivada primeira da curva TGA da combustão da madeira dos clones de *Eucalyptus*.



A derivada primeira da curva TGA (curva DTG) exibe dois picos de intensa decomposição térmica e possibilita a divisão dos estágios característicos da oxidação da madeira dos clones de *Eucalyptus*. A primeira fase estende-se de, aproximadamente, 200°C a 360°C e, de acordo com diversos autores (FANG et al., 2006; FERNANDES et al., 2013; HAYKIRI-AÇMA, 2003; LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2013; MAGDZIARZ; WILK, 2013; MOON et al., 2013), é atribuída à degradação térmica dos principais constituintes moleculares da madeira (hemiceluloses, celulose e parte da lignina), resultando, na emissão, ignição e combustão homogênea dos materiais voláteis. Desta forma, observou-se que a taxa de perda de massa da madeira foi acentuada, uma vez que os carboidratos apresentam baixa resistência à degradação térmica e são os componentes químicos majoritários na biomassa lignocelulósica (TABELA 11).

Tabela 11 - Perda de massa e temperatura de pico, obtidas por TGA, nos estágios característicos da combustão da madeira dos clones de *Eucalyptus*.

Clone	1º estágio		2º estágio	
	Perda de massa (%)	TMáx (°C)	Perda de massa (%)	TMáx (°C)
1008	76,4 <sub>(1,2)</sub> a	297,5 <sub>(0,3)</sub> a	18,7 <sub>(0,6)</sub> d	429,5 <sub>(0,6)</sub> b
1015	75,9 <sub>(2,0)</sub> a	297,3 <sub>(0,6)</sub> a	19,0 <sub>(0,5)</sub> d	426,9 <sub>(1,4)</sub> c
1037	75,7 <sub>(0,6)</sub> a	296,8 <sub>(0,1)</sub> a	20,3 <sub>(0,2)</sub> c	426,8 <sub>(0,7)</sub> c
1023	75,3 <sub>(1,0)</sub> a	296,1 <sub>(0,7)</sub> b	20,0 <sub>(0,6)</sub> c	429,9 <sub>(0,9)</sub> b
1031	74,4 <sub>(1,0)</sub> a	297,1 <sub>(0,5)</sub> a	20,5 <sub>(0,6)</sub> c	428,0 <sub>(1,0)</sub> b
1004	74,0 <sub>(0,3)</sub> b	297,1 <sub>(0,7)</sub> a	21,0 <sub>(0,5)</sub> c	424,1 <sub>(0,4)</sub> d
1009	73,3 <sub>(1,3)</sub> b	297,3 <sub>(0,3)</sub> a	21,4 <sub>(0,7)</sub> b	428,2 <sub>(4,5)</sub> b
1025	73,0 <sub>(0,2)</sub> b	295,7 <sub>(0,5)</sub> b	22,7 <sub>(0,1)</sub> b	430,1 <sub>(2,9)</sub> b
1005	73,0 <sub>(0,7)</sub> b	296,2 <sub>(1,7)</sub> b	20,8 <sub>(0,1)</sub> c	421,4 <sub>(5,0)</sub> d
1033	72,9 <sub>(1,3)</sub> b	295,6 <sub>(0,4)</sub> b	22,5 <sub>(0,3)</sub> b	432,7 <sub>(1,2)</sub> a
1036	72,4 <sub>(0,7)</sub> b	296,6 <sub>(0,4)</sub> a	22,4 <sub>(0,8)</sub> b	429,2 <sub>(1,9)</sub> b
1024	72,4 <sub>(0,6)</sub> b	294,7 <sub>(0,5)</sub> b	22,3 <sub>(0,7)</sub> b	433,9 <sub>(1,1)</sub> a
1006	72,3 <sub>(1,2)</sub> b	297,0 <sub>(1,2)</sub> a	21,7 <sub>(1,0)</sub> b	422,4 <sub>(3,3)</sub> d
1039	70,9 <sub>(1,4)</sub> b	295,5 <sub>(0,6)</sub> b	24,5 <sub>(1,3)</sub> a	433,2 <sub>(4,6)</sub> a
CVe(%)	1,5	0,3	3,2	0,6

CVe = coeficiente de variação experimental. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo Teste de Scott-Knott. Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão amostral.

As xilanas são os componentes da biomassa menos estáveis termicamente (LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2013) e constituem a principal fração das hemiceluloses da madeira de *Eucalyptus* (ALVES et al., 2011). Essas moléculas iniciam a degradação em 187°C com máxima perda de massa em 264°C (LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2013), assemelhando-se ao constatado neste trabalho (FIGURA 15). Ainda, segundo esses autores, a decomposição térmica da celulose tem início em 266°C e apresenta taxa máxima de perda de massa em 354°C. A partir desses resultados reportados na literatura, pode-se inferir que um elevado teor de holocelulose promove maior volatilização e aumenta a taxa de decomposição térmica da madeira, em temperaturas mais baixas e, conseqüentemente, aumenta a intensidade da combustão, em decorrência da maior liberação de materiais voláteis.

Nesse sentido, observou-se efeito clonal significativo, para a perda de massa no primeiro estágio da combustão (TABELA 11), em que os clones 1004, 1009, 1025, 1005, 1033, 1036, 1024, 1006 e 1039 apresentaram os menores valores médios. Esses resultados podem ser atribuídos à menor proporção de materiais voláteis/carbono fixo encontrada para a madeira desses clones e influenciada, provavelmente, pela composição química molecular.

Os clones 1015, 1037, 1023 e 1031 foram considerados similares e formaram o grupo com a maior perda de massa no primeiro estágio da combustão (média de 75,5%). Estes materiais genéticos apresentaram menores teores de lignina, comparativamente, aos demais, justificando os resultados obtidos. O clone 1008, integrante desse grupo, apesar do maior teor de lignina total, apresentou menor quantidade de unidades guaiacil por kg de madeira seca, conforme relatado anteriormente (ver item 5.2.1).

Quanto à temperatura de máxima degradação térmica, no primeiro estágio da combustão, observa-se, na Tabela 11, que, apesar das diferenças estatísticas obtidas pelo teste de comparação múltipla de médias e dos distintos valores encontrados para a perda de massa, a variação entre os clones foi baixa, apenas 0,28%.

López-González et al. (2013) observaram pico de degradação, nessa fase da combustão da madeira de *Eucalyptus* em 290°C, diferindo do encontrado neste trabalho. Cabe ressaltar que os autores utilizaram a atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>. Tenorio e Moya (2013) observaram pico de intensa decomposição da madeira de *Gmelina arborea* em 285°C e em 348°C para a madeira de *Cupressus lusitanica*. Os autores atribuíram a máxima perda de massa à degradação térmica da molécula de celulose. Munir et al. (2009) observaram pico de degradação térmica para o bagaço de cana-de-açúcar em 308°C, assemelhando-se ao obtido para a madeira de *Eucalyptus*.

Magdziarz e Wilk (2013), por sua vez, reportaram que os *pellets* de madeira (*wood pellets*) foram mais reativos que o carvão mineral, pois apresentaram ignição em baixa temperatura. Os autores observaram máxima perda de massa em 300°C, assemelhando-se ao observado para a madeira de *Eucalyptus*.

A segunda fase da combustão da madeira de *Eucalyptus* ocorreu entre, aproximadamente, 360°C a 460°C, pela decomposição térmica da lignina remanescente e do carbono fixo formado no primeiro estágio (FANG et al., 2006; KAI et al., 2011; MOON et al., 2013), conforme pode ser observado nas Figuras 14 e 15.

A combustão da lignina ocorre em ampla faixa térmica (152°C a 700°C), mas a perda de massa em temperaturas baixas é pequena (KAI et al., 2011; LÓPEZ-GONZÁLEZ et al., 2013). López-González et al. (2013), após análise da curva DTG, observaram dois picos da combustão da lignina em 397°C e 518°C. Dessa forma, percebe-se que essa macromolécula é o componente com a maior estabilidade térmica e contribui, majoritariamente, para a liberação de energia, no segundo estágio da combustão, pois apresenta correlação positiva com o carbono sólido ou carvão vegetal (DEMIRBAS, 2003; SANCHEZ-SILVA et al., 2012; YANG et al., 2007).

Diante disso, a perda de massa observada foi, consideravelmente, inferior àquela obtida na fase inicial (TABELA 11), pois a combustão do carbono fixo é mais lenta, sendo caracterizada pela queima incandescente do combustível (TENORIO; MOYA, 2013). Cabe ressaltar que o carbono sólido está fortemente ligado a outros átomos de carbono por ligações C-C ou C=C que apresentam maior entalpia de ligação química, comparativamente, à ligação C-O, por exemplo (ATKINS; JONES, 2006). Além disso, a combustão entre o oxigênio e o carbono fixo é complexa e denominada reação heterogênea (MAGDZIARZ; WILK, 2013).

Analisando a perda de massa, na segunda fase da combustão, percebe-se que o clone 1039 apresentou estatisticamente o maior valor, enquanto os clones 1006, 1024, 1036, 1033, 1025 e 1009 formaram o segundo grupo com a maior perda de massa média. Esses resultados podem ser atribuídos ao teor e à composição da macromolécula de lignina e, especialmente, aos maiores teores de extrativos solúveis em acetona encontrados, para a madeira desses materiais genéticos e, assim, evidenciam a maior resistência à degradação térmica dessas moléculas. Poletto (2016) e Poletto et al. (2010, 2012) atribuíram as diferenças observadas na análise termogravimétrica ao teor de extrativos presentes na madeira.

Além disso, a madeira dos clones 1039, 1006, 1024, 1036, 1033, 1025 e 1009 apresentou maior proporção de carbono fixo em relação aos materiais voláteis. Como mencionado anteriormente, o segundo estágio da combustão é caracterizado pela queima do carbono sólido, justificando, assim, os comentários realizados.

Observou-se, ainda, que os clones 1008, 1015, 1037, 1023, 1031 e 1004, caracterizados pela maior perda de massa, na primeira fase da combustão, apresentaram as menores taxas de decomposição térmica no segundo estágio. Esse resultado pode ser explicado a partir da composição química imediata da madeira desses clones. Conforme relatado, o lenho desses materiais genéticos apresentou maior proporção de materiais voláteis que, por sua vez, são oxidados na fase inicial da combustão.

Para a temperatura de máxima perda de massa, na segunda fase da combustão, observa-se que os clones 1039, 1033 e 1024 apresentaram os maiores valores e, com exceção do 1039, os demais se destacaram pelos baixos teores de cinzas, justificando os resultados encontrados. As madeiras dos clones 1004 e 1005, com menores temperaturas máximas no segundo estágio, apresentaram maior conteúdo percentual de cinzas. Portanto esses resultados

indicam que quanto maior o teor de cinzas na madeira maiores serão as perdas energéticas pelo aquecimento dos óxidos minerais e menor será a temperatura de pico no segundo estágio da oxidação da madeira dos clones de *Eucalyptus* (ver item 5.2.3).

Quanto à temperatura de ignição, pode-se constatar efeito clonal significativo, em que os clones 1006, 1024 e 1005 apresentaram os menores valores médios (TABELA 12). Conforme sugerido por Leroy, Cancellieri e Leoni (2006), menor temperatura de ignição implica maior facilidade de queima da madeira.

García et al. (2014) e Lewandowski e Kicherer (1997) afirmaram que elevados teores de materiais voláteis em relação ao carbono fixo resultam na diminuição da temperatura de ignição da biomassa. De forma semelhante, Leroy, Cancellieri e Leoni (2006) reportaram que a facilidade de ignição está diretamente relacionada com a quantidade de gases voláteis emitidos pela decomposição térmica do combustível.

Contudo, apesar das diferenças estatísticas na composição química imediata das madeiras dos clones de *Eucalyptus*, não foi observada relação entre o teor de materiais voláteis, a temperatura e o tempo de ignição. Observou-se que os clones 1008, 1031, 1015, 1023 e 1037, com os maiores teores de materiais voláteis (TABELA 10), não apresentaram, estatisticamente, as menores temperaturas de ignição. Com exceção do clone 1037, os demais materiais genéticos supracitados, também, não apresentaram os menores tempos exigidos para a ignição da madeira. Possivelmente, isso ocorreu em razão da baixa variabilidade observada para o teor de materiais voláteis, inferior a 1% da madeira dos clones de *Eucalyptus* analisados.

Tabela 12 - Parâmetros da combustão da madeira dos clones de *Eucalyptus*.

Clone	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	t <sub>ig</sub> (min)	(dm/dt) <sub>máx</sub> (% min <sup>-1</sup> )	S x 10 <sup>7</sup> % <sup>2</sup> min <sup>-2</sup> °C <sup>-3</sup>	D <sub>i</sub> x 10 <sup>3</sup> % min <sup>-3</sup>
1008	237,2 <sub>(0,2)</sub> a	440,5 <sub>(1,9)</sub> b	40,0 <sub>(1,1)</sub> a	8,9 <sub>(0,3)</sub> a	3,2 <sub>(0,1)</sub> a	4,3 <sub>(0,3)</sub> a
1036	236,8 <sub>(0,1)</sub> a	438,4 <sub>(2,5)</sub> c	40,4 <sub>(0,3)</sub> a	7,8 <sub>(0,2)</sub> b	2,8 <sub>(0,1)</sub> b	3,7 <sub>(0,04)</sub> c
1015	236,7 <sub>(0,8)</sub> a	437,3 <sub>(2,0)</sub> c	39,8 <sub>(0,9)</sub> a	8,4 <sub>(0,2)</sub> a	3,0 <sub>(0,2)</sub> a	4,1 <sub>(0,3)</sub> b
1033	236,7 <sub>(0,9)</sub> a	443,2 <sub>(2,5)</sub> a	40,0 <sub>(0,7)</sub> a	8,3 <sub>(0,3)</sub> a	2,9 <sub>(0,1)</sub> a	4,0 <sub>(0,2)</sub> b
1025	236,7 <sub>(0,6)</sub> a	444,1 <sub>(1,4)</sub> a	40,8 <sub>(1,5)</sub> a	7,6 <sub>(0,5)</sub> b	2,7 <sub>(0,2)</sub> b	3,6 <sub>(0,2)</sub> c
1031	236,5 <sub>(0,6)</sub> a	437,3 <sub>(0,7)</sub> c	40,3 <sub>(0,3)</sub> a	8,6 <sub>(0,4)</sub> a	3,1 <sub>(0,1)</sub> a	4,1 <sub>(0,1)</sub> b
1009	236,3 <sub>(0,6)</sub> a	440,6 <sub>(1,3)</sub> b	41,0 <sub>(0,9)</sub> a	7,1 <sub>(0,1)</sub> b	2,5 <sub>(0,03)</sub> b	3,3 <sub>(0,2)</sub> d
1004	236,2 <sub>(0,3)</sub> a	438,3 <sub>(1,1)</sub> c	40,8 <sub>(0,3)</sub> a	7,0 <sub>(0,4)</sub> b	2,5 <sub>(0,1)</sub> b	3,3 <sub>(0,2)</sub> d
1023	236,1 <sub>(0,4)</sub> a	439,3 <sub>(1,9)</sub> c	40,6 <sub>(0,9)</sub> a	8,3 <sub>(0,2)</sub> a	2,9 <sub>(0,1)</sub> a	3,9 <sub>(0,1)</sub> b
1039	236,0 <sub>(0,8)</sub> a	445,7 <sub>(3,5)</sub> a	39,9 <sub>(0,2)</sub> a	7,3 <sub>(0,6)</sub> b	2,6 <sub>(0,2)</sub> b	3,5 <sub>(0,3)</sub> c
1037	235,9 <sub>(0,5)</sub> a	437,5 <sub>(0,1)</sub> c	38,2 <sub>(0,1)</sub> b	8,7 <sub>(0,1)</sub> a	3,1 <sub>(0,1)</sub> a	4,5 <sub>(0,1)</sub> a
1006	235,3 <sub>(1,0)</sub> b	435,0 <sub>(3,1)</sub> d	40,2 <sub>(0,4)</sub> a	6,9 <sub>(0,8)</sub> b	2,5 <sub>(0,3)</sub> b	3,3 <sub>(0,3)</sub> d
1024	235,2 <sub>(0,4)</sub> b	444,0 <sub>(1,2)</sub> a	40,4 <sub>(0,7)</sub> a	7,5 <sub>(0,4)</sub> b	2,5 <sub>(0,5)</sub> b	3,6 <sub>(0,1)</sub> c
1005	234,3 <sub>(2,0)</sub> b	433,0 <sub>(4,8)</sub> d	40,4 <sub>(0,8)</sub> a	7,1 <sub>(1,0)</sub> b	2,5 <sub>(0,3)</sub> b	3,3 <sub>(0,4)</sub> d
CVe <sub>(%)</sub>	0,3	0,5	0,5	5,8	7,1	6,0

T<sub>i</sub> = temperatura de ignição; T<sub>f</sub> = temperatura correspondente ao final da combustão; t<sub>ig</sub> = tempo de ignição; (dm/dt)<sub>máx</sub> = taxa máxima de perda de massa; S = índice de combustão; D<sub>i</sub> = índice de ignição; CVe = coeficiente de variação experimental. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo Teste de Scott-Knott. Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão amostral.

Sahu et al. (2010) reportaram temperatura de ignição de 243,0°C para a serragem de madeira e de 251,7°C para a casca de arroz, diferindo, consideravelmente, dos valores obtidos para a madeira dos clones de *Eucalyptus*. A serragem e a casca de arroz analisadas pelos autores apresentaram teores de materiais voláteis de 69,5% e 58,6%, respectivamente, justificando, assim, as maiores temperaturas de ignição, comparativamente, à madeira dos clones de *Eucalyptus* deste trabalho.

Para a temperatura correspondente ao final da combustão (T<sub>f</sub>), observou-se que os clones 1033, 1025, 1039 e 1024 apresentaram os maiores valores médios e integraram um único grupo para essa característica. Com exceção do material genético 1033, os demais se destacaram quanto ao teor de extrativos

solúveis em acetona. Ressalta-se que os clones 1006 e 1005, com menores teores de extrativos, foram similares e apresentaram, estatisticamente, os menores valores para  $T_f$ .

Dessa forma, os resultados encontrados indicam que essas substâncias químicas solúveis em acetona podem proporcionar aumento da estabilidade térmica e prolongar a combustão da madeira de *Eucalyptus*, assemelhando-se ao reportado por Tenorio e Moya (2013) para extrativos solúveis em água quente.

A temperatura correspondente ao final da combustão ( $T_f$ ) diferiu, consideravelmente, entre os clones selecionados. Tenorio e Moya (2013) reportaram que esse parâmetro variou de 365°C para a madeira de *Bombacopsis quinata* a 400°C para o lenho de *Vochysia guatemalensis*.

Não foi observado efeito significativo de clone, para a taxa média da combustão e o tempo correspondente à máxima perda de massa, os valores médios encontrados para essas variáveis foram de  $0,87 \pm 0,02 \text{ \% min}^{-1}$  e  $52 \pm 0,7$  minutos, respectivamente. Portanto essas características, isoladamente, não devem ser consideradas na classificação e na posterior seleção de clones de *Eucalyptus* para a geração de energia calorífica.

Para a taxa máxima de perda de massa e o índice de combustão, observaram-se dois grupos distintos, em que os clones 1008, 1015, 1033, 1031, 1023 e 1037 foram considerados similares e apresentaram, estatisticamente, maiores valores médios para esse parâmetro (TABELA 12 e FIGURA 15). Com exceção do clone 1033, os demais se destacaram pela maior proporção de materiais voláteis/carbono fixo.

Conforme supracitado, quanto maior a relação materiais voláteis/carbono fixo maior será a intensidade da combustão (GARCÍA et al., 2013, 2014; LEWANDOWSKI; KICHERER, 1997) e maior será a perda de massa nos estágios iniciais, justificando, assim, os resultados obtidos. Moon et al. (2013) mencionaram que a maior quantidade e a emissão rápida de materiais

voláteis são fatores que contribuem, para acelerar a ignição do combustível, corroborando com os resultados observados neste trabalho.

Quanto ao índice de ignição observa-se, analisando-se a Tabela 12, que os clones 1008 e 1037 se destacaram com os melhores resultados e foram considerados, estatisticamente, semelhantes. Entretanto os materiais genéticos 1033, 1015, 1031 e 1023 obtiveram a segunda melhor classificação, para essa característica, que reflete a facilidade de queima da madeira.

Nesse sentido, cabe salientar que o índice característico da combustão (S) expressa à intensidade da combustão da madeira e quanto maior esse índice melhor é o desempenho do combustível durante a queima (QIAN et al., 2012; XIONG et al., 2014). A biomassa lignocelulósica com maior índice de ignição apresentará maior facilidade de se inflamar (QIAN et al., 2012; SAHU et al., 2010).

Portanto os resultados encontrados reforçam a importância dos materiais voláteis que, por sua vez, são gases oriundos da decomposição térmica das biomoléculas que compõem a biomassa lignocelulósica, no processo de combustão. Esses gases se misturam com o oxigênio do ar e promovem as reações de combustão homogênea, propiciando, assim, maior intensidade da combustão e inflamabilidade da madeira em temperatura e tempo menores.

Além disso, dentre os clones avaliados, o 1037 de *Eucalyptus* sp. se destacou com a maior produtividade energética, integrou o grupo com a melhor performance de combustão e apresentou maior facilidade de queima expressa pelo índice de ignição. Dessa forma, recomenda-se o uso da madeira desse clone visando à geração de calor para a cocção de alimentos, aquecimento direto ou para a produção de bioeletricidade.

### 5.2.3 Calorimetria exploratória diferencial da madeira

Na Figura 16 e Tabela 13 observam-se dois picos principais de máxima diferença de temperatura da combustão da madeira dos clones de *Eucalyptus* caracterizando, assim, dois estágios da oxidação completa dos combustíveis analisados. A primeira fase ocorreu entre, aproximadamente, 200°C a 360°C, enquanto a segunda iniciou-se, logo em seguida e se estendeu até, aproximadamente, 460°C.

O primeiro pico na curva DSC pode ser atribuído à degradação térmica dos principais constituintes moleculares da madeira (hemiceluloses, celulose e parte da lignina), resultando na emissão, ignição e combustão homogênea dos materiais voláteis (MAGDZIARZ; WILK, 2013; TSUJIYAMA; MIYAMORI, 2000).

Magdziarz e Werle (2014) e Magdziarz e Wilk (2013) destacaram que os gases voláteis, oriundos da decomposição térmica da madeira, são compostos majoritariamente pela água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, formaldeído, hidrogênio, metano e outros hidrocarbonetos leves. Por meio da análise termogravimétrica, os autores encontraram dois picos característicos da combustão da biomassa lignocelulósica em 300°C e 500°C.

A segunda fase da combustão da madeira de *Eucalyptus* ocorreu em virtude da decomposição térmica da lignina remanescente e do carbono fixo formado no primeiro estágio (FANG et al., 2006; KAI et al., 2011; MAGDZIARZ; WILK, 2013; MOON et al., 2013; TSUJIYAMA; MIYAMORI, 2000). Vale ressaltar que os picos de máxima liberação de energia correspondem às temperaturas de máxima perda de massa observadas na derivada primeira da curva TGA (FIGURA 15).

Figura 16 - Calorimetria exploratória diferencial (DSC) da combustão da madeira dos clones de *Eucalyptus*.

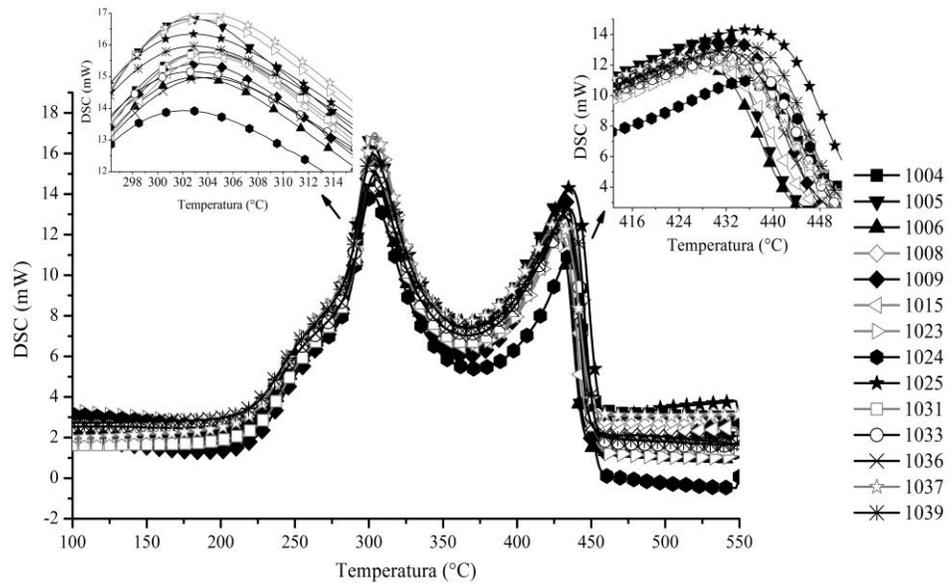


Tabela 13 - Temperaturas máximas dos estágios da combustão obtidas pela calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Clone	1º estágio	2º estágio
	Temperatura máxima (°C)	Temperatura máxima (°C)
1015	304,4 <sub>(0,1)</sub> a	427,9 <sub>(1,5)</sub> c
1008	304,1 <sub>(0,2)</sub> a	430,9 <sub>(0,5)</sub> b
1036	303,8 <sub>(0,2)</sub> a	430,9 <sub>(1,1)</sub> b
1037	303,8 <sub>(0,4)</sub> a	427,3 <sub>(3,0)</sub> c
1031	303,7 <sub>(0,6)</sub> a	431,2 <sub>(1,1)</sub> b
1004	303,5 <sub>(0,2)</sub> b	429,4 <sub>(1,4)</sub> b
1023	303,4 <sub>(0,3)</sub> b	432,0 <sub>(0,4)</sub> a
1005	303,3 <sub>(0,6)</sub> b	427,4 <sub>(4,0)</sub> c
1009	303,3 <sub>(0,1)</sub> b	433,8 <sub>(1,1)</sub> a
1006	303,2 <sub>(0,3)</sub> b	427,4 <sub>(3,1)</sub> c
1025	303,2 <sub>(0,4)</sub> b	434,6 <sub>(1,6)</sub> a
1033	303,0 <sub>(0,8)</sub> b	433,4 <sub>(0,6)</sub> a
1039	302,7 <sub>(0,5)</sub> c	436,0 <sub>(1,0)</sub> a
1024	302,3 <sub>(0,5)</sub> c	436,3 <sub>(1,0)</sub> a
CVe (%)	0,14	0,43

CVe = coeficiente de variação experimental. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo Teste de Scott-Knott. Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão amostral.

Korobeinichev et al. (2013) reportaram que o processo de perda de massa dos combustíveis florestais e, conseqüentemente, de liberação de energia, é modelado por reações paralelas correspondentes à decomposição dos três principais constituintes moleculares (hemiceluloses, celulose e lignina) e oxidação do carbono sólido. Essas reações de volatilização dos constituintes químicos da madeira se sobrepõem e caracterizam o primeiro estágio da combustão, conforme ilustrado na Figura 16.

Além disso, independente dos clones avaliados, o primeiro pico da combustão foi maior, ou seja, ocorreu maior liberação de energia na fase inicial da combustão. Esse resultado pode ser justificado a partir da composição química imediata da madeira (TABELA 10). Conforme mencionado anteriormente, os materiais voláteis, oriundos da decomposição térmica das

moléculas, são os componentes majoritários e, conseqüentemente, no primeiro estágio da combustão há maior perda de massa do combustível e maior liberação de calor.

Observou-se, ainda, efeito clonal na temperatura de máxima liberação de energia no primeiro estágio da combustão, em que os clones 1015, 1008, 1036, 1037 e 1031 foram considerados semelhantes e apresentaram, estatisticamente, os maiores valores médios (TABELA 13). Com exceção do clone 1036, os demais integraram o grupo com os maiores teores de materiais voláteis, maiores perdas de massa nesse estágio da combustão e menores teores de carbono fixo.

Por outro lado, os clones 1039 e 1024, com as menores temperaturas de pico no estágio inicial da combustão, apresentaram menores teores de materiais voláteis, menores perdas de massa nessa fase e maiores teores de carbono fixo, justificando, assim, os resultados obtidos.

Para a temperatura de máxima liberação de energia do segundo estágio da combustão, observou-se que os clones 1023, 1009, 1025, 1033, 1039 e 1024 se destacaram e formaram um único grupo pelo teste de comparação múltipla de médias utilizado. Analisando-se as Tabelas 10 e 11, pode-se constatar que, com exceção do clone 1023, a madeira dos demais materiais genéticos apresentou menor proporção de materiais voláteis/carbono fixo e, conseqüentemente, maior perda de massa na segunda fase da combustão. Esses resultados justificam as tendências observadas pela calorimetria exploratória diferencial da combustão da madeira de *Eucalyptus*, pois o segundo estágio da combustão se caracteriza pela queima incandescente do carbono sólido.

Além disso, há tendência de diminuição do pico do segundo estágio da combustão com o aumento do teor de cinzas na madeira dos clones de *Eucalyptus* (TABELA 13 e FIGURA 16), indicando que a maior proporção dos óxidos minerais pode resultar em perdas energéticas.

Leroy, Cancellieri e Leoni (2006) observaram pico de máxima liberação de calor para a madeira de *Pinus pinaster* em 359°C, ou seja, superior ao encontrado neste trabalho para a madeira dos clones de *Eucalyptus*. Para a combustão da madeira de *Pinus densiflora*, Tsujiyama e Miyamori (2000) observaram, na curva DSC, dois principais picos em 340°C e 475°C. Provavelmente, essas diferenças ocorreram pela maior proporção de unidades guaiacil na lignina de coníferas e diferenças na quantidade e qualidade dos extrativos presentes nessas madeiras.

Vale ressaltar, ainda, que a madeira do clone 1037 apresentou o maior pico de liberação de energia, na primeira fase da combustão (FIGURA 16), além de fácil inflamabilidade (maior índice de ignição) e melhor combustibilidade (maior índice de combustão). Esses resultados corroboram com os comentários realizados, anteriormente, sobre o desempenho da madeira desse material genético no processo de combustão.

Na Tabela 14 encontram-se as correlações lineares entre as temperaturas máximas das curvas DSC, a composição química e a perda de massa nos estágios da combustão das madeiras dos clones de *Eucalyptus*.

Tabela 14 - Correlações lineares entre as temperaturas máximas das curvas DSC, a composição química da madeira e a perda de massa nos estágios da combustão.

	<b>1º estágio</b>	<b>2º estágio</b>
	<b>TMÁX (°C)</b>	<b>TMÁX (°C)</b>
Teor de materiais voláteis	<b>0,65</b> <sub>(0,0127)</sub>	-0,33 <sub>(0,2430)</sub>
Teor de cinzas	0,39 <sub>(0,1629)</sub>	<b>-0,61</b> <sub>(0,0194)</sub>
Teor de carbono fixo	<b>-0,64</b> <sub>(0,0135)</sub>	0,36 <sub>(0,2120)</sub>
Relação S/G	-0,23 <sub>(0,4342)</sub>	-0,03 <sub>(0,9041)</sub>
g de guaiacil/kg de madeira seca	-0,12 <sub>(0,6779)</sub>	0,19 <sub>(0,5078)</sub>
g de siringil/kg de madeira seca	-0,35 <sub>(0,2159)</sub>	0,04 <sub>(0,8831)</sub>
Teor de lignina total	-0,29 <sub>(0,3131)</sub>	0,35 <sub>(0,2276)</sub>
Teor de extrativos solúveis em acetona	-0,35 <sub>(0,2196)</sub>	0,43 <sub>(0,1209)</sub>
Perda de massa no 1º estágio	<b>0,76</b> <sub>(0,0015)</sub>	<b>-0,48</b> <sub>(0,0835)</sub>
Perda de massa no 2º estágio	<b>-0,77</b> <sub>(0,0015)</sub>	<b>0,62</b> <sub>(0,0177)</sub>

TMÁX: temperatura máxima no estágio da combustão. Valores entre parênteses referem-se ao p-valor do teste t.

Observou-se que os teores de lignina e extrativos solúveis em acetona e a relação S/G apresentaram correlações de baixa magnitude com as temperaturas de máxima liberação de energia dos estágios característicos da combustão. Entretanto os teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo influenciaram, consideravelmente, a liberação de calor na combustão da madeira de *Eucalyptus*.

Dessa forma, a proporção entre materiais voláteis, cinzas e carbono fixo deve ser considerada, na seleção de clones superiores de *Eucalyptus*, para a geração de calor, pois influencia na liberação de energia térmica e, conseqüentemente, nas temperaturas máximas das etapas da combustão da madeira. Contudo vale salientar que a composição química imediata é influenciada pelos teores de holocelulose, lignina e extrativos presentes na biomassa (ver item 5.2.5).

Com base nos resultados encontrados, espera-se que quanto maior o teor de materiais voláteis e maior perda de massa, na primeira fase da combustão, maior será o pico de máxima liberação de calor. Por outro lado, o teor de

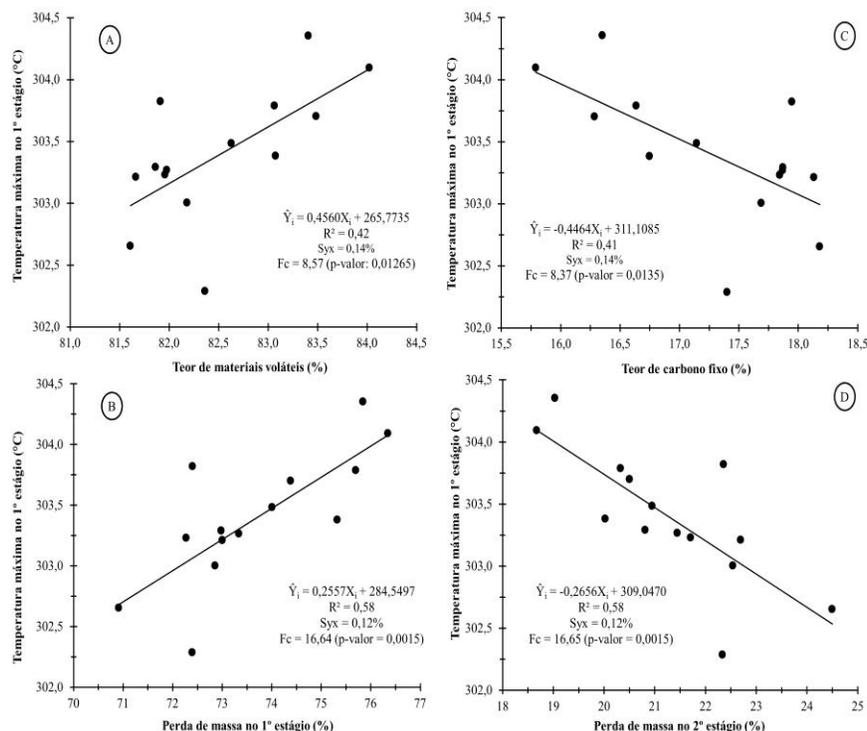
carbono fixo se correlacionou, negativamente, com a temperatura máxima na primeira fase da combustão. A maior a perda de massa, no segundo estágio da combustão, influencia, positivamente, a temperatura de máxima liberação de energia nessa fase.

Além disso, o teor de cinzas se correlacionou, negativamente, com a temperatura de máxima liberação de energia da segunda fase da combustão da madeira de *Eucalyptus*. Os resultados sugerem que a maior proporção de cinzas, em relação ao carbono fixo, resulta na diminuição do tempo de queima e aumento das perdas energéticas. Portanto pode-se afirmar que quanto maior o teor de cinzas maiores serão as perdas energéticas, em decorrência do aquecimento dos óxidos minerais e, conseqüentemente, menor a temperatura da combustão heterogênea do carbono sólido.

As correlações lineares obtidas podem ser justificadas a partir das reações que ocorrem nas etapas da combustão da biomassa lignocelulósica. A etapa inicial é caracterizada pela combustão homogênea dos gases voláteis e o oxigênio do ar. A segunda fase se caracteriza pela combustão heterogênea, ou seja, entre o carbono sólido e o oxigênio (MAGDZIARZ; WILK, 2013; TSUJIYAMA; MIYAMORI, 2000).

A partir das correlações lineares obtidas, foram ajustados modelos de regressão (FIGURA 17) entre a temperatura de máxima liberação de energia do estágio inicial da combustão da madeira, a composição química imediata e as perdas de massa nas fases da combustão.

Figura 17 - Relações lineares entre a temperatura máxima no primeiro estágio da combustão e o teor de materiais voláteis (A), a perda de massa nessa fase (B), o teor de carbono fixo (C) e a perda de massa no segundo estágio da oxidação completa da madeira (D).



Os resultados encontrados, por meio dos ajustes dos modelos lineares, indicam que os teores de materiais voláteis e carbono fixo explicaram 42% e 41%, respectivamente, da variabilidade da temperatura de pico no primeiro estágio da combustão. Contudo melhores resultados foram observados, nos ajustes realizados entre as perdas de massas, nas distintas fases da oxidação completa da madeira, obtidas pela análise termogravimétrica e a temperatura de máxima liberação de energia da etapa inicial da combustão. Analisando-se os coeficientes de determinação encontrados, pode-se constatar que as perdas de massa, no primeiro e segundo estágios da combustão, explicaram 58% da

variabilidade presente na temperatura de pico da primeira fase da combustão da madeira de *Eucalyptus*.

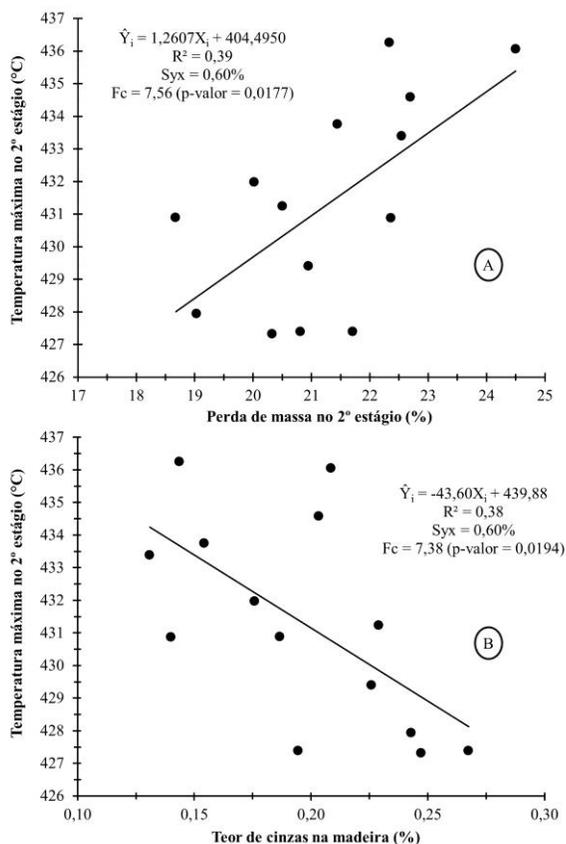
Além disso, analisando-se o coeficiente  $\beta_1$  das equações, foi possível observar a alteração esperada na variável dependente (y) quando a independente (x) sofre uma variação unitária. Dessa forma, a cada 1% de acréscimo no teor de materiais voláteis e na perda de massa, no estágio inicial da combustão, espera-se um aumento de 0,46°C e 0,25°C na temperatura de pico da primeira fase da combustão. Entretanto o aumento unitário no teor de carbono fixo e na perda de massa, no segundo estágio da combustão, resulta na diminuição da temperatura de máxima liberação de energia (fase de combustão homogênea) na ordem de 0,45°C e 0,27°C, respectivamente.

Os modelos ajustados entre a temperatura de máxima liberação de energia, no segundo estágio da combustão (reação heterogênea), a perda de massa nessa fase e o teor de cinzas encontram-se na Figura 18.

Os resultados obtidos indicam que a cada 1% de aumento, na perda de massa no segundo estágio da combustão ocorre, em média, um acréscimo de 1,26°C na temperatura de pico dessa etapa da oxidação completa da madeira. Por outro lado, o aumento unitário no teor de cinzas resulta na diminuição dessa temperatura na ordem de 43,6°C, aproximadamente.

Cabe ressaltar que todos os modelos de regressão ajustados foram, estatisticamente, significativos a 5% pelo Teste F, apresentaram todos os coeficientes significativos pelo teste t-Student e os resíduos atenderam aos pressupostos clássicos da análise de regressão. Contudo, para a estimativa da temperatura de máxima liberação de energia, na fase homogênea da combustão, recomenda-se o uso das equações que apresentam as perdas de massa como variáveis independentes, pois os coeficientes de determinação foram maiores e os erros das estimativas menores (FIGURA 17).

Figura 18 - Relações funcionais entre a temperatura máxima no segundo estágio da combustão e a perda de massa nessa fase (A) e o teor de cinzas (B).



#### 5.2.4 Agrupamento multivariado dos clones de *Eucalyptus*

Observou-se que as três primeiras variáveis canônicas foram, estatisticamente, significativas a 1% pelo teste de Wilks, com aproximação da distribuição F e explicaram 76,10% da variância total. Logo as informações mais relevantes dos dados originais estão contidas nessas três variáveis latentes (TABELA 15).

Tabela 15 - Coeficientes padronizados das três primeiras variáveis canônicas.

Variáveis originais	VC <sub>1</sub>	VC <sub>2</sub>	VC <sub>3</sub>	Cont (%)
Energia calorífica individual	0,39	<b>-1,10</b>	-0,12	<b>15,61</b>
Taxa de combustão máxima	0,30	<b>0,62</b>	0,53	7,98
Teor de materiais voláteis	0,13	<b>0,96</b>	0,11	<b>12,77</b>
Relaçãoiringil/guaiacil	0,12	-0,21	0,55	5,18
Temperatura de máxima perda de massa	0,07	-0,27	0,00	1,24
Teor de lignina total	-0,07	0,09	-0,34	2,69
Temperatura de ignição	-0,21	-0,38	-0,14	0,81
Teor de cinzas	-0,22	-0,23	<b>-0,77</b>	6,8
Teor de extrativos solúveis em acetona	-0,33	-0,18	<b>0,95</b>	<b>13,31</b>
Temperatura final da combustão	-0,45	<b>0,64</b>	-0,47	5,92
Tempo de ignição	-0,61	-0,19	-0,40	2,48
Densidade energética (base PCI)	<b>-1,05</b>	0,00	-0,28	<b>25,23</b>
Variância explicada (%)	37,8	23,0	15,3	-

VC<sub>1</sub>; VC<sub>2</sub> e VC<sub>3</sub>: variáveis canônicas 1, 2 e 3, respectivamente; Cont: contribuição relativa dos caracteres para a divergência pelo método de Singh (1981).

A densidade energética unitária da madeira, influenciada positivamente pela densidade básica (MOUTINHO et al., 2009; PROTÁSIO et al., 2013b), apresentou a maior correlação com a primeira variável canônica. Dessa forma, os maiores escores dessa variável latente indicam clones de *Eucalyptus* com maior quantidade de energia liberada após a combustão completa por unidade de volume.

Pode-se observar que a produtividade energética por árvore apresentou, em módulo, elevado coeficiente e, conseqüentemente, alta correlação com a segunda variável canônica. Por outro lado, os teores de extrativos solúveis em acetona e materiais voláteis, a taxa de máxima combustão e a temperatura final desse processo de oxidação da madeira apresentaram significativa importância e coeficientes positivos nessa variável canônica.

Dessa forma, baixos escores para a segunda variável latente indicam clones de *Eucalyptus* com maior produtividade energética individual. Por outro

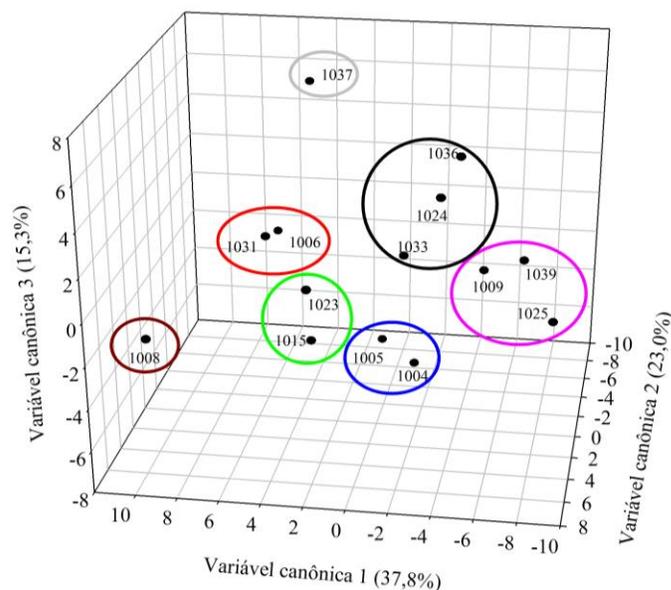
lado, elevados escores representam clones com maiores teores de materiais voláteis e extrativos, maior taxa máxima de queima, maior temperatura final de combustão e baixa produtividade energética.

Além disso, os sinais dos coeficientes da segunda variável canônica permitem afirmar que há uma relação positiva entre o teor de materiais voláteis e a taxa máxima de combustão. Esses resultados reiteram os comentários realizados anteriormente (ver itens 5.2.1, 5.2.2 e 5.2.3) e evidenciam a importância dos materiais voláteis na combustão, corroborando com o trabalho de Leroy, Cancellieri e Leoni (2006).

Para a terceira variável estatística canônica, o coeficiente positivo de maior relevância foi associado ao teor de extrativos solúveis em acetona, enquanto, para o teor de cinzas, foi atribuído um coeficiente com sinal negativo. Logo maiores escores para essa variável latente indicam clones de *Eucalyptus* mais propícios, para o uso energético, pois apresentam madeira com maiores teores de extrativos solúveis em acetona e menores teores de cinzas.

Com base na análise de variáveis canônicas, pode-se constatar que a relação siringil/guaiacil, a temperatura correspondente à máxima perda de massa, o teor de lignina total, a temperatura e o tempo de ignição não foram parâmetros decisivos para o agrupamento dos clones de *Eucalyptus* analisados (TABELA 15 e FIGURA 19).

Figura 19 - Agrupamento clones de *Eucalyptus* por meio dos escores das três primeiras variáveis canônicas.



Protásio et al. (2013b) relataram que o teor de lignina total apresentou alta correlação com a primeira variável canônica e afirmaram que esse resultado foi importante, na classificação de clones de *Eucalyptus*, para a finalidade energética, diferindo do obtido neste trabalho. Entretanto os autores não utilizaram os parâmetros de combustão e o teor de extrativos solúveis em acetona no agrupamento dos clones estudados.

É válido mencionar, ainda, que os materiais genéticos avaliados são provenientes de seleções preliminares e apresentam alto teor de lignina na madeira, ou seja, para essa característica, a variabilidade encontrada entre os clones de *Eucalyptus* foi menor (5,0%), comparativamente, ao obtido para o teor de extrativos solúveis em acetona (44,0%). Além disso, foi observado efeito

significativo de clone, para o teor de lignina que, por sua vez, apresenta correlação com os teores de materiais voláteis e carbono fixo (ver item 5.2.5).

Pelo método de Singh (1981), Tabela 15, observou-se que os caracteres que mais contribuíram para divergência genética dos clones de *Eucalyptus* foram a produtividade energética individual, a densidade energética unitária, o teor de extrativos solúveis em acetona, o teor de materiais voláteis e a taxa máxima da combustão, corroborando com os resultados obtidos pela análise de variáveis canônicas e reafirmando a importância dessas propriedades como índices de qualidade da madeira de *Eucalyptus* para a geração de calor.

Quanto ao agrupamento multivariado dos materiais genéticos avaliados, pode-se constatar que os clones 1039 (Híbrido de *E. grandis*), 1025 (Híbrido de *E. camaldulensis*) e 1009 (*E. urophylla*) apresentaram baixos escores, para a primeira variável canônica, principalmente, pelos maiores valores de densidade energética unitária da madeira e, dessa forma, foram considerados similares.

O grupo formado pelos clones 1024 e 1033, ambos híbridos de *E. urophylla* e 1036 de *E. urophylla*, foi caracterizado por desempenho intermediário, na combustão expressa pelo teor de materiais voláteis, densidade energética unitária e produtividade energética individual. Entretanto os clones 1006 de *E. urophylla* e 1031 de *Eucalyptus* sp. apresentaram os maiores escores, para a primeira variável canônica, evidenciando menores valores de densidade energética unitária da madeira e, conseqüentemente, integraram um único grupo.

Os clones 1015 (*E. urophylla*) e 1023 (híbrido de *E. urophylla*) apresentaram resultados similares no desempenho na combustão e na quantidade de energia térmica liberada por unidade de volume e, por isso, foram considerados um único grupo pela análise de variáveis canônicas. De forma semelhante, os clones 1004 de *E. urophylla* x *E. camaldulensis* e 1005 de *E. urophylla*, também, integraram um único grupo pela técnica multivariada empregada. Esse resultado pode ser atribuído aos baixos escores para a terceira

variável canônica, ou seja, baixos teores de extrativos solúveis em acetona da madeira desses materiais genéticos.

O clone 1037 pode ser considerado dissimilar, em relação aos demais, pelo baixo escore, para a segunda variável latente que, por sua vez, indica elevada produtividade energética por árvore. Esse clone, também, apresentou elevado escore, para a terceira variável canônica, evidenciando, assim, o maior teor de extrativos solúveis em acetona presente na madeira. O clone 1008, também, foi considerado um único grupo, principalmente, em razão dos maiores teores de materiais voláteis, a maior taxa máxima de combustão da madeira e a menor densidade energética unitária, comparativamente, aos demais materiais genéticos.

Além disso, apesar do desempenho da madeira do clone 1008, no processo de combustão, a sua produtividade energética individual e a sua densidade energética unitária foram inferiores aos resultados observados para o clone 1037. Esses resultados corroboram com aqueles reportados para os agrupamentos univariados e reiteram o potencial de uso da madeira do clone 1037 de *Eucalyptus* sp. na geração de energia calorífica.

#### **5.2.5 Correlações lineares entre os parâmetros avaliados nas curvas TGA e a composição química da madeira de *Eucalyptus***

Os teores de lignina e extrativos solúveis em acetona e a quantidade de unidades guaiacílicas por quilograma de madeira seca apresentaram correlações negativas e positivas com as perdas de massa no primeiro e segundo estágios da combustão, respectivamente (TABELA 16). O teor de extrativos, também, apresentou correlação positiva com a temperatura de máxima perda de massa na segunda fase da combustão.

Pode-se afirmar, com base nos resultados obtidos, que a lignina e os extrativos solúveis em acetona são mais resistentes, termicamente e, portanto

contribuem, majoritariamente, com o segundo estágio da combustão, ou seja, com a fase de queima incandescente. Portanto a composição química molecular e a quantidade de unidades guaiacílicas influenciam o desempenho da madeira de *Eucalyptus*, durante a combustão e corroboram com os comentários supracitados (ver itens 5.2.1, 5.2.2 e 5.2.3).

Além disso, quanto maior o teor de materiais voláteis e menor o teor de carbono fixo maior será a perda de massa e a temperatura de pico na primeira fase da combustão. O segundo estágio da combustão caracterizou-se pela queima do carbono sólido e, dessa forma, quanto maior o teor de carbono fixo maior será a perda de massa nessa fase.

Observou-se, ainda, correlação negativa entre o teor de cinzas com a temperatura de pico no segundo estágio da combustão. Os óxidos minerais não são combustíveis e, por isso, contribuem com o aumento das perdas energéticas, em decorrência do seu aquecimento, justificando, assim, a menor a temperatura da combustão heterogênea do carbono sólido.

Tabela 16 - Correlações lineares entre os parâmetros avaliados nos estágios da combustão e a composição química da madeira.

	1º estágio		2º estágio	
	Perda de massa	T <sub>máx</sub>	Perda de massa	T <sub>máx</sub>
Lignina total	<b>-0,51</b> <sub>(0,0735)</sub>	-0,23 <sub>(0,4237)</sub>	<b>0,53</b> <sub>(0,0541)</sub>	0,26 <sub>(0,3749)</sub>
Extrativos <sup>1</sup>	<b>-0,50</b> <sub>(0,0669)</sub>	-0,43 <sub>(0,1320)</sub>	<b>0,70</b> <sub>(0,0052)</sub>	<b>0,47</b> <sub>(0,0892)</sub>
G/kg	<b>-0,47</b> <sub>(0,0902)</sub>	-0,09 <sub>(0,7628)</sub>	<b>0,59</b> <sub>(0,0277)</sub>	0,04 <sub>(0,8850)</sub>
S/kg	-0,09 <sub>(0,7577)</sub>	-0,42 <sub>(0,1386)</sub>	0,10 <sub>(0,7245)</sub>	0,06 <sub>(0,8263)</sub>
Relação S/G	0,21 <sub>(0,4796)</sub>	-0,29 <sub>(0,3131)</sub>	-0,28 <sub>(0,3281)</sub>	0,08 <sub>(0,8308)</sub>
Materiais voláteis	<b>0,90</b> <sub>(0,00001)</sub>	<b>0,52</b> <sub>(0,0558)</sub>	<b>-0,85</b> <sub>(0,0001)</sub>	-0,03 <sub>(0,9183)</sub>
Carbono fixo	<b>-0,90</b> <sub>(0,00001)</sub>	<b>-0,51</b> <sub>(0,0598)</sub>	<b>0,86</b> <sub>(0,0001)</sub>	0,06 <sub>(0,8536)</sub>
Cinzas	0,35 <sub>(0,2219)</sub>	0,34 <sub>(0,2297)</sub>	-0,38 <sub>(0,1777)</sub>	<b>-0,63</b> <sub>(0,0167)</sub>

<sup>1</sup>Extrativos solúveis em acetona. T<sub>máx</sub> = temperatura de pico obtida na análise termogravimétrica; G/kg = massa de guaiacil (g) por kg de madeira seca; S/kg = massa de siringil (g) por kg de madeira seca; S/G = relação siringil/guaiacil. Valores entre parênteses referem-se ao p-valor do teste t.

As correlações lineares obtidas podem ser justificadas a partir das reações que ocorrem nos distintos estágios da combustão (ver itens 5.2.1 e 5.2.2). A primeira fase desse processo de oxidação caracteriza-se pela combustão homogênea entre os materiais voláteis e o oxigênio presente no ar. Entretanto, no segundo estágio da combustão da madeira, ocorre a decomposição térmica da lignina remanescente e do carbono fixo, formado no primeiro estágio, caracterizando, assim, a queima incandescente e heterogênea (FANG et al., 2006; KAI et al., 2011; MAGDZIARZ; WILK, 2013; MOON et al., 2013 TSUJIYAMA; MIYAMORI, 2000).

Aliado a isso, observou-se que os teores de lignina e extrativos solúveis em acetona correlacionaram-se, negativa e positivamente, com os teores de materiais voláteis e carbono fixo, respectivamente (TABELA 17). Cabe ressaltar, ainda, que as unidades G da macromolécula da lignina podem estar unidas por ligações químicas mais resistentes à degradação térmica, justificando as correlações obtidas entre tais unidades e os teores de materiais voláteis e carbono fixo.

Tabela 17 - Correlações lineares entre teores de materiais voláteis e carbono fixo com a composição química molecular da madeira.

	LT	EXT	G/kg	S/kg	S/G
Materiais voláteis	<b>-0,50</b> <sub>(0,0734)</sub>	<b>-0,48</b> <sub>(0,0852)</sub>	<b>-0,49</b> <sub>(0,0743)</sub>	-0,21 <sub>(0,4771)</sub>	0,17 <sub>(0,5721)</sub>
Carbono fixo	<b>0,50</b> <sub>(0,0717)</sub>	<b>0,47</b> <sub>(0,0915)</sub>	<b>0,50</b> <sub>(0,0688)</sub>	0,20 <sub>(0,4946)</sub>	-0,18 <sub>(0,5459)</sub>

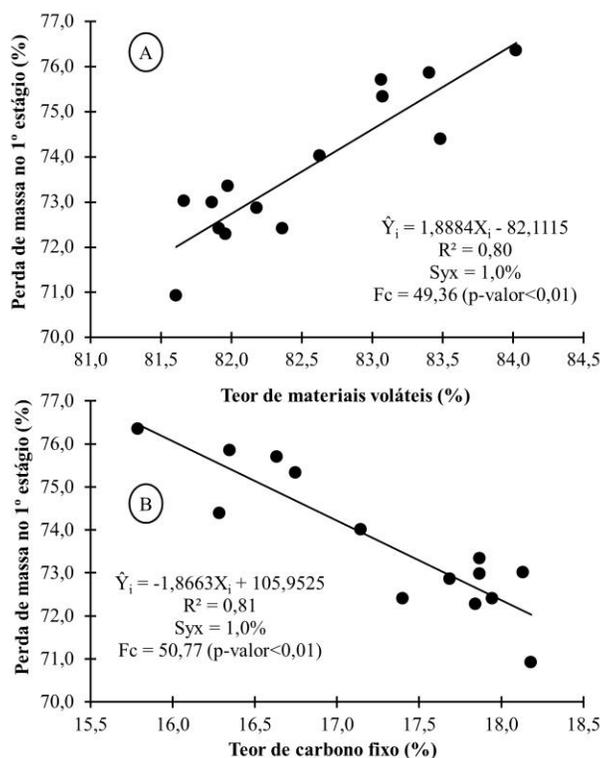
LT = lignina total; EXT = extrativos solúveis em acetona; G/kg = massa de guaiacil (g) por kg de madeira seca; S/kg = massa de siringil (g) por kg de madeira seca; S/G = relação siringil/guaiacil. Valores entre parênteses referem-se ao p-valor do teste t.

A relação S/G não apresentou correlação, estatisticamente significativa com a perda de massa da madeira durante a combustão, com a temperatura de máxima degradação térmica, bem como com os teores de materiais voláteis e carbono fixo. Portanto pode-se admitir que essa característica não deve ser considerada, na classificação de clones para a geração de calor, pois não

influenciou a combustibilidade da madeira. Todavia recomenda-se o uso da quantidade de unidades guaiacil por massa seca de madeira como índice de qualidade da madeira para geração de calor.

Analisando-se as equações ajustadas, pode-se afirmar que a cada 1% de acréscimo no teor de materiais voláteis ocorre um aumento de, aproximadamente, 1,9% na perda de massa no primeiro estágio da combustão (FIGURA 20). O contrário foi constatado para o teor de carbono fixo, ou seja, quanto menor a proporção materiais voláteis/carbono fixo mais lenta será a combustão da madeira de *Eucalyptus*.

Figura 20 - Relações funcionais encontradas entre a perda de massa no primeiro estágio da combustão e os teores de materiais voláteis (A) e carbono fixo (B) da madeira dos clones de *Eucalyptus*.

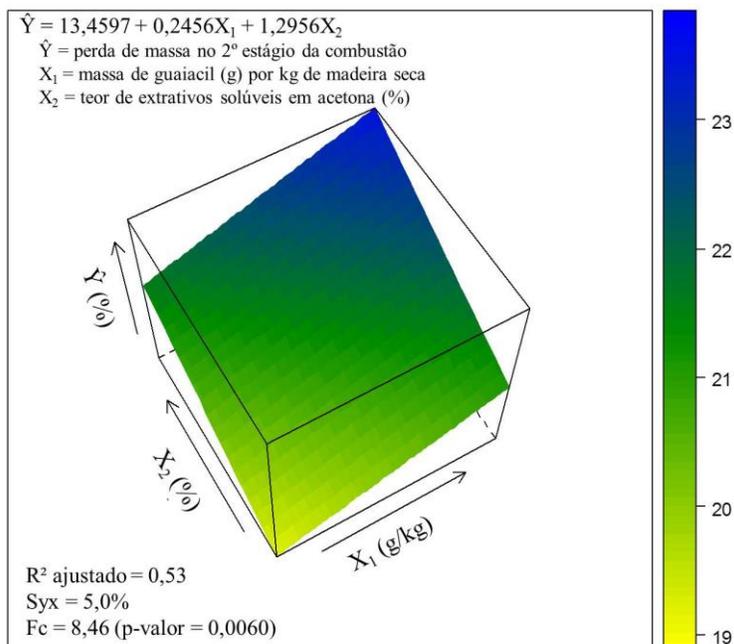


Além disso, os teores de materiais voláteis e carbono fixo explicaram, aproximadamente, 80% da variabilidade observada, na perda de massa da madeira, durante o primeiro estágio da combustão. Conforme relatado anteriormente (ver item 5.2.3), a emissão e ignição dos materiais voláteis, que ocorre no primeiro estágio da combustão, está diretamente relacionada à liberação de energia térmica. Portanto os resultados encontrados demonstram a importância da composição química imediata no desempenho dos clones de *Eucalyptus* durante a combustão e reforçam a necessidade de considerar esses índices de qualidade na classificação dos materiais genéticos para a geração de calor.

A massa de guaiacil por quilograma de madeira seca e o teor de extrativos solúveis em acetona estão correlacionados, positivamente, com a combustão heterogênea da madeira de *Eucalyptus* e explicaram 53% da perda de massa nessa fase (FIGURA 21). Cabe salientar que a macromolécula de lignina influenciou em 28% a perda de massa nessa fase. Os parâmetros  $\beta_0$  e  $\beta_2$  do modelo foram, estatisticamente, significativos a 5% pelo teste t, enquanto o coeficiente  $\beta_1$ , associado à massa de unidades G presentes na madeira, foi significativo a 11% pelo referido teste.

O acréscimo de 1 g de unidades G por kg de madeira resulta no aumento de 0,25% na perda de massa, no segundo estágio da combustão e a variação unitária no teor de extrativos solúveis em acetona, implica o acréscimo de 1,3% na perda de massa, nessa fase da combustão, considerando-se o modelo apresentado na Figura 21.

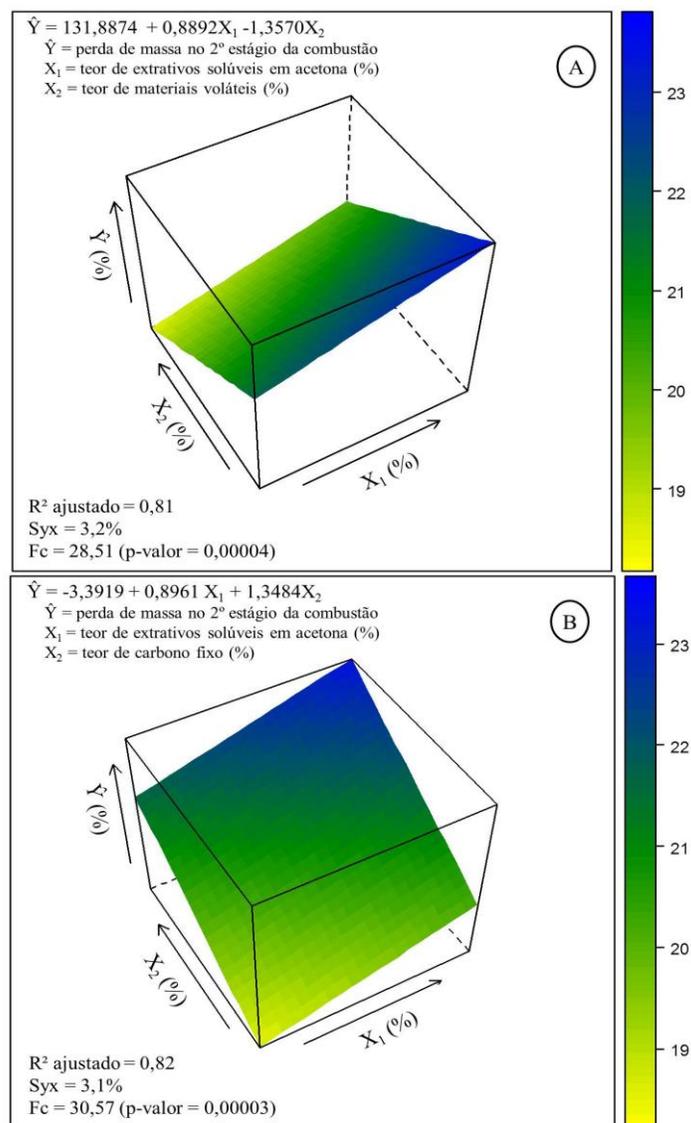
Figura 21 - Relação funcional encontrada entre a perda de massa no segundo estágio da combustão, a massa de guaiacil por quilograma de madeira seca e o teor de extrativos solúveis em acetona.



Foram obtidos melhores ajustes entre a perda de massa no segundo estágio da combustão e os teores de extrativos, materiais voláteis e carbono fixo (FIGURA 22), ou seja, maiores coeficientes de determinação, menores erros e elevada significância dos parâmetros (p-valor < 0,05), comparativamente, ao modelo apresentado na Figura 21. Os teores de materiais voláteis, carbono fixo e extrativos explicaram, aproximadamente, 80% da perda de massa na fase de combustão heterogênea.

O aumento unitário dos teores de extrativos solúveis em acetona e carbono fixo implica o acréscimo de 0,9% e 1,3% na perda de massa na segunda fase da combustão. Portanto essas características da madeira dos clones de *Eucalyptus* estão relacionadas com a queima mais lenta e maior tempo de residência desse combustível nos equipamentos de conversão energética.

Figura 22 - Relações funcionais encontradas entre a perda de massa no segundo estágio da combustão, o teor de extrativos solúveis em acetona e os teores de materiais voláteis (A) e carbono fixo (B).



A partir dos modelos ajustados, pode-se afirmar que, para aumentar o tempo de combustão e para que ocorra a liberação mais lenta de energia, deve-se

priorizar o uso das madeiras de clones de *Eucalyptus* que apresentem, aproximadamente, 27 g de unidades guaiacil/kg de madeira seca, 2,5% de extrativos solúveis em acetona, 81,5% de materiais voláteis e 18% de carbono fixo. Dentre os clones avaliados, o 1039 (Híbrido de *E. grandis*) se enquadrou nesses requisitos e, portanto apresentou madeira com menor perda de massa e menor liberação de energia no estágio inicial da combustão, sendo o contrário observado para a segunda fase. Dessa forma, a madeira do clone 1039 caracterizou-se pela queima mais lenta, comparativamente, aos demais materiais avaliados.

É válido mencionar que os modelos apresentados nas Figuras 20, 21 e 22 apresentaram resíduos com homogeneidade de variância, ausência de autocorrelação serial e normalidade, validando-se, assim, os resultados estatísticos obtidos.

Na Tabela 18 encontram-se as correlações lineares entre os parâmetros da combustão e a composição química da madeira.

Há correlação, estatisticamente, significativa entre a temperatura de ignição da madeira com a relação siringil/guaiacil da lignina, em que a baixa relação S/G resulta na maior temperatura de ignição. A menor relação siringil/guaiacil e, conseqüentemente, maior proporção de unidades G pode proporcionar a ocorrência de ligações químicas mais resistentes à degradação térmica e, assim, aumentar a condensação da macromolécula de lignina. Dessa forma, maior quantidade de energia será necessária, para romper essas ligações químicas e, portanto maior será a temperatura de ignição da madeira. Além disso, apesar da correlação encontrada entre a taxa média de queima da madeira com a relação S/G, não foi constatado efeito clonal para esse parâmetro da combustão.

Tabela 18 - Correlações lineares entre os parâmetros da combustão e a composição química da madeira.

	$T_i$	$T_f$	$(dm/dt)_{máx}$	$(dm/dt)_{méd}$	$t_p$	$t_{ig}$	S	$D_i$
LT	0,05 <sup>ns</sup>	0,45 <sup>ns</sup>	-0,24 <sup>ns</sup>	0,13 <sup>ns</sup>	-0,14 <sup>ns</sup>	-0,07 <sup>ns</sup>	-0,21 <sup>ns</sup>	-0,20 <sup>ns</sup>
EXT	0,07 <sup>ns</sup>	<b>0,49*</b>	-0,04 <sup>ns</sup>	0,03 <sup>ns</sup>	-0,44 <sup>ns</sup>	-0,32 <sup>ns</sup>	-0,07 <sup>ns</sup>	0,05 <sup>ns</sup>
G/kg	0,24 <sup>ns</sup>	0,23 <sup>ns</sup>	-0,25 <sup>ns</sup>	0,45 <sup>ns</sup>	0,14 <sup>ns</sup>	0,18 <sup>ns</sup>	-0,16 <sup>ns</sup>	-0,26 <sup>ns</sup>
S/kg	-0,41 <sup>ns</sup>	-0,03 <sup>ns</sup>	-0,16 <sup>ns</sup>	-0,42 <sup>ns</sup>	-0,03 <sup>ns</sup>	-0,01 <sup>ns</sup>	-0,28 <sup>ns</sup>	-0,12 <sup>ns</sup>
S/G	<b>-0,47*</b>	-0,12 <sup>ns</sup>	0,03 <sup>ns</sup>	<b>-0,66**</b>	-0,10 <sup>ns</sup>	-0,10 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>ns</sup>	0,06 <sup>ns</sup>
MV	0,41 <sup>ns</sup>	-0,23 <sup>ns</sup>	<b>0,78***</b>	0,35 <sup>ns</sup>	-0,26 <sup>ns</sup>	-0,33 <sup>ns</sup>	<b>0,79***</b>	<b>0,75***</b>
CF	-0,36 <sup>ns</sup>	0,25 <sup>ns</sup>	<b>-0,77***</b>	-0,33 <sup>ns</sup>	0,29 <sup>ns</sup>	0,36 <sup>ns</sup>	<b>-0,78***</b>	<b>-0,75***</b>
CZ	-0,31 <sup>ns</sup>	<b>-0,54**</b>	0,05 <sup>ns</sup>	0,25 <sup>ns</sup>	-0,19 <sup>ns</sup>	-0,35 <sup>ns</sup>	0,14 <sup>ns</sup>	0,12 <sup>ns</sup>

$T_i$  = temperatura de ignição;  $T_f$  = temperatura correspondente ao final da combustão;  $(dm/dt)_{máx}$  = taxa máxima de perda de massa;  $(dm/dt)_{méd}$  = taxa média de combustão;  $t_p$  = tempo correspondente a máxima perda de massa;  $t_{ig}$  = tempo de ignição; S = índice de combustão;  $D_i$  = índice de ignição; LT = lignina total; Ext = extrativos solúveis em acetona (%); G/kg = massa de guaiacil (g) por kg de madeira seca; S/kg = massa de siringil (g) por kg de madeira seca; S/G = relação siringil/guaiacil; MV, CF e CZ: teores de materiais voláteis, carbono fixo e cinzas, respectivamente. <sup>ns</sup> = não significativo a 10% pelo teste t; \* significativo a 10% pelo teste t; \*\* significativo a 5% pelo teste t; \*\*\* significativo a 1% pelo teste t.

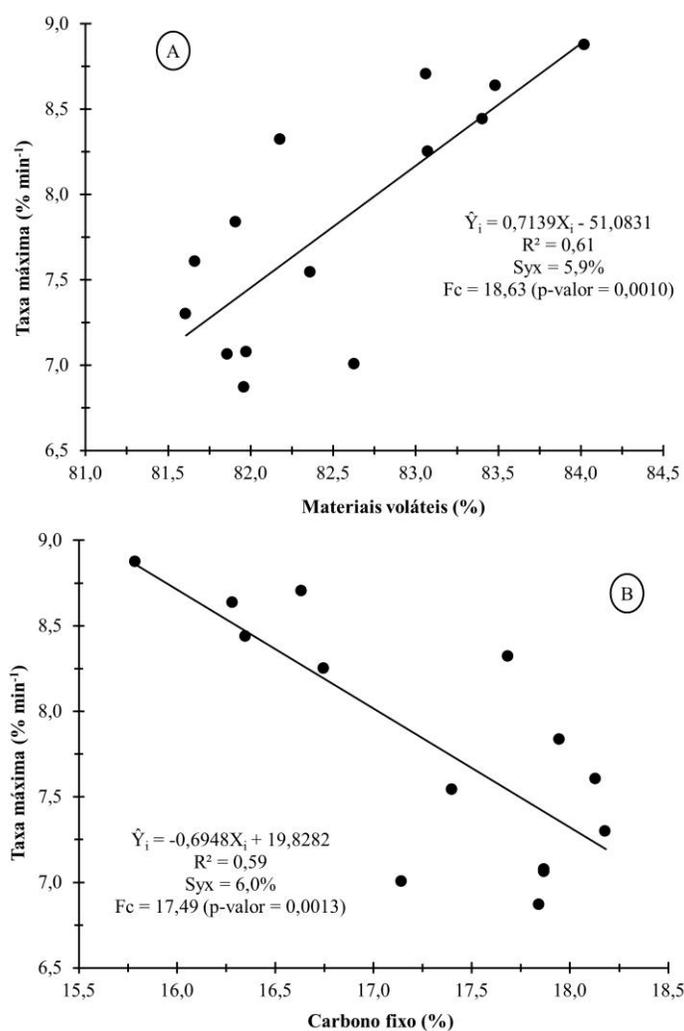
Os teores de extrativos solúveis em acetona e cinzas correlacionaram-se positivamente e negativamente com a temperatura final da combustão, respectivamente. Esses resultados corroboram com os anteriormente descritos e evidenciam que os extrativos solúveis em acetona são moléculas mais resistentes à degradação térmica e contribuem para o aumento do tempo de queima da madeira. Entretanto quanto maior for o teor de cinzas e menor a massa de combustível menor será a duração da combustão.

O teor de materiais voláteis correlacionou-se, positivamente, com a taxa máxima da combustão, o índice de combustão e o índice de ignição. Resultados contrários foram observados para o teor de carbono fixo da madeira dos clones de *Eucalyptus*. Conforme sugerido por García et al. (2013, 2014) e Lewandowski e Kicherer (1997), a maior proporção materiais voláteis/carbono

fixo está correlacionada com a maior reatividade da combustão e com a facilidade de ignição, corroborando com o encontrado neste trabalho.

Quanto maior o teor de materiais voláteis e, conseqüentemente, menor o teor de carbono fixo, maior será a velocidade de queima da madeira de *Eucalyptus*, conforme apresentado na Figura 23.

Figura 23 - Relações funcionais encontradas entre a taxa máxima de combustão e os teores de materiais voláteis (A) e carbono fixo (B).



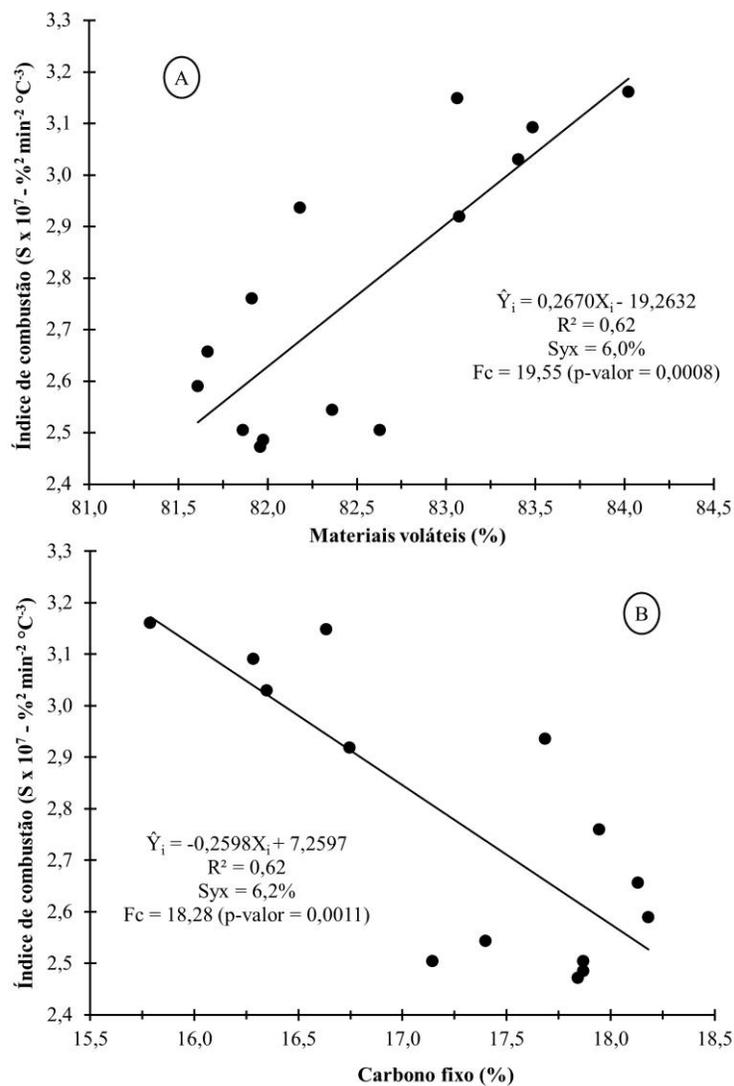
Os resultados encontrados indicam que o aumento de 1% no teor de materiais voláteis e consequente redução de 1%, no teor de carbono fixo, implica o acréscimo de  $0,70\% \text{ min}^{-1}$  na taxa de combustão do lenho dos clones de *Eucalyptus*. Além disso, aproximadamente, 60% da variação observada para a taxa máxima de combustão foi explicada pelos teores de carbono fixo e materiais voláteis, demonstrando a importância dessas propriedades para o entendimento do processo de combustão dos combustíveis lignocelulósicos e reiterando, assim, os comentários realizados anteriormente.

Quanto maior for o teor de materiais voláteis e menor o teor de carbono fixo maiores serão os índices de combustão (FIGURA 24) e ignição da madeira (FIGURA 25). Portanto melhor será o desempenho desse biocombustível durante a queima e mais facilmente ocorrerá o início do processo de combustão. Esses resultados assemelham-se às afirmações de Sahu et al. (2010), Qian et al. (2012) e Xiong et al. (2014).

Dessa forma, a quantificação dos teores de materiais voláteis e carbono fixo é algo imprescindível na utilização da madeira de *Eucalyptus* à geração direta de calor seja para a cocção de alimentos, aquecimento direto ou produção de vapor em caldeiras, pois influencia a combustibilidade e a facilidade de ignição desse biocombustível.

Além disso, os índices  $S$  e  $D_i$  poderão ser utilizados nos programas de seleção de clones de *Eucalyptus* geneticamente superiores, para a geração de energia térmica, pois se relacionam com a reatividade da madeira, durante a combustão e com a menor energia necessária para o início desse processo de oxidação.

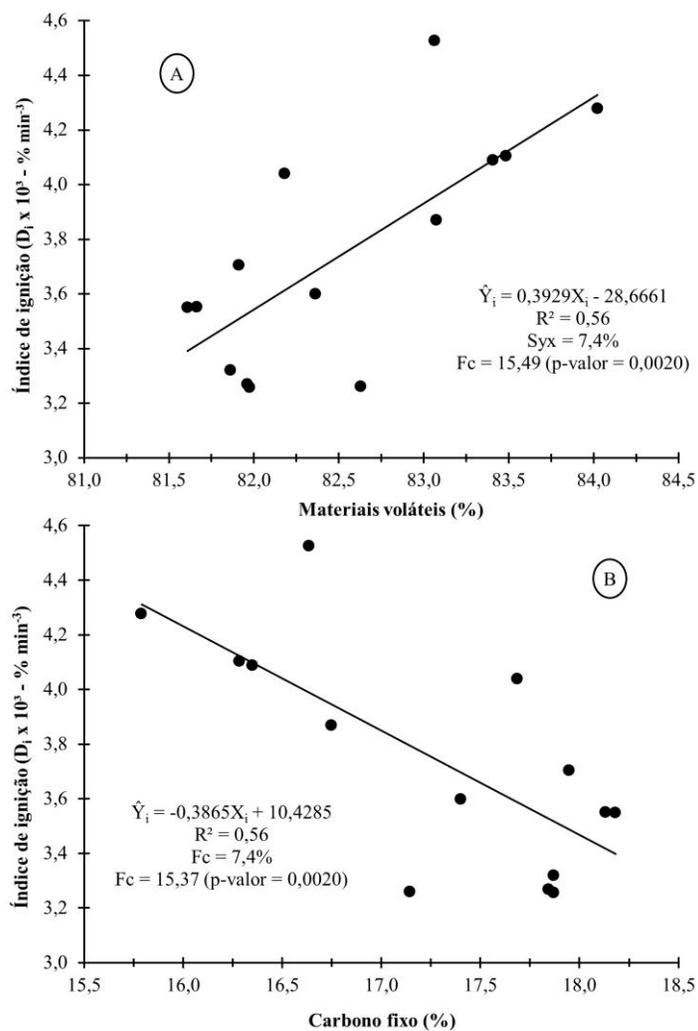
Figura 24 - Relações funcionais encontradas entre o índice de combustão e os teores de materiais voláteis (A) e carbono fixo (B).



É válido mencionar, ainda, que os modelos apresentados nas Figuras 23, 24 e 25 apresentaram resíduos com distribuição normal e homogeneidade de variância. Contudo foi constatada autocorrelação serial dos erros da regressão,

ou seja, as predições da taxa máxima de combustão e dos índices S e Di não são independentes.

Figura 25 - Relações funcionais encontradas entre o índice de ignição e os teores de materiais voláteis (A) e carbono fixo (B).



### 5.2.6 Considerações parciais: Tópico II

Há efeito clonal na combustibilidade da madeira, visto que a produtividade energética individual, a densidade energética unitária, os teores de extrativos solúveis em acetona, lignina, materiais voláteis e carbono fixo, a taxa máxima da combustão e a quantidade de unidades guaiacílicas por massa seca de madeira podem ser considerados os principais índices de qualidade do lenho, para a classificação dos clones de *Eucalyptus*, visando à combustão completa.

A relação S/G não pode ser considerada, na classificação de clones para a geração de calor, pois não influenciou, significativamente, a combustibilidade da madeira.

Recomenda-se o uso da madeira do clone 1037 de *Eucalyptus* sp. para a cocção de alimentos, aquecimento direto ou para a produção de bioeletricidade, pois esse material se destacou com a maior produtividade energética, integrou o grupo com a melhor performance de combustão e apresentou maior facilidade de queima expressa pelo índice de ignição.

### 5.3 Tópico III: Avaliação do carvão vegetal dos clones selecionados

Analisando-se a Tabela 19, pode-se constatar efeito significativo de clone apenas para os rendimentos gravimétricos em carvão vegetal e em carbono fixo. Protásio et al. (2013a) afirmaram que, para clones de *Eucalyptus* utilizados, atualmente, no Brasil, a temperatura final de carbonização é o parâmetro que mais influencia os rendimentos da carbonização, justificando os resultados obtidos por meio das análises de variância.

Os clones 1025, 1039, 1024, 1033 e 1031 apresentaram os maiores rendimentos em carvão vegetal e integraram um único grupo com média de 35,2% para esse parâmetro produtivo, ou seja, uma diferença de 3,1% em relação ao segundo grupo formado. Com exceção do clone 1024, os demais foram caracterizados pela maior quantidade de unidades guaiacil por massa seca

de madeira e pela menor relação S/G. Além disso, os materiais 1025 e 1039 apresentaram elevados teores de lignina e extrativos solúveis em acetona na madeira.

Tabela 19 - Balanço de massa e eficiências energéticas da carbonização da madeira dos clones de *Eucalyptus*.

Clone	RGC (%)	RLP (%)	RGNC (%)	RCF (%)	$\eta_{PCS}$ (%)	$\eta_{PCI}$ (%)
1025	35,8 <sub>(0,4)</sub> a	43,9 <sub>(0,7)</sub>	20,3 <sub>(0,6)</sub>	27,3 <sub>(0,4)</sub> a	57,8 <sub>(0,7)</sub>	60,7 <sub>(0,9)</sub>
1039	35,5 <sub>(0,5)</sub> a	43,4 <sub>(0,6)</sub>	21,1 <sub>(1,1)</sub>	26,5 <sub>(0,1)</sub> b	57,2 <sub>(0,2)</sub>	60,1 <sub>(0,3)</sub>
1024	35,1 <sub>(0,3)</sub> a	44,9 <sub>(0,3)</sub>	19,9 <sub>(0,6)</sub>	25,8 <sub>(0,4)</sub> c	55,1 <sub>(1,4)</sub>	57,8 <sub>(1,8)</sub>
1033	35,0 <sub>(0,2)</sub> a	44,7 <sub>(0,8)</sub>	20,3 <sub>(0,7)</sub>	25,8 <sub>(0,2)</sub> c	56,2 <sub>(1,0)</sub>	59,0 <sub>(0,8)</sub>
1031	34,8 <sub>(0,6)</sub> a	44,4 <sub>(0,8)</sub>	20,8 <sub>(1,4)</sub>	25,9 <sub>(0,1)</sub> c	56,5 <sub>(0,5)</sub>	59,4 <sub>(0,6)</sub>
1009	34,5 <sub>(0,5)</sub> b	46,3 <sub>(0,7)</sub>	19,1 <sub>(1,2)</sub>	25,8 <sub>(0,3)</sub> c	55,5 <sub>(1,5)</sub>	58,1 <sub>(1,5)</sub>
1023	34,5 <sub>(0,9)</sub> b	41,7 <sub>(0,8)</sub>	23,8 <sub>(0,4)</sub>	25,8 <sub>(0,6)</sub> c	55,3 <sub>(1,4)</sub>	58,1 <sub>(1,8)</sub>
1008	34,5 <sub>(1,2)</sub> b	44,0 <sub>(3,8)</sub>	21,5 <sub>(3,0)</sub>	25,5 <sub>(0,7)</sub> c	55,0 <sub>(2,3)</sub>	57,8 <sub>(2,7)</sub>
1015	34,3 <sub>(0,9)</sub> b	43,7 <sub>(2,7)</sub>	21,9 <sub>(2,8)</sub>	26,1 <sub>(0,8)</sub> c	55,1 <sub>(2,0)</sub>	57,9 <sub>(2,1)</sub>
1004	34,2 <sub>(0,2)</sub> b	45,4 <sub>(0,3)</sub>	20,4 <sub>(0,4)</sub>	25,9 <sub>(0,2)</sub> c	55,4 <sub>(1,1)</sub>	58,3 <sub>(1,0)</sub>
1005	34,0 <sub>(0,04)</sub> b	44,0 <sub>(0,1)</sub>	21,9 <sub>(0,1)</sub>	25,8 <sub>(0,2)</sub> c	54,6 <sub>(0,5)</sub>	57,4 <sub>(0,4)</sub>
1006	33,9 <sub>(0,3)</sub> b	43,6 <sub>(1,2)</sub>	22,5 <sub>(1,3)</sub>	25,2 <sub>(0,4)</sub> c	56,2 <sub>(1,6)</sub>	59,0 <sub>(1,5)</sub>
1036	33,7 <sub>(0,3)</sub> b	45,3 <sub>(1,4)</sub>	21,0 <sub>(1,6)</sub>	25,0 <sub>(0,1)</sub> c	55,0 <sub>(1,3)</sub>	57,8 <sub>(1,5)</sub>
1037	33,7 <sub>(0,2)</sub> b	46,5 <sub>(0,4)</sub>	19,8 <sub>(0,6)</sub>	25,6 <sub>(0,2)</sub> c	54,5 <sub>(0,9)</sub>	57,1 <sub>(1,1)</sub>
CV <sub>e</sub> (%)	1,7	3,2	6,7	1,6	2,4	2,5

RGC, RLP, RGNC e RCF = rendimentos gravimétricos em carvão vegetal, líquido pirolenhoso, gases não condensáveis e carbono fixo, respectivamente;  $\eta_{PCS}$  e  $\eta_{PCI}$  = eficiências energéticas base PCS e PCI, respectivamente; CV<sub>e</sub> = coeficiente de variação experimental. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo Teste de Scott-Knott. Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão amostral.

Tem sido reportada na literatura a influência da baixa relação S/G (GOUVÊA et al., 2015; PEREIRA et al., 2013) e dos maiores teores de lignina (MARTINS, 1980; TRUGILHO et al., 1997; YANG et al., 2007) e extrativos solúveis em acetona (GOUVÊA et al., 2015) no rendimento gravimétrico em carvão vegetal. Gouvêa et al. (2015) observaram correlação positiva entre o

rendimento gravimétrico em carvão vegetal e o teor de extrativos solúveis em acetona, indicando que essas substâncias químicas apresentam maior resistência à degradação térmica.

Por outro lado, Araújo et al. (2016) e Castro et al. (2016) não encontraram correlação entre a relação siringil/guaiacil com o rendimento gravimétrico em carvão vegetal para clones de *Eucalyptus* em diferentes idades. Araújo et al. (2016) mencionaram que uma das possíveis explicações, para essa divergência de resultados, é que a maior quantidade de unidades G ou baixa relação S/G não implica, necessariamente, a ocorrência de ligações mais estáveis termicamente, justificando, assim, o maior rendimento gravimétrico em carvão vegetal obtido para a carbonização da madeira do clone 1024.

Além disso, a variação do teor de lignina da madeira dos clones avaliados pode ser considerada baixa, pois, conforme relatado no Tópico I, os materiais genéticos avaliados são provenientes de seleções genéticas preliminares.

Castro et al. (2016), utilizando a mesma temperatura final de carbonização deste trabalho, reportaram rendimento gravimétrico em carvão vegetal de 33,5%, 34,8% e 35,0% para os clones GG 100, GG 157 e GG 680, aos 84 meses, respectivamente. Esses valores assemelham-se às médias encontradas para os clones dos grupos I e II. Cabe ressaltar, ainda, que a madeira carbonizada pelos autores apresentava teor de lignina total superior a 31,7% (base massa seca).

Quanto ao rendimento em carbono fixo, constatou-se a formação de três grupos distintos, em que os clones 1025 e 1039 se destacaram. Conforme relatado anteriormente, esses materiais genéticos apresentaram melhores índices de qualidade da madeira, para a produção de carvão vegetal, como elevados teores de lignina e extrativos solúveis em acetona, maior massa de unidades

guaiacíficas por quilograma de madeira seca e menores relações S/G (TABELA 9).

Protásio et al. (2013a), utilizando a mesma metodologia de carbonização deste trabalho, observaram rendimento em carbono fixo de 22,7%, para a carbonização da madeira do clone G005 (*Eucalyptus grandis*), ou seja, consideravelmente, inferior ao reportado para os clones 1025 e 1039. Os resultados indicam que a carbonização de 100 kg de madeira seca desses materiais genéticos fornecerá 27,3 e 26,5 kg de carbono fixo, respectivamente. Em média, esses valores são superiores em 18,5% ao relatado por Protásio et al. (2013a) e demonstram a importância da classificação e posterior seleção de clones de *Eucalyptus* para a otimização da produção de carvão vegetal.

Para os rendimentos em líquido pirolenhoso e gases não condensáveis, subprodutos do processo de carbonização, não foi observado efeito clonal significativo, sendo as médias gerais encontradas de 44,4% e 21,0%, respectivamente. Portanto esses parâmetros avaliados na pirólise lenta da madeira não devem ser considerados para a seleção de clones para a atividade de carvoejamento.

Protásio et al. (2015) observaram rendimentos em líquido pirolenhoso e gases não condensáveis de 41,8% e 25,7%, ou seja, inferiores ao encontrado neste trabalho. Essas diferenças podem ser atribuídas à composição química das madeiras, especialmente, o teor de holocelulose. Os carboidratos presentes na madeira apresentaram baixa resistência à degradação térmica e, portanto contribuem de forma majoritária para a liberação de gases. Yang et al. (2007) afirmaram que as hemiceluloses se degradam entre 220°C a 315°C e a celulose entre 315°C e 400°C, com pico de perda de massa em, aproximadamente, 350°C.

Protásio et al. (2014d, 2015) observaram que o efeito de clone na eficiência energética da carbonização foi pouco pronunciado, assemelhando-se

ao constatado neste trabalho. Os autores atribuíram esse resultado ao fato da temperatura final de pirólise ter sido a mesma para todos os ensaios realizados. Com base na eficiência energética da pirólise calculada, a partir do poder calorífico inferior, pode-se afirmar que, em média, 41,5% da energia presente na madeira foram perdidas na forma dos gases condensáveis e não condensáveis. Dessa forma, recomenda-se a queima dos gases combustíveis da pirólise visando reduzir a poluição do ar e as perdas energéticas, bem como fornecer energia para o próprio processo de carbonização. Cardoso et al. (2010) e Oliveira et al. (2013) relataram a construção do sistema fornos-fornalha visando à combustão dos gases de pirólise e observaram resultados satisfatórios.

Na Tabela 20 encontram-se os resultados da estimativa de massa seca de carvão vegetal por árvore e energia da combustão desse biocombustível proveniente da madeira dos clones de *Eucalyptus*.

Para a estimativa de massa seca de carvão vegetal por árvore e energia calorífica, liberada após a combustão completa desse biocombustível, foram formados quatro grupos de clones de *Eucalyptus*, em que o material 1037 de *Eucalyptus* sp. se destacou. Esses resultados podem ser atribuídos à maior produtividade de massa seca de madeira desse clone, comparativamente, aos demais (ver tópico I). Dessa forma, apesar dos melhores valores encontrados, para os rendimentos gravimétricos em carbono fixo e carvão vegetal dos clones 1025 e 1039, esses materiais não são indicados, para a produção de carvão vegetal, em decorrência das menores produtividades de massa seca por árvore.

O material genético 1037, mesmo não apresentando destaque para os rendimentos da carbonização, apresentou estimativa de massa seca de carvão vegetal 86,3% maior ao observado para o clone 1025 e 45,8% em relação ao clone 1039. Portanto a alteração no ranqueamento dos materiais genéticos demonstra a importância de considerar as estimativas de massa seca de carvão vegetal na classificação de clones de *Eucalyptus* para essa finalidade. Observou-

se, ainda, que o clone 1037 foi superior em, aproximadamente, 83% ao grupo formado pelos clones de menores produtividades de massa seca de carvão e energia. Portanto o fator crescimento deve ser incorporado à seleção de clones de *Eucalyptus*, para a produção de carvão vegetal, corroborando com as recomendações de Trugilho et al. (2001).

Tabela 20 - Estimativa de massa seca e energia da combustão do carvão vegetal proveniente da madeira dos clones de *Eucalyptus*.

Clone	MSC kg árv <sup>-1</sup>	EC Mcal árv <sup>-1</sup>	DE <sub>PCS</sub>	DE <sub>PCI</sub>	PCS	PCI
			Gcal m <sup>-3</sup>		kcal kg <sup>-1</sup>	
1037	54,4 <sub>(7,7)</sub> a	399,6 <sub>(57,8)</sub> a	2,55 <sub>(0,13)</sub> c	2,49 <sub>(0,13)</sub> c	7.537 <sub>(35)</sub> a	7.349 <sub>(36)</sub> a
1006	42,5 <sub>(1,9)</sub> b	311,3 <sub>(11,6)</sub> b	2,71 <sub>(0,03)</sub> b	2,64 <sub>(0,03)</sub> b	7.535 <sub>(78)</sub> a	7.332 <sub>(79)</sub> a
1031	42,4 <sub>(0,8)</sub> b	308,1 <sub>(6,6)</sub> b	2,35 <sub>(0,20)</sub> c	2,28 <sub>(0,19)</sub> c	7.458 <sub>(77)</sub> a	7.264 <sub>(76)</sub> b
1033	40,0 <sub>(1,0)</sub> b	291,3 <sub>(3,5)</sub> b	2,58 <sub>(0,07)</sub> c	2,51 <sub>(0,06)</sub> c	7.480 <sub>(105)</sub> a	7.289 <sub>(102)</sub> a
1039	37,3 <sub>(1,2)</sub> c	270,0 <sub>(8,5)</sub> c	2,84 <sub>(0,11)</sub> b	2,77 <sub>(0,11)</sub> b	7.420 <sub>(12)</sub> b	7.232 <sub>(11)</sub> b
1004	35,9 <sub>(1,4)</sub> c	258,4 <sub>(9,6)</sub> c	2,66 <sub>(0,07)</sub> b	2,59 <sub>(0,07)</sub> b	7.391 <sub>(43)</sub> b	7.194 <sub>(43)</sub> b
1009	35,7 <sub>(4,4)</sub> c	260,9 <sub>(31,5)</sub> c	3,01 <sub>(0,18)</sub> a	2,93 <sub>(0,17)</sub> a	7.505 <sub>(42)</sub> a	7.307 <sub>(43)</sub> a
1005	35,1 <sub>(0,6)</sub> c	255,4 <sub>(2,4)</sub> c	2,49 <sub>(0,19)</sub> c	2,43 <sub>(0,18)</sub> c	7.469 <sub>(80)</sub> a	7.276 <sub>(80)</sub> a
1008	32,9 <sub>(0,5)</sub> c	235,5 <sub>(4,1)</sub> d	2,01 <sub>(0,05)</sub> d	1,96 <sub>(0,05)</sub> d	7.357 <sub>(15)</sub> b	7.159 <sub>(15)</sub> b
1015	31,9 <sub>(0,7)</sub> d	233,9 <sub>(7,2)</sub> d	2,53 <sub>(0,02)</sub> c	2,47 <sub>(0,02)</sub> c	7.523 <sub>(61)</sub> a	7.331 <sub>(61)</sub> a
1024	31,0 <sub>(1,9)</sub> d	221,8 <sub>(16,1)</sub> d	2,80 <sub>(0,21)</sub> b	2,73 <sub>(0,21)</sub> b	7.336 <sub>(94)</sub> b	7.149 <sub>(94)</sub> b
1025	29,2 <sub>(1,0)</sub> d	215,8 <sub>(7,9)</sub> d	2,99 <sub>(0,02)</sub> a	2,91 <sub>(0,02)</sub> a	7.589 <sub>(30)</sub> a	7.400 <sub>(32)</sub> a
1036	28,2 <sub>(1,8)</sub> d	207,2 <sub>(11,4)</sub> d	2,78 <sub>(0,03)</sub> b	2,71 <sub>(0,03)</sub> b	7.547 <sub>(68)</sub> a	7.356 <sub>(69)</sub> a
1023	27,2 <sub>(3,6)</sub> d	197,1 <sub>(25,4)</sub> d	2,58 <sub>(0,11)</sub> c	2,52 <sub>(0,10)</sub> c	7.435 <sub>(48)</sub> b	7.247 <sub>(50)</sub> b
CV <sub>e</sub> (%)	7,8	7,8	4,6	4,6	0,8	0,9

MSC = estimativa de massa seca de carvão vegetal por árvore; EC = energia calorífica liberada após a combustão completa do carvão vegetal; DE<sub>PCS</sub> e DE<sub>PCI</sub> = densidades energéticas base PCS e PCI, respectivamente; PCS e PCI = poderes caloríficos superior e inferior, respectivamente; CV<sub>e</sub> = coeficiente de variação experimental. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo Teste de Scott-Knott. Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão amostral.

Para as densidades energéticas, os clones foram agrupados em quatro grupos similares, em que os materiais 1009 e 1025 se destacaram. O clone 1008 de *Eucalyptus urophylla* apresentou as menores densidades energéticas. Esses

resultados podem ser atribuídos à densidade básica da madeira, pois madeiras mais densas produzem carvões com maiores valores de densidade relativa aparente e de densidade energética, conforme mencionado por Protásio et al. (2015). Os autores encontraram densidade energética unitária, base PCS, de 2,08 Gcal m<sup>-3</sup> para o clone G122 de *Eucalyptus grandis*, aos 54 meses de idade, corroborando com o observado para o carvão vegetal proveniente da madeira do clone 1008 de *Eucalyptus urophylla*.

Castro et al. (2016) reportaram densidade energética unitária, base PCS, para o carvão vegetal dos clones GG680, GG157 e GG100, aos 84 meses, de 2,59, 2,38 e 2,42 Gcal m<sup>-3</sup>, respectivamente. Esses valores são menores aos observados, para os clones 1025 e 1009 e evidenciam a potencialidade dos materiais genéticos estudados para a finalidade siderúrgica.

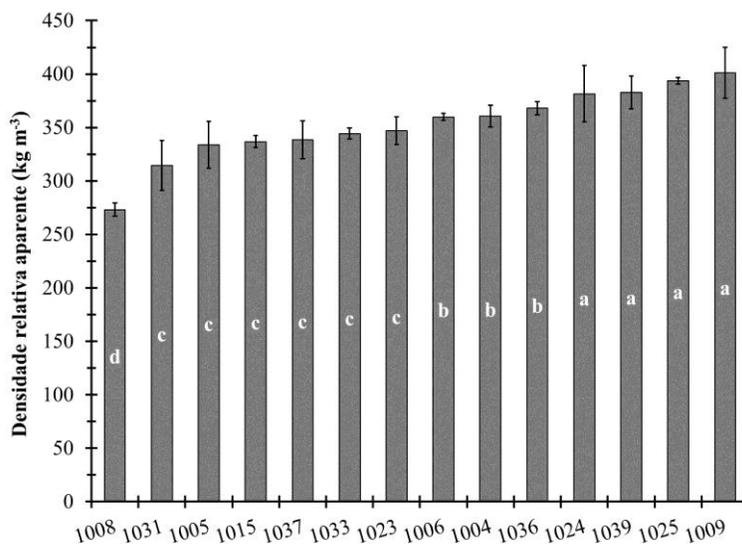
Houve efeito clonal para os poderes caloríficos, sendo observada a formação de dois grupos similares. De maneira geral, as diferenças encontradas podem ser atribuídas à composição química elementar do carvão vegetal (TABELA 21), especialmente, os teores de carbono e oxigênio.

Brand (2010) afirmou que, do ponto de vista prático para a geração de energia, consideram-se diferenças no PCS acima de 300 kcal kg<sup>-1</sup>. Dessa forma, pode-se considerar a variação encontrada de  $\pm 75$  kcal kg<sup>-1</sup>, em relação à média geral, como não considerável para a classificação dos clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal. Para a mesma temperatura final de carbonização empregada neste trabalho, tem sido observado na literatura poder calorífico superior do carvão vegetal, da madeira de clones de *Eucalyptus*, variando de 7.062 a 8.017 kcal kg<sup>-1</sup>, ou seja, em média 7.539 kcal kg<sup>-1</sup> (ASSIS et al., 2012; CASTRO et al., 2016; PEREIRA et al., 2013; PROTÁSIO et al., 2014d, 2015; SOARES et al., 2014).

A densidade relativa aparente (FIGURA 26) é uma importante propriedade a ser considerada na destinação do carvão vegetal como biorredutor

na siderurgia, pois quanto maior o seu valor, maior será a sua resistência à compressão e melhor será a ocupação do alto forno siderúrgico. Além disso, essa característica física do carvão vegetal correlaciona-se, positivamente, com a densidade básica da madeira (COSTA et al., 2014; TRUGILHO et al., 1997). Nesse sentido, os clones 1009, 1025, 1039 e 1024, de maior densidade básica, apresentaram carvões vegetais mais densos. O clone 1037 pode ser considerado intermediário, para essa característica, pois apresentou carvão vegetal com densidade relativa aparente inferior em 15% ao valor médio encontrado para o grupo formado pelos carvões de maior densidade.

Figura 26 - Densidade relativa aparente do carvão vegetal proveniente da madeira dos clones de *Eucalyptus*.



Legenda: Colunas seguidas de mesma letra não diferem entre si a 5% pelo Teste de Scott-Knott. As barras referem-se aos desvios padrões amostrais e o coeficiente de variação experimental foi de 4,3%.

Reis et al. (2012b) relataram densidade aparente para o carvão vegetal da madeira de um clone de *Eucalyptus urophylla*, aos 84 meses, de 326 kg m<sup>-3</sup>. Os clones comerciais GG680 (*E. urophylla* x *E. grandis*), GG157 (*E. urophylla*)

e GG100 (*E. grandis* x *E. urophylla*), aos 84 meses, avaliados por Castro et al. (2016), apresentaram carvão vegetal com densidade relativa aparente de 355, 322 e 330 kg m<sup>-3</sup>, respectivamente. Dessa forma, fica evidente a superioridade dos clones 1009, 1025, 1039 e 1024 para a finalidade siderúrgica, comparativamente, aos resultados reportados na literatura.

Apesar da ausência do efeito clonal, para a composição química elementar da madeira, observaram-se diferenças estatísticas significativas para os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio do carvão vegetal (TABELA 21). Com exceção dos clones 1005 e 1036, os materiais 1004, 1015, 1006, 1009, 1037, 1033 e 1025 apresentaram teores mais elevados de carbono, menores teores de oxigênio e, conseqüentemente, maior poder calorífico.

Verifica-se que o calor de combustão do carvão vegetal está, diretamente, relacionado aos teores de carbono e hidrogênio, pois estes são os principais elementos químicos combustíveis; enquanto proporções elevadas de oxigênio, nitrogênio e cinzas resultam em uma diminuição do valor calórico (CHOI; SUDIARTO; RENGAMAN, 2014; HUANG et al., 2009; KOMILIS et al., 2012; PAULA et al., 2011; YIN, 2011; VELÁZQUEZ-MARTÍ et al., 2014).

Não foi detectado enxofre (S), na constituição química do carvão vegetal, corroborando com os trabalhos de Protásio et al. (2013a, 2015). Os autores afirmaram que esses resultados, aliado aos baixos teores de cinzas e nitrogênio, evidenciam as vantagens do carvão vegetal, comparativamente, ao carvão mineral. A combustão do enxofre e do nitrogênio resulta na liberação de óxidos SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> que poderão reagir com a água e ocasionar a formação de ácidos e, conseqüentemente, a degradação dos equipamentos de queima. Além disso, o enxofre é um contaminante do ferro-gusa.

Magdziarz e Wilk (2013) observaram teor médio de nitrogênio de 2,2% no carvão mineral, ou seja, superior ao encontrado, para o carvão vegetal proveniente da madeira dos clones de *Eucalyptus*. Para o teor de enxofre

presente no carvão mineral têm sido reportados valores variando de 0,3% a 6,3% (MOON et al., 2013; WANG et al., 2011, 2012; WARD; ZHONGSHENG; GURBA, 2008). A partir dos resultados relatados na literatura para o carvão mineral, combustível fóssil, tornam-se evidentes as vantagens ambientais e tecnológicas do uso do carvão vegetal proveniente da madeira de *Eucalyptus* para as finalidades energética ou siderúrgica.

Tabela 21 - Composição química elementar do carvão vegetal proveniente da madeira dos clones de *Eucalyptus*.

Clone	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	Fórmula empírica
1004	82,3 <sub>(0,38)</sub> a	3,7 <sub>(0,04)</sub> a	12,4 <sub>(0,43)</sub> b	1,3 <sub>(0,05)</sub> c	C <sub>100</sub> H <sub>53</sub> O <sub>11</sub> N <sub>1</sub>
1015	82,2 <sub>(0,35)</sub> a	3,6 <sub>(0,05)</sub> b	12,4 <sub>(0,36)</sub> b	1,3 <sub>(0,01)</sub> c	C <sub>100</sub> H <sub>52</sub> O <sub>11</sub> N <sub>1</sub>
1006	82,2 <sub>(0,62)</sub> a	3,7 <sub>(0,02)</sub> a	11,9 <sub>(0,63)</sub> b	1,5 <sub>(0,03)</sub> a	C <sub>100</sub> H <sub>55</sub> O <sub>11</sub> N <sub>2</sub>
1009	81,8 <sub>(1,36)</sub> a	3,7 <sub>(0,03)</sub> a	12,6 <sub>(1,36)</sub> b	1,4 <sub>(0,07)</sub> b	C <sub>100</sub> H <sub>54</sub> O <sub>12</sub> N <sub>1</sub>
1037	81,8 <sub>(0,55)</sub> a	3,5 <sub>(0,03)</sub> b	12,8 <sub>(0,43)</sub> b	1,4 <sub>(0,04)</sub> b	C <sub>100</sub> H <sub>51</sub> O <sub>12</sub> N <sub>1</sub>
1033	81,8 <sub>(0,45)</sub> a	3,5 <sub>(0,15)</sub> b	12,7 <sub>(0,62)</sub> b	1,4 <sub>(0,05)</sub> b	C <sub>100</sub> H <sub>52</sub> O <sub>12</sub> N <sub>1</sub>
1025	81,7 <sub>(0,54)</sub> a	3,5 <sub>(0,06)</sub> b	13,0 <sub>(0,46)</sub> b	1,3 <sub>(0,05)</sub> c	C <sub>100</sub> H <sub>52</sub> O <sub>12</sub> N <sub>1</sub>
1039	81,3 <sub>(0,69)</sub> a	3,5 <sub>(0,07)</sub> b	13,4 <sub>(0,73)</sub> a	1,3 <sub>(0,02)</sub> c	C <sub>100</sub> H <sub>51</sub> O <sub>12</sub> N <sub>1</sub>
1008	81,2 <sub>(0,96)</sub> a	3,7 <sub>(0,04)</sub> a	13,5 <sub>(1,00)</sub> a	1,4 <sub>(0,02)</sub> b	C <sub>100</sub> H <sub>54</sub> O <sub>12</sub> N <sub>1</sub>
1031	81,1 <sub>(0,54)</sub> a	3,6 <sub>(0,05)</sub> b	13,6 <sub>(0,39)</sub> a	1,3 <sub>(0,02)</sub> c	C <sub>100</sub> H <sub>53</sub> O <sub>13</sub> N <sub>1</sub>
1023	80,6 <sub>(0,10)</sub> b	3,5 <sub>(0,03)</sub> b	14,3 <sub>(0,10)</sub> a	1,3 <sub>(0,02)</sub> c	C <sub>100</sub> H <sub>52</sub> O <sub>13</sub> N <sub>1</sub>
1005	80,3 <sub>(1,48)</sub> b	3,6 <sub>(0,06)</sub> b	14,2 <sub>(1,55)</sub> a	1,3 <sub>(0,01)</sub> c	C <sub>100</sub> H <sub>53</sub> O <sub>13</sub> N <sub>1</sub>
1024	79,9 <sub>(0,85)</sub> b	3,5 <sub>(0,09)</sub> b	15,0 <sub>(0,92)</sub> a	1,3 <sub>(0,02)</sub> c	C <sub>100</sub> H <sub>52</sub> O <sub>14</sub> N <sub>1</sub>
1036	79,8 <sub>(0,44)</sub> b	3,5 <sub>(0,02)</sub> b	14,4 <sub>(0,48)</sub> a	1,4 <sub>(0,04)</sub> b	C <sub>100</sub> H <sub>53</sub> O <sub>14</sub> N <sub>2</sub>
<b>CVe (%)</b>	0,9	2,1	5,9	3,4	-
<b>Média</b>	81,3	3,6	13,3	1,4	C <sub>100</sub> H <sub>53</sub> O <sub>12</sub> N <sub>1</sub>

C = carbono; H = hidrogênio; O = oxigênio; N = nitrogênio; CVe = coeficiente de variação experimental. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo Teste de Scott-Knott. Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão amostral.

Protásio et al. (2015), utilizando a mesma metodologia de carbonização deste trabalho, encontraram fórmula empírica média para o carvão vegetal da madeira de clones de *Eucalyptus* de C<sub>100</sub>H<sub>47</sub>O<sub>12</sub>N<sub>2</sub> e considerável variação do

poder calorífico superior de 7.100 kcal kg<sup>-1</sup> a 7.800 kcal kg<sup>-1</sup>, aproximadamente. Os autores atribuíram a variabilidade do valor calórico aos teores de carbono e oxigênio. Protásio et al. (2013a) encontraram, para o carvão vegetal de clones jovens de *Eucalyptus*, teores médios de carbono, oxigênio, hidrogênio e nitrogênio de 82,4%, 12,4%, 3,1% e 1,5%, respectivamente. Esses resultados assemelham-se ao obtido neste trabalho.

Cabe ressaltar que o teor de nitrogênio no carvão vegetal foi superior ao relatado na madeira, ou seja, esse elemento químico não se volatilizou, durante a carbonização e, em decorrência da decomposição térmica da madeira, ocorreu a sua concentração no carvão vegetal, corroborando com o trabalho de Leite et al. (2015).

Para a composição química imediata do carvão vegetal, também, foi encontrado efeito clonal (TABELA 22). Observa-se que os clones 1004, 1005, 1037, 1015 e 1025 apresentaram os maiores teores de carbono fixo e menores teores de materiais voláteis e formaram um único grupo pelo teste de agrupamento univariado empregado.

Com base no levantamento realizado por Assis et al. (2016), o carvão vegetal destinado ao uso siderúrgico deve apresentar teor de carbono fixo variando de 74-77% e teor de materiais voláteis entre 22-25%. Dessa forma, apenas o carvão vegetal proveniente do clone 1024 não é indicado para a finalidade siderúrgica. Observa-se que a composição química é fundamental para o melhor desempenho dos altos fornos e o maior teor de carbono fixo aumenta a produtividade de ferro-gusa considerando-se o mesmo consumo de carvão vegetal.

Vale ressaltar que o clone 1037 apresentou a maior produtividade de carvão vegetal e a maior quantidade de energia possível de ser obtida após a combustão completa desse biocombustível (TABELA 20). Contudo a qualidade

física do biorredutor proveniente da madeira desse clone o desclassifica para a produção de carvão vegetal siderúrgico.

Além disso, comparando-se os resultados encontrados para os teores de carbono fixo e cinzas com aqueles requeridos pela norma PMQ 3 - 03 (SÃO PAULO, 2003), pode-se afirmar que os carvões vegetais produzidos, a partir da madeira dos clones de *Eucalyptus*, principalmente, os materiais 1004, 1005, 1037, 1015 e 1025 atenderam as especificações para comercialização, pois o teor de carbono fixo supera 75% e o teor de cinzas foi inferior a 1,5%.

Tabela 22 - Composição química imediata do carvão vegetal proveniente da madeira dos clones de *Eucalyptus*.

Clone	Materiais voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono fixo (%)
1024	26,4 <sub>(0,56)</sub> a	0,30 <sub>(0,01)</sub> c	73,3 <sub>(0,56)</sub> b
1033	25,8 <sub>(0,62)</sub> a	0,54 <sub>(0,09)</sub> b	73,7 <sub>(0,62)</sub> b
1008	25,7 <sub>(0,67)</sub> a	0,32 <sub>(0,03)</sub> c	74,0 <sub>(0,70)</sub> b
1006	25,2 <sub>(0,68)</sub> a	0,63 <sub>(0,04)</sub> b	74,2 <sub>(0,65)</sub> b
1036	25,1 <sub>(0,75)</sub> a	0,78 <sub>(0,10)</sub> a	74,1 <sub>(0,82)</sub> b
1031	25,0 <sub>(1,19)</sub> a	0,46 <sub>(0,08)</sub> b	74,6 <sub>(1,21)</sub> b
1009	24,9 <sub>(0,47)</sub> a	0,48 <sub>(0,04)</sub> b	74,6 <sub>(0,50)</sub> b
1023	24,9 <sub>(0,41)</sub> a	0,29 <sub>(0,05)</sub> c	74,8 <sub>(0,41)</sub> b
1039	24,8 <sub>(0,96)</sub> a	0,54 <sub>(0,08)</sub> b	74,7 <sub>(0,98)</sub> b
1004	24,0 <sub>(0,35)</sub> b	0,38 <sub>(0,04)</sub> c	75,6 <sub>(0,32)</sub> a
1005	23,7 <sub>(0,47)</sub> b	0,57 <sub>(0,03)</sub> b	75,8 <sub>(0,43)</sub> a
1037	23,4 <sub>(0,97)</sub> b	0,51 <sub>(0,10)</sub> b	76,1 <sub>(1,05)</sub> a
1015	23,3 <sub>(0,36)</sub> b	0,56 <sub>(0,06)</sub> b	76,1 <sub>(0,39)</sub> a
1025	23,3 <sub>(0,43)</sub> b	0,53 <sub>(0,12)</sub> b	76,2 <sub>(0,46)</sub> a
<b>CVe (%)</b>	2,7	14,4	0,9

CVe = coeficiente de variação experimental. Valores entre parênteses referem-se ao desvio padrão amostral.

Os teores de cinzas encontrados para os carvões vegetais não comprometem o seu uso energético ou siderúrgico. Os minerais presentes no carvão vegetal, utilizado como biorredutor nos altos fornos siderúrgicos, podem

resultar no fenômeno denominado segregação, que consiste no acúmulo dos óxidos minerais no centro das peças do metal solidificado e isso prejudica, consideravelmente, as propriedades mecânicas do ferro-gusa ou ferros-liga. Contudo, conforme observado na Tabela 10 (item 5.2.1), a madeira de clones de *Eucalyptus* apresentou baixo teor de cinzas e, conseqüentemente, o carvão vegetal dela produzido, também, caracterizou-se pelo baixo conteúdo percentual de óxidos minerais.

Para o teor de cinzas no carvão mineral, combustível fóssil amplamente utilizado no mundo, para a redução do minério de ferro e geração de eletricidade, têm sido reportados valores variando de 5% a 35% (MAGDZIARZ; WILK, 2013; WANG et al., 2011, 2012; WARD; ZHONGSHENG; GURBA, 2008). Portanto tornam-se evidentes as vantagens de uso do carvão vegetal de clones de *Eucalyptus* como biorredutor, comparativamente, ao carvão mineral.

### **5.3.1 Agrupamento multivariado dos clones de *Eucalyptus***

Observou-se que as duas primeiras variáveis canônicas foram, estatisticamente, significativas a 1% pelo teste de Wilks, com aproximação da distribuição F e explicaram 76,9% da variância total. Logo as informações mais relevantes dos dados originais estão contidas nessas duas variáveis latentes (TABELA 23).

Pode-se constatar que a densidade relativa aparente e a estimativa de massa seca de carvão vegetal foram as variáveis mais importantes para o agrupamento multivariado dos clones de *Eucalyptus* spp (FIGURA 27).

Tabela 23 - Coeficientes padronizados das duas primeiras variáveis canônicas.

Variáveis originais	VC <sub>1</sub>	VC <sub>2</sub>
Rendimento em carvão vegetal	-0,27	-0,51
Densidade relativa aparente	<b>-0,62</b>	<b>0,88</b>
Teor de carbono fixo	-0,08	-0,39
Poder calorífico inferior	0,35	0,19
Estimativa de massa seca de carvão	<b>0,95</b>	0,38
Variância explicada (%)	54,3	22,6

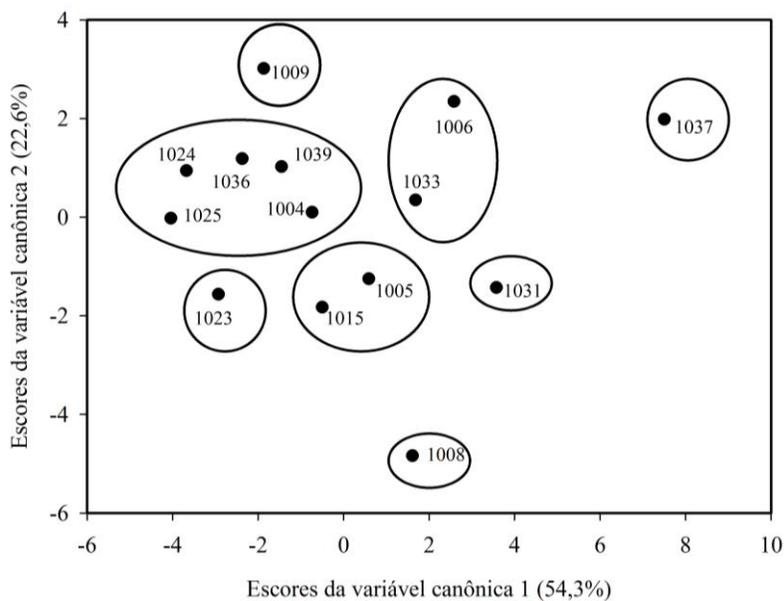
VC<sub>1</sub> e VC<sub>2</sub>: variáveis canônicas 1 e 2, respectivamente.

Quanto maiores os escores, para a primeira variável canônica, maior é a produtividade de carvão vegetal. Já baixos escores para essa variável latente ou elevados escores para a segunda variável canônica indicam clones que apresentaram carvão vegetal mais denso.

Observa-se, analisando-se a Figura 27, que os clones 1037, 1009, 1031, 1008 e 1023 foram considerados grupos independentes e o material 1037 foi o mais dissimilar em relação aos demais. Este resultado pode ser atribuído à sua elevada produtividade de carvão vegetal e baixa densidade aparente desse biorredutor. O clone 1009 foi divergente dos demais, principalmente, pela maior densidade relativa aparente do carvão vegetal.

Já os clones 1024, 1036, 1039, 1004 e 1025 foram considerados similares e integraram um único grupo, em decorrência dos valores encontrados, para a densidade relativa aparente do carvão vegetal.

Figura 27 - Agrupamento dos clones de *Eucalyptus* por meio da análise de variáveis canônicas.



### 5.3.2 Considerações parciais: tópico III

O efeito clonal, de maneira geral, influenciou as propriedades e a produtividade de carvão vegetal.

Os rendimentos em carvão vegetal e em carbono fixo, a densidade relativa aparente, a densidade energética, as produtividades de carvão vegetal e energia, além da composição química imediata, são índices recomendados para a classificação de clones de *Eucalyptus* para a produção de biorredutor.

O clone de 1009 de *Eucalyptus* sp. é o mais indicado, para a produção de carvão vegetal de uso siderúrgico, pois apresentou biorredutor com melhor qualidade físico-química.

#### **5.4 Tópico IV: Índices de qualidade de madeira para produção de carvão vegetal**

Por meio das correlações lineares simples obtidas, pode-se afirmar que quanto maior a densidade básica da madeira maior será a densidade relativa aparente e, conseqüentemente, a densidade energética do carvão vegetal de *Eucalyptus* (TABELA 24). Esses resultados assemelham-se aos obtidos por Costa et al. (2014), Trugilho et al. (1997) e Vale, Dias e Santana (2010) e reforçam a importância da densidade da madeira na classificação de clones de *Eucalyptus* mais propícios para a produção de carvão vegetal de uso siderúrgico.

Assinala-se que a densidade do carvão vegetal está correlacionada, positivamente, com a sua resistência à compressão ou à penetração de uma semiesfera de aço, conforme comentários de Couto et al. (2015). Os autores, ainda, afirmaram que um carvão mais denso, visualmente, apresenta menor quantidade de fissuras, o que, possivelmente, contribui com a melhoria das suas propriedades mecânicas.

Além disso, Gomes e Oliveira (1980) e Oliveira e Almeida (1980) afirmaram que a densidade do carvão está diretamente relacionada ao volume ocupado pelo redutor no aparelho de redução e, não havendo prejuízos para outras propriedades como a reatividade, a densidade do carvão vegetal deve ser a maior possível.

Tabela 24 - Correlações lineares simples de Pearson entre as características do carvão vegetal e da madeira dos clones de *Eucalyptus*.

	DB	LT	EXT	G/kg	S/kg	S/G
RGC	0,35 <sub>(0,2223)</sub>	0,41 <sub>(0,1507)</sub>	0,26 <sub>(0,3647)</sub>	0,39 <sub>(0,1683)</sub>	-0,06 <sub>(0,8491)</sub>	-0,23 <sub>(0,4360)</sub>
RLP	0,29 <sub>(0,3132)</sub>	0,04 <sub>(0,8814)</sub>	0,38 <sub>(0,1747)</sub>	-0,07 <sub>(0,8097)</sub>	-0,11 <sub>(0,7051)</sub>	-0,04 <sub>(0,8916)</sub>
RGNC	-0,48 <sub>(0,0785)</sub>	-0,26 <sub>(0,3751)</sub>	<b>-0,52</b> <sub>(0,0577)</sub>	-0,11 <sub>(0,6956)</sub>	0,13 <sub>(0,6560)</sub>	0,14 <sub>(0,6347)</sub>
RCF	0,41 <sub>(0,1148)</sub>	0,29 <sub>(0,3189)</sub>	0,20 <sub>(0,4872)</sub>	<b>0,50</b> <sub>(0,0694)</sub>	0,02 <sub>(0,9533)</sub>	-0,29 <sub>(0,3221)</sub>
$\eta_{PCS}$	0,30 <sub>(0,3036)</sub>	0,44 <sub>(0,1185)</sub>	0,35 <sub>(0,2192)</sub>	<b>0,80</b> <sub>(0,0006)</sub>	-0,16 <sub>(0,5891)</sub>	<b>-0,62</b> <sub>(0,0184)</sub>
$\eta_{PCI}$	0,28 <sub>(0,3322)</sub>	0,42 <sub>(0,1393)</sub>	0,32 <sub>(0,2708)</sub>	<b>0,81</b> <sub>(0,0005)</sub>	-0,18 <sub>(0,5358)</sub>	<b>-0,64</b> <sub>(0,0139)</sub>
DRA	<b>0,85</b> <sub>(0,0001)</sub>	0,22 <sub>(0,4513)</sub>	<b>0,53</b> <sub>(0,0534)</sub>	0,41 <sub>(0,1503)</sub>	<b>0,46</b> <sub>(0,1002)</sub>	0,05 <sub>(0,8574)</sub>
MV	-0,20 <sub>(0,4943)</sub>	0,08 <sub>(0,7770)</sub>	-0,02 <sub>(0,9556)</sub>	-0,32 <sub>(0,2578)</sub>	-0,08 <sub>(0,7968)</sub>	0,22 <sub>(0,4488)</sub>
CF	0,16 <sub>(0,5973)</sub>	-0,13 <sub>(0,6505)</sub>	-0,03 <sub>(0,9031)</sub>	0,27 <sub>(0,3548)</sub>	0,08 <sub>(0,7753)</sub>	-0,17 <sub>(0,5630)</sub>
C	-0,05 <sub>(0,8709)</sub>	0,12 <sub>(0,6774)</sub>	-0,18 <sub>(0,5491)</sub>	0,38 <sub>(0,1746)</sub>	-0,07 <sub>(0,8134)</sub>	-0,37 <sub>(0,1945)</sub>
PCS	0,19 <sub>(0,5074)</sub>	0,13 <sub>(0,6524)</sub>	0,32 <sub>(0,2603)</sub>	<b>0,51</b> <sub>(0,0641)</sub>	0,13 <sub>(0,6665)</sub>	-0,33 <sub>(0,2520)</sub>
PCI	0,22 <sub>(0,4529)</sub>	0,13 <sub>(0,6662)</sub>	0,35 <sub>(0,2134)</sub>	<b>0,51</b> <sub>(0,0631)</sub>	0,16 <sub>(0,5954)</sub>	-0,31 <sub>(0,2864)</sub>
DE <sub>PCS</sub>	<b>0,85</b> <sub>(0,0001)</sub>	0,20 <sub>(0,4985)</sub>	<b>0,54</b> <sub>(0,0462)</sub>	0,42 <sub>(0,1322)</sub>	<b>0,47</b> <sub>(0,0892)</sub>	0,04 <sub>(0,8933)</sub>
DE <sub>PCI</sub>	<b>0,85</b> <sub>(0,0001)</sub>	0,25 <sub>(0,3830)</sub>	<b>0,58</b> <sub>(0,0313)</sub>	<b>0,47</b> <sub>(0,0878)</sub>	0,42 <sub>(0,1388)</sub>	-0,03 <sub>(0,9287)</sub>

DB: densidade básica da madeira; LT e EXT: teores de lignina total e extrativos solúveis em acetona, respectivamente; G/kg = massa de guaiacil (g) por kg de madeira seca; S/kg = massa de siringil (g) por kg de madeira seca; S/G: relação siringil/guaiacil; RGC, RLP, RGNC e RCF: rendimentos gravimétricos em carvão vegetal, líquido pirolenhoso, gases não condensáveis e carbono fixo, respectivamente;  $\eta_{PCS}$  e  $\eta_{PCI}$ : eficiências energéticas base PCS e PCI, respectivamente; DRA: densidade relativa aparente; MV, CF e C: teores de materiais voláteis, carbono fixo e carbono elementar do carvão vegetal, respectivamente; PCS e PCI: poderes caloríficos superior e inferior do carvão vegetal, respectivamente; DE<sub>PCS</sub> e DE<sub>PCI</sub>: densidades energéticas base PCS e PCI, respectivamente. Valores entre parênteses referem-se ao p-valor do teste t.

Quanto à composição química da madeira, observou-se que os extrativos solúveis em acetona correlacionaram-se, negativamente, com o rendimento em gases não condensáveis e, positivamente, com as densidades aparente e energética do carvão vegetal. Os resultados sugerem que os extrativos solúveis em acetona, provavelmente, são mais resistentes à degradação térmica. Dessa forma, durante o processo de pirólise, contribuem com a fração sólida e, por isso, propiciam aumento da massa de carvão vegetal para um mesmo volume.

Os teores de lignina e extrativos solúveis em acetona não se correlacionaram com o rendimento gravimétrico em carvão vegetal. Contudo essas características da madeira não devem ser negligenciadas no processo de classificação e seleção de clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal. Na literatura, tem sido demonstrada a influência positiva dos extrativos solúveis em acetona (GOUVÊA et al., 2015) e do teor de lignina (BRITO; BARRICHELO, 1977; MARTINS, 1980; TRUGILHO et al., 1997; YANG et al., 2007) no rendimento gravimétrico em carvão vegetal. Possivelmente, a baixa variabilidade, no rendimento em carvão vegetal, atribuída ao elevado teor de lignina dos clones, justifica a ausência de correlação desse índice de qualidade da madeira com a produtividade de carvão vegetal.

A composição da macromolécula de lignina, ou seja, a relação entre as unidades siringil e guaiacil (S/G) não apresentou correlação com o rendimento gravimétrico e com a qualidade do carvão vegetal. Gouvêa et al. (2015), Pereira et al. (2013) e Soares et al. (2014, 2015) relataram que a menor relação S/G, ou maior proporção de unidades guaiacil, contribui para um maior rendimento gravimétrico em carvão vegetal, diferindo do observado neste trabalho.

A unidade guaiacil apresenta um grupo metoxílico a menos no carbono cinco (C5) do anel aromático e isso possibilita a ocorrência ligações C=C (FREUDENBERG, 1965), C-C e C-O-C entre anéis aromáticos e, conseqüentemente, maior poderá ser a condensação da macromolécula de lignina (PEREIRA et al., 2013; PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993; SOARES et al., 2015).

Por outro lado, Araújo et al. (2016), Castro et al. (2016) e Santos et al. (2016) não encontraram correlação entre a relação siringil/guaiacil com o rendimento gravimétrico em carvão vegetal para clones de *Eucalyptus* em diferentes idades. Dessa forma, torna-se evidente a divergência de resultados da literatura e, conseqüentemente, a não confiabilidade desse índice de qualidade da

madeira para a classificação e seleção de clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal.

Araújo et al. (2016) afirmaram, ainda, que uma das possíveis explicações, para essa inconsistência de resultados, é que a maior quantidade de unidades G não implica, necessariamente, a ocorrência de ligações mais estáveis termicamente na macromolécula de lignina, justificando, assim, os resultados encontrados neste trabalho.

Contudo a relação S/G apresentou correlação negativa com as eficiências energéticas da carbonização. Os resultados indicam que quanto menor a relação S/G, ou maiores quantidades de unidades guaiacílicas na macromolécula, maiores serão as eficiências energéticas, ou seja, menores as perdas energéticas. Cabe salientar, ainda, que essas correlações foram inferiores às observadas entre as eficiências energéticas do processo e a estimativa de massa de unidades G por quilograma de madeira seca.

Nesse sentido, observou-se que a massa de unidades guaiacílicas (g) por kg de madeira seca apresentou correlação, estatisticamente, significativa e positiva com o rendimento em carbono fixo, com as eficiências energéticas da carbonização, com os poderes caloríficos e com as densidades energéticas do carvão vegetal. Com base nesses resultados, pode-se afirmar que os rendimentos gravimétricos do processo de pirólise lenta estão mais relacionados ao conteúdo de unidades estruturais guaiacílicas (G) do que com a relação S/G, corroborando com os comentários de Araújo et al. (2016).

A massa de unidades siringil (g) por kg de madeira seca, também, correlacionou-se, positivamente, com a densidade energética (base PCS) e com a densidade relativa aparente do carvão vegetal. Possivelmente, isso ocorreu pela menor degradação da macromolécula de lignina e, conseqüentemente, aumento da massa de carvão para um mesmo volume.

Quanto à análise de correlações canônicas, observou-se que a primeira função canônica foi, estatisticamente, significativa pelo teste multivariado de significância de Hotelling ( $p$ -valor $<0,01$ ), com aproximação da distribuição F. O coeficiente de correlação canônica pode ser considerado elevado (0,92) e indica que, aproximadamente, 85% da variância entre os grupos de características da madeira e do carvão vegetal foram explicadas pelo primeiro par de variáveis canônicas.

Portanto, por meio da análise de correlação canônica, pode-se afirmar que há significativa interdependência das características dos grupos X e Y, ou seja, as características do carvão vegetal dependem das características da madeira. Esse resultado pode ser de grande relevância, na identificação dos melhores índices de qualidade da madeira, para a atividade de carvoejamento e, conseqüentemente, melhoramento genético dos clones de *Eucalyptus* atualmente utilizados, no Brasil, para essa finalidade.

Conforme mencionado por Hair Junior et al. (2009), as cargas canônicas medem as correlações lineares entre as variáveis originais e suas respectivas variáveis estatísticas canônicas; enquanto as cargas canônicas cruzadas representam a correlação entre uma variável original de um determinado grupo e a variável estatística canônica do outro grupo. A análise dessas correlações envolve o exame do sinal e da sua magnitude (TABELA 25).

Tabela 25 - Cargas canônicas (CC) e cargas canônicas cruzadas (CCC) da primeira função canônica.

<b>Variáveis</b>	<b>CC</b>	<b>CCC</b>
<b>Carvão vegetal (Y)</b>		
Rendimento em carvão vegetal	-0,19	-0,17
Rendimento em líquido pirolenhoso	-0,33	-0,31
Rendimento em gases não condensáveis	0,43	0,39
Rendimento em carbono fixo	-0,24	-0,22
Eficiência energética (base PCS)	-0,15	-0,14
Eficiência energética (base PCI)	-0,15	-0,13
Densidade relativa aparente	<b>-0,84</b>	<b>-0,77</b>
Materiais voláteis	0,15	0,13
Carbono fixo	-0,10	-0,10
Poder calorífico superior	-0,27	-0,25
Poder calorífico inferior	-0,30	-0,28
Densidade energética (base PCS)	<b>-0,83</b>	<b>-0,77</b>
Densidade energética (base PCI)	<b>-0,84</b>	<b>-0,77</b>
<b>Madeira (X)</b>		
Densidade básica	<b>-0,87</b>	<b>-0,80</b>
Teor de lignina total	-0,13	-0,12
Teor de extrativos solúveis em acetona	<b>-0,76</b>	<b>-0,70</b>
Massa de guaiacil (g) por kg de madeira seca	-0,39	-0,36
Massa de siringil (g) por kg de madeira seca	-0,48	-0,45
Relação siringil/guaiacil	-0,02	-0,01

No grupo dependente (Y) as maiores cargas canônicas, em módulo, são relativas à densidade relativa aparente e às densidades energéticas. Estas características do carvão vegetal podem ser consideradas as mais relevantes na variável estatística canônica dependente e, portanto são decisivas, para a classificação e seleção de clones de *Eucalyptus*, com base nas propriedades do carvão vegetal. Assis et al. (2012) mencionaram que a densidade relativa aparente permitiu a diferenciação das amostras de carvão vegetal, produzido na mesma condição de pirólise, corroborando com os resultados encontrados pela análise de correlação canônica.

Na variável estatística canônica independente (X), a densidade básica da madeira e o teor de extrativos solúveis em acetona apresentaram maior

importância. Pode-se observar a mesma tendência para as cargas canônicas cruzadas.

Analisando-se as cargas canônicas, percebe-se que há tendência de aumento da densidade energética com o incremento da densidade relativa aparente do carvão vegetal, assemelhando-se aos resultados obtidos por Moutinho et al. (2009). Além disso, a maior densidade básica está associada, positivamente, ao teor de extrativos solúveis em acetona. Por meio da análise das cargas canônicas cruzadas, observa-se que madeiras mais densas e com maior teor de extrativos solúveis em acetona estão associadas ao carvão vegetal de maiores densidades aparente e energética.

A partir da análise de correlações canônicas, pode-se afirmar que a relação S/G não apresentou influência significativa nos rendimentos do processo de carbonização e na qualidade do carvão vegetal de uso siderúrgico. As relações existentes entre o teor de lignina e a massa de unidades G e S por quilograma de madeira seca com os rendimentos gravimétricos e qualidade do carvão vegetal, também, não foram, suficientemente, explicadas pela técnica multivariada empregada. Esses resultados diferem do obtido pela análise de correlações lineares simples. Cabe ressaltar que os procedimentos estatísticos utilizados são distintos e, conseqüentemente, as interpretações podem ser diferenciadas.

As medidas de redundância de variância compartilhada, para a primeira função canônica, encontram-se na Tabela 26.

Observa-se que, para a densidade relativa aparente e densidade energética, aproximadamente, 70% de variância é explicada pela variável estatística canônica dependente. Na variável estatística canônica independente a densidade básica e o teor de extrativos solúveis em acetona foram as variáveis que apresentaram o maior percentual de variância compartilhada explicada. Há mesma tendência para as cargas canônicas cruzadas ao quadrado evidenciando,

assim, a importância dessas características na classificação de clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal.

Tabela 26 - Medidas de redundância de variância compartilhada para a primeira função canônica.

Variáveis	CCQ	CCCQ
<b>Carvão vegetal (Y)</b>		
Rendimento em carvão vegetal	0,04	0,03
Rendimento em líquido pirolenhoso	0,11	0,10
Rendimento em gases não condensáveis	0,18	0,15
Rendimento em carbono fixo	0,06	0,05
Eficiência energética (base PCS)	0,02	0,02
Eficiência energética (base PCI)	0,02	0,02
Densidade relativa aparente	<b>0,71</b>	<b>0,59</b>
Materiais voláteis	0,02	0,02
Carbono fixo	0,01	0,01
Poder calorífico superior	0,07	0,06
Poder calorífico inferior	0,09	0,08
Densidade energética (base PCS)	<b>0,69</b>	<b>0,59</b>
Densidade energética (base PCI)	<b>0,71</b>	<b>0,59</b>
<b>MÉDIA</b>	0,21	0,18
<b>Madeira (X)</b>		
Densidade básica	<b>0,76</b>	<b>0,64</b>
Teor de lignina total	0,02	0,01
Teor de extrativos solúveis em acetona	<b>0,58</b>	<b>0,49</b>
Massa de guaiacil (g) por kg de madeira seca	0,15	0,13
Massa de siringil (g) por kg de madeira seca	0,23	0,20
Relação siringil/guaiacil	0,00	0,00
<b>MÉDIA</b>	0,29	0,25

CCQ: cargas canônicas ao quadrado; CCCQ: cargas canônicas cruzadas ao quadrado.

#### 5.4.1 Considerações parciais: Tópico IV

Os rendimentos gravimétricos do processo de pirólise lenta e a qualidade física do carvão vegetal estão mais relacionados ao conteúdo de unidades estruturais guaiacílicas (G) do que com a relação S/G.

Deve-se procurar selecionar clones de *Eucalyptus* que apresentem madeiras de maior densidade básica, elevados teores de extrativos solúveis em acetona e lignina e com maior quantidade de unidades estruturais guaiacílicas (G). Para os clones de *Eucalyptus* atualmente disponíveis, no Brasil, essas características podem ser consideradas como os principais índices de qualidade da madeira para produção de carvão vegetal e não devem ser analisadas separadamente.



## 6 CONCLUSÕES

Conclui-se, com base nos resultados obtidos, que a relação S/G pode ser um índice não confiável, para a classificação de clones de *Eucalyptus*, visando à geração calor e produção de carvão vegetal.

Para os clones de *Eucalyptus* avaliados nesta pesquisa, os rendimentos gravimétricos do processo de pirólise lenta e a qualidade física do carvão vegetal foram mais relacionados ao conteúdo de unidades estruturais guaiacílicas (G) do que com a relação S/G.

As estimativas de massa seca de madeira e massa seca de carbono foram as variáveis que mais contribuíram, para a divergência genética total e, portanto são decisivas para a classificação preliminar de clones de *Eucalyptus* para a finalidade energética.

A produtividade energética individual, a densidade energética unitária, os teores de extrativos solúveis em acetona, lignina, materiais voláteis e carbono fixo, a taxa máxima da combustão e a quantidade de unidades guaiacílicas por massa seca de madeira foram considerados os principais índices de qualidade do lenho para a classificação dos clones de *Eucalyptus* visando à combustão completa.

A densidade básica, os teores de extrativos solúveis em acetona, a quantidade de unidades estruturais guaiacílicas (G) e a produtividade de massa seca são as principais características recomendadas, para a seleção de clones de *Eucalyptus*, para produção de carvão vegetal.

Os índices de qualidade da madeira que otimizam a produção de carvão vegetal e a geração de calor, obtidos nesta tese, devem ser sempre analisados em conjunto e não individualmente.

Dentre os materiais genéticos analisados, indica-se o uso dos clones 1009 e 1037, para a produção de carvão vegetal e lenha, respectivamente.



## REFERÊNCIAS

- AKKAYA, A. V. Proximate analysis based multiple regression models for higher heating value estimation of low rank coals. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 90, n. 2, p. 165-170, 2009.
- ALVARES, R. C.; REIS, E. F.; PINTO, J. F. N. Genetic divergence in pepper genotypes from southwest Goiás. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 36, n. 5, p. 498-506, set./out. 2012.
- ALVES, I. C. N. et al. Caracterização tecnológica da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de celulose Kraft. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p. 167-174, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **D1762-84**: standard test method for chemical analysis of wood charcoal. Philadelphia: ASTM International, 2007. 2 p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **E711-87**: standard test method for gross calorific value of refuse-derived fuel by the bomb calorimeter. Philadelphia: ASTM International, 2004. 8 p.
- ARANTES, M. D. C. et al. Características do carvão de um clone de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 3, p. 423-431, 2013.
- ARANTES, M. D. C. et al. 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, 2011.
- ARAÚJO, A. C. et al. Efeito da relação siringil/guaiacil e de fenóis derivados da lignina nas características da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus* spp. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 44, n. 110, p. 405-414, 2016.
- ASSIS, M. R. et al. Factors affecting the mechanics of carbonized wood: literature review. **Wood Science and Technology**, Berlin, v. 50, n. 3, p. 519-536, 2016.
- ASSIS, M. R. et al. Qualidade e rendimentos do carvão vegetal de um clone híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 32, n. 71, p. 291-302, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941:** madeira: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003. 6 p.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química:** questionado a vida moderna e o meio ambiente. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 968 p.

BAHNG, M. K. et al. Current technologies for analysis of biomass thermochemical processing: a review. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 651, n. 2, p. 117-138, 2009.

BOTREL, M. C. G. et al. Ganho genético em propriedades físicas e mecânicas de clones de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 76, p. 13-19, 2007a.

BOTREL, M. C. G. et al. Melhoramento genético das propriedades do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 31, n. 3, p. 391-398, 2007b.

BOTREL, M. C. G. et al. Seleção de clones de *Eucalyptus* para biomassa florestal e qualidade da madeira. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 86, p. 237-245, 2010.

BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 131 p.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco energético nacional 2015:** ano base 2014. Rio de Janeiro, 2015. 292 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Plano de ação para prevenção e controle do desmatamento e das queimadas:** cerrado. Brasília, DF, 2011. 200 p.

BRIDGWATER, T. Biomass for energy. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, London, v. 86, n. 12, p. 1755-1768, 2006.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre as características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: I., densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto. **IPEF**, Piracicaba, n. 14, p. 9-20, 1977.

BUTTS, C. T. **Yacca:** yet another canonical correlation. R Package Version 1.1. 2012. Disponível em: <<http://CRAN.R-project.org/package=yacca>>. Acesso em: 7 jul. 2016.

- CARDOSO, M. T. et al. Construção de um sistema de queima de gases da carbonização para redução da emissão de poluentes. **Cerne**, Lavras, v. 16, p. 115-124, 2010. Suplemento.
- CARNEIRO, A. C. O. et al. Potencial energético da madeira de *Eucalyptus* sp. em função da idade e de diferentes materiais genéticos. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 38, n. 2, p. 375-381, 2014.
- CASTRO, A. F. N. M. et al. Análise multivariada para seleção de clones de eucalipto destinados à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 48, n. 6, p. 627-635, jun. 2013.
- CASTRO, A. F. N. M. et al. Correlations between age, wood quality and charcoal quality of *Eucalyptus* clones. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 40, n. 3, p. 551-560, 2016.
- CHOI, H. L.; SUDIARTO, S. I. A.; RENGAMAN, A. Prediction of livestock manure and mixture higher heating value based on fundamental analysis. **Fuel**, London, v. 116, n. 15, p. 772-780, 2014.
- CORDERO, T. et al. Predicting heating values of lignocellulosics and carbonaceous materials from proximate analysis. **Fuel**, London, v. 80, n. 11, p. 1567-1571, 2001.
- COSTA, T. G. et al. Qualidade da madeira de cinco espécies de ocorrência no cerrado para produção de carvão vegetal. **Cerne**, Lavras, v. 20, n. 1, p. 37-46, 2014.
- COUTO, A. M. et al. Multivariate analysis applied to evaluation of *Eucalyptus* clones for bioenergy production. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 4, p. 525-533, 2013.
- COUTO, A. M. et al. Qualidade do carvão vegetal de *Eucalyptus* e *Corymbia* produzido em diferentes temperaturas finais de carbonização. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 43, n. 108, p. 817-831, 2015.
- CRUZ, C. D. GENES: a software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics. **Acta Scientiarum**, Maringá, v. 35, n. 3, p. 271-276, 2013.
- CRUZ, C. D.; CARNEIRO, P. C. S. **Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético**. Viçosa, MG: UFV, 2006. 585 p.

CRUZ, C. D.; REGAZZI, A. J. **Modelos biométricos aplicados ao melhoramento genético**. Viçosa, MG: Ed. UFV, 1994. 390 p.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, Stanford, v. 30, n. 2, p. 219-230, 2004a.

DEMIRBAS, A. Determination of calorific values of bio-chars and pyro-oils from pyrolysis of beech trunkbarks. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 72, p. 215-219, 2004b.

DEMIRBAS, A. Relationships between lignin contents and fixed carbon contents of biomass samples. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 44, n. 9, p. 1481-1486, 2003.

DEMIRBAS, A. Relationships between lignin contents and heating values of biomass. **Energy Conversion & Management**, Oxford, v. 42, n. 2, p. 183-188, 2001.

DOWNES, G. M. et al. **Sampling plantation eucalypts for wood and fibre properties**. Collingwood: CSIRO, 1997. 126 p.

EROL, M.; HAYKIRI-ACMA, H.; KUÇUKBAYRAK, S. Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data. **Renewable Energy**, Oxford, v. 35, n. 1, p. 170-173, 2010.

FANG, M. X. et al. Kinetic study on pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentrations by using TG-FTIR analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 77, n. 1, p. 22-27, 2006.

FERNANDES, E. R. K. et al. Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source. **Energy Conversion and Management**, Amsterdam, v. 75, p. 603-608, Nov. 2013.

FERREIRA, D. F. **Estatística multivariada**. Lavras: UFLA, 2008. 662 p.

FOX, J.; WEISBERG, S. **An {R} companion to applied regression**. 2<sup>nd</sup> ed. Thousand Oaks: Sage, 2011. Disponível em:  
<<http://socserv.socsci.mcmaster.ca/jfox/Books/Companion>>. Acesso em: 7 jul. 2016.

FREUDENBERG, K. Lignin: its constitution and formation from p-hydroxycinnamyl alcohols: lignin is duplicated by dehydrogenation of these alcohols; intermediates explain formation and structure. **Science**, Maryland, v. 148, n. 3670, p. 595-600, 1965.

FRIENDLY, M.; FOX, J. **Candisc**: visualizing generalized canonical discriminant and canonical correlation analysis. R Package Version 0.6-7. 2015. Disponível em: <<http://CRAN.R-project.org/package=candisc>>. Acesso em: 7 jul. 2016.

GARCÍA, R. et al. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. **Bioresource Technology**, London, v. 139, p. 1-4, July 2013.

GARCÍA, R. et al. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. **Bioresource Technology**, London, v. 103, n. 1, p. 249-258, 2012.

GARCÍA, R. et al. Spanish biofuels heating value estimation. Part II: proximate analysis data. **Fuel**, London, v. 117 part B, p. 1139-1147, 2014.

GIL, M. V. et al. Mechanical durability and combustion characteristics of pellets from biomass blends. **Bioresource Technology**, London, v. 101, n. 22, p. 8859-8867, 2010.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (Ed.). **Lignins**: occurrence, formation, structure and reactions. New York: J. Wiley, 1971. p. 241-298.

GOMES, P. A.; OLIVEIRA, J. B. Teoria da carbonização da madeira. In: PENEDO, W. R. (Ed.). **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte: CETEC, 1980. v. 1, p. 27-41. (Série de Publicações Técnicas, 1).

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

GOMIDE, J. L. et al. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* no Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GONZÁLEZ, I.; DÉJEAN, S. T. **Canonical correlation analysis**. R Package Version 1.2. 2012. Disponível em: <<http://CRAN.R-project.org/package=CCA>>. Acesso em: 7 jul. 2016.

GOUVÊA, A. F. G. et al. Avaliação do efeito da relação siringila/guaiacila da lignina de eucalipto na produção de carvão vegetal. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 6, n. 2, p. 71-78, 2015.

GUO, X. et al. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, Taiyuan, v. 38, n. 1, p. 42-46, 2010.

HAIR JUNIOR, J. F. et al. **Análise multivariada de dados**. Porto Alegre: Bookman, 2009. 688 p.

HAYKIRI-AÇMA, H. Combustion characteristics of different biomass materials. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 44, n. 1, p. 155-162, 2003.

HOWARD, E. T. Heat of combustion of various Southern pine materials. **Wood Science**, Madison, v. 5, n. 3, p. 194-197, 1973.

HUANG, C. et al. Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy. **Waste Management**, Oxford, v. 29, n. 6, p. 1793-1797, 2009.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório IBÁ 2015**. Brasília, DF, 2015. 64 p.

KAI, X. et al. The effect of biomass components on the co-combustion characteristics of biomass with coal. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIGITAL MANUFACTURING AND AUTOMATION, 2., 2011, Zhangjiajie. **Proceedings...** Zhangjiajie: IEEE, 2011. p. 1274-1278.

KOMILIS, D. et al. Revisiting the elemental composition and the calorific value of the organic fraction of municipal solid wastes. **Waste Management**, Oxford, v. 32, n. 3, p. 372-381, 2012.

KOROBENICHEV, O. P. et al. Combustion chemistry and decomposition kinetics of forest fuels. **Procedia Engineering**, Amsterdam, v. 62, p. 182-193, 2013.

LEITE, E. R. S. et al. Composição química lementar da madeira e do carvão vegetal de *Coffea arabica* para uso bioenergético. **Coffee Science**, Lavras, v. 10, n. 4, p. 537-547, 2015.

LEROY, V.; CANCELLIERI, D.; LEONI, E. Thermal degradation of ligno-cellulosic fuels: DSC and TGA studies. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 451, n. 1/2, p. 131-138, 2006.

LEWANDOWSKI, I.; KICHERER, A. Combustion quality of biomass: practical relevance and experiments to modify the biomass quality of *Miscanthus x giganteus*. **European Journal of Agronomy**, Montpellier, v. 6, n. 3/4, p. 163-177, 1997.

LI, L. et al. Thermogravimetric and kinetic analysis of *Spirulina* wastes under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, Essex, v. 140, p. 152-157, July 2013.

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

LIU, X.; CHEN, M.; YU, D. Oxygen enriched co-combustion characteristics of herbaceous biomass and bituminous coal. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 569, p. 17-24, Oct. 2013.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, D. et al. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Essex, v. 143, p. 562-574, Apr. 2013.

MAGDZIARZ, A.; WERLE, S. Analysis of the combustion and pyrolysis of dried sewage sludge by TGA and MS. **Waste Management**, Oxford, v. 34, n. 1, p. 174-179, 2014.

MAGDZIARZ, A.; WILK, M. Thermogravimetric study of biomass, sewage sludge and coal combustion. **Energy Conversion and Management**, Amsterdam, v. 75, p. 425-430, Nov. 2013.

MARTINS, H. Madeira como fonte de energia. In: PENEDO, W. R. (Ed.). **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte: CETEC, 1980. v. 1, p. 9-26. (Série de Publicações Técnicas, 1).

MENESES, V. A. et al. Efeito da idade e do sítio na densidade básica e produção de massa seca de madeira em um clone do *Eucalyptus urophylla*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 43, n. 105, p. 101-116, 2015.

MENZEL, U. **CCP**: significance tests for canonical correlation. R Package Version 1.1. 2012. Disponível em: <<http://CRAN.R-project.org/package=CCP>>. Acesso em: 7 jul. 2016.

MILLIGAN, G. W.; COOPER, M. C. An examination of procedures for determining the number of clusters in a data set. **Psychometrika**, Madison, v. 50, n. 2, p. 159-179, 1985.

MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada**: uma abordagem aplicada. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2005. 297 p.

MOJENA, R. Hierarchical grouping methods and stopping rules: an valuation. **The Computer Journal**, Oxford, v. 20, n. 4, p. 359-363, 1977.

MONTEIRO, M. B. O.; PEREIRA, R. P. W.; ABREU, H. S. Bioquímica da lignificação de células xilêmicas. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 11, n. 2, p. 48-57, 2004.

MOON, C. et al. Effect of blending ratio on combustion performance in blends of biomass and coals of different ranks. **Experimental Thermal and Fluid Science**, Rome, v. 47, p. 232-240, May 2013.

MOUTINHO, V. H. P. et al. Energetic characterization of Matá-Matá wood from the Brazilian rainforest (*Eschweilera* Mart Ex Dc). **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 39, n. 92, p. 457-461, 2011.

MUNIR, S. et al. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. **Bioresource Technology**, London, v. 100, n. 3, p. 1413-1418, 2009.

NAKATA, T.; SILVA, D.; RODIONOV, M. Application of energy system models for designing a low-carbon society. **Progress in Energy and Combustion Science**, Stanford, v. 37, n. 4, p. 462-502, 2011.

NEVES, T. A. et al. Avaliação de clones de *Eucalyptus* em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 68, p. 319-330, 2011.

NEVES, T. A. et al. Qualidade da madeira de clones de *Eucalyptus* em diferentes idades para a produção de bioenergia. **Revista de Ciências Agrárias**, Belém, v. 56, n. 2, p. 139-148, 2013.

NHUCHHEN, D. R.; SALAM, P. A. Estimation of higher heating value of biomass from proximate analysis: a new approach. **Fuel**, London, v. 99, p. 55-63, Sept. 2012.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. **Dendroenergia: fundamentos e aplicações**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 199 p.

OLIVEIRA, A. C. et al. Avaliação de diferentes níveis de desbaste nas propriedades da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **Floresta**, Curitiba, v. 42, n. 1, p. 59-68, 2012.

OLIVEIRA, A. C. et al. Otimização da produção do carvão vegetal por meio do controle de temperaturas de carbonização. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 37, n. 3, p. 557-566, 2013.

OLIVEIRA, L. T.; ALMEIDA, M. R. Avaliação de carvão vegetal. In: PENEDO, W. R. (Ed.). **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte: CETEC, 1980. v. 1, p. 42-53. (Série de Publicações Técnicas, 1).

PARIKH, J.; CHANNIWALA, S. A.; GHOSAL, G. K. A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. **Fuel**, London, v. 84, n. 5, p. 487-494, 2005.

PAULA, L. E. R. et al. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, Lavras, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011.

PEREIRA, B. L. C. et al. Influence of chemical composition of *Eucalyptus* wood on gravimetric yield and charcoal properties. **Bioresources**, Railegh, v. 8, n. 3, p. 4574-4592, 2013.

PEREIRA, B. L. C. et al. Quality of wood and charcoal from *Eucalyptus* clones for ironmaster use. **International Journal of Forestry Research**, New York, v. 2012, p. 1-8, 2012.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, São Paulo, v. 16, n. 5, p. 435-448, 1993.

POLETTI, M. Effect of extractive content on the thermal stability of two wood species from Brazil. **Maderas. Ciencia y tecnología**, Concepción, v. 18, n. 3, p. 435-442, 2016.

POLETTO, M. et al. Materials produced from plant biomass: part I, evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood. **Materials Research**, São Carlos, v. 13, n. 3, p. 375-379, 2010.

POLETTO, M. et al. Thermal decomposition of wood: influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, London, v. 109, p. 148-153, Apr. 2012.

PROTÁSIO, T. P. et al. Avaliação tecnológica do carvão vegetal da madeira de clones jovens de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 43, n. 108, p. 801-816, 2015.

PROTÁSIO, T. P. et al. Babassu nut residues: potential for bioenergy use in the North and Northeast of Brazil. **Springer Plus**, Heidelberg, v. 3, n. 124, p. 1-14, 2014a.

PROTÁSIO, T. P. et al. Clones comerciais de *Eucalyptus* de diferentes idades para o uso bioenergético da madeira. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 101, p. 113-127, 2014b.

PROTÁSIO, T. P. et al. Mass and energy balance of the carbonization of babassu nutshell as affected by temperature. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 49, n. 3, p. 189-196, mar. 2014c.

PROTÁSIO, T. P. et al. Potencial siderúrgico e energético do carvão vegetal de clones de *Eucalyptus* spp. aos 42 meses de idade. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 33, n. 74, p. 137-149, 2013a.

PROTÁSIO, T. P. et al. Qualidade da madeira e do carvão vegetal oriundos de floresta plantada em Minas Gerais. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 34, n. 78, p. 111-123, 2014d.

PROTÁSIO, T. P. et al. Quality and energetic evaluation of the charcoal made of babassu nut residues used in the steel industry. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 38, n. 5, p. 435-444, set./out. 2014e.

PROTÁSIO, T. P. et al. Seleção de clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal e bioenergia por meio de técnicas univariadas e multivariadas. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 97, p. 15-28, mar. 2013b.

QIAN, W. et al. Combustion characteristics of semicokes derived from pyrolysis of low rank bituminous coal. **International Journal of Mining Science and Technology**, Beijing, v. 22, n. 5, p. 645-650, Sept. 2012.

R CORE TEAM. **R**: a language and environment for statistical computing. Vienna: R Foundation for Statistical Computing, 2014. Disponível em: <<http://www.R-project.org/>>. Acesso em: 6 abr. 2016.

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, 2006.

REIS, A. A. et al. Composição da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla* em diferentes locais de plantio. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 32, n. 71, p. 277-290, 2012a.

REIS, A. A. et al. Efeito de local e espaçamento na qualidade do carvão vegetal de um clone de *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 19, n. 4, p. 497-505, 2012b.

SAHU, S. G. et al. Thermogravimetric assessment of combustion characteristics of blends of a coal with different biomass chars. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 91, n. 3, p. 369-378, 2010.

SANCHEZ-SILVA, L. et al. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis. **Bioresource Technology**, Essex, v. 109, p. 163-172, Apr. 2012.

SANTANA, W. M. S. et al. Effect of age and diameter class on the properties of wood from clonal *Eucalyptus*. **Cerne**, Lavras, v. 18, n. 1, p. 1-8, 2012.

SANTOS, L. C. et al. Propriedades da madeira e estimativas de massa, carbono e energia de clones de *Eucalyptus* plantados em diferentes locais. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 36, n. 5, p. 971-980, 2012.

SANTOS, R. C. et al. Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. **Cerne**, Lavras, v. 18, n. 1, p. 143-151, 2012.

SANTOS, R. C. et al. 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, 2011.

SANTOS, R. C. et al. Influência das propriedades químicas e da relação siringil/guaiacil da madeira de eucalipto na produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 26, n. 2, p. 657-669, 2016.

SANTOS, R. C. et al. Potencial energético da madeira de espécies oriundas de plano de manejo florestal no estado do Rio Grande do Norte. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 23, n. 2, p. 491-502, 2013.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Agricultura e Abastecimento. Resolução SAA nº 10, de 11 de julho de 2003. Norma de padrões mínimos de qualidade para carvão vegetal, como base para certificação de produtos pelo Sistema de Qualidade de Produtos Agrícolas, Pecuários e Agroindustriais do Estado de São Paulo, instituído pela Lei 10.481-9. **Diário Oficial [do] Estado de São Paulo**, São Paulo, v. 113, n. 129, jul. 2003. Disponível em: <[http://www.codeagro.sp.gov.br/arquivos/selo/saa\\_1031a0ff69a85454e1cde89c327ac490f5.pdf](http://www.codeagro.sp.gov.br/arquivos/selo/saa_1031a0ff69a85454e1cde89c327ac490f5.pdf)>. Acesso em: 10 mar. 2016.

SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. Definition and nomenclature. In: \_\_\_\_\_. **Lignins: occurrence, formation, structure and reaction**. New York: J. Wiley, 1971. p. 387-406.

SCOTT, A. J.; KNOTT, M. A cluster analysis method for grouping means in the analysis of variance. **Biometrics**, Washington, v. 30, n. 2, p. 507-512, 1974.

SHEN, J. et al. The prediction of elemental composition of biomass based on proximate analysis. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 51, n. 5, p. 983-987, 2010.

SHENG, C.; AZEVEDO, J. L. T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 28, n. 5, p. 499-507, 2005.

SINGH, D. The relative importance of characters affecting genetic divergence. **Indian Journal of Genetics and Plant Breeding**, New Delhi, v. 41, n. 2, p. 237-245, 1981.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry: fundamentals and applications**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Academic, 1993. 293 p.

SOARES, V. C. et al. Análise das propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto em três idades. **Cerne**, Lavras, v. 21, n. 2, p. 191-197, 2015.

SOARES, V. C. et al. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 38, n. 3, p. 543-549, 2014.

SOKAL, R. R.; ROHLF, F. J. The comparison of dendrograms by objective methods. **Taxon**, Berlin, v. 11, n. 2, p. 33-40, 1962.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **T 280 pm-99**: acetone extractives off wood and pulp. Atlanta, 1999. 3 p.

TELMO, C.; LOUSADA, J. Heating values of wood pellets from different species. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 35, n. 7, p. 2634-2639, 2011.

TELMO, C.; LOUSADA, J.; MOREIRA, N. Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood. **Bioresource Technology**, London, v. 101, n. 11, p. 3808-3815, 2010.

TENORIO, C.; MOYA, R. Thermogravimetric characteristics, its relation with extractives and chemical properties and combustion characteristics of ten fast-growth species in Costa Rica. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 563, p. 12-21, July 2013.

TRUGILHO, P. F. Densidade básica e estimativa de massa seca e de lignina na madeira em espécies de *Eucalyptus*. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 33, n. 5, p. 1228-1239, set./out. 2009.

TRUGILHO, P. F. et al. Aplicação da análise de correlação canônica na identificação de índices de qualidade da madeira de eucalipto para a produção de carvão vegetal. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 21, n. 2, p. 259 -267, 1997.

TRUGILHO, P. F. et al. Avaliação de clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal. **Cerne**, Lavras, v. 7, n. 2, p. 104-114, 2001.

TRUGILHO, P. F. et al. Características de crescimento, composição química, física e estimativa de massa seca de madeira em clones e espécies de *Eucalyptus* jovens. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 45, n. 4, p. 661-666, 2015.

TRUGILHO, P. F. et al. Estimativa de carbono fixado na madeira de um clone híbrido de *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*. **Cerne**, Lavras, v. 16, p. 33-40, 2010. Suplemento.

TRUGILHO, P. F. et al. 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. I.; MIYAMORI, A. Assignment of DSC thermograms of wood and its components. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 351, p. 177-181, 2000.

VALE, A. T.; DIAS, I. S.; SANTANA, M. A. E. Relação entre as propriedades químicas, físicas e energéticas da madeira de cinco espécies do cerrado. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 20, n. 1, p. 137-145, 2010.

VELÁZQUEZ-MARTÍ, B. et al. Wood characterization for energy application proceeding from pruning *Morus alba* L., *Platanus hispanica* Münchh. and *Sophora japonica* L. in urban areas. **Renewable Energy**, Oxford, v. 62, p. 478-483, Feb. 2014.

WANG, C. et al. Pyrolysis and combustion characteristics of coals in oxyfuel combustion. **Applied Energy**, London, v. 97, p. 264-273, Sept. 2012.

WANG, C. et al. A study on coal properties and combustion characteristics of blended coals in northwestern China. **Energy & Fuels**, Washington, v. 25, n. 8, p. 3634-3645, 2011.

WARD, C. R.; ZHONGSHENG, L.; GURBA, L. W. Comparison of elemental composition of macerals determined by electron microprobe to whole-coal ultimate analysis data. **International Journal of Coal Geology**, Amsterdam, v. 75, p. 157-165, 2008.

WHITE, R. H. Effect of lignin content and extractives on the higher heating value of wood. **Wood and Fiber Science**, Hanover, v. 19, n. 4, p. 446-452, 1987.

XIANG-GUO, L. et al. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of the blends with high ash coal and waste tyres. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 441, p. 79-83, 2006.

- XIONG, S. et al. Investigation on cotton stalk and bamboo sawdust carbonization for barbecue charcoal preparation. **Bioresource Technology**, Essex, v. 152, p. 86-92, 2014.
- YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, London, v. 86, n. 12/13, p. 1781-1788, 2007.
- YIN, C. Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses. **Fuel**, London, v. 90, n. 3, p. 1128-1132, 2011.
- ZANUNCIO, A. J. V. et al. Drying biomass for energy use of *Eucalyptus urophylla* and *Corymbia citriodora* logs. **Bioresources**, Raleigh, v. 8, n. 4, p. 5159-5168, 2013a.
- ZANUNCIO, A. J. V. et al. Extractives and energetic properties of wood and charcoal. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 38, n. 2, p. 369-374, 2014a.
- ZANUNCIO, A. J. V. et al. Predicting moisture content from basic density and diameter during air drying of *Eucalyptus* and *Corymbia* logs. **Maderas. Ciencia y Tecnología**, Concepción, v. 17, n. 2, p. 335-344, 2015.
- ZANUNCIO, A. J. V. et al. Secagem ar livre da madeira para produção de carvão vegetal. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 21, n. 3, p. 401-408, 2014b.
- ZANUNCIO, A. J. V. et al. Secagem de toras de *Eucalyptus* e *Corymbia* para uso energético. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 41, n. 99, p. 353-360, 2013b.
- ZEILEIS, A.; HOTHORN, T. Diagnostic checking in regression relationships. **R News**, New York, v. 2, n. 3, p. 7-10, 2002.
- ZHANG, M. et al. Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 98, p. 65-71, Nov. 2012.