



ISABEL CRISTINA NOGUEIRA ALVES DE MELO

**PROPRIEDADES DA MADEIRA E DO CARVÃO
VEGETAL EM CLONES DE HÍBRIDOS DE
Eucalyptus, EM DIFERENTES AMBIENTES**

LAVRAS - MG

2013

ISABEL CRISTINA NOGUEIRA ALVES DE MELO

**PROPRIEDADES DA MADEIRA E DO CARVÃO VEGETAL EM
CLONES DE HÍBRIDOS DE *Eucalyptus*, EM DIFERENTES
AMBIENTES**

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 Doutora.

Orientador

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho

LAVRAS - MG

2013

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Alves, Isabel Cristina Nogueira.

Propriedades da madeira e do carvão vegetal em clones de híbridos de *Eucalyptus* cultivados em diferentes ambientes / Isabel Cristina Nogueira Alves. – Lavras : UFLA, 2014.

106 p. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Paulo Fernando Trugilho.

Bibliografia.

1. Siderurgia. 2. Madeira - qualidade. 3. Análise térmica. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 674.1

ISABEL CRISTINA NOGUEIRA ALVES DE MELO

**PROPRIEDADES DA MADEIRA E DO CARVÃO VEGETAL EM
CLONES DE HÍBRIDOS DE *Eucalyptus*, EM DIFERENTES
AMBIENTES**

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 Doutora.

APROVADA em 22 de novembro de 2013.

Dra. Angélica de Cássia Oliveira Carneiro	UFV
Dr. Fábio Akira Mori	UFLA
Dr. Hélder Bolognani Andrade	Vallourec Florestal
Dra. Maria Lúcia Bianchi	UFLA

Dr. Paulo Fernando Trugilho
Orientador

LAVRAS – MG

2013

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me permitir cumprir mais esta etapa da minha vida pessoal e profissional, Ele sempre foi, e continuará sendo, meu refúgio nas horas em que a jornada torna-se mais árdua, mas com o seu alento tudo sempre fica mais fácil.

Ao meu pai, que infelizmente não está mais ao meu lado e não pode me ver “uma doutora”, mas tenho certeza que, apesar de não estar aqui fisicamente, ele está muito orgulhoso e feliz com esta conquista: te amo muito e sempre te amarei!

À minha mãe, que foi o meu alicerce e incentivo durante toda minha vida escolar, como era professora me apresentou aos livros desde muito cedo e sempre teve muita dedicação aos meus estudos, a cada etapa cumprida eu sinto nela uma realização imensa. Essa conquista é dedicada a você!

Aos meus irmãos, Sara e Sandro, por simplesmente serem meus irmãos e por terem me dado meus sobrinhos, que são as alegrias da minha vida!

Ao meu querido Lucas, meu espelho, meu exemplo... Muito obrigada, seu estímulo foi imprescindível para conclusão deste trabalho. Agradeço também a toda sua família por ter me acolhido de forma tão carinhosa!

Ao professor Paulo Trugilho, pela excelente orientação, pela confiança depositada, pelas ótimas condições de trabalho proporcionadas a todos que fazem parte de sua equipe, pela compreensão e amizade durante os momentos mais difíceis.

A todos os professores do programa de Ciência e Tecnologia da Madeira, por todo conhecimento transmitido durante a formação profissional.

À professora Angélica de Cássia, ou melhor, “Cassinha”, pela disposição, amizade e oportunidade de participar do “Projeto Carvão”, com certeza essa experiência trouxe e ainda trará muitas contribuições à minha vida profissional. Obrigada pela confiança!

Às empresas participantes do projeto “Desenvolvimento tecnológico da produção de carvão vegetal de floresta plantada em Minas Gerais”, em especial à Plantar pelo material cedido e permissão para divulgar os resultados obtidos neste trabalho.

Aos membros da banca, por terem aceitado o convite, pelo tempo cedido e pelas contribuições para o enriquecimento deste trabalho.

À Universidade Federal de Lavras e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, pela realização do curso.

À FAPEMIG e à CAPES, pela concessão das bolsas de estudos.

A todos os funcionários do Departamento de Ciências Florestais, em especial à Cris, pela sua paciência e ajuda desde o momento da matrícula no doutorado até os trâmites finais!

A todos os colegas de curso que, de alguma forma, contribuíram para a execução deste trabalho, desde um simples dedo de prosa na hora do cafezinho para descontrair, até o árduo trabalho de peneirar o carvão: todas essas ajudas foram muito importantes. Em especial, agradeço aos estagiários Fábio e Aline e aos amigos Selma, Maíra, Claudinéia, Thiago Protásio, Alan e Tattiane.

Ao pessoal da UFV, pela parceria e pela presteza na troca de informações, em especial à Bárbara Corradi por toda sua ajuda!

Aos amigos Gabriela, Lina, Kamila e Murilo, pelos momentos de descontração, com certeza estes momentos foram essenciais para que o curso ficasse mais leve.

A todos meus amigos e familiares, que torceram para que eu alcançasse mais esta conquista!

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi analisar as propriedades da madeira e do carvão vegetal de três clones híbridos de *Eucalyptus* plantados em diferentes locais e espaçamentos. O material foi obtido em plantios comerciais pertencentes a empresa Plantar Siderúrgica. As características avaliadas na madeira foram o poder calorífico, densidade básica, composição química elementar e estrutural. As carbonizações foram realizadas em mufla laboratorial empregando-se uma taxa de aquecimento de 1,56 °C por minuto com temperatura final de 450 °C. Foram avaliados o rendimento gravimétrico da carbonização, a análise química imediata, a densidade relativa aparente e o poder calorífico superior do carvão vegetal. Para análise dos dados foi adotado o delineamento inteiramente casualizado, com 12 tratamentos e quatro repetições. Os dados foram submetidos à análise de variância e, quando o efeito de tratamento foi significativo, aplicou-se o teste de Tukey para a comparação múltipla. Também foram realizadas análises termogravimétricas e de calorimetria exploratória diferencial da madeira dos diferentes tratamentos. A cinética de decomposição térmica das amostras foi estudada a partir de ensaios dinâmicos e os parâmetros cinéticos foram calculados utilizando os modelos de Kissinger, FWO e KAS. A partir dos resultados obtidos observou-se que as características da madeira foram influenciadas tanto pelos locais de plantio quanto pelo espaçamento adotado. Sendo que o uso de maiores espaçamento de plantio contribuiu favoravelmente para características importantes da madeira, como densidade básica, teor de lignina e poder calorífico superior. Entretanto, estes benefícios decorrentes do maior espaçamento devem ser avaliados com cautela, uma vez que não prevaleceram após a determinação do rendimento e da qualidade dos carvões vegetais produzidos. Os resultados das análises térmicas mostraram que não existem diferenças significativas entre as madeiras dos diferentes tratamentos estudados. Através da análise de calorimetria exploratória diferencial observou-se que o início da fase de liberação de energia ocorreu em temperaturas próximas a 260 °C e as temperaturas do primeiro e segundo pico exotérmico foi 327 °C e 359 °C, respectivamente. Os parâmetros cinéticos obtidos pelos diferentes métodos foram coerentes aos valores encontrados na literatura para estudos com madeira.

Palavras-chave: Siderurgia. Qualidade da madeira. Análise térmica.

ABSTRACT

This research aimed to analyze the properties of wood and charcoal from three Eucalyptus hybrid clones planted at different locations and spacings. The material was obtained from commercial plantations owned from Plantar Siderúrgica Company. The characteristics evaluated in the wood were higher heating value, basic density and elemental and structural chemical composition. The carbonizations were performed in a laboratorial kiln (muffle) employing the heating rate of 1.56 °C per minute, with final temperature of 450 °C. The carbonization gravimetric yield, immediate chemical analysis, apparent relative density and the higher heating value of the charcoal were evaluated. The completely randomized design, with 12 treatments and four replicates, was adopted to data analysis. The data were submitted to variance analysis and, when the treatment effect was significant, the Tukey test was applied for multiple comparison. Thermogravimetric (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis were also performed in the wood among the different treatments. The thermal decomposition kinetic of the samples was studied based on the dynamic trials, and the kinetic parameters were calculated using the Kissinger, FWO and KAS models. The results obtained allow to observe that the wood characteristics were influenced by the planting locations as well as by the adopted spacing. The use of wider planting spacing contributed favorably to important wood characteristics such as basic density, lignin content and higher heating value. However, these benefits derived of the wider spacings must be cautiously evaluated, since they do not have prevailed after the determination of yield and quality of the produced charcoal. The results from the thermal analyses showed that there are no significant differences between woods from the different treatments studied. Through the differential exploratory calorimetry revealed that the beginning of the energy releasing phase initiates at temperatures near to 260 °C and the temperatures of the first and second exothermic peak were 327 °C and 359 °C, respectively. The kinetic parameters obtained by the different methods were coherent with the values found in literature for studies with wood.

Keywords: Steel industry. Wood quality. Thermal analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação das curvas termogravimétricas (TGA) e termogravimetria derivada (DTG).....	24
Figura 2	Curva de aquecimento: (a) Ausência de evento térmico; b) e (c) processo exotérmico; c) idem b, porém para sistema diferencial térmico; d) processo endotérmico; e) idem, porém para sistema diferencial térmico.....	26
Figura 3	Representação gráfica da expressão de Arrhenius	28
Figura 4	Teor médio de extrativos da madeira dos clones, em função do espaçamento de plantio.....	43
Figura 5	Teor médio de lignina total da madeira dos clones, em função do espaçamento de plantio.....	44
Figura 6	Valores médios de densidade básica da madeira dos clones, em função do local de plantio.....	47
Figura 7	Valores médios de nitrogênio na madeira, em função do clone.....	50
Figura 8	Valores médios de rendimento gravimétrico em carvão vegetal, em função do local de plantio	52
Figura 9	Valores médios de rendimento gravimétrico em carvão vegetal, em função do espaçamento de plantio.....	53
Figura 10	Valores médios de densidade relativa aparente do carvão vegetal em função do clone	55
Figura 11	Valores médios do poder calorífico superior do carvão vegetal, em função do espaçamento de plantio.....	56
Figura 12	Valores médios do poder calorífico superior do carvão vegetal, em função do local de plantio	57
Figura 13	Teores médios de cinzas do carvão vegetal, em função do clone	59

Figura 14	Curvas de DSC para a madeira dos diferentes tratamentos (A) e curva de DSC para madeira do clone 1, localidade Itacambira (B), conduzidas em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	61
Figura 15	Perfil da perda de massa dos diferentes materiais em função da temperatura conduzidas em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	64
Figura 16	Curvas de DTG (derivadas termogravimétricas) dos diferentes tratamentos.....	65
Figura 17	Perfil de degradação térmica dos clones nas localidades de Itacambira (A) e Curvelo (B), conduzidas em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	68
Figura 18	Termogramas de uma amostra, em várias razões de aquecimento...	69
Figura 19	Relação funcional observada entre o teor de holocelulose da madeira e a perda de massa, em diferentes faixas de temperatura ...	71
Figura 20	Relação funcional observada entre o teor de lignina da madeira e a perda de massa, em diferentes faixas de temperatura	72
Figura 21	Método de Kissinger utilizado para calcular os valores de energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) dos diferentes tratamentos na localidade Itacambira	73
Figura 22	Método de Kissinger utilizado para calcular os valores de energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) dos diferentes tratamentos na localidade Curvelo	74
Figura 23	Método FWO para a pirólise clone 1 (A) e (B) espaçamento 9 m ² e 12 m ² , respectivamente, na localidade Itacambira; (C) e (D) espaçamento 9 m ² e 12 m ² , respectivamente, na localidade Curvelo	77

Figura 24	Método KAS para a pirólise do clone 1 (A) e (B) espaçamento 3 x 3 m e 3 x 4 m, respectivamente, na localidade Itacambira; (C) e (D) espaçamento 3 x 3 m e 3 x 4 m, respectivamente, na localidade Curvelo.....	83
Figura 25	Comparação entre os diferentes métodos utilizados para determinação dos valores de energia de ativação.....	87

ANEXOS

Figura 1	Método FWO para a pirólise clone 2 (A) e (B) espaçamento 9 m ² e 12 m ² , respectivamente, na localidade Itacambira; (C) e (D) espaçamento 9 m ² e 12 m ² , respectivamente, na localidade Curvelo	99
Figura 2	Método FWO para a pirólise clone 3 (A) e (B) espaçamento 9 m ² e 12 m ² , respectivamente, na localidade Itacambira; (C) e (D) espaçamento 9 m ² e 12 m ² , respectivamente, na localidade Curvelo	101
Figura 3	Método KAS para a pirólise do clone 2 (A) e (B) espaçamento 3 x 3 m e 3 x 4 m, respectivamente, na localidade Itacambira; (C) e (D) espaçamento 3 x 3 m e 3 x 4 m, respectivamente, na localidade Curvelo.....	103
Figura 4	Método KAS para a pirólise do clone 2 (A) e (B) espaçamento 3 x 3 m e 3 x 4 m, respectivamente, na localidade Itacambira; (C) e (D) espaçamento 3 x 3 m e 3 x 4 m, respectivamente, na localidade Curvelo.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Materiais genéticos, locais de plantio, espaçamento e idade dos clones utilizados.....	34
Tabela 2	Coordenadas geográficas, altitude, temperatura média anual e precipitação dos municípios de Curvelo e Itacambira.....	35
Tabela 3	Resumo da análise de variância realizada para as características químicas, densidade básica e poder calorífico superior da madeira.....	42
Tabela 4	Resumo da análise de variância realizada para os teores de nitrogênio, carbono, hidrogênio e oxigênio da madeira.....	49
Tabela 5	Resumo da análise de variância realizada para o rendimento gravimétrico em carvão vegetal, densidade relativa aparente, poder calorífico superior e análise química imediata do carvão vegetal.....	52
Tabela 6	Valores médios do teor de cinzas do carvão vegetal, em função da interação entre local e espaçamento de plantio.....	59
Tabela 7	Temperaturas de início da fase exotérmica e dos picos máximos das curvas DSC da madeira de todos os tratamentos.....	63
Tabela 8	Valores médios da perda de massa dos clones em função das faixas de temperatura e massa residual, em porcentagem.....	70
Tabela 9	Valores médios de energia de ativação (Ea) e fator pré-exponencial (A) dos clones obtidos pelo método Kissinger.....	75
Tabela 10	Equações e valores de R^2 utilizados para determinar os valores de Ea e A para madeira do clone 1, segundo método FWO.....	78
Tabela 11	Valores de energia de ativação (Ea) obtidos pelo método FWO em diferentes graus de conversão para os materiais estudados.....	80

Tabela 12	Valores do fator pré-exponencial (A) obtidos pelo método FWO em diferentes graus de conversão para os materiais estudados.....	81
Tabela 13	Equações e valores de R^2 utilizados para determinar os valores de E_a e A do clone 1, segundo método KAS	84
Tabela 14	Valores de energia de ativação (E_a) obtidos pelo método KAS, em diferentes graus de conversão para os materiais estudados.....	85
Tabela 15	Valores do fator pré-exponencial (A) obtidos pelo método KAS em diferentes graus de conversão para os materiais estudados.....	86

ANEXOS

Tabela 1	Equações e valores de R^2 utilizados para determinar os valores de E_a e A para madeira do clone 2, segundo método FWO	100
Tabela 2	Equações e valores de R^2 utilizados para determinar os valores de E_a e A para madeira do clone 3, segundo método FWO	102
Tabela 3	Equações e valores de R^2 utilizados para determinar os valores de E_a e A do clone 2, segundo método KAS	104
Tabela 4	Equações e valores de R^2 utilizados para determinar os valores de E_a e A do clone 3, segundo método KAS	106

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivos específicos	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1	Espaçamento de plantio	19
3.2	Material genético	20
3.3	Análises térmicas	21
3.3.1	Análise termogravimétrica	22
3.3.2	Termogravimetria derivada (DTG)	24
3.3.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	24
3.3.4	Parâmetros cinéticos	26
3.3.5	Métodos dos modelos livres (“model-free”) não isotérmicos	31
3.3.5.1	Método Kissinger	32
3.3.5.2	Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	32
3.3.5.3	Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	33
4	MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1	Amostragem	35
4.2	Densidade básica	36
4.3	Poder calorífico superior da madeira	36
4.4	Composição química elementar e estrutural da madeira	36
4.5	Carbonização da madeira	37
4.6	Densidade relativa aparente do carvão vegetal	38
4.7	Análise química imediata do carvão vegetal	38
4.8	Poder calorífico superior do carvão vegetal	39
4.9	Análises de calorimetria diferencial exploratória	39
4.10	Análises termogravimétricas	39
4.11	Parâmetros cinéticos	40
4.12	Delineamento estatístico adotado	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1	Caracterização química, física e energética da madeira	42
5.2	Caracterização química elementar da madeira	49
5.3	Carbonização da madeira e caracterização do carvão vegetal	51
5.4	Análise calorimetria exploratória diferencial	60
5.5	Análise termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica derivada (DTG)	63
5.6	Parâmetros cinéticos	72
5.6.1	Método Kissinger	72
5.6.2	Método Flynn-Wall-Ozawa (FWO)	76
5.6.3	Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)	82

6	CONCLUSÕES.....	88
	REFERÊNCIAS.....	90

1 INTRODUÇÃO

O carvão vegetal para uso industrial representa um importante mercado no Brasil, principalmente no estado de Minas Gerais, onde se concentra o maior pólo siderúrgico a carvão vegetal do mundo. Segundo o projeto de lei nº 2.771/2009 do estado de Minas Gerais, aprovado em 2009 até o ano 2018, 95% da produção de carvão vegetal do Estado deverá ser oriunda da madeira de florestas plantadas. A ampliação da utilização do carvão vegetal proveniente de florestas plantadas é uma forma de reduzir as emissões de gases efeito estufa na siderurgia brasileira.

O gênero *Eucalyptus* tem sido amplamente utilizado pelo setor florestal como substituto imediato de madeiras oriundas de florestas nativas. Essa posição de destaque de espécies desse gênero foi alcançada não só pelo seu rápido crescimento, mas também pela grande diversidade, tornando possível atender aos requisitos tecnológicos dos mais diversos segmentos da produção industrial madeireira, além de apresentar grande plasticidade quanto às áreas de plantio.

Apesar dos grandes avanços obtidos no setor florestal brasileiro, durante muitos anos, a seleção de árvores-matrizes dos programas de melhoramento foi baseada em valores fenotípicos de crescimento, principalmente a produção volumétrica das florestas. Muitas vezes, as características tecnológicas da madeira não foram inseridas nos programas de melhoramento genético, sendo deixadas de lado em razão da prioridade por maiores produtividades. Entretanto, na atualidade, conhecendo-se a relação existente entre as características da madeira e a qualidade do produto final, muitas empresas públicas e privadas têm inserido algumas propriedades da madeira em seus planos de melhoramento e desenvolvimento florestais.

A evolução da tecnologia siderúrgica preconiza a homogeneização das propriedades da madeira pelo plantio de espécies selecionadas. Essa evolução

objetiva melhorar os rendimentos em carvão, o teor de carbono, a densidade do carvão e outras propriedades almejadas na sua utilização dentro dos alto-fornos. A adoção de uma matéria-prima padronizada permitirá um funcionamento mais regular dos altos-fornos (CAMPOS, 2008). Além disso, a preocupação atual em conservar as florestas nativas e desenvolver fontes renováveis de energia acentua ainda mais essa tendência. Atualmente, o enfoque tem sido na qualidade específica da madeira, com base nas suas características físicas e químicas, visando à obtenção de genótipos superiores para determinada finalidade.

O processo de conversão da madeira em carvão vegetal através do processo de pirólise é baseado numa série de reações complexas que são influenciadas por muitos fatores, como por exemplo, taxa de aquecimento, temperatura, tempo de residência, umidade e composição química da biomassa. Nesse sentido, o uso de análises termogravimétricas (TGA) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC), vêm sendo utilizadas como ferramentas para auxiliar na compreensão desse processo complexo, através da adequação de modelos e determinação de seus parâmetros cinéticos.

Diante da importância do carvão vegetal, no cenário energético brasileiro e das potencialidades de sua utilização, torna-se necessário ampliar o conhecimento das relações entre a matéria-prima e o produto (madeira-carvão vegetal) e detalhar as reações físicas e químicas da madeira durante o processo de produção, as quais podem ser melhor estudadas com o uso de ferramentas como as análises térmicas.

2 OBJETIVOS

Objetivou-se, no presente trabalho, analisar a qualidade da madeira e do carvão vegetal em clones híbridos de *Eucalyptus*, plantados em Minas Gérias.

2.1 Objetivos específicos

Com o presente trabalho, objetivou-se, especificamente:

- a) verificar o efeito do material genético, do espaçamento e do sítio nas características da madeira e do carvão vegetal;
- b) realizar a análise química elementar e estrutural da madeira;
- c) carbonizar a madeira para produzir o carvão vegetal, realizar a análise imediata do mesmo e verificar os rendimentos gravimétricos do processo de carbonização;
- d) realizar a análise térmica da madeira por meio de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- e) determinar os parâmetros cinéticos (energia de ativação e fator pré-exponencial) da madeira.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

O Brasil é o único país no mundo onde o carvão vegetal tem uma aplicação industrial em grande escala, sendo que aproximadamente, 40% do ferro-gusa e das ligas metálicas produzidas no país o utilizam como redutor e combustível, sendo o estado de Minas Gerais responsável por mais de 50% de toda a produção nacional. Para a produção de uma tonelada de ferro-gusa via carvão vegetal é necessária a adição de 0,8 tonelada de carvão ou, em média, 430 kg de carbono fixo (FREDERICO, 2009).

A utilização do carvão vegetal como termorredutor na produção de ferro-gusa possui inúmeras vantagens do ponto de vista ambiental e econômico, pois reduz o consumo de combustíveis fósseis, diminui as emissões de CO₂ e outros gases poluentes, além de apresentar uma menor dependência em relação ao mercado externo, conforme acontece com o carvão mineral.

No entanto, apesar da evidente importância deste insumo energético no Brasil e no estado de Minas Gerais, ainda existem alguns gargalos em sua cadeia produtiva, como por exemplo, a tecnologia empregada na sua produção e a matéria-prima que lhe deu origem.

A qualidade da madeira é um fator de extrema importância quando o objetivo é a produção de carvão vegetal com alto rendimento, baixo custo e elevada qualidade. Características como a densidade básica, constituição química e composição elementar estão entre os principais critérios de seleção da madeira para essa atividade. Um problema relacionado à utilização do carvão vegetal é sua alta variabilidade em qualidade, uma vez que esse produto sofre grande influência da madeira que lhe deu origem e do sistema de produção. Essa variabilidade ocasiona grande desperdício do material, pois dificulta a operação dos altos-fornos siderúrgicos.

3.1 Espaçamento de plantio

Ao manejar um povoamento florestal é importante considerar todos os fatores que influenciam no crescimento das árvores, de tal maneira que seja aproveitada, ao máximo, a capacidade produtiva do sítio. Da mesma forma, deve ser observada a potencialidade de utilização das árvores, em relação à forma e dimensões alcançadas pelo fuste. Berger, Schneider e Finger (2000) comentam que, em povoamentos com baixa densidade de indivíduos não aproveita-se todo o potencial do sítio, em termos de luz, nutrientes e água, disponíveis no local. Por outro lado, se a densidade for elevada, esses elementos muitas vezes não são suficientes para garantir o bom desenvolvimento das árvores.

Segundo Leles et al. (1998), o espaçamento pode afetar o desenvolvimento e a produtividade das florestas, principalmente para as espécies de rápido crescimento. Sob o aspecto do crescimento vegetal, o espaçamento determina o tempo e a intensidade da competição pelos recursos entre as árvores, sendo que elas entram em competição, quando os recursos disponíveis diminuem.

De maneira geral, os menores espaçamentos resultam em menor diâmetro quadrático, maior área basal por hectare, maior volume total por hectare e menor porcentagem de sobrevivência. Entretanto, ainda persistem questionamentos sobre o espaçamento inicial em reflorestamentos com diferentes espécies, principalmente em relação à definição da área ideal para o crescimento de uma árvore (LEITE; NOGUEIRA; MOREIRA, 2006).

A escolha do espaçamento de plantio tem maior impacto sobre o diâmetro do que na altura. Maiores espaçamentos produzem árvores com diâmetro à altura do peito (DAP) maior, mas com altura similar à das árvores com espaçamentos mais estreitos. De acordo com Chies (2005), quando se planta em maiores espaçamentos, se tem, em determinada idade, maior diâmetro,

maior conicidade, galhos mais grossos e copas mais extensas que árvores em plantações mais densas. Além de ter influência marcante na produção, o espaçamento afeta significativamente os custos de implantação, manutenção e exploração da floresta, bem como afeta a qualidade da madeira produzida.

Berger, Schneider e Finger (2000) observaram um aumento significativo na densidade básica da madeira, em uma população de clone de *Eucalyptus saligna* em espaçamentos mais amplos, aos 10 anos de idade. Porém Brasil e Ferreira (1971), em um estudo sobre a densidade básica da madeira de *Eucalyptus alba*, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus grandis* com idade de 5 anos, observaram que os espaçamentos 3,0 x 1,5 m e 3,0 x 2,0 m, em duas localidades não influenciaram esta propriedade.

3.2 Material genético

Os híbridos do *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla* constituem hoje a base da silvicultura clonal no Brasil. O objetivo do cruzamento dessas duas espécies é obter plantas com bom crescimento – característica do *Eucalyptus grandis* (CARVALHO, 2000; ALZATE, 2004) e resistência ao déficit hídrico, melhor índice de brotações e rusticidade apresentadas pelo *Eucalyptus urophylla* (FERREIRA, 1992).

De acordo com Campos (2008), a seleção de espécies para a produção de florestas energéticas buscam homogeneizar as propriedades da madeira e melhorar os rendimentos em carvão, teor de carbono, densidade do carvão e outras propriedades almejadas na sua utilização como termorreduzidor.

Paludzysyn Filho (2008) afirma que, para fins energéticos, o melhoramento enfatiza as madeiras de eucalipto que têm elevado potencial produtivo, alta densidade e alto teor de lignina, pois segundo o autor, o

rendimento na produção de carvão é maximizado com o uso da madeira mais densa e de maior poder calorífico.

Pelo fato da qualidade do carvão vegetal estar estreitamente ligada à qualidade da madeira, faz-se necessária a sua caracterização com precisão, a fim de que se possa direcionar o melhoramento genético, a atividade silvicultural e a nutrição para a produção de madeira com características tecnológicas para atender à demanda do melhor carvão vegetal siderúrgico.

3.3 Análises térmicas

Análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Ionashiro (2004) comenta que, para que uma técnica térmica possa ser considerada como termoanalítica, três critérios devem ser satisfeitos: 1) uma propriedade física tem que ser medida; 2) a medida deve ser expressa (direta ou indiretamente) como função da temperatura e 3) a medida tem que ser feita sob um programa controlado de temperatura.

As aplicações da análise térmica estendem-se às mais diversas áreas como: metais, cerâmica, materiais eletrônicos, polímeros, substâncias orgânicas e inorgânicas, produtos farmacêuticos, produtos alimentares e organismos biológicos (OZAWA, 2000).

As principais técnicas termoanalíticas utilizadas são a Análise Termogravimétrica (TGA), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Detecção de gás desprendido (EGA), Análise Termomecânica (TMA). Essas

técnicas permitem obter informações com respeito à variação de massa, estabilidade térmica, pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, entre outras (IONASHIRO, 2004).

A termogravimetria, a análise térmica diferencial e a calorimetria exploratória diferencial são ferramentas que, atualmente, vêm sendo empregadas para avaliar as propriedades físicas e químicas de materiais destinados à produção de energia, tanto para materiais lignocelulósicos quanto materiais de origem fóssil.

Silva, Paola e Matos (2007) comentam que a análise térmica pode ser utilizada tanto no controle da matéria-prima, quanto do produto acabado, possuindo potencial de emprego no desenvolvimento e na caracterização de novos produtos, avaliação dos processos produtivos, além de outras aplicações.

3.3.1 Análise termogravimétrica

A termogravimetria (TGA) ou análise termogravimétrica fornece informações acerca da composição e estabilidade térmica. É uma técnica de análise térmica basicamente quantitativa, utilizada para medir variações de massa sofridas pela amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação), em função da temperatura ou do tempo (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Para Camargo (2006), o estudo da cinética da degradação térmica da biomassa, incluindo a emissão de voláteis, é essencial para a compreensão da dinâmica do processo, visando explicar os fenômenos envolvidos durante a degradação térmica.

A análise termogravimétrica de biomassa tem sido aplicada extensamente para determinar os parâmetros cinéticos envolvidos no processo

de pirólise, tais como a energia de ativação aparente, constantes de reação e o fator pré-exponencial (MIRANDA, 2011).

Campos (2008), citando Byrn e Nagle (1997), relata que a pirólise da madeira dá origem aos mesmos produtos que seriam obtidos pela soma de seus três principais constituintes pirolisados separadamente. A pirólise não ocorre de forma simultânea, mas em etapas, nas quais as hemiceluloses se degradam primeiro em temperaturas entre 200 e 260 °C, seguido da celulose, entre 240 e 350 °C, e lignina, entre 280 e 500 °C.

As análises termogravimétricas podem ser conduzidas de duas formas: a) termogravimetria isotérmica: nessa análise a massa da amostra é registrada em função do tempo com temperatura constante. Órfão e Figueiredo (2001) comentam que, nesse caso, o aquecimento da amostra para atingir a temperatura de reação requer certo período, assim, condições não isotérmicas podem estar envolvidas nos instantes iniciais; b) termogravimetria dinâmica: as amostras são submetidas a um aumento de temperatura, geralmente a uma taxa de aquecimento constante.

Alguns fatores podem influenciar o aspecto das curvas TGA, esses podem ser instrumentais e/ou ligados às características da amostra. Dentre os fatores instrumentais, tem-se a razão de aquecimento do forno, atmosfera do forno, geometria do suporte de amostras e do forno. Já os fatores relacionados às características da amostra são: tamanho de partículas; quantidade de amostra; solubilidade dos gases liberados na própria amostra; calor de reação; compactação da amostra; natureza da amostra; e condutividade térmica da amostra. É muito importante o conhecimento detalhado, por parte do operador, da ação desses fatores, para que se possa tirar o máximo proveito das curvas obtidas (MATOS; MERCURI; BARROS, 2009).

3.3.2 Termogravimetria derivada (DTG)

A termogravimetria derivada (DTG) é a representação matemática da derivada primeira da curva termogravimétrica, em função do tempo ou da temperatura e permite definir com maior precisão os inícios e finais dos eventos térmicos e verificar a presença de eventos simultâneos. Pela Figura 1 ilustra-se um exemplo de um termograma da madeira de *Eucalyptus*. Observa-se que, na curva DTG é mais fácil identificar e avaliar os picos e as temperaturas de máxima perda de massa. Os analisadores termogravimétricos mais modernos são capazes de registrar automaticamente a derivada das curvas de termogravimetria. (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

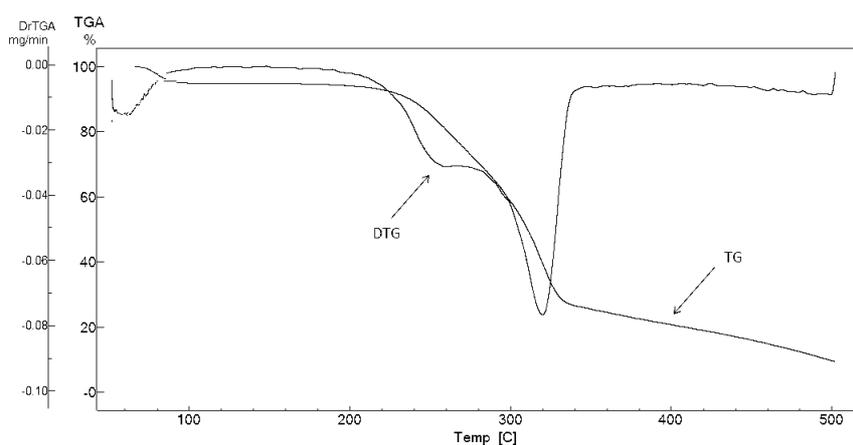


Figura 1 Representação das curvas termogravimétricas (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

3.3.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Calorimetria exploratória diferencial (DSC - do inglês “Differential Scanning Calorimetry”) é uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, termicamente inerte, em

função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura, de maneira que a amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas (IONASHIRO, 2004; MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Quando uma amostra sofre algum tipo de mudança de estado físico ou químico, ocorre a liberação ou absorção de calor. A técnica DSC mede as variações de energia térmica para manter em equilíbrio as temperaturas da amostra e do material de referência, durante o evento térmico. Se durante a análise não ocorrer nenhum fenômeno físico ou químico com a amostra, observa-se uma reta para a variação de temperatura em relação ao tempo (Figura 2a). Havendo liberação de calor, o processo é denominado exotérmico, e ocorre um aumento na temperatura da amostra durante o processo, representada, geralmente, por uma inflexão no perfil temperatura - tempo, por um pico para cima (Figura 2b e 2c). Para um processo endotérmico, com absorção de calor, observa-se diminuição na temperatura da amostra, sendo que a inflexão na curva, é representada, geralmente, por um pico para baixo (Figura 2d e 2e) (BERNAL et al., 2002).

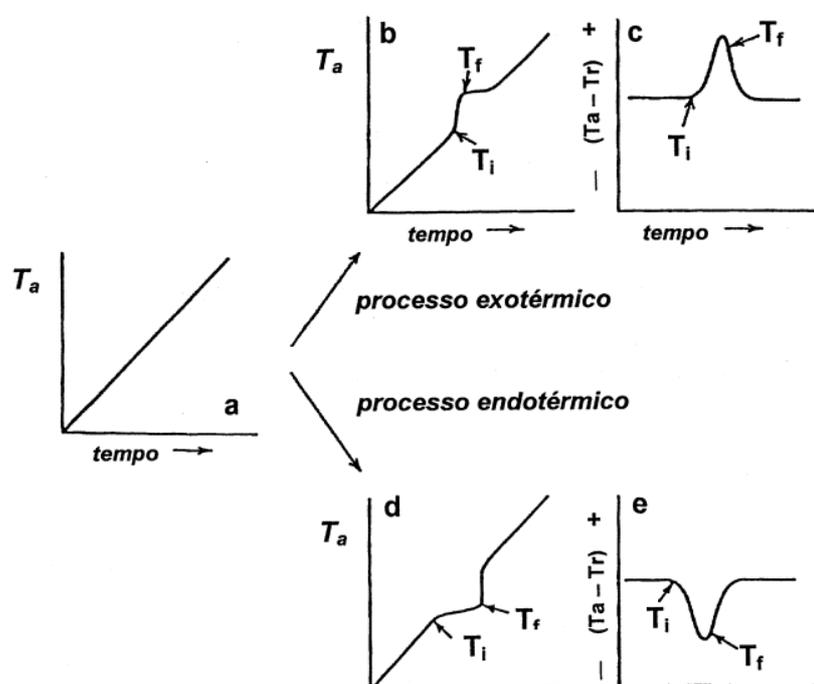


Figura 2 Curva de aquecimento: (a) Ausência de evento térmico; b) e (c) processo exotérmico; c) idem b, porém para sistema diferencial térmico; d) processo endotérmico; e) idem, porém para sistema diferencial térmico

Fonte: Bernal et al. (2002)

3.3.4 Parâmetros cinéticos

A pirólise da biomassa é um fenômeno complexo que envolve uma variedade de processos químicos e físicos que ocorrem por meio de reações paralelas e algumas vezes competitivas. Riegel et al. (2008), citando vários autores, relatam que muitos trabalhos têm estudado o processo de pirólise da biomassa celulósica, com base em modelos que não seguem rigorosamente as etapas e mecanismos físico-químicos envolvidos na decomposição dos principais componentes (celulose, hemiceluloses e lignina) e que apesar de

representarem aproximações, esses métodos têm-se mostrado de grande aplicação prática, por serem capazes de prever a conversão final, apresentando resultados próximos aos valores experimentais.

O estudo da cinética de pirólise é essencial para o entendimento do mecanismo e dos modelos matemáticos dos processos de pirólise, os quais podem levar ao melhoramento das atuais práticas de conversão da biomassa em carvão vegetal. Além disso, à medida que o comportamento da pirólise está diretamente relacionado à composição química do carvão, os parâmetros cinéticos correspondentes, obtidos a partir da análise térmica podem ser usados para a caracterização da biomassa.

A cinética química é muito importante porque estuda as velocidades das reações e os fatores que podem influenciar no processo químico. A temperatura, por exemplo, tem um efeito significativo na energia cinética. Quanto maior a temperatura, maior é a velocidade da reação, ou seja, o aquecimento acelera o acontecimento das reações (MIRANDA, 2011).

O efeito quantitativo da temperatura em uma velocidade de reação foi identificado por Svante Arrhenius no final do século XIX. Ele descobriu que obtinha uma linha reta se colocasse em gráfico, o logaritmo da constante de velocidade em função do inverso da temperatura absoluta. Na Figura 3, apresenta-se essa relação de Arrhenius (MIRANDA, 2011).

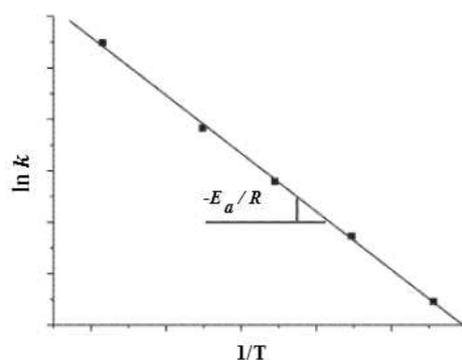


Figura 3 Representação gráfica da expressão de Arrhenius

Fonte: Adaptado de Miranda (2011)

Neste contexto, a interseção é designada $\ln A$ e, por causa da colisão, a inclinação é designada $-E_a/R$, onde R é a constante universal dos gases. Praticamente todos os modelos cinéticos propostos empregam uma lei de velocidade que obedece à Expressão de Arrhenius (Equação 1).

Então, a Equação empírica de Arrhenius é:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (1)$$

onde, k é a constante de velocidade (s^{-1});

A é conhecido como “constante de Arrhenius” ou “fator pré-exponencial” (s^{-1});

E_a corresponde à “energia de ativação” ($J mol^{-1}$);

R é a constante dos gases ($8,314 J K^{-1} mol^{-1}$);

T é a temperatura absoluta (K).

As duas constantes, A e Ea , são conhecidas como parâmetros cinéticos da reação e são encontradas experimentalmente, A é chamado de fator pré-exponencial e Ea é a energia de ativação.

Ferreira (2012) comenta que dentre os parâmetros obtidos no estudo cinético, os mais importantes são a energia de ativação (Ea) e o fator pré-exponencial (A), onde a energia de ativação pode ser considerada como o limiar de energia que deve ser superada antes que as moléculas cheguem perto o suficiente para reagir e formar produtos. Apenas as moléculas com energia suficiente para superar essa barreira de energia vão então reagir. Já o fator pré-exponencial (A) fornece uma medida de frequência com que ocorrem todas as colisões moleculares independentemente do seu nível de energia.

Slopiecka, Bartocci e Fantozzi (2012), Ferreira (2012) e Santos (2012) relatam que a taxa correspondente à decomposição térmica da biomassa, que leva à formação de produtos voláteis e do carvão vegetal, pode ser descrita em termos de produto entre duas funções, uma dependente da temperatura $k(T)$ e, outra, dependente da conversão $f(\alpha)$, Equação 2.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (2)$$

Em que: α representa o grau de conversão do processo (adimensional), t representa o tempo, T a temperatura, $k(T)$ a constante de velocidade de conversão (s^{-1}), dependente da temperatura, $f(\alpha)$ função que representa o modelo da reação e $d\alpha/dt$ é a velocidade da reação (s^{-1}), ou seja, a taxa isotérmica da mudança do grau de transformação (conversão) com o tempo.

O grau de conversão do processo (α) é uma forma normalizada dos valores de perda de massa da amostra decomposta (fração pirolisada) e é definida, de acordo com a Equação 3:

$$\alpha = \frac{m_i - m_a}{m_i - m_f} \quad (3)$$

Em que: m_i é a massa inicial da amostra (mg), m_a é a massa atual da amostra no tempo t (mg) e m_f é a massa da amostra após a pirólise (mg).

A dependência da constante de velocidade de conversão com a temperatura pode ser descrita pela equação de Arrhenius (Equação 4):

$$k(T) = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4)$$

Em que: E_a é a energia de ativação (kJ mol^{-1}), T a temperatura (K), R a constante dos gases ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e A é o fator pré-exponencial (s^{-1}).

Substituindo a Equação (4) na Equação (2) obtém-se a Equação fundamental (5) de métodos analíticos para calcular os parâmetros cinéticos com base nos resultados de TGA.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A f(\alpha) e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (5)$$

Introduzindo a taxa de aquecimento definida como $\beta = dT/dt$ na Equação 5, chega-se a equação da variação do grau de transformação de um sólido em função da temperatura (Equação 6) sendo a temperatura, por sua vez, dependente da taxa β .

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{\frac{-E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (6)$$

A função $f(\alpha)$ depende da quantidade de sólido e da temperatura, separadamente. Integrando a Equação 6, a partir da temperatura inicial T_0 , correspondente à conversão α_0 , até a temperatura de inflexão, $T_{máx}$, sendo $\alpha = \alpha_{máx}$, resulta na Equação 7.

$$g(x) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_{máx}} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_{máx}} e^{\frac{-E\alpha}{RT}} dT \quad (7)$$

Santos (2013) comenta que a expressão $g(x)$ representa o mecanismo reacional em que, em função da complexidade da reação de pirólise, a forma da função $f(\alpha)$ pode ser bastante complexa. A integral não apresenta solução analítica, mas pode ser resolvida por meio de uma expressão algébrica, sendo que muitas dessas expressões exibem resultados grosseiros e até mesmo imprecisos, não podendo ser utilizados indiscriminadamente. No entanto, algumas aproximações têm sido propostas para a resolução dessa integral, utilizando-se, para isso, diferentes modelos cinéticos para a determinação dos parâmetros cinéticos por meio da análise térmica.

Existem vários métodos para calcular os parâmetros cinéticos para um processo, considerando os modelos cinéticos não isotérmicos, como método de Friedman (YAO et al. 2008), Kissinger (KISSINGER, 1956), FWO (FLYNN; WALL, 1966), KAS (KISSINGER, 1956; AKAHIRA; SUNOSE, 1971), além de outros. Esses métodos exigem um conjunto de testes experimentais com taxas de aquecimento diferentes, permitindo determinar os parâmetros cinéticos sem conhecer os mecanismos de reação (SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012).

3.3.5 Métodos dos modelos livres (“model-free”) não isotérmicos

Neste trabalho, os parâmetros cinéticos, energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A), foram determinados, a partir de análise termogravimétrica não isotérmica. Os modelos utilizados para calcular esses parâmetros são chamados de métodos model-free e exigem um conjunto de testes experimentais e diferentes taxas de aquecimento.

3.3.5.1 Método Kissinger

Este método permite a obtenção de parâmetros cinéticos de uma reação em estado sólido sem conhecer o mecanismo de reação. Kissinger (1956) desenvolveu um método não isotérmico model-free em que não é necessário calcular a E_a para cada valor de conversão, para avaliar os parâmetros cinéticos. Esse método permite a obtenção do valor da E_a a partir do gráfico de $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1000/T_m$, para uma série de experimentos com diferentes taxas de aquecimento (β), em que T_m é a temperatura do pico da curva de DTG (SANTOS, 2013; SLOPIECKA; BARTOCCI; FANTOZZI, 2012). O método usa a Equação 8, a energia de ativação pode ser calculada a partir da inclinação da reta, que corresponde a $-E_a/R$:

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{RT_m} \quad (8)$$

3.3.5.2 Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Slopiecka, Bartocci e Fantozzi (2012) e Santos (2013) relatam que esse método assume que a função de conversão $f(\alpha)$ não muda com a alteração da razão de aquecimento para todos os valores de α . Isso envolve a medida de temperaturas correspondentes a valores fixos de α , a partir de experimentos que apresentam diferentes razões de aquecimento. O método FWO (FLYNN;

WALL, 1966; OZAWA, 1965) permite a obtenção da E_a aparente de um gráfico do logaritmo natural das taxas de aquecimento $\ln\beta$ versus $1000/T\alpha$, que representa a relação linear com um dado valor de conversão das diferentes taxas de aquecimento, conforme descrito na Equação 9.

$$\ln(\beta_i) = \ln\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{R g_\alpha}\right) - 5,331 - 1,052 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha i}} \quad (9)$$

Em que, $g(\alpha)$ é a constante a um dado valor de conversão. Os subíndices i e α indicam um dado valor da taxa de aquecimento e um dado valor de conversão, respectivamente. A energia de ativação, E_a , é calculada a partir da inclinação $-1,052 E_a/R$.

3.3.5.3 Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Akahira e Sunose (1971) usaram a técnica da integração do método de Kissinger (1956), porém adotando as temperaturas de conversão e que resultou na Equação 10:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha i}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha R}{E_\alpha g(\alpha)}\right) - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha i}} \quad (10)$$

Por este método, o valor de energia de ativação a uma determinada conversão (perda de massa) pode ser obtido pelo gráfico de $\ln(\beta_i/T_{\alpha i}^2)$ versus $1000/T_{\alpha i}$, em que a inclinação é igual a $- E_a/R$.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo foram analisadas 48 árvores oriundas de três clones híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, plantadas em dois locais diferentes e dois espaçamentos de plantio.

O material foi obtido em plantios comerciais pertencentes à empresa Plantar Siderúrgica. A Tabela 1 apresenta a relação dos clones, locais de plantio, espaçamento e idade dos materiais utilizados neste trabalho.

Tabela 1 Materiais genéticos, locais de plantio, espaçamento e idade dos clones utilizados

Clone	Local de plantio	Espaçamento (m)	Idade (anos)
1	Itacambira	9m ²	5,9
		12m ²	5,9
	Curvelo	9m ²	5,7
		12m ²	5,7
2	Itacambira	9m ²	6,0
		12m ²	6,0
	Curvelo	9m ²	7,4
		12m ²	7,4
3	Itacambira	9m ²	6,8
		12m ²	6,8
	Curvelo	9m ²	5,9
		12m ²	5,9

Na Tabela 2 são apresentadas as informações sobre a precipitação e temperatura média anual, coordenadas geográficas de latitude e longitude,

altitude, empregando-se como elipsóide de referência o *Datum* WGS84, dos municípios de coleta dos materiais, Curvelo e Itacambira, em Minas Gerais.

Tabela 2 Coordenadas geográficas, altitude, temperatura média anual e precipitação dos municípios de Curvelo e Itacambira

Município	Coordenadas geográficas		Altitude (m)	Temperatura média anual (°C)	Precipitação (mm.ano ⁻¹)
	Longitude	Latitude			
Curvelo	44° 25' 51''W	18° 45' 23''S	632	28,0	1308,3
Itacambira	43° 18' 32''W	17° 03' 53''S	1048	29,3	1082,0

4.1 Amostragem

De cada árvore-amostra, foram retirados discos de 2,5 cm de espessura nas posições de 0%, 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial, considerada até um diâmetro mínimo de 5 cm com casca. Os discos foram subdivididos em cunhas opostas, passando pela medula, em que duas cunhas opostas foram destinadas à determinação da densidade básica da madeira. As outras duas cunhas opostas forneceram amostras, que foram utilizadas para todas as análises realizadas na madeira, bem como para a carbonização e, posteriormente, análises da qualidade do carvão vegetal. Para determinação da composição química elementar e estrutural da madeira, do poder calorífico superior e para as análises térmicas utilizou-se uma amostra composta, considerando as posições longitudinais de amostragem por árvore, que foi transformada em serragem, utilizando-se um moinho de laboratório tipo Wiley, de acordo com a norma TAPPI 257 om-85 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, TAPPI, 2001b).

4.2 Densidade básica

Para determinação da densidade básica da madeira utilizaram-se as duas cunhas opostas de cada disco retirado ao longo do fuste. O procedimento adotado foi o método de imersão descrito na norma NBR 11941 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT, 2003), em seguida calculou-se a densidade básica média de cada árvore.

4.3 Poder calorífico superior da madeira

O poder calorífico superior da madeira (PCS) foi obtido em duplicata, utilizando-se um calorímetro digital IKA C-200, segundo os preceitos da norma NBR 8633 (ABNT, 1984).

4.4 Composição química elementar e estrutural da madeira

Para as análises químicas da madeira utilizaram-se as amostras retiradas nos discos, conforme descrito no item 4.1, visando à formação de uma amostra composta por árvore. As amostras compostas foram trituradas e peneiradas. Para as análises químicas estruturais utilizou-se a fração que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retida na peneira de 60 mesh, já para as análise elementares foi utilizada a fração que passou pela peneira de 200 mesh e ficou retida na peneira de 270 mesh.

Para a determinação dos componentes elementares (C, H, N, S e O) da madeira, as amostras foram previamente secas em estufa. Utilizou-se um analisador universal da marca Elementar (modelo Vario Micro Cube), conforme realizado nos trabalhos de Neves et al. (2011), Paula et al. (2011) e Protásio et al. (2011). O analisador utiliza como gases de arraste e ignição o hélio e o

oxigênio, respectivamente. As amostras de 2 mg foram acondicionadas em cápsulas de estanho e completamente incineradas a 1200 °C. O teor de oxigênio foi obtido por diferença em relação aos demais componentes elementares (Equação 11).

$$O (\%) = 100 - C (\%) - H (\%) - N (\%) - S (\%) \quad (11)$$

Em que: O é o teor de oxigênio; C é o teor de carbono; H é o teor de hidrogênio; N é o teor de nitrogênio e S é o teor de enxofre.

Os teores de extrativos da madeira foram determinados em duplicatas, de acordo com a norma TAPPI 204 om-88 (TAPPI, 2001a), utilizando-se o método de determinação de extrativos totais, apenas substituindo o etanol/benzeno, pelo etanol/tolueno.

Os teores de lignina insolúvel foram determinados em duplicata pelo método Klason modificado, de acordo com o procedimento proposto por Gomide e Demuner (1986). A lignina solúvel foi determinada conforme procedimento descrito por Goldschimid (1971). O teor de lignina total foi obtido por meio da soma dos valores de lignina solúvel e insolúvel. O teor de holocelulose foi obtido por meio da análise somativa.

4.5 Carbonização da madeira

As carbonizações foram realizadas em forno elétrico laboratorial do tipo mufla com controle automático de temperatura, adaptado com condensadores para resfriamento dos gases condensáveis que compõem o líquido pirolenhoso.

Foram usados em cada carbonização, aproximadamente 300 g de madeira, em forma de cunha, retirada em cada ponto de amostragem na árvore-amostra, e previamente seca em estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$, até massa constante.

Empregou-se uma taxa de aquecimento de 1,56°C por minuto, temperatura inicial de 30°C, temperatura final de 450°C, permanecendo por um período de 30 minutos na temperatura final, totalizando um tempo de residência aproximado de 5 horas.

Após cada carbonização determinou-se o rendimento gravimétrico em carvão vegetal, em líquido pirolenhoso condensado e em gases não condensáveis em relação à massa seca de madeira. Em seguida, uma parte do carvão vegetal produzido foi utilizado para determinação da densidade aparente e outra parte destinada para as análises químicas imediatas e poder calorífico superior.

4.6 Densidade relativa aparente do carvão vegetal

A densidade relativa aparente do carvão vegetal foi determinada de acordo com o método hidrostático, por meio de imersão em água, conforme descrito por Vital (1984).

4.7 Análise química imediata do carvão vegetal

As amostras de carvão utilizadas para determinação da composição química imediata foram moídas, peneiradas e classificadas, sendo utilizada a fração que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retida na peneira de 60 mesh.

A umidade, os teores de materiais voláteis, teores de cinzas e por diferença, o teor de carbono fixo, em base seca, foram determinados em duplicata, conforme procedimento estabelecido na norma NBR 8112 (ABNT, 1986), substituindo-se o cadinho de platina por cadinho de porcelana.

4.8 Poder calorífico superior do carvão vegetal

As amostras de carvão utilizadas nesta análise foram moídas, peneiradas e classificadas, sendo utilizada a fração que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retida na peneira de 60 mesh. Em seguida, esse material foi levado para a estufa a uma temperatura de 105 ± 3 °C. O poder calorífico superior foi determinado em duplicatas, utilizando um calorímetro digital modelo IKA C-200, conforme a Norma NBR 8633 (ABNT, 1984).

4.9 Análises de calorimetria diferencial exploratória

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

As curvas DSC foram obtidas em atmosfera de nitrogênio com vazão constante de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando-se uma cápsula de alumínio prensada. Foram usados aproximadamente 2mg de serragem, e procedeu-se à análise da temperatura inicial ambiente até temperatura máxima de 450°C , com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.10 Análises termogravimétricas

Os ensaios de análise termogravimétrica para as amostras de madeiras foram realizados, utilizando-se o equipamento DTG60H, da marca Shimadzu Co. As curvas termogravimétricas, de perda de massa em função da temperatura, foram obtidas com cerca de 4 mg de amostra, partindo-se da temperatura ambiente até 500°C , em atmosfera de nitrogênio com vazão de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Foram empregadas quatro taxas de aquecimento de 1,56, 5, 10 e 15°C.min⁻¹, assim como no trabalho de Santos (2013), foram empregadas baixas taxas de aquecimento buscando-se definir detalhadamente as etapas de degradação térmica, além disso o uso de taxas de aquecimento mais lentas minimiza a diferença entre a temperatura do sólido e a temperatura medida pelo sistema termogravimétrico, garantindo uma maior homogeneidade entre a temperatura da amostra e a temperatura no ambiente da termobalança.

O uso de diferentes taxas de aquecimento também é importante para o cálculo da energia de ativação das amostras.

A partir das curvas termogravimétricas, calculou-se a primeira derivada das mesmas como forma de identificar os pontos onde ocorreram os picos das perdas de massa.

4.11 Parâmetros cinéticos

Os procedimentos matemáticos utilizados para analisar os dados termogravimétricos e determinar os parâmetros cinéticos, como energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A), seguiram os modelos de isoconversões de *Kissinger*, Equação 12, *Flynn-Wall-Ozawa*, Equação 13, e *Kissinger-Akahira-Sunose*, Equação 14, conforme descrito em Santos (2013) e Słopiecka, Bartocci e Fantozzi (2012).

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{RT_m} \quad (12)$$

$$\ln(\beta_i) = \ln \left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{R g_\alpha} \right) - 5,331 - 1,052 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha i}} \quad (13)$$

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha i}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_{\alpha} R}{E_{\alpha} g(\alpha)}\right) - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha i}} \quad (14)$$

4.12 Delineamento estatístico adotado

Para a avaliação da qualidade da madeira e do carvão vegetal foi adotado o delineamento inteiramente casualizado, disposto em esquema fatorial 3 x 2 x 2, sendo 3 clones, 2 locais e 2 espaçamentos, com quatro repetições. Foi usado um teste de comparação múltipla das médias dos tratamentos, utilizando o programa Sisvar (FERREIRA, 2011).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização química, física e energética da madeira

Na Tabela 3, encontra-se o resumo da análise de variância realizada para os teores de extrativos totais, lignina total, holocelulose, densidade básica e poder calorífico superior da madeira.

Tabela 3 Resumo da análise de variância realizada para as características químicas, densidade básica e poder calorífico superior da madeira

FV	GL	Quadrado médio				
		EXT	LIG	HOLO	DB	PCSM
Clone (C)	2	1,435	0,420	3,413	0,008884*	1001
Local (L)	1	1,725	0,213	3,178	0,000456	157209*
Esp (E)	1	2,765	16,685*	5,845	0,002002*	23188*
C x L	2	1,944	0,051	1,508	0,001798*	1971
C x E	2	8,094*	2,438	5,499	0,000379	6830
L x E	1	0,484	1,864	0,450	0,00042	2596
C x L x E	2	0,085	0,462	1,683	0,000108	9702
Erro	36	0,914	0,734	2,185	0,000339	4029
CVe (%)	-	21,38	2,86	2,26	3,6	1,4
Média geral	-	4,4725	30	65,52	0,512	4528

FV: fonte de variação; GL: graus de liberdade; CVe: coeficiente de variação experimental (%); EXT: teor de extrativos totais (%); LIG: teor de lignina (%); HOLO: teor de holocelulose (%); DB: densidade básica da madeira (g.cm^{-3}); PCSM: poder calorífico superior da madeira (cal.g^{-1}). *: significativo a 5% de probabilidade.

Observa-se que o teor de extrativos da madeira foi influenciado pela interação clone x espaçamento. O desdobramento dessa interação e a avaliação do efeito de clone dentro de espaçamento revelou que o efeito do clone só foi observado quando os materiais genéticos foram plantados no espaçamento de 9 m^2 . Nesse espaçamento, o clone 2 apresentou o maior teor de extrativos (5,76%), o clone 3 obteve os menores teores (3,74%), enquanto o clone 1 apresentou

valores intermediários (4,64%), não diferindo estatisticamente dos demais clones (Figura 4).

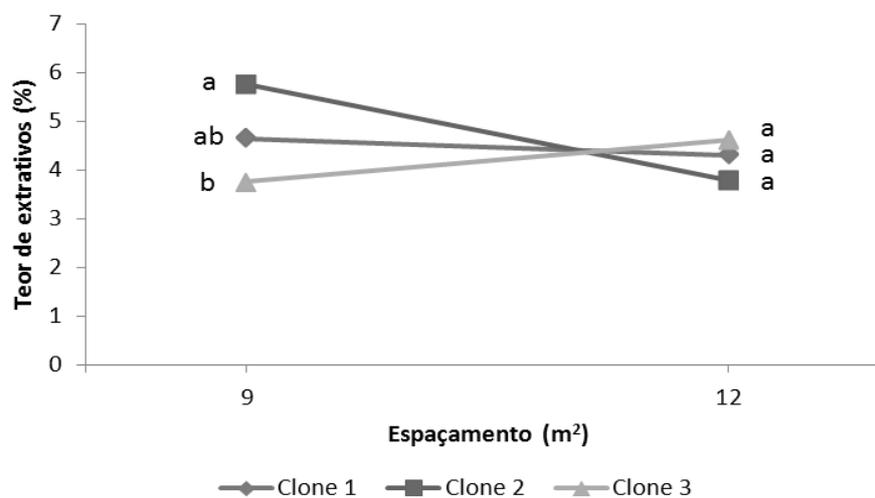


Figura 4 Teor médio de extrativos da madeira dos clones, em função do espaçamento de plantio

Nota: Médias seguidas pela mesma letra, dentro de cada espaçamento, não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Os teores de extrativos encontrados para madeira de *Eucalyptus* estão de acordo com trabalho de Pereira et al. (2013a), os autores estudaram seis clones de eucalipto para produção de carvão vegetal e obtiveram valores médios entre 3,1 e 5,0%. Neves et al. (2013) avaliaram a qualidade da madeira de quatro clones de *Eucalyptus*, com idades entre 55 e 67 meses para produção de bioenergia e encontraram valores médios de 3,2%, inferior ao observado neste trabalho.

Pereira et al. (2013a) comentam que a presença de extrativos pode ou não contribuir favoravelmente com o rendimento gravimétrico em carvão vegetal. Isso ocorre porque alguns tipos de extrativos, como por exemplo, os

ácidos graxos e esteroides, são degradados em temperaturas inferiores à temperatura final de carbonização, portanto não contribuem para o rendimento e propriedades do carvão vegetal. Entretanto, Rowell e Levan-Green (2005) relatam que os extrativos fenólicos comumente presentes em madeiras adultas têm importante influência no aumento do poder calorífico da madeira e do carvão vegetal devido aos seus altos teores de carbono.

Com relação ao teor de lignina da madeira o único fator que apresentou efeito significativo foi o espaçamento, sendo que os maiores espaçamentos propiciaram maiores teores de lignina, entretanto dentro do mesmo espaçamento não houve diferença significativa entre os clones (Figura 5).

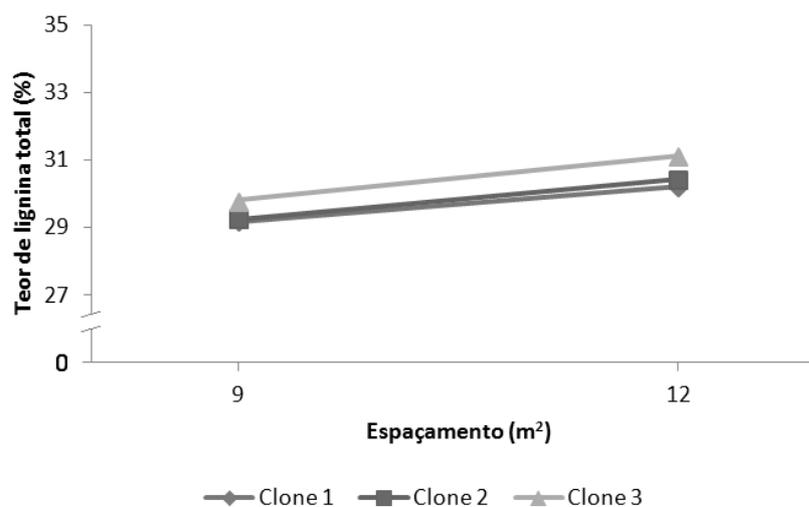


Figura 5 Teor médio de lignina total da madeira dos clones, em função do espaçamento de plantio

Os teores médios de lignina total obtidos são adequados para madeiras para produção de energia e estão de acordo com valores relatados na literatura

para madeiras do gênero *Eucalyptus* (CASTRO et al., 2013; PEREIRA et al., 2013a; NEVES et al., 2013; ARANTES et al., 2011)

A lignina é o componente da madeira mais estável termicamente, quando comparada à holocelulose e com a própria madeira, sendo assim é desejável que madeiras destinadas à produção de carvão vegetal possuam elevados teores deste componente. Vários autores relatam que a estabilidade térmica apresentada pela lignina afeta positivamente o rendimento gravimétrico da carbonização, o teor de carbono fixo do carvão vegetal, a densidade relativa aparente e o poder calorífico do carvão (DEMIRBAS, 2001; SHARMA et al., 2004; TRUGILHO et al., 1997; VALE; DIAS; SANTANA, 2010).

Nos últimos anos, os pesquisadores vêm observando que além do teor de lignina total é importante caracterizar o tipo de lignina predominante na madeira. Para madeiras destinadas à produção de carvão vegetal, deve-se procurar por materiais genéticos com menores relações siringil/guaiacil, uma vez que o grupo guaiacil é mais preservado no processo de pirólise (SOARES, 2011). O grupo siringil possui um grupo metoxila a mais do que o guaiacil, tornando-se mais reativo, ou seja, mais facilmente oxidado durante a pirólise, resultando em menores rendimentos gravimétricos em carvão vegetal.

O teor de holocelulose corresponde à soma dos carboidratos, celulose mais hemiceluloses, da madeira. O teor de holocelulose não apresentou efeito significativo de clone, local, espaçamento e interações, apresentando valor médio de 65,52% (Tabela 3). Trugilho, Lima e Mendes (1996) e Neves et al. (2011) encontraram teores de holocelulose entre 68,52 e 72,47% e 64,77 e 68,28%, respectivamente. Apesar desses altos teores de holocelulose serem características inerentes da madeira esses componentes são indesejáveis, quando a madeira se destina à produção carvão vegetal, isso porque apresentam decomposição térmica entre 200 e 350°C sendo completamente degradados durante o processo de carbonização que atinge temperaturas acima de 450°C.

A densidade básica da madeira apresentou efeito significativo do espaçamento e da interação clone x local (Tabela 3). As árvores que cresceram em maiores espaçamentos proporcionaram madeiras com densidades mais elevadas ($0,518 \text{ g.cm}^{-3}$), enquanto nos menores espaçamentos a média de densidade da madeira foi estatisticamente inferior ($0,505 \text{ g.cm}^{-3}$). Roque e Ledzema (2003) também observaram o mesmo efeito em experimento com árvores de teca, entretanto não existe uma coerência entre a interação do espaçamento de plantio com a densidade básica da madeira, uma vez que outros autores não observaram o mesmo comportamento, sendo que, em alguns casos, o aumento do espaçamento contribui para uma diminuição da densidade básica (GARCIA; CORRADINI; ALVARENGA, 1991) e, em outros casos, não houve relação entre o espaçamento e a densidade da madeira (ELOY et al., 2013; VITAL; DELLA LUCIA; 1987).

O desdobramento da interação e a avaliação do efeito de clone dentro de local de plantio (Figura 6) mostra que o clone 3 apresentou menor densidade básica da madeira ($0,484 \text{ g.cm}^{-3}$) dentre os materiais plantados na localidade Itacambira. Em Curvelo, o clone 1 obteve madeira mais densa ($0,547 \text{ g.cm}^{-3}$). Neves et al. (2011) também encontraram efeito significativo da interação entre clones e locais de plantio para diversas propriedades da madeira, incluindo a densidade básica média da árvore e em discos retirados na altura do DAP, confirmando que o local de plantio exerce influência nas características da madeira.

Castro et al. (2013), avaliando dados de clones de 18 povoamentos, no cerrado mineiro para produção de carvão vegetal, encontraram valores médios de densidade básica da madeira de $0,520 \text{ g.cm}^{-3}$, semelhante à média geral obtida nesse trabalho ($0,510 \text{ g.cm}^{-3}$).

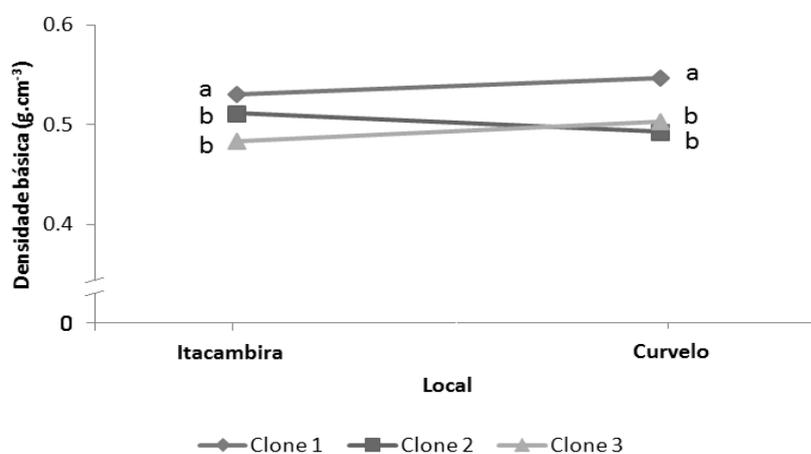


Figura 6 Valores médios de densidade básica da madeira dos clones, em função do local de plantio

Nota: Médias seguidas pela mesma letra, dentro de cada local, não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

É consenso entre vários autores que a densidade básica é um dos fatores mais importantes a serem considerados para os mais diversos usos da madeira, pois além de afetar as demais propriedades interfere de forma significativa na qualidade de seus derivados.

Para produção de carvão vegetal é desejável madeiras mais densas, uma vez que essa propriedade está diretamente relacionada com as características quantitativas e qualitativas do carvão vegetal. No entanto, é necessário mencionar que a densidade básica não é um parâmetro único de avaliação da potencialidade energética de clones de *Eucalyptus e*, deve-se considerar também as características químicas e a produtividade de massa seca, pois essa se relaciona diretamente com a produtividade de carvão vegetal (NEVES et al., 2011; LIMA; SILVA; LAVORANTI, 2011; TRUGILHO et al., 2001).

O poder calorífico superior da madeira apresentou efeito significativo tanto para o espaçamento quanto para o local de plantio (Tabela 3). O maior

espaçamento de plantio acarretou em maiores valores de poder calorífico ($4550 \text{ kcal.kg}^{-1}$), enquanto no espaçamento de 9 m^2 por planta o valor médio foi $4506 \text{ kcal.kg}^{-1}$.

Quanto ao efeito do local, observou-se que os materiais que foram cultivados na localidade de Curvelo apresentaram maior valor médio de poder calorífico da madeira ($4586 \text{ kcal.kg}^{-1}$) e os materiais plantados na localidade Itacambira foram estatisticamente inferiores, com valor médio $4471 \text{ kcal.kg}^{-1}$.

Os valores encontrados neste trabalho são semelhantes aos valores relatados na literatura. Neves et al. (2013) obtiveram valores médios de $4585 \text{ kcal.kg}^{-1}$, para madeira de quatro clones de eucalipto, Barros et al. (2010), avaliando o potencial energético de duas espécies amazônicas obteve os valores médios de poder calorífico da madeira $4384 \text{ kcal.kg}^{-1}$ e $4381 \text{ kcal.kg}^{-1}$, para as espécies *Acacia auriculiformis* e *Ormosia paraensis*, respectivamente.

O poder calorífico é um excelente parâmetro para se avaliar a potencialidade energética de combustíveis de biomassa (PROTÁSIO et al., 2011; BRAND, 2010; FRIEDL et al., 2005; PARIKH; CHANNIWALA; GHOSAL, 2005), sendo definido como a quantidade de energia liberada na combustão completa de uma unidade de massa do material combustível e apresenta significativa dependência da constituição química elementar e mineral da biomassa (PROTÁSIO et al., 2011).

Brand (2010) ressalta que o poder calorífico dos biocombustíveis é influenciado pelo teor de lignina, pois esse componente é rico em carbono e hidrogênio, pois quando tais elementos são queimados liberam grande quantidade de calor, logo se espera que madeira com maiores teores de lignina acarretem maior poder calorífico.

5.2 Caracterização química elementar da madeira

Na Tabela 4, encontra-se o resumo da análise de variância realizada para os teores de nitrogênio, carbono, hidrogênio e oxigênio da madeira dos clones de *Eucalyptus*. Observa-se que os teores de carbono e oxigênio não apresentaram nenhum efeito significativo. Entretanto, os teores de nitrogênio e hidrogênio apresentaram efeito significativo de clone e interação tripla, respectivamente.

Tabela 4 Resumo da análise de variância realizada para os teores de nitrogênio, carbono, hidrogênio e oxigênio da madeira

FV	GL	Quadrado médio			
		N (%)	C (%)	H (%)	O (%)
Clone (C)	2	0,0013*	7,7853	0,1641	10,1300
Local (L)	1	0,0005	0,2080	0,0463	0,4720
Esp (E)	1	0,0003	11,5052	0,0525	13,2300
C x L	2	0,0002	3,0725	0,1353	4,3526
C x E	2	0,0002	1,4710	0,1245	2,5373
L x E	1	0,0005	15,1875	0,2568	19,2280
C x L x E	2	0,0001	10,0622	0,2796*	13,8028
Erro	36	0,0003	4,8376	0,0768	6,1315
CVe (%)	-	14,27	4,67	4,51	5,31
Média geral	-	0,115	47,06	6,15	46,67

FV: fonte de variação; GL: graus de liberdade; CVe: coeficiente de variação experimental (%); N: teor de nitrogênio (%); C: teor de carbono (%); H: teor de hidrogênio (%); O: teor de oxigênio (%). *: significativo, a 5% de probabilidade.

Reis et al. (2012) comentam que a caracterização elementar da madeira para finalidades energéticas é essencial, pois para tal utilização é desejável que a madeira contenha menores quantidades de oxigênio e elevados teores de carbono e hidrogênio, uma vez que esses componentes elementares apresentam correlações diretas com o poder calorífico da biomassa.

O efeito do material genético foi significativo para o teor de nitrogênio, sendo que o clone 3 apresentou os menores teores desse componente (Figura 7). A presença de nitrogênio na composição da madeira resulta na formação de óxidos de nitrogênio após a combustão (KUMAR et al., 2010; BILGEN; KAYGUSUZ, 2008). Esses gases são altamente tóxicos e poluentes ao ambiente, sendo assim, quantidades diminutas desse componente elementar são desejáveis no processo de carbonização da madeira. Além disso, o teor de nitrogênio não apresenta relação positiva com o poder calorífico superior da biomassa (HUANG et al., 2009). Portanto, apesar da diferença significativa observada entre os materiais, todos os clones apresentaram baixos valores de nitrogênio, não comprometendo a sua utilização bioenergética.

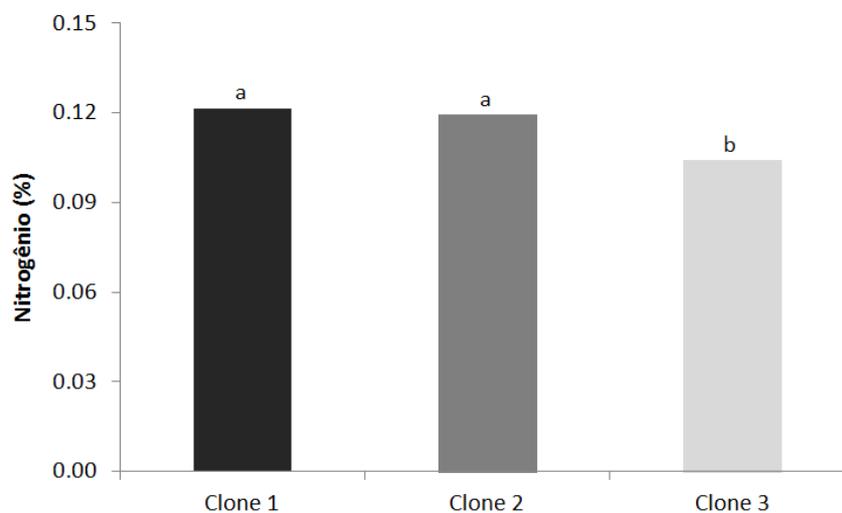


Figura 7 Valores médios de nitrogênio na madeira, em função do clone

Outro componente indesejável a materiais com vistas à produção de energia é o enxofre, pois assim como o nitrogênio, teores significativos desses materiais ocasionam poluição ambiental com a formação de óxidos sulfurosos

tóxicos, corrosão de equipamentos e ainda contribuem para diminuição do poder calorífico do material. Pela análise elementar da madeira não foram detectados teores de enxofre nos materiais estudados.

Protásio et al. (2013) estudando três clones de *Eucalyptus urophylla* e quatro clones de *Eucalyptus grandis*, aos 42 meses de idade, encontraram teores de hidrogênio, carbono, nitrogênio e oxigênio de 6,29%, 48,39%, 0,10 e 45,03, respectivamente, valores semelhantes ao observado neste estudo.

Segundo Protásio et al. (2011), baixos valores de hidrogênio na composição da madeira resultam em uma alta relação C/H, fato esse indesejável quando se visa à produção de energia, pois pequenos acréscimos no teor de hidrogênio promovem elevado ganho no valor calórico dos combustíveis de biomassa. Esses autores encontraram, por meio da análise de regressão linear simples que, a cada 1% de acréscimo no teor de hidrogênio ocorre um aumento de, aproximadamente, 515 kcal kg⁻¹ no poder calorífico superior da biomassa vegetal. Os mesmos autores observaram que a cada 1% de acréscimo no teor de carbono ocorre um aumento de apenas 64,14 kcal kg⁻¹ no valor calórico da biomassa.

5.3 Carbonização da madeira e caracterização do carvão vegetal

Na Tabela 5, encontra-se o resumo da análise de variância realizada para o rendimento gravimétrico, densidade relativa aparente, poder calorífico superior e análise química imediata do carvão vegetal.

Observa-se que o rendimento gravimétrico em carvão vegetal apresentou efeito significativo de clone e interações de clone x local e clone x espaçamento. O desdobramento e avaliação do efeito de clone dentro de local de plantio mostra que, em Itacambira, os materiais não apresentaram diferença significativa entre si, já dentre os materiais provenientes de Curvelo o clone 3 destacou-se,

apresentando o maior rendimento gravimétrico em carvão vegetal, sendo o maior valor absoluto (37,62%), dentre todos os tratamentos analisados (Figura 8).

Tabela 5 Resumo da análise de variância realizada para o rendimento gravimétrico em carvão vegetal, densidade relativa aparente, poder calorífico superior e análise química imediata do carvão vegetal

FV	GL	Quadrado médio					
		RGCV	DRA	PCSCV	VOL (%)	CNZ (%)	TCF (%)
Clone (C)	2	5,803*	0,011*	1001,313	4,665	0,045*	5,515
Local (L)	1	4,219	0,002	157208,5	0,047	0,069	0,230
Esp (E)	1	0,248	0,000	23188,02	0,032	0,021	0,103
C x L	2	6,283*	0,003	1970,646	10,945*	0,016	11,597*
C x E	2	3,421*	0,001	6830,146*	1,747	0,019	1,398
L x E	1	0,628	0,003	2596,021	0,159	0,091*	0,010
C x L x E	2	0,759	0,001	9701,896	2,133	0,018	1,771
Erro	36	0,626	0,001	4029,090	1,539	0,011	1,546
CVe (%)	-	2,19	9,59	1,78	4,85	17,16	1,68
Média	-	36,05	0,356	7188	25,58	0,61	73,82

FV: fonte de variação; GL: graus de liberdade; CVe: coeficiente de variação experimental (%); RGCV: rendimento gravimétrico em carvão vegetal (%), DRA: densidade relativa aparente ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); PCSCV: poder calorífico superior do carvão vegetal; VOL: materiais voláteis (%); CNZ: cinzas (%); TCF: teor de carbono fixo (%)
*: significativo, a 5% de probabilidade.

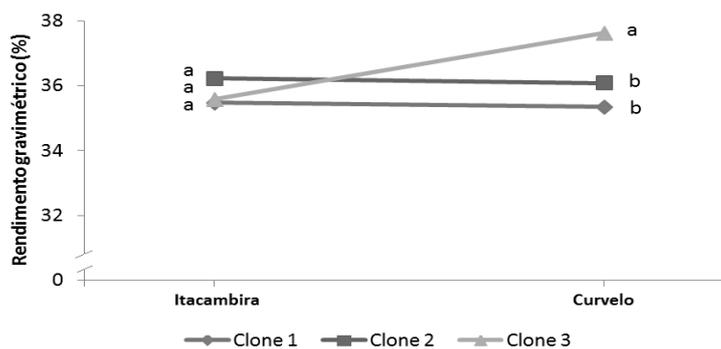


Figura 8 Valores médios de rendimento gravimétrico em carvão vegetal, em função do local de plantio

Nota: Médias seguidas pela mesma letra, dentro de cada local, não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Pelo desdobramento e avaliação do efeito de clone dentro de espaçamento de plantio, observou-se que o clone 1, plantado no espaçamento de 12 m², apresentou o menor rendimento em carvão (34,80%), enquanto os outros materiais obtiveram rendimentos superiores a 36%. No espaçamento de 9 m² não foi observada influência do material genético, no rendimento de carvão vegetal (Figura 9).

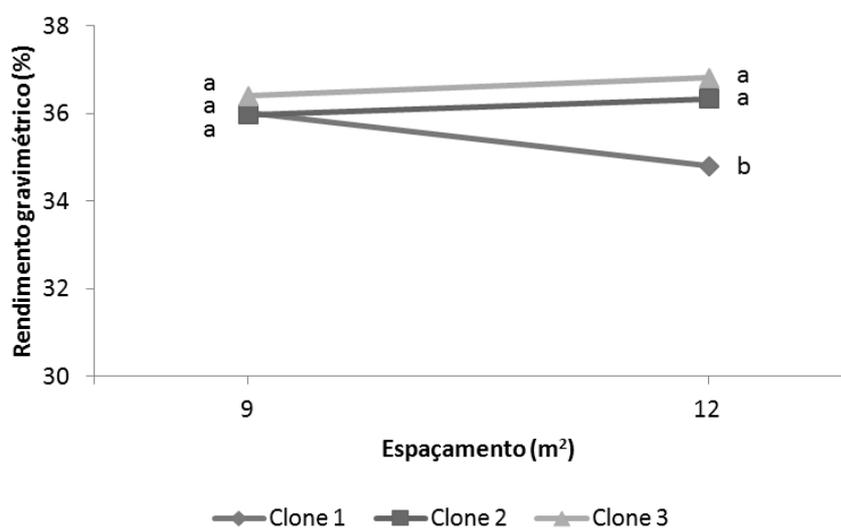


Figura 9 Valores médios de rendimento gravimétrico em carvão vegetal, em função do espaçamento de plantio

Nota: Médias seguidas pela mesma letra, dentro de cada espaçamento, não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Rosillo-Calle e Bezzon (2005) relatam que o rendimento em carvão vegetal no Brasil é, em média, 35%, a média observada neste trabalho foi 36,05%, um pouco superior à média relatada pelos autores. Trugilho et al. (2001), estudando clones de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*, aos 7 anos de idade, encontraram valores médios de rendimento gravimétrico em

carvão, variando de 33,33% a 39,12%. Castro et al. (2013), estudando diferentes clones com idade entre 3 e 7 anos, obtiveram menores rendimentos, com valor médio de 33,11%, o que provavelmente ocorreu em função de alguns materiais serem mais jovens. Vale ressaltar que o rendimento gravimétrico em carvão vegetal sofre influência da temperatura e do tempo de carbonização, sendo que maiores temperaturas implicam em menores rendimentos e maior teor de carbono fixo (VIEIRA et al., 2013; TRUGILHO; SILVA, 2001).

A densidade relativa aparente do carvão vegetal foi estatisticamente diferente entre os materiais genéticos estudados, sendo que o clone 3 apresentou os menores valores médios ($0,326 \text{ g.cm}^{-3}$), conforme ilustra a Figura 10. Os clones 1 e 2 apresentaram valores semelhantes $0,371$ e $0,370 \text{ g.cm}^{-3}$, respectivamente. Vale ressaltar que o clone 3 apresentou também a menor densidade básica da madeira. Antal e Grønli (2003) comentam que a densidade do carvão é linearmente proporcional à densidade básica da madeira com uma constante de proporcionalidade de 0,82.

O valor médio de densidade relativa aparente dos materiais estudados foi $0,360 \text{ g.cm}^{-3}$. Esse valor é maior que o encontrado por Botrel et al. (2007), que avaliaram o carvão vegetal produzido a partir de nove clones híbridos de *Eucalyptus* spp. com 78 meses e encontraram valores médios de $0,336 \text{ g.cm}^{-3}$. Trugilho et al. (2001), estudando sete clones de *E. grandis* e três clones de *E. saligna*, aos sete anos de idade, obtiveram um valor médio de $0,450 \text{ g.cm}^{-3}$ para densidade aparente, valor maior que o encontrado neste trabalho. Essa discrepância de resultados está relacionada a diferenças entre os materiais genéticos, tendo em vista que a temperatura de carbonização e taxa de aquecimento foram as mesmas.

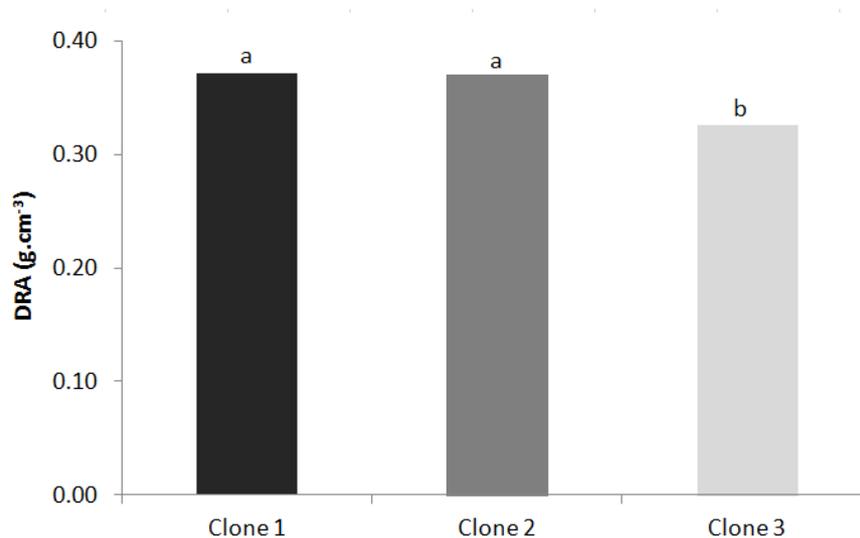


Figura 10 Valores médios de densidade relativa aparente do carvão vegetal em função do clone

Botrel et al. (2007) ressaltam a importância da densidade do carvão para fins siderúrgicos, pois essa característica está diretamente relacionada à resistência mecânica do mesmo. A densidade relativa aparente relaciona-se com importantes aspectos operacionais e produtivos das usinas siderúrgicas, pois quanto maior a referida densidade, menores os custos de transporte e de armazenamento do carvão e, simultaneamente, melhor o aproveitamento do volume útil do alto-forno siderúrgico.

Quanto ao poder calorífico superior do carvão vegetal observou-se efeito significativo da interação entre os clones e o espaçamento de plantio. O desdobramento e avaliação do efeito de clone dentro de espaçamento de plantio mostra que, somente no menor espaçamento (9 m²), existe diferença entre os materiais genéticos (Figura 11). Os maiores valores médios foram obtidos no menor espaçamento por planta (7213 kcal.kg⁻¹), sendo que nesta condição o clone 3 apresentou o menor valor dentre todos os materiais avaliados. Já no

espaçamento 12 m² observou-se menor variação do poder calorífico entre os clones, os quais não diferiram estatisticamente.

Neves et al. (2011) obtiveram valor médio de 7654 kcal.kg⁻¹ para clones de eucalipto em diferentes locais de cultivo e idades. Reis et al. (2012), estudando clones de *Eucalyptus urophylla* aos sete anos, encontraram valores médios de poder calorífico 7086 kcal.kg⁻¹. Para fins siderúrgicos é desejável carvões com maiores poderes caloríficos, visto que esses refletem em menor consumo do redutor (carbono) para uma mesma produtividade e garante, para um mesmo volume de carvão, maior quantidade de calor desprendido durante a combustão (PROTÁSIO et al., 2011; NEVES et al., 2011).

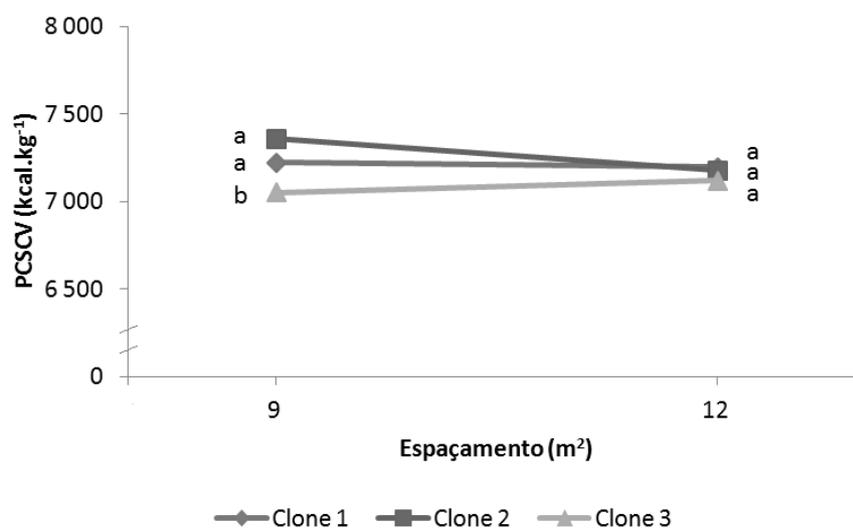


Figura 11 Valores médios do poder calorífico superior do carvão vegetal, em função do espaçamento de plantio

Nota: Médias seguidas pela mesma letra, dentro de cada espaçamento, não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Os teores de materiais voláteis e de carbono fixo sofreram influência da interação entre os clones e os locais de plantio (Tabela 5). O desdobramento e

avaliação do efeito de clone dentro de local de plantio indica que, na localidade de Itacambira, os clones não apresentaram diferenças significativas entre si para as variáveis analisadas. O clone 2, quando plantado em Curvelo, destacou-se dos demais pois apresentou menor teor de materiais voláteis (24,25%) acompanhado de um maior teor de carbono fixo (75,27%) (Figura 12A e 12B).

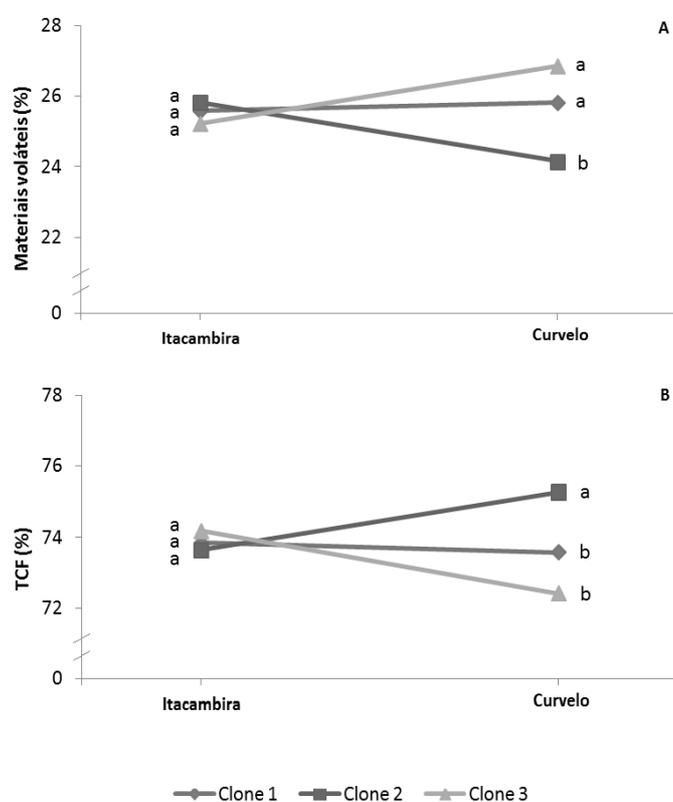


Figura 12 Valores médios do poder calorífico superior do carvão vegetal, em função do local de plantio

Nota: Médias seguidas pela mesma letra, dentro de cada local, não diferem entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Botrel et al. (2007) encontraram valor médio no teor de carbono fixo de 74,25%, valor semelhante ao encontrado neste trabalho, enquanto Trugilho et al.

(2005) encontraram valor médio de 69,04%. Ambos os autores analisaram clones de *Eucalyptus* aos sete anos de idade e a mesma temperatura final de carbonização utilizada neste trabalho.

Pinheiro e Sèye (1998), relatam que, em carbonizações, com temperatura final igual a 450 °C, o teor em carbono fixo é, em média, igual a 75%, sendo esse o valor mínimo para a utilização do carvão vegetal na siderurgia.

O teor de materiais voláteis dos clones variou entre 24,15 e 26,85%. Brand (2010) afirma que combustíveis com altos teores de carbono fixo e baixos teores de materiais voláteis tendem a se queimar mais lentamente, requerendo longo tempo de residência na fornalha para a queima total, quando comparados com combustíveis com baixo índice de carbono.

O teor de cinzas apresentou efeito significativo de clone e interação local x espaçamento de plantio. Apesar das diferenças significativas entre os clones, os teores de cinzas foram baixos (Figura 13), apresentando valores médios de 0,61%. Uma das vantagens do carvão vegetal, em relação ao carvão mineral para uso siderúrgico, relaciona-se exatamente ao seu baixo teor de minerais. Altos teores desses componentes no carvão são indesejáveis para produção de ferro gusa e de ferro-liga, pois, dependendo da composição das cinzas, esses materiais tornam-se quebradiços, menos maleáveis e com campos favoráveis à propagação de trincas e fissuras.

Observa-se ainda que o teor de cinzas apresentou o maior coeficiente de variação (17,16%) dentre as características analisadas. Este fato deve-se a maior variabilidade no combustível devido à sua pequena quantidade percentual, quando comparada aos outros constituintes químicos do carvão vegetal.

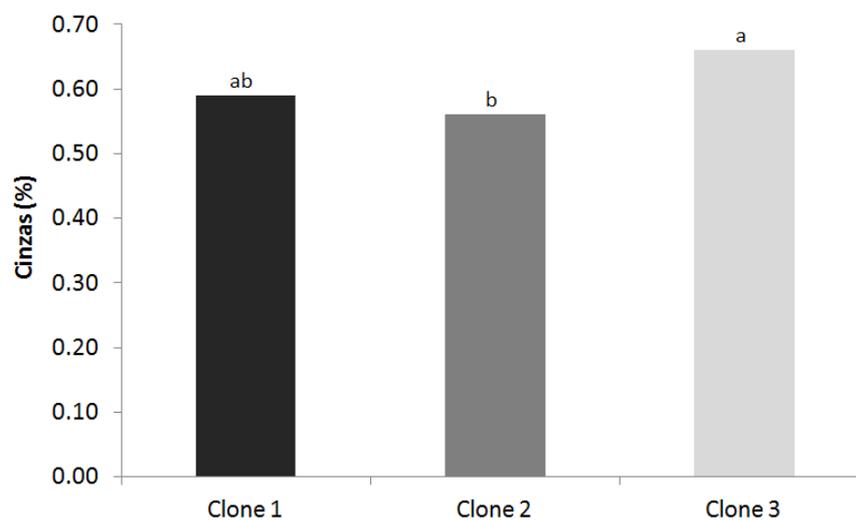


Figura 13 Teores médios de cinzas do carvão vegetal, em função do clone

Na Tabela 6 é apresentado o desdobramento do efeito da interação entre o local e o espaçamento de plantio. Observa-se que o efeito do espaçamento somente foi significativo, quando os materiais foram plantados em Itacambira, sendo que maiores espaçamentos propiciaram um aumento no teor de cinzas do carvão vegetal produzido.

Tabela 6 Valores médios do teor de cinzas do carvão vegetal, em função da interação entre local e espaçamento de plantio

Local	Espaçamento	Teor de cinzas (%)
Itacambira	9 m ²	0,503 b
	12 m ²	0,632 a
Curvelo	9 m ²	0,666 a
	12 m ²	0,620 a

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

5.4 Análise calorimetria exploratória diferencial

A Figura 14A ilustra as curvas de DSC da madeira dos clones de *Eucalyptus*. Observa-se que todas as curvas de DSC apresentaram comportamento semelhante, o que pode ser atribuído à semelhança na composição química estrutural e elemental dos materiais genéticos. Com o objetivo de facilitar a identificação dos picos de variação de energia, destaca-se na Figura 14B o comportamento do clone 1, plantado nos dois espaçamentos e na localidade de Itacambira, utilizando taxa de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

As curvas de DSC permitem caracterizar se, durante o processo de aquecimento, as amostras sofrem reações endotérmicas, quando ocorre absorção de calor, ou exotérmicas, quando ocorre liberação de calor.

Oliveira (2009), citado por Pereira et al. (2013b), comentam que os dados de DSC devem ser analisados sempre com cautela, já que eles mostram o efeito total das reações que incidem diretamente sobre a madeira, denominadas reações primárias, e aquelas que incidem na decomposição dos produtos intermediários, como vapores orgânicos e levoglucosana, denominadas reações secundárias, sendo essas reações complexas, consecutivas e, ou, simultâneas.

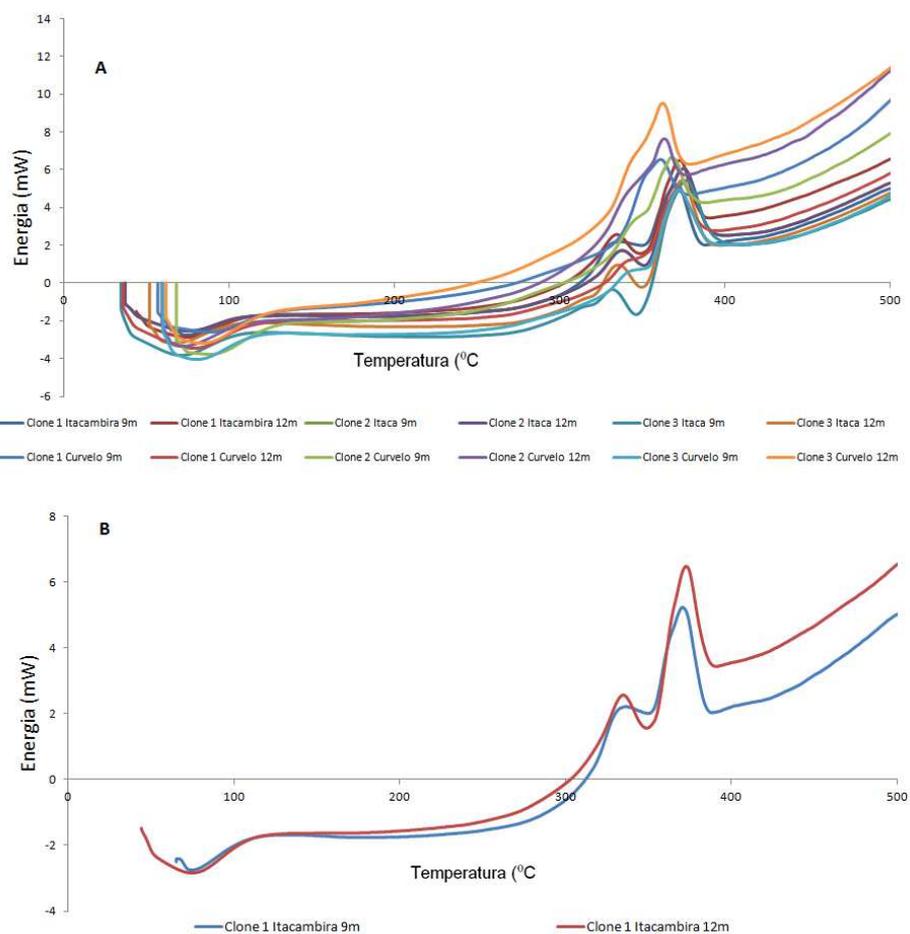


Figura 14 Curvas de DSC para a madeira dos diferentes tratamentos (A) e curva de DSC para madeira do clone 1, localidade Itacambira (B), conduzidas em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Observa-se, pela Figura 14, que do início do processo até por volta de 110°C , ocorrem reações de absorção de calor, caracterizando um pico endotérmico. Esta faixa de temperatura está relacionada à secagem do material,

ou seja, trata-se de uma fase que necessita de energia para retirada da água presente na amostra.

Na faixa de temperatura entre 100 a 250°C, observa-se uma estabilização do processo, não apresentando variação de energia das amostras. Posteriormente a essa fase, têm-se a formação do primeiro pico exotérmico, que começa a ser formado em média a 262°C, conforme pode ser observado na Figura 14. Observa-se, pela Tabela 7, que não houve grande variação entre os materiais com relação ao início do processo de liberação de calor, o que pode ser confirmado através do baixo coeficiente de variação entre as amostras.

A temperatura máxima do 1º pico exotérmico variou entre 283 e 338°C, com valor médio de 328°C. Os valores encontrados foram semelhantes ao obtido por Pereira et al. (2013b) e inferiores ao observado por Soares (2011), que encontraram valores médios de 329°C e 362°C, respectivamente. Segundo Soares (2011) esse primeiro pico da curva DSC pode ser atribuído à combustão das hemiceluloses e celulose.

Assim como relatado por Pereira et al. (2013b), observou-se uma queda no fluxo de calor após a formação do primeiro pico, o que pode estar relacionado ao início da decomposição da celulose, que se caracteriza por reações de despolimerização com consumo de energia.

A temperatura máxima do 2º pico exotérmico variou entre 345 e 363°C, com valor médio de 359°C, novamente houve pouca variação entre os clones, proporcionando um coeficiente de variação de 1,27%. Observa-se que, para todas as amostras, o segundo pico foi sempre maior que o primeiro, provavelmente devido ao maior poder energético da lignina, justificado pela presença de ligações mais fortes na mesma (ligações duplas C=C e ligações entre carbonos aromáticos). Já Oliveira (2009) relaciona a formação desse pico à degradação dos produtos originários durante a decomposição térmica da

celulose. Ou seja, a degradação da celulose é endotérmica, porém tal degradação origina produtos que sofrem degradação secundária, que é exotérmica.

Tabela 7 Temperaturas de início da fase exotérmica e dos picos máximos das curvas DSC da madeira de todos os tratamentos

Local	Clone	Esp.	Temperatura (°C)		
			Início fase exotérmica	Máxima 1° pico	Máxima 2° pico
Itacambira	1	9 m ²	271	324	358
Itacambira	1	12 m ²	261	328	361
Itacambira	2	9 m ²	265	327	361
Itacambira	2	12 m ²	267	330	359
Itacambira	3	9 m ²	257	327	358
Itacambira	3	12 m ²	263	327	361
Curvelo	1	9 m ²	262	283	345
Curvelo	1	12 m ²	260	335	360
Curvelo	2	9 m ²	261	338	360
Curvelo	2	12 m ²	257	333	359
Curvelo	3	9 m ²	260	335	363
Curvelo	3	12 m ²	261	338	358
Média			262	327	359
Máximo			271	338	363
Mínimo			257	283	345
Cve (%)			1,53	4,48	1,27

5.5 Análise termogravimétrica (TGA) e análise termogravimétrica derivada (DTG)

A Figura 15 ilustra os perfis de degradação térmica dos diferentes clones nos espaçamentos e locais de plantio na taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Observa-se que todos os materiais apresentaram o mesmo padrão de decomposição térmica e houve pouca variação de massas residuais finais.

Usualmente, a degradação térmica da madeira pode ser representada como a soma das reações térmicas da degradação dos seus três principais componentes: celulose, hemiceluloses e lignina (LE VAN 1992; WHITE; DIETENBERGER, 2001; POLLETO et al., 2012).

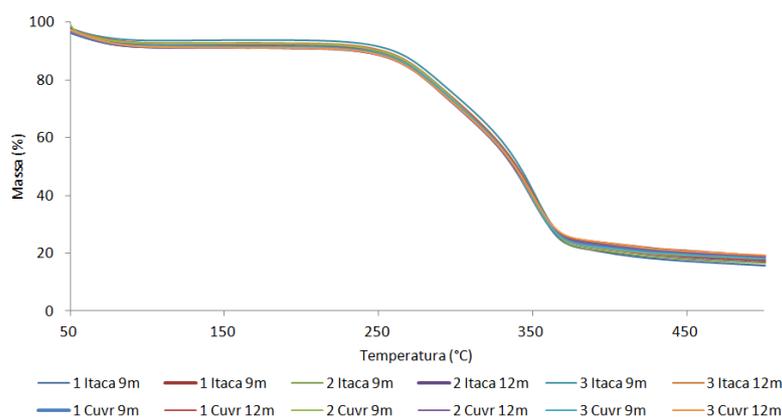


Figura 15 Perfil da perda de massa dos diferentes materiais em função da temperatura conduzidas em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

A Figura 16 apresenta as curvas da derivada primeira das curvas termogravimétricas (DTG) e apresenta a variação da massa em relação ao tempo, registradas em função da temperatura. Nessa figura é possível observar os picos nos quais a velocidade de decomposição da biomassa é máxima, identificando as temperaturas nas quais ocorrem as principais perdas de massa.

As curvas de DTG revelaram que todas as amostras apresentaram três etapas evidentes de perda de massa. Pereira et al. (2013b) observou comportamento semelhante estudando o comportamento térmico de diferentes clones de *Eucalyptus*.

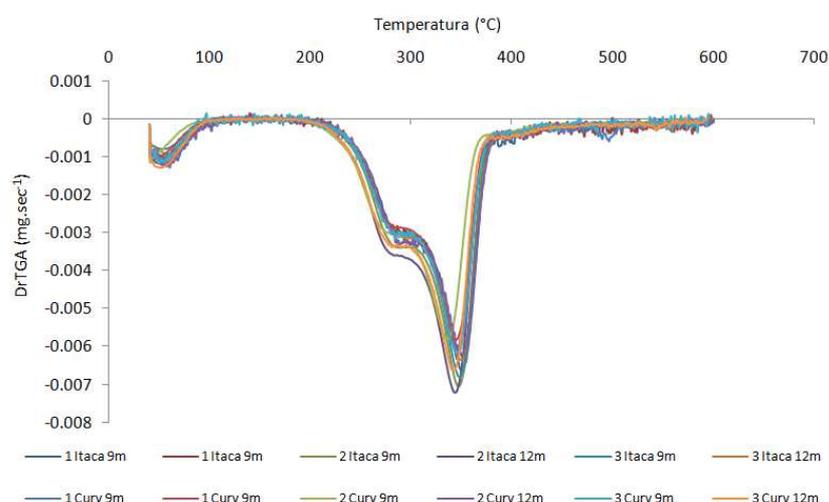


Figura 16 Curvas de DTG (derivadas termogravimétricas) dos diferentes tratamentos

Assim como observado na análise de DSC, a primeira etapa corresponde ao processo de perda de água do material e ocorre do início da análise até, aproximadamente, 100°C. Como os materiais estavam acondicionados no mesmo ambiente, todos apresentaram valores de umidades semelhantes.

A segunda etapa de decomposição térmica inicia-se em aproximadamente 210°C e estende-se até 320°C, formando um “ombro” nas curvas da DTG. Polleto et al. (2012) relatam que nessa faixa de temperatura ocorre, principalmente a degradação das hemiceluloses e início da decomposição da celulose. Os autores observaram pico semelhante de degradação das hemiceluloses presentes na madeira de quatro espécies, em aproximadamente 300°C, assemelhando ao observado nesse trabalho.

A menor estabilidade térmica das hemiceluloses deve-se principalmente a sua estrutura química, uma vez que se tratam de componentes amorfos,

ramificados, facilmente hidrolisáveis (JOHN; THOMAS, 2008; YANG et al., 2006).

A máxima perda de massa é observada na terceira etapa de decomposição e ocorre entre 300 e 400°C. Nessa faixa de temperatura ocorre a degradação da celulose e de parte da lignina. Musinguzi et al. (2012) encontraram o mesmo comportamento estudando diferentes espécies de madeira em Uganda, para produção de energia pelo processo de gaseificação.

Yang et al. (2006) comentam que, ao contrário das moléculas de hemiceluloses, a molécula de celulose é um polímero muito longo de unidades de glicose que apresentam regiões amorfas e cristalinas, o que lhe confere maior estabilidade térmica.

Polleto et al. (2012) estudaram a influência da cristalinidade da celulose na estabilidade térmica de quatro espécies de madeira e observaram que o aumento da cristalinidade e do tamanho do cristalito deslocam a decomposição térmica para temperaturas mais elevadas, o que contribui para maior estabilidade térmica da celulose, em relação às hemiceluloses.

Dentre os componentes químicos moleculares, a lignina é o componente que apresenta a maior estabilidade térmica devido às ligações carbono-carbono entre as unidades monoméricas de fenil-propano e, conseqüentemente, a estabilidade de sua matriz aromática, além de apresentar elevada massa molecular (SHARMA et al., 2004; YANG et al., 2006; GANI; NARUSE, 2007; JOHN; THOMAS, 2008).

Assim como relatado por Yang et al. 2007, não é possível identificar um pico ou uma faixa específica para degradação da lignina. Isso se deve ao fato desse polímero iniciar seu processo de degradação em temperaturas relativamente baixas (aproximadamente 250°C) e se estender até temperaturas próximas a 900°C (ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999; RIEGEL et al., 2008).

Poletto et al. (2012) estudaram os mecanismos e a cinética de degradação térmica de quatro espécies de madeira: *Pinus elliotti*, *Eucalyptus grandis*, *Mezilaurus itauba* e *Dipteryx odorata*. As análises termogravimétricas foram conduzidas sob atmosfera de nitrogênio com fluxo constante de 50 mL.min⁻¹, com temperatura inicial de 25°C e final de 600°C. Em cada análise, usou-se aproximadamente 10 mg de amostra e empregaram diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 20 e 40°C. min⁻¹). A partir dos resultados, os autores comentam que a estrutura da lignina pode ser responsável pela menor estabilidade térmica da madeira de *Eucalyptus grandis* em relação a madeira de *Pinus elliotti*. Segundo Wang et al. (2009), a unidade siringil, assim como a unidade guaiacil são incorporados à macromolécula de lignina, principalmente através de ligações éter, sendo que as ligações entre as unidades siringil são mais facilmente quebradas do que as ligações guaiacil. Esse fato resulta na maior estabilidade térmica da lignina de coníferas que são compostas principalmente por unidades guaiacil, quando comparadas com a lignina de folhosas, as quais são compostas de um mix de unidades siringil e guaiacil.

Na Figura 17, apresentam-se os perfis de degradação térmica dos clones nos diferentes locais. Observa-se que não houve influência significativa dos locais de plantio e nem dos clones, o que é compreensível pois os três materiais estudados são híbridos das mesmas espécies de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, tendo portanto materiais genéticos semelhantes.

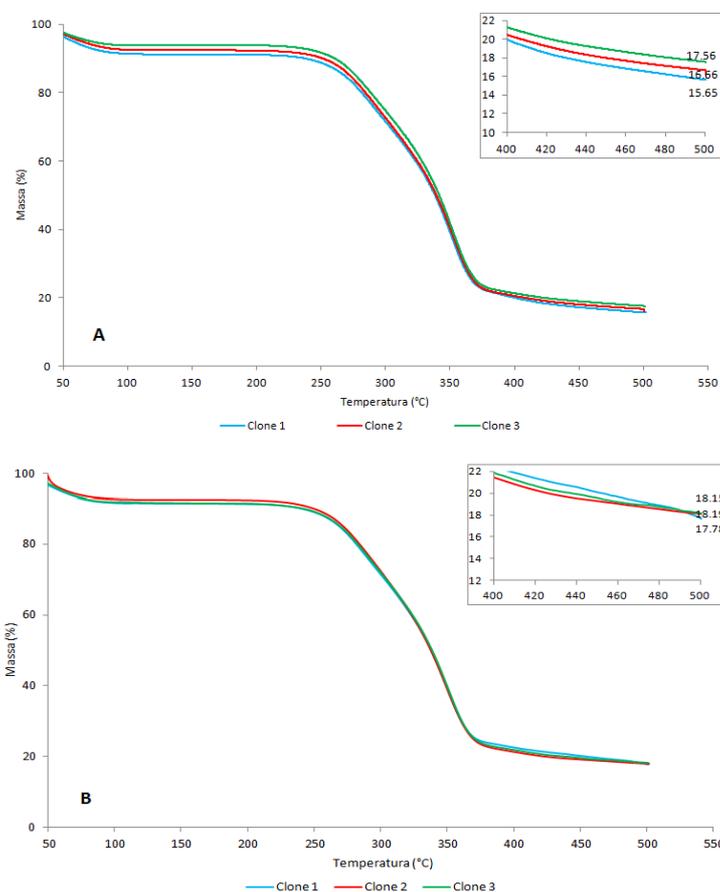


Figura 17 Perfil de degradação térmica dos clones nas localidades de Itacambira (A) e Curvelo (B), conduzidas em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$

A Figura 18 ilustra os termogramas de uma amostra, utilizando várias razões de aquecimento. Assim como encontrado por Bianchi et al. (2010) e Kok e Özgür (2013), observou-se que, quando há um aumento da razão de aquecimento, a decomposição térmica passa a ocorrer em temperaturas mais elevadas. Além disso com o uso de taxas lentas, houve uma menor quantidade de massa residual, o que pode ser explicado devido ao maior tempo de exposição

das amostras à temperaturas mais elevadas. Riegel (2008), estudando espécies do gênero *Acacia* também observou que o uso de taxas de aquecimento mais elevadas colaboram para uma maior quantidade de massa residual.

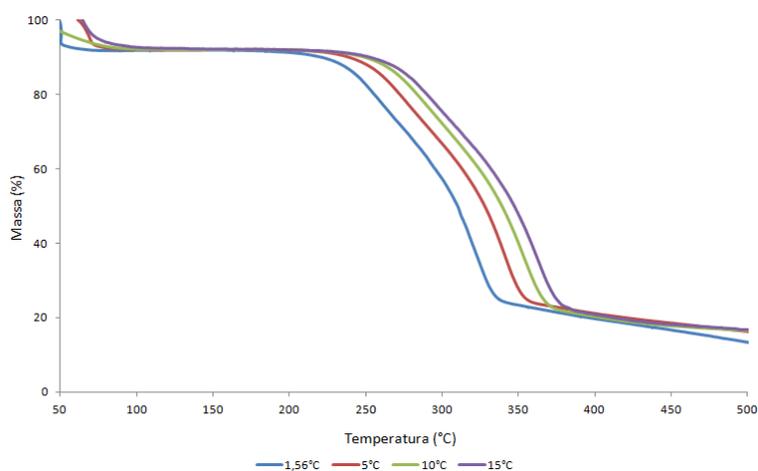


Figura 18 Termogramas de uma amostra, em várias razões de aquecimento

A Tabela 8 apresenta as perdas de massa dos materiais por faixas de temperatura. Observa-se que as maiores perdas de massa ocorreram, respectivamente nas faixas de temperatura entre 250 a 300°C e 300 a 350°C. Conforme já relatado, nessa faixa de temperatura ocorre a decomposição térmica da holocelulose, sendo o somatório de perda de massa nessas duas faixas de aproximadamente 60%, o que está coerente com a análise química realizada da madeira em que obteve-se teores médios de holocelulose de 65%. Entre 350 e 400°C e 400 e 500°C as perdas de massa são menos acentuadas, pois nessas fases ocorrem somente a degradação residual da holocelulose e pouca degradação da molécula de lignina.

Os valores de massas residuais da madeira dos diferentes clones variaram entre 19,1% e 25,5%. O clone 3, plantado na localidade de Curvelo,

apresentou os maiores valores de massa residual nos dois diferentes espaçamentos de plantio. Visando a obtenção de madeira para produção de energia, espera-se que aqueles materiais que apresentaram maiores massas residuais propiciem maiores rendimentos em carvão vegetal, devido a sua maior estabilidade térmica.

Tabela 8 Valores médios da perda de massa dos clones em função das faixas de temperatura e massa residual, em porcentagem

Local	Clone	Esp	Faixa de temperatura (°C)					Massa residual
			150 - 250	250 - 300	300 - 350	350 - 400	400 - 500	
Itacambira	1	9 m ²	10,29	26,02	33,74	3,91	5,33	20,7
		12m ²	8,19	25,77	32,36	3,60	5,64	24,4
	2	9 m ²	9,32	25,31	32,96	3,65	6,31	22,7
		12m ²	9,69	26,52	32,60	4,29	7,78	19,1
	3	9 m ²	9,48	26,83	32,91	3,50	7,58	19,7
		12m ²	9,41	25,64	31,84	4,14	8,91	20,1
Curvelo	1	9 m ²	9,78	26,32	33,79	3,71	6,34	20,1
		12m ²	8,77	25,79	33,78	3,95	7,05	20,7
	2	9 m ²	9,79	26,89	32,57	3,51	5,62	21,6
		12m ²	9,18	26,81	31,93	4,06	7,44	20,6
	3	9 m ²	8,85	26,90	33,46	3,31	4,78	22,7
		12m ²	9,30	24,86	31,48	3,78	5,70	24,9
Médias			9,34	26,14	32,95	3,78	6,54	21,4

As Figuras 19 e 20 ilustram, respectivamente, as relações funcionais entre o teor de holocelulose e de lignina da madeira, com as perdas de massa por faixa de temperatura. Essas figuras confirmam as observações feitas na Tabela 8.

A partir da Figura 19, observa-se que nas faixas de temperatura entre 250 a 300°C e 300 a 350°C existe uma relação positiva entre a perda de massa holocelulose com o aumento da temperatura, pois conforme já foi observado, a 450°C e 400 a 500°C observa-se que a relação foi inversa, o que se deve ao fato

de que, nestas condições, a celulose e as hemiceluloses já foram quase que completamente degradadas.

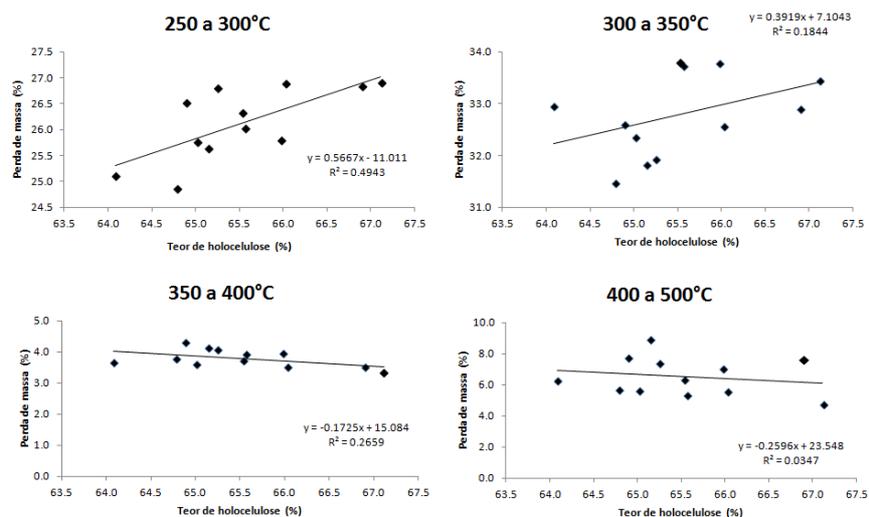


Figura 19 Relação funcional observada entre o teor de holocelulose da madeira e a perda de massa, em diferentes faixas de temperatura

Quanto ao teor de lignina observou-se comportamento contrário ao obtido para holocelulose, sendo que, entre 250 e 350°C, a relação da perda de massa com o aumento da temperatura foi inversamente proporcional, já nas faixas de temperatura maiores a relação foi diretamente proporcional, com destaque para a alta relação obtida nas temperaturas entre 350 e 400°C (Figura 20).

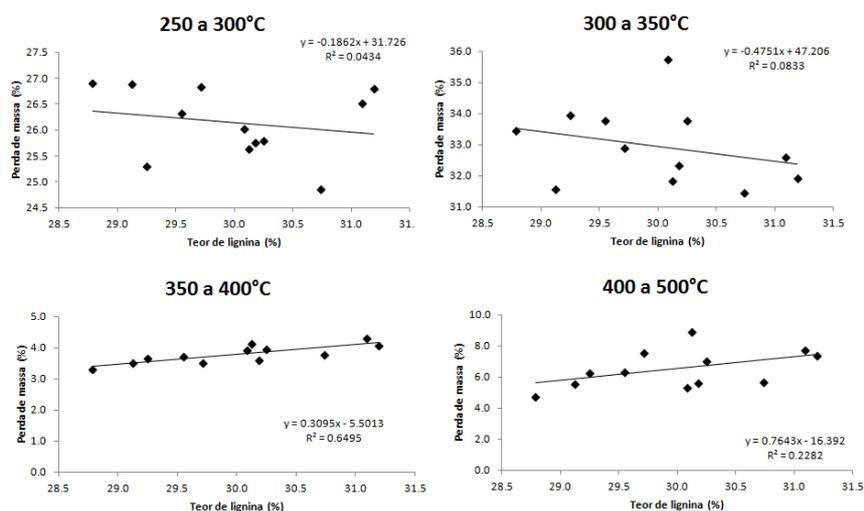


Figura 20 Relação funcional observada entre o teor de lignina da madeira e a perda de massa, em diferentes faixas de temperatura

5.6 Parâmetros cinéticos

A partir dos resultados obtidos nas análises térmicas usou-se o método model-free para calcular a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A). Os parâmetros cinéticos foram calculados usando os métodos de *Kissinger*, *Flynn-Wall-Ozawa* (FWO) e *Kissinger-Akahira-Sunose* (KAS).

5.6.1 Método Kissinger

Os valores de E_a e A foram obtidos de acordo com a equação 12. Ao contrário dos métodos KAS e FWO, o método elaborado por Kissinger não calcula a E_a para cada valor de conversão, por esse método o valor da E_a é obtido a partir do gráfico $\ln(\beta/T_m^2)$, versus $1000/T_m$ para uma série de experimentos com diferentes taxas de aquecimento (β), onde T_m é a temperatura do pico da curva de DTG (Figura 16).

A energia de ativação de um material é a mínima quantidade de energia que as moléculas devem possuir para que iniciem uma reação ou colisão efetiva. Quanto menor a energia necessária, mais rápida a reação e vice-versa. Segundo Leiva, Crnkovic e Santos (2006) para óleos combustíveis uma menor energia ativação da combustão implica em ignições mais rápidas, desse modo, a E_a da combustão é então um parâmetro importante para se avaliar a qualidade de um combustível.

Os gráficos de $\ln(\beta/T_m^2)$ versus $1000/T_m$ com suas respectivas equações de regressão e os coeficientes de determinação (R^2) dos diferentes materiais, encontram-se nas Figuras 21 e 22.

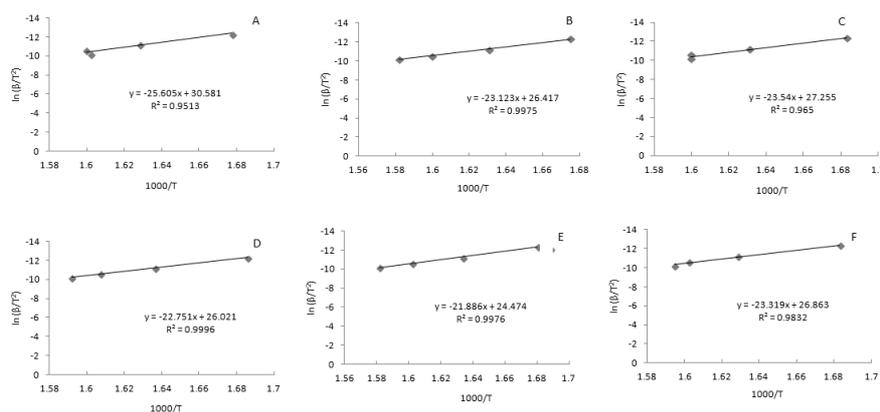


Figura 21 Método de Kissinger utilizado para calcular os valores de energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) dos diferentes tratamentos na localidade Itacambira

Nota: A, B, C – clone 1, clone 2, clone 3, respectivamente, plantados em espaçamento 3x3m; D, E, F – Clone 1, clone 2, clone 3, respectivamente, plantados em espaçamento 3x4m.

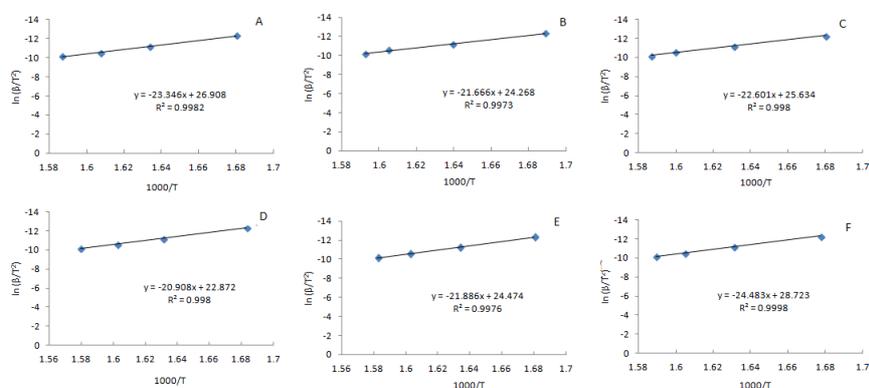


Figura 22 Método de Kissinger utilizado para calcular os valores de energia de ativação (E_a) e fator pré-exponencial (A) dos diferentes tratamentos na localidade Curvelo

Nota: A, B, C – clone 1, clone 2, clone 3, respectivamente, plantados em espaçamento 3x3m; D, E, F Clone 1, clone 2, clone 3, respectivamente, plantados em espaçamento 3x4m.

Os valores médios de E_a e de A da localidade Itacambira foram superiores aos valores encontrados para localidade de Curvelo (Tabela 9). Os valores encontrados nesse estudo foram superiores aos valores obtidos por Słopiecka, Bartocci e Fantozzi (2012) também utilizando o método de Kissinger, sendo energia de ativação igual a $153,92 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e fator pré-exponencial $2,4 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$. Entretanto, deve-se levar em consideração a diferença de material genético uma vez que os referidos autores analisaram o comportamento térmico da espécie álamo.

Tabela 9 Valores médios de energia de ativação (Ea) e fator pré-exponencial (A) dos clones obtidos pelo método Kissinger

Clone	Local	Espaçamento (m)	Ea (kJmol ⁻¹)	A (min ⁻¹)
1	Itacambira	9 m ²	212,9	4,9.10 ¹⁷
1	Itacambira	12 m ²	189,2	4,5.10 ¹⁵
2	Itacambira	9 m ²	192,3	6,9.10 ¹⁵
2	Itacambira	12 m ²	181,9	9,3.10 ¹⁴
3	Itacambira	9 m ²	195,7	1,6.10 ¹⁶
3	Itacambira	12 m ²	193,9	1,1.10 ¹⁶
Média Itacambira			194,3	8,8.10 ¹⁶
1	Curvelo	9 m ²	194,1	1,1.10 ¹⁶
1	Curvelo	12 m ²	173,8	1,8.10 ¹⁴
2	Curvelo	9 m ²	180,1	7,5.10 ¹⁴
2	Curvelo	12 m ²	181,9	9,3.10 ¹⁴
3	Curvelo	9 m ²	187,9	3,1.10 ¹⁵
3	Curvelo	12 m ²	203,6	8,0.10 ¹¹
Média Curvelo			186,9	2,7.10 ¹⁵

Riegel et al. (2008) analisando a termogravimetria da acacia negra segundo o método de Kissinger, obteve valores médios de energia de ativação de 169,9 kJ mol.min⁻¹.

Os resultados obtidos neste trabalho foram semelhantes aos encontrados por Santos (2013) estudando três resíduos de biomassa para produção de bio-óleo. Os valores de energia de ativação encontrados para torta de mamona, resíduos de tucumã e de murumuru foram 193,7 kJ.mol⁻¹, 182,6 kJ.mol⁻¹ e 193,7 kJ.mol⁻¹ e os valores do fator pré-exponencial foram 2,7 x 10¹⁶ min⁻¹, 1,4 x 10¹⁶ min⁻¹ e 8,2 x 10¹⁷ min⁻¹, respectivamente.

Kok e Özgür (2013), estudando resíduos de biomassa para produção de energia encontrou valores de energia de ativação de 145,8; 143,2 e 129,2 kJ.mol⁻¹ respectivamente para casca de arroz, resíduos de *Miscanthus* e resíduos de madeira de álamo. Observa-se que os valores encontrados pelos autores foram

inferiores ao deste trabalho entretanto é importante ressaltar que, no referido trabalho, as análises termogravimétricas encontram-se sob atmosfera de ar sintético, o que pode ter causado a divergência de resultados, além da diferença dos materiais lignocelulósicos.

5.6.2 Método Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

Os parâmetros cinéticos obtidos pelo método FWO foram calculados de acordo com a equação 13, para um dado valor de conversão (α).

O intervalo de valores de conversão (α) utilizado foi entre 0,20 a 0,80 para todas as curvas nas diferentes taxas de aquecimento, pois fora dessa faixa de valores de conversão não foi observada uma linearidade e as equações apresentaram baixos coeficientes de determinação.

O gráfico FWO de $\ln\beta_i$ versus $1000/T_{oi}$ para os diferentes valores de conversão do clone 1 estão demonstrados na Figura 23. Na Tabela 10, constam as equações e os respectivos valores de R^2 utilizados para calcular os valores de E_a e A do clone 1. Os gráficos dos demais clones, utilizando o método de FOW, assim como as equações e os valores de R^2 encontram-se nas Figuras 1 e 2 e nas Tabelas 1 e 2 do Anexo.

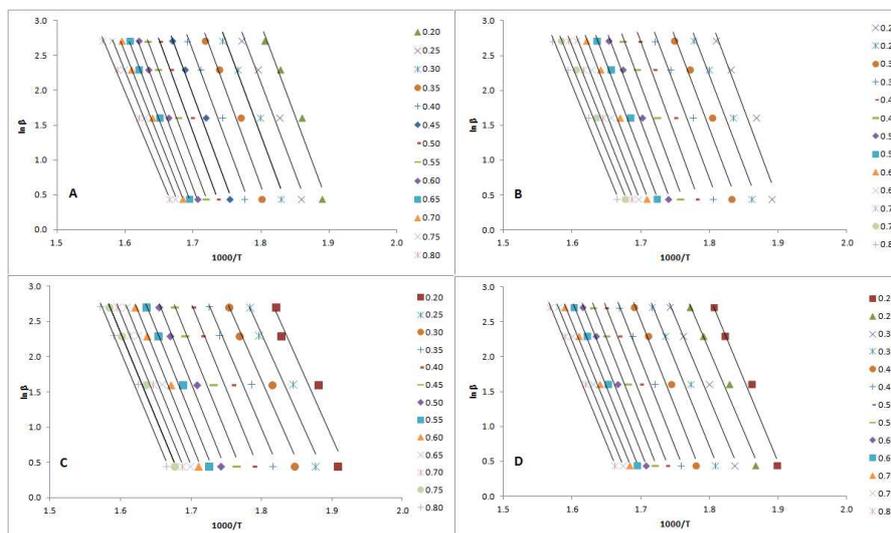


Figura 23 Método FWO para a pirólise clone 1 (A) e (B) espaçamento 9 m² e 12 m², respectivamente, na localidade Itacambira; (C) e (D) espaçamento 9 m² e 12 m², respectivamente, na localidade Curvelo

Pode-se observar na Figura 23, que as retas referentes às isoconversões apresentam um maior paralelismo, a partir dos valores de 0,65 até 0,80, que corresponde à faixa de temperatura de 315°C a 370°C, onde é encontrado o pico referente à máxima decomposição térmica da madeira, conforme pode ser observado na Figura 16 (DTG).

Tabela 10 Equações e valores de R² utilizados para determinar os valores de Ea e A para madeira do clone 1, segundo método FWO

α	Itacambira				Curvelo			
	9m ²		12 m ²		9 m ²		12 m ²	
	Equação	R ²						
0,20	$y = -26,28x + 50,26$	0,9655	$y = -25,09x + 35,33$	0,9421	$y = -22,65x + 43,87$	0,9348	$y = -23,84x + 45,78$	0,9839
0,25	$y = -25,59x + 48,17$	0,9705	$y = -24,57x + 33,57$	0,9582	$y = -22,39x + 42,64$	0,9582	$y = -23,35x + 44,12$	0,9847
0,30	$y = -25,92x + 48,02$	0,9707	$y = -24,87x + 33,38$	0,9617	$y = -22,80x + 42,70$	0,9618	$y = -23,59x + 43,86$	0,984
0,35	$y = -26,50x + 48,31$	0,9744	$y = -24,88x + 32,72$	0,9649	$y = -23,56x + 43,39$	0,9609	$y = -24,31x + 44,47$	0,9828
0,40	$y = -26,52x + 47,65$	0,9833	$y = -25,63x + 33,38$	0,9747	$y = -24,40x + 44,24$	0,965	$y = -24,89x + 44,84$	0,9859
0,45	$y = -26,42x + 46,86$	0,9894	$y = -25,40x + 32,41$	0,983	$y = -24,62x + 44,02$	0,974	$y = -24,98x + 44,41$	0,989
0,50	$y = -26,32x + 46,15$	0,9942	$y = -24,82x + 30,91$	0,9909	$y = -24,79x + 43,77$	0,9798	$y = -25,30x + 44,45$	0,9915
0,55	$y = -26,07x + 45,29$	0,9971	$y = -24,53x + 29,99$	0,9918	$y = -24,86x + 43,43$	0,9876	$y = -25,14x + 43,73$	0,9939
0,60	$y = -25,87x + 44,59$	0,9988	$y = -24,39x + 29,40$	0,9932	$y = -24,76x + 42,88$	0,9919	$y = -24,80x + 42,80$	0,9945
0,65	$y = -25,55x + 43,75$	0,999	$y = -24,16x + 28,70$	0,9943	$y = -24,66x + 42,38$	0,9941	$y = -24,61x + 42,17$	0,9962
0,70	$y = -24,91x + 42,41$	0,9991	$y = -23,67x + 27,63$	0,9949	$y = -24,35x + 41,58$	0,9947	$y = -24,20x + 41,22$	0,9959
0,75	$y = -24,31x + 41,17$	0,9986	$y = -23,09x + 26,43$	0,9942	$y = -24,05x + 40,83$	0,9942	$y = -24,09x + 40,79$	0,9963
0,80	$y = -23,17x + 39,06$	0,9952	$y = -22,83x + 25,74$	0,9916	$y = -23,97x + 40,42$	0,9914	$y = -24,19x + 40,67$	0,9937

Os valores de energia de ativação, obtidos pelo método FWO para os diferentes clones e valores de conversão, encontram-se na Tabela 11. Observa-se que o clone 2 apresentou maiores valores de energia de ativação, quando plantado em espaçamentos maiores. Esse fato é coerente com os dados de análise química da madeira, pois o efeito do espaçamento de plantio foi significativo para o teor de lignina total da madeira, sendo que, quanto maior o espaçamento maior a quantidade desse componente. Devido à estrutura química da lignina é necessária uma maior energia de ativação para degradá-la.

Já os clones 1 e 3 não apresentaram grandes variações no valores de E_a para os diferentes espaçamentos de plantio.

Quanto ao local de plantio, todos os clones apresentaram maiores valores de E_a de ativação quando plantados na localidade Itacambira. Observou-se o mesmo comportamento em relação ao local de plantio para o fator pré-exponencial (Tabela 12).

Bianchi et al. (2010) usaram o método FWO para determinar os parâmetros cinéticos das madeiras de *Pinus taeda* e encontraram valores médios de 170 kJ.mol^{-1} .

Os valores médios de E_a de ativação encontrados por Poletto et al. (2012), segundo o método FWO em diferentes valores de conversão para as madeiras das espécies *Eucalyptus grandis*, *Pinus elliotti*, *Dipteryx odorata* e *Mezilaurus itauba* foram, respectivamente, $207,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $191,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$; $200,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $186,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Na Tabela 1 do Anexo encontram-se os valores dos fatores pré-exponenciais obtidos pelo método FWO, para os diferentes clones e valores de conversão.

Tabela 11 Valores de energia de ativação (Ea) obtidos pelo método FWO em diferentes graus de conversão para os materiais estudados

α	Itacambira						Curvelo					
	Clone 1		Clone 2		Clone 3		Clone 1		Clone 2		Clone 3	
	9m ²	12m ²										
0,20	207,7	208,9	158,4	237,8	170,6	176,0	179,0	188,4	135,7	181,5	187,5	158,3
0,25	202,3	204,6	159,3	225,1	176,9	181,1	177,0	184,6	142,1	178,6	181,9	159,7
0,30	204,9	207,1	163,4	221,7	182,5	185,4	180,2	186,5	147,8	178,9	184,6	163,5
0,35	209,5	207,2	171,5	224,2	189,9	192,4	186,2	192,2	159,3	180,4	189,6	169,2
0,40	209,6	213,4	176,5	224,3	198,8	199,3	192,9	196,7	159,3	188,8	191,2	175,3
0,45	208,9	211,6	178,9	219,7	198,3	204,9	194,6	197,4	164,4	193,2	192,9	182,0
0,50	208,1	206,7	185,4	217,0	201,0	206,0	196,0	200,0	168,9	196,5	192,2	186,6
0,55	206,1	204,3	188,1	213,9	201,6	205,1	196,5	198,7	173,3	198,7	191,9	189,4
0,60	204,5	203,2	185,7	208,4	203,7	204,1	195,7	196,0	177,0	196,9	189,8	191,8
0,65	202,0	201,2	185,6	202,8	200,5	201,1	194,9	194,5	177,9	196,1	187,9	192,6
0,70	196,9	197,1	184,6	199,4	202,2	197,9	192,5	191,3	177,6	196,0	186,3	193,9
0,75	192,2	192,3	184,3	195,0	205,2	198,1	190,1	190,5	177,0	194,3	184,1	191,3
0,80	183,2	190,1	184,9	198,2	225,0	202,0	189,5	191,2	176,8	194,1	180,2	188,6
Média	202,8	203,7	177,4	214,4	196,6	196,4	189,6	192,9	164,4	190,3	187,7	180,2
Máximo	209,6	213,4	188,1	237,8	225,0	206,0	196,5	200,0	177,9	198,7	192,9	193,9

Tabela 12 Valores do fator pré-exponencial (A) obtidos pelo método FWO em diferentes graus de conversão para os materiais estudados

α	Itacambira						Curvelo					
	Clone 1		Clone 2		Clone 3		Clone 1		Clone 2		Clone 3	
	9m ²	12m ²	9m ²	12m ²	9m ²	12m ²	9m ²	12m ²	9m ²	12m ²	9m ²	12m ²
0,20	2,5 .10 ²²	1,6 .10 ²²	1,4.10 ¹⁷	1,0.10 ²⁵	2,1.10 ¹⁸	1,0.10 ¹⁹	1,1.10 ¹⁹	1,4.10 ²⁰	9,9.10 ¹⁴	3,2.10 ¹⁹	1,1.10 ²⁰	2,0.10 ¹⁷
0,25	3,0.10 ²¹	3,3.10 ²¹	1,2.10 ¹⁷	2,9.10 ²³	5,7.10 ¹⁸	1,8.10 ¹⁹	4,8.10 ¹⁸	3,4.10 ¹⁹	3,0.10 ¹⁵	9,9.10 ¹⁸	1,8.10 ¹⁹	1,7.10 ¹⁷
0,30	2,7.10 ²¹	3,2.10 ²¹	2,0.10 ¹⁷	7,4.10 ²²	1,2.10 ¹⁹	2,9.10 ¹⁹	6,7.10 ¹⁸	3,1.10 ¹⁹	7,4.10 ¹⁵	6,7.10 ¹⁸	2,0.10 ¹⁹	2,6.10 ¹⁷
0,35	3,6.10 ²¹	1,8.10 ²¹	7,3.10 ¹⁷	6,9.10 ²²	3,6.10 ¹⁹	8,0.10 ¹⁹	1,6.10 ¹⁹	6,5.10 ¹⁹	3,8.10 ¹⁶	5,8.10 ¹⁸	3,7.10 ¹⁹	5,9.10 ¹⁷
0,40	1,9.10 ²¹	4,1.10 ²¹	1,4.10 ¹⁸	4,0.10 ²²	1,5.10 ²⁰	2,1.10 ²⁰	4,4.10 ¹⁹	1,0.10 ²⁰	4,3.10 ¹⁶	2,3.10 ¹⁹	3,3.10 ¹⁹	1,4.10 ¹⁸
0,45	8,5.10 ²⁰	1,7.10 ²¹	1,5.10 ¹⁸	8,6.10 ²¹	8,4.10 ¹⁹	4,3.10 ²⁰	4,1.10 ¹⁹	7,6.10 ¹⁹	9,1.10 ¹⁶	3,7.10 ¹⁹	3,0.10 ¹⁹	3,8.10 ¹⁸
0,50	4,1.10 ²⁰	3,9.10 ²⁰	4,0.10 ¹⁸	3,1.10 ²¹	1,0.10 ²⁰	3,4.10 ²⁰	3,6.10 ¹⁹	8,6.10 ¹⁹	1,7.10 ¹⁷	4,8.10 ¹⁹	1,8.10 ¹⁹	6,7.10 ¹⁸
0,55	1,7.10 ²⁰	1,7.10 ²⁰	5,1.10 ¹⁸	1,1.10 ²¹	8,0.10 ¹⁹	1,9.10 ²⁰	2,9.10 ¹⁹	4,7.10 ¹⁹	3,2.10 ¹⁷	5,3.10 ¹⁹	1,2.10 ¹⁹	8,3.10 ¹⁸
0,60	8,6.10 ¹⁹	9,8.10 ¹⁹	2,4.10 ¹⁸	2,6.10 ²⁰	9,5.10 ¹⁹	1,1.10 ²⁰	1,8.10 ¹⁹	2,0.10 ¹⁹	5,2.10 ¹⁷	2,6.10 ¹⁹	6,0.10 ¹⁸	1,0.10 ¹⁹
0,65	3,6.10 ¹⁹	5,1.10 ¹⁹	1,9.10 ¹⁸	6,3.10 ¹⁹	3,9.10 ¹⁹	4,8.10 ¹⁹	1,2.10 ¹⁹	1,2.10 ¹⁹	5,0.10 ¹⁷	1,8.10 ¹⁹	3,3.10 ¹⁸	9,2.10 ¹⁸
0,70	9,3.10 ¹⁸	1,8.10 ¹⁹	1,3.10 ¹⁸	2,6.10 ¹⁹	4,5.10 ¹⁹	2,0.10 ¹⁹	6,1.10 ¹⁸	5,0.10 ¹⁸	3,9.10 ¹⁷	1,4.10 ¹⁹	1,9.10 ¹⁸	9,4.10 ¹⁸
0,75	2,6.10 ¹⁸	5,7.10 ¹⁸	1,0.10 ¹⁸	8,6.10 ¹⁸	6,6.10 ¹⁹	1,7.10 ¹⁹	3,2.10 ¹⁸	3,5.10 ¹⁸	2,9.10 ¹⁷	7,9.10 ¹⁸	1,0.10 ¹⁸	4,6.10 ¹⁸
0,80	3,0.10 ¹⁷	3,0.10 ¹⁸	9,4.10 ¹⁷	1,3.10 ¹⁹	2,6.10 ²¹	3,0.10 ¹⁹	2,3.10 ¹⁸	3,5.10 ¹⁸	2,2.10 ¹⁷	6,0.10 ¹⁸	4,0.10 ¹⁷	2,2.10 ¹⁸
Média	2,9.10 ²¹	2,4.10 ²¹	1,6.10 ¹⁸	8,4.10 ²³	2,6.10 ²⁰	1,2.10 ²⁰	1,8.10 ¹⁹	4,8.10 ¹⁹	2,0.10 ¹⁷	2,2.10 ¹⁹	2,2.10 ¹⁹	4,4.10 ¹⁸

5.6.3 Método Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

Os parâmetros cinéticos obtidos pelo método KAS foram calculados de acordo com a equação 14 para um dado valor de conversão (α).

O intervalo de valores de conversão (α) utilizado para calcular os parâmetros cinéticos, assim como no método FWO, foi entre 0,20 a 0,80 para todas as curvas nas diferentes taxas de aquecimento, pois fora dessa faixa de valores de conversão não foi observada uma linearidade e as equações apresentaram baixos coeficientes de determinação.

O gráfico KAS de $\ln(\beta/T_{ai}^2)$ versus $1000/T_{ai}$ para os diferentes valores de conversão do clone 1 estão apresentados na Figura 24. Na Tabela 13, encontram-se as equações e os respectivos valores de R^2 utilizados para calcular os valores de E_a e A do clone 1. Os gráficos dos demais clones, utilizando o método de KAS, assim como as equações e os valores de R^2 encontram-se nas Figuras 3 e 4 e nas Tabelas 3 e 4 do Anexo.

Os valores de E_a obtidos pelo método KAS (Tabela 14) foram similares aos obtidos pelo método FWO (Tabela 11). Além disso, observa-se que, assim como ocorreu no método FWO, as retas referentes às isoconversões apresentam um maior paralelismo a partir dos valores de 0,65 até 0,80.

Slopiecka, Bartocci e Fantozzi (2012), utilizando o método KAS para determinar a E_a da madeira de álamo encontraram valores inferiores aos encontrados nesse trabalho, a média encontrada pelos autores para os diferentes valores de conversão foi $157,27 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Na Tabela 15, encontram-se os valores do fator pré-exponencial obtidos pelo método KAS, para os diferentes clones e valores de conversão.

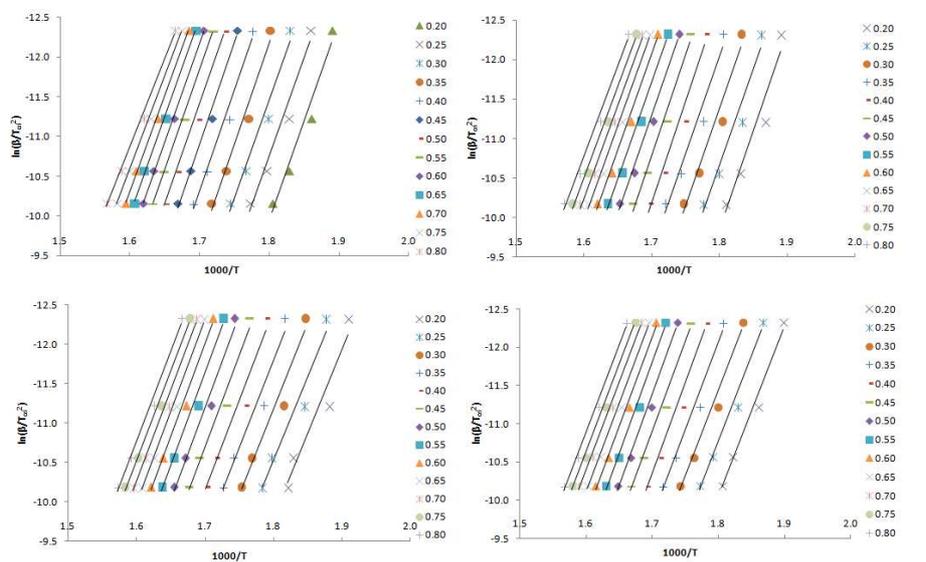


Figura 24 Método KAS para a pirólise do clone 1 (A) e (B) espaçamento 3 x 3 m e 3 x 4 m, respectivamente, na localidade Itacambira; (C) e (D) espaçamento 3 x 3 m e 3 x 4 m, respectivamente, na localidade Curvelo

Tabela 13 Equações e valores de R² utilizados para determinar os valores de Ea e A do clone 1, segundo método KAS

α	Itacambira				Curvelo			
	9m ²		12 m ²		9 m ²		12 m ²	
	Equação	R ²	Equação	R ²	Equação	R ²	Equação	R ²
0,20	$y = -25,17x + 35,37$	0,968	$y = -26,43x + 50,65$	0,9420	$y = -21,52x + 28,94$	0,935	$y = -22,52x + 30,50$	0,984
0,25	$y = -24,51x + 33,37$	0,973	$y = -25,89x + 48,80$	0,9580	$y = -21,28x + 27,76$	0,958	$y = -22,06x + 28,93$	0,985
0,30	$y = -24,83x + 33,23$	0,973	$y = -26,20x + 48,59$	0,9615	$y = -21,66x + 27,82$	0,962	$y = -22,28x + 28,68$	0,984
0,35	$y = -25,38x + 33,50$	0,977	$y = -26,21x + 47,90$	0,9647	$y = -22,38x + 28,48$	0,961	$y = -22,97x + 29,26$	0,983
0,40	$y = -25,39x + 32,86$	0,985	$y = -26,99x + 48,60$	0,9745	$y = -23,19x + 29,28$	0,965	$y = -23,51x + 29,60$	0,986
0,45	$y = -25,29x + 32,09$	0,991	$y = -26,76x + 47,57$	0,9829	$y = -23,40x + 29,07$	0,974	$y = -23,59x + 29,20$	0,989
0,50	$y = -25,19x + 31,39$	0,995	$y = -26,15x + 46,00$	0,9908	$y = -23,55x + 28,83$	0,980	$y = -23,90x + 29,24$	0,991
0,55	$y = -24,94x + 30,56$	0,997	$y = -25,85x + 45,03$	0,9917	$y = -23,62x + 28,51$	0,987	$y = -23,42x + 27,68$	0,994
0,60	$y = -24,748x + 29,89$	0,999	$y = -25,70x + 44,41$	0,9931	$y = -23,53x + 27,99$	0,992	$y = -23,42x + 27,68$	0,994
0,65	$y = -24,44x + 29,08$	0,999	$y = -25,46x + 43,67$	0,9942	$y = -23,43x + 27,51$	0,994	$y = -23,25x + 27,09$	0,996
0,70	$y = -23,83x + 27,80$	0,999	$y = -24,94x + 42,54$	0,9948	$y = -23,14x + 26,76$	0,995	$y = -22,86x + 26,19$	0,996
0,75	$y = -23,26x + 26,63$	0,999	$y = -24,33x + 41,28$	0,9941	$y = -22,85x + 26,04$	0,994	$y = -22,76x + 25,78$	0,996
0,80	$y = -22,18x + 24,62$	0,996	$y = -24,05x + 40,55$	0,9915	$y = -22,77x + 25,65$	0,991	$y = -22,85x + 25,67$	0,993

Tabela 14 Valores de energia de ativação (Ea) obtidos pelo método KAS, em diferentes graus de conversão para os materiais estudados

α	Itacambira						Curvelo					
	Clone 1		Clone 2		Clone 3		Clone 1		Clone 2		Clone 3	
	9m ²	12m ²										
0,20	209,3	208,6	158,2	236,8	170,8	176,1	179,0	187,2	135,1	180,7	187,1	158,6
0,25	203,8	204,3	159,0	224,1	177,2	181,2	176,9	183,4	141,5	177,8	181,5	160,0
0,30	206,4	206,7	163,2	220,8	182,8	185,5	180,1	185,3	147,2	178,1	184,2	163,8
0,35	211,0	206,8	171,2	223,2	190,2	192,5	186,1	191,0	152,4	179,6	189,2	169,5
0,40	211,1	213,1	176,3	223,4	199,1	199,4	192,8	195,4	158,6	188,0	190,8	175,6
0,45	210,3	211,2	178,7	218,8	198,6	205,0	194,5	196,2	163,7	192,4	192,5	182,3
0,50	209,4	206,4	185,1	216,1	201,4	206,0	195,8	198,7	168,1	195,7	191,8	186,9
0,55	207,4	204,0	187,8	213,0	201,9	205,2	196,4	194,8	172,6	197,9	191,5	189,7
0,60	205,8	202,8	185,5	207,6	204,1	204,1	195,6	194,8	176,2	196,0	189,4	192,1
0,65	203,2	200,9	185,4	201,9	200,8	201,1	194,8	193,3	177,2	195,3	187,5	192,9
0,70	198,1	196,8	184,4	198,6	202,5	197,9	192,4	190,1	176,9	195,2	185,9	193,5
0,75	193,4	192,0	184,1	194,2	205,5	198,2	190,0	189,2	176,3	193,5	183,7	191,6
0,80	184,4	189,8	184,6	197,4	225,5	202,2	189,3	190,0	176,1	193,3	179,8	189,0
Média	204,1	203,3	177,2	213,5	196,9	196,5	189,5	191,5	163,2	189,5	187,3	180,4
Máximo	211,1	213,1	187,8	236,8	225,5	206,0	196,4	198,7	177,2	197,9	192,5	193,5

Tabela 15 Valores do fator pré-exponencial (A) obtidos pelo método KAS em diferentes graus de conversão para os materiais estudados

α	Itacambira						Curvelo					
	Clone 1		Clone 2		Clone 3		Clone 1		Clone 2		Clone 3	
	$9m^2$	$12m^2$										
0,20	$1,2 \cdot 10^{16}$	$1,1 \cdot 10^{16}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	$5,7 \cdot 10^{18}$	$1,7 \cdot 10^{12}$	$7,6 \cdot 10^{12}$	$1,6 \cdot 10^{13}$	$7,9 \cdot 10^{13}$	6,2.1008	$2,0 \cdot 10^{13}$	$7,3 \cdot 10^{13}$	$1,6 \cdot 10^{11}$
0,25	$1,9 \cdot 10^{15}$	$2,3 \cdot 10^{15}$	$8,6 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^{17}$	$4,8 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	$6,1 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^{13}$	1,9.1009	$6,5 \cdot 10^{12}$	$1,3 \cdot 10^{13}$	$1,4 \cdot 10^{11}$
0,30	$2,0 \cdot 10^{15}$	$2,3 \cdot 10^{15}$	$1,5 \cdot 10^{11}$	$4,6 \cdot 10^{16}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	$2,4 \cdot 10^{13}$	$7,9 \cdot 10^{12}$	$1,9 \cdot 10^{13}$	5,1.1009	$4,6 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	$2,2 \cdot 10^{11}$
0,35	$3,1 \cdot 10^{15}$	$1,4 \cdot 10^{15}$	$5,7 \cdot 10^{11}$	$4,5 \cdot 10^{16}$	$3,3 \cdot 10^{13}$	$6,8 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{13}$	$4,1 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$4,1 \cdot 10^{12}$	$2,8 \cdot 10^{13}$	$5,2 \cdot 10^{11}$
0,40	$1,9 \cdot 10^{15}$	$3,2 \cdot 10^{15}$	$1,1 \cdot 10^{12}$	$2,7 \cdot 10^{16}$	$1,4 \cdot 10^{14}$	$1,8 \cdot 10^{14}$	$4,8 \cdot 10^{13}$	$6,8 \cdot 10^{13}$	$3,2 \cdot 10^{10}$	$1,6 \cdot 10^{13}$	$2,6 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^{12}$
0,45	$9,8 \cdot 10^{14}$	$1,4 \cdot 10^{15}$	$1,3 \cdot 10^{12}$	$6,1 \cdot 10^{15}$	$8,0 \cdot 10^{13}$	$3,8 \cdot 10^{14}$	$4,5 \cdot 10^{13}$	$5,1 \cdot 10^{13}$	$6,8 \cdot 10^{10}$	$2,7 \cdot 10^{13}$	$2,4 \cdot 10^{13}$	$3,6 \cdot 10^{12}$
0,50	$5,4 \cdot 10^{14}$	$3,3 \cdot 10^{14}$	$3,4 \cdot 10^{12}$	$2,3 \cdot 10^{15}$	$9,7 \cdot 10^{13}$	$3,1 \cdot 10^{14}$	$3,9 \cdot 10^{13}$	$6,0 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^{11}$	$3,7 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	$6,5 \cdot 10^{12}$
0,55	$2,6 \cdot 10^{14}$	$1,4 \cdot 10^{14}$	$4,5 \cdot 10^{12}$	$8,3 \cdot 10^{14}$	$8,0 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{14}$	$3,1 \cdot 10^{13}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{11}$	$4,1 \cdot 10^{13}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	$8,1 \cdot 10^{12}$
0,60	$1,4 \cdot 10^{14}$	$8,6 \cdot 10^{13}$	$2,2 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^{14}$	$9,6 \cdot 10^{13}$	$1,1 \cdot 10^{14}$	$2,0 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{13}$	$4,1 \cdot 10^{11}$	$2,1 \cdot 10^{13}$	$5,2 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{13}$
0,65	$6,7 \cdot 10^{13}$	$4,6 \cdot 10^{13}$	$1,7 \cdot 10^{12}$	$5,1 \cdot 10^{13}$	$4,0 \cdot 10^{13}$	$4,6 \cdot 10^{13}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	$8,8 \cdot 10^{12}$	$4,1 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	$2,9 \cdot 10^{12}$	$9,3 \cdot 10^{12}$
0,70	$2,0 \cdot 10^{13}$	$1,6 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{12}$	$2,1 \cdot 10^{13}$	$4,6 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^{13}$	$6,8 \cdot 10^{12}$	$3,8 \cdot 10^{12}$	$3,2 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{13}$	$1,7 \cdot 10^{12}$	$8,4 \cdot 10^{12}$
0,75	$6,4 \cdot 10^{12}$	$5,2 \cdot 10^{12}$	$9,4 \cdot 10^{11}$	$7,2 \cdot 10^{12}$	$7,0 \cdot 10^{13}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	$3,5 \cdot 10^{12}$	$2,7 \cdot 10^{12}$	$2,4 \cdot 10^{11}$	$6,6 \cdot 10^{12}$	$9,4 \cdot 10^{11}$	$4,8 \cdot 10^{12}$
0,80	$8,7 \cdot 10^{11}$	$2,8 \cdot 10^{12}$	$8,8 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{13}$	$2,8 \cdot 10^{15}$	$3,0 \cdot 10^{13}$	$2,5 \cdot 10^{12}$	$2,6 \cdot 10^{12}$	$1,9 \cdot 10^{11}$	$5,1 \cdot 10^{12}$	$3,7 \cdot 10^{11}$	$2,3 \cdot 10^{12}$
Média	$1,7 \cdot 10^{15}$	$1,7 \cdot 10^{15}$	$1,4 \cdot 10^{12}$	$4,6 \cdot 10^{17}$	$2,7 \cdot 10^{14}$	$1,1 \cdot 10^{14}$	$2,0 \cdot 10^{13}$	$3,0 \cdot 10^{13}$	$1,6 \cdot 10^{11}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	$1,7 \cdot 10^{13}$	$4,3 \cdot 10^{12}$

A Figura 25 ilustra os valores médios de energia de ativação obtidos pelos diferentes métodos (Kissinger, FWO e KAS), para todos os materiais estudados. Assim como encontrado por Santos (2013) e Słopiecka, Bartocci e Fantozzi (2012), o método Kissinger foi o que se apresentou menos consistente para estimar a E_a , mas ainda assim demonstrou ser eficiente.

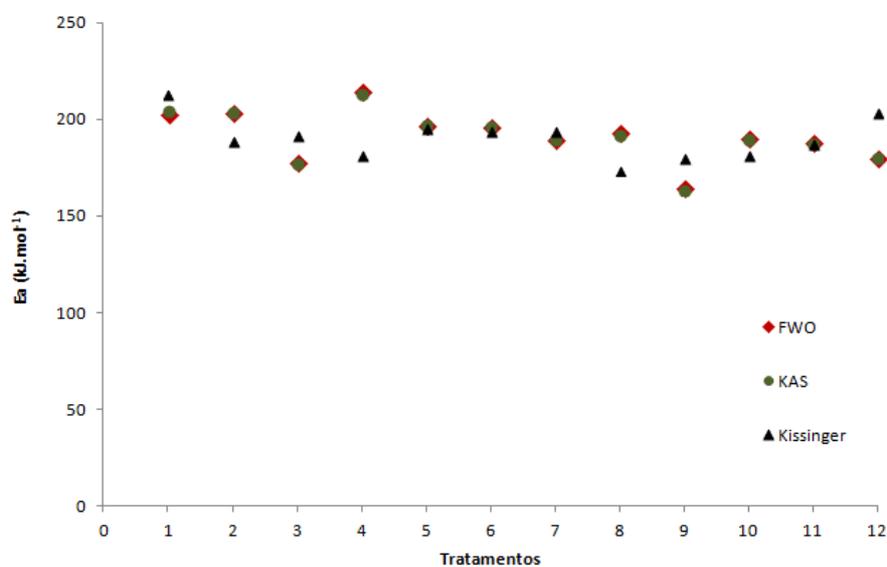


Figura 25 Comparação entre os diferentes métodos utilizados para determinação dos valores de energia de ativação

6 CONCLUSÕES

As características da madeira foram influenciadas, tanto pelos locais de plantio, quanto pelo espaçamento adotado. Sendo que o uso de maiores espaçamentos de plantio contribuiu favoravelmente para características importantes da madeira, como densidade básica, teor de lignina e poder calorífico superior.

Entretanto, estes benefícios decorrentes do maior espaçamento devem ser avaliados com cautela, uma vez que não prevaleceram após a determinação do rendimento e da caracterização dos carvões vegetais produzidos.

Apesar do teor de carbono fixo médio dos carvões produzidos estar um pouco abaixo dos 75% recomendado para fins siderúrgicos, todos os clones avaliados apresentam características satisfatórias para produção de carvão vegetal, e este fato deve-se ao nível de excelência atingido pelas empresas florestais brasileiras.

Os resultados das análises térmicas, tanto análise termogravimétrica quanto a de calorimetria exploratória diferencial, mostraram que não existem diferenças significativas entre as madeiras dos diferentes tratamentos estudados, o que é perfeitamente compreensível, vista a similaridade da composição química estrutural e elementar dos materiais avaliados.

Através da análise de calorimetria exploratória diferencial observou-se que o início da fase de liberação de energia começa com temperaturas próximas a 260°C e as temperaturas do primeiro pico exotérmico foi 327°C e do segundo pico 359°C.

Através da derivação da curva termogravimétrica (DTG) foi possível identificar os picos de evaporação da água, de degradação das hemiceluloses e da celulose. Não foi possível identificar o pico de degradação da lignina devido

à temperatura final utilizada nas análises ser abaixo da temperatura de degradação desse componente.

Os teores de lignina e de holocelulose apresentaram boas relações funcionais com os resultados de perda de massa por faixas de temperatura, obtidas através das análises termogravimétricas.

Os parâmetros cinéticos obtidos pelos diferentes métodos foram coerentes aos valores encontrados na literatura para estudos com madeira.

REFERÊNCIAS

AKAHIRA, T.; SUNOSE, T. Joint convention of four electrical institutes: research report (Chiba Institute of Technology). **Science and Technology**, New York, v. 16, p. 22-31, 1971.

ALZATE, S. B. A. **Caracterização da madeira de árvores de clones de *Eucalyptus grandis*, *E. saligna* e *E. grandis* x *E. urophylla***. 2004. 133 f. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) - Universidade Estadual de São Paulo. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz, Piracicaba, 2004.

ANTAL, M. J.; GRØNLI, M. The art, science, and technology of charcoal production. **Indian Engineering Chemistry Research**, New Delhi, v. 42, n. 8, p. 1619-1640, Mar. 2003.

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, jul./set. 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112**: carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro, 1986. 8 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633**: carvão vegetal: determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984. 13 p.

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

BARROS, S. V. S. et al. Avaliação do potencial energético das espécies florestais *Acacia auriculiformis* e *Ormosia paraensis* cultivadas no município de Iranduba/Amazonas. **Madera y Bosques**, Xalapa, v. 15, n. 2, p. 59-69, maio/ago. 2009.

BERGER, R.; SCHNEIDER, P. R.; FINGER, C. A. G. Efeito do espaçamento e da fertilização sobre o crescimento e qualidade da madeira de um clone de *Eucalyptus saligna* SMITH. In: SIMPÓSIO LATINO-AMERICANO SOBRE MANEJO FLORESTAL, 2000, Santa Maria. **Anais...** Santa Maria: UFSM, 2000. p. 209-236.

BERNAL, C. et al. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 5, p. 849-855, set./out. 2002.

BIANCHI, O. et al. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA. **Polimeros**, v. 20, p. 395–400, 2010. Número Especial.

BILGEN, S.; KAYGUSUZ, K. The calculation of the chemical exergies of coal-based fuels by using the higher heating values. **Applied Energy**, London, v. 85, n. 8, p. 776-785, Aug. 2008.

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, maio/jun. 2007.

BRAND, M. A. **Energia da biomassa florestal**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 114 p.

BRASIL, M. A. M.; FERREIRA, M. Variação da densidade básica da madeira de *Eucalyptus alba*, *E. saligna* e *E. grandis* aos 5 anos de idade, em função do espaçamento. **IPEF**, Piracicaba, n. 2/3, p. 129-149, 1971.

CAMARGO, F. L. **Estudo da pirólise rápida de bagaço de cana em reator de leito fluidizado borbulhante**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

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

CARVALHO, A. M. **Valorização da madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* x *urophylla* através da produção conjunta de madeira serrada em pequenas dimensões, celulose e lenha**. 2000. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Ecnologia de Madeiras) – Universidade de São Paulo. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiróz”, Piracicaba, 2000.

CASTRO, A. F. M. et al. Análise multivariada para seleção de clones de eucalipto destinados à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 48, n. 6, p. 627-635, jun. 2013.

CHIES, D. **Influência do espaçamento sobre a qualidade e o rendimento da madeira serrada de *Pinus taeda* L.** 2005. 123 f. Tese (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

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

ELOY, E. et al. Variação longitudinal e efeito do espaçamento na massa específica básica da madeira de *Mimosa scabrella* e *Ateleiaglazioveana*. **Floresta**, Curitiba, v. 43, n. 2, p. 327-334, abr./jun. 2013.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 6, p. 1039-1042, nov./dez. 2011.

FERREIRA, M. Melhoramento e a silvicultura intensiva clonal. **IPEF**, Piracicaba, n. 45, p. 22-30, jan./dez. 1992.

FERREIRA, R. A. R. **Contribuição ao estudo cinético e balanço energético da pirólise autotérmica da palha de cana-de-açúcar através de análises termogravimétricas e calorimetria.** 2012. 62 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, New York, v. 4, n. 5, p. 323-328, 1966.

FREDERICO, P. G. U. **Efeito da região e da madeira de eucalipto nas propriedades do carvão vegetal.** 2009. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2009.

FRIEDL, A. et al. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 544, n. 1-2, p. 191-198, July 2005.

GARCIA, C. H.; CORRADINI, L.; ALVARENGA, S. F. Comportamento florestal do *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna* em diferentes espaçamentos. **IPEF**, Piracicaba, p. 1-8, 1991. (Circular Técnica, 179).

GANI, A.; NARUSE, I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. **Renewable Energy**, v. 32, n. 4, p. 649-661, Apr. 2007.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K.V.; LUDWIG, C. H. **Lignins**: occurrence, formation, structure and reactions. New York: J. Wiley, 1971. p. 241-266.

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.

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, June 2009.

IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial. Araraquara: Giz Editorial, 2004. 96 p.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 71, n.3, p. 343-364, Feb. 2008.

KISSINGER, H. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, Washington, v. 57, n. 4, p. 217-221, Oct. 1956.

KOK, M. V.; OZGUR, E. Thermal analysis and kinetics of biomass samples. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 106, p. 739-743, Feb. 2013.

KUMAR, R. et al. Effect of tree-age on calorific value and other fuel properties of Eucalyptus hybrid. **Brazilian Journal of Forestry Research**, Colombo, v. 21, n. 4, p. 514-516, Dec. 2010.

LE VAN, S. L. Thermal degradation. In: SCHNIEWIN, D.; ARNO, P. (Ed.). **Concise encyclopedia of wood & wood-based materials**. Oxford: Pergamon, 1992.

LEITE, H. G.; NOGUEIRA, G. S.; MOREIRA, A. M. Efeito do espaçamento e da idade sobre variáveis de povoamentos de *Pinus taeda* L. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 30, n. 4, p. 603-612, jul./ago. 2006.

LELES, P. S. S. dos. et al. Relações hídricas e crescimento de árvores de *Eucalyptus camaldulensis* e *Eucalyptus pellita* sob diferentes espaçamentos na região de cerrado. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 22, n. 1, p. 41-50, jan./mar. 1998.

LEIVA, C. R. M.; CRNKOVIC, P. M.; SANTOS, A. M. O emprego da termogravimetria para determinar a energia de ativação do processo de combustão de óleos combustíveis. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 940-946, set./out. 2006.

LIMA, E. A.; SILVA, H. D.; LAVORANTI, O. J. Caracterização dendroenergética de árvores de *Eucalyptus benthamii*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 65, p. 9-17, jan./mar. 2011.

MATOS, J. R.; MERCURI, L.; BARROS, G. Análise térmica aplicada a fármacos e medicamentos. In: STORPIRTIS, S. et al. (Ed.). **Biofarmacotécnica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2009. v. 1, n. 1, p. 32-48, jan.

MIRANDA, M. R. S. **Bagaço do sorgo**: estimativa de parâmetros cinéticos e pirólise analítica. 2011. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo. Artliber Editora, 2002. 300 p.

MUSINGUZI, W. B. et al. Thermal characterization of Uganda's *Acacia hockii*, *Combretum molle*, *Eucalyptus grandis* and *Terminalia glaucescens* for gasification". **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 46, p. 402-408, Nov. 2012.

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, out./dez. 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, abr./jun. 2013.

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

ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic material three independent reactions model. **Fuel**, London, v. 78, p. 349-358, Feb. 1999.

ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric

experiments. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 380, n. 1, p. 67-78, Nov. 2001.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Tokyo, v. 38, n. 11, p. 1881-1886, Feb. 1965.

OZAWA T. Thermal analysis: review and prospect. **Thermochimica Acta**, v. 355, p. 35-42, July 2000.

PALUDZYSYN FILHO, E. Melhoria do eucalipto para a produção de energia. **Revista Opiniões**, Ribeirão Preto, n. 15, jun./ago. 2008. Disponível em: <http://www.revistaopinioes.com.br/cp/edicao_materias.php?id=15>. Acesso em: 10 nov. 2011.

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, Mar. 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, abr./jun. 2011.

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

PEREIRA, B. L. P. et al. Estudo da degradação térmica da madeira de *Eucalyptus* através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 37, n. 3, p. 567-576, mai./jun. 2013b.

PINHEIRO, P. C. C.; SÈYE, O. Influência da temperatura de carbonização nas propriedades do carvão vegetal de Eucalyptus. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 53., 1998, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: ABM, 1998.

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

PROTÁSIO, T. P. et al. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 66, p. 122-133, abr./jun. 2011.

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. 41, n. 97, p. 15-28, mar. 2013.

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, jul./set. 2012.

RIEGEL, I. et al. Análise termogravimétrica da pirólise da acácia-negra (*Acacia mearnsii* de Wild.) cultivada no Rio Grande do Sul, Brasil. **Árvore**, Viçosa, MG, v. 32, n. 3, p. 533-543, maio/jun. 2008.

ROQUE, R. M.; LEDZEMA, R. M. Efecto del espaciamiento em plantación sobre dos propiedades físicas de madera de teca a lo largo del fuste. **Madera y Bosques**, Heredia, v. 9, n. 2, p. 15-27, out. 2003.

ROSILLO-CALLE, F.; BEZZON, G. Produção e uso industriais do carvão vegetal. In: ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. **Uso da biomassa para a produção de energia na indústria brasileira**. Campinas: Unicamp, 2005. 447 p.

ROWELL, R. M.; LEVAN-GREEN, S. L. Thermal properties. In: ROWELL, R. M. (Ed.). **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Florida: Taylor & Francis, 2005.

SANTOS, N. A. V. **Pirólise rápida de coprodutos do processo produtivo do biodiesel**: efeito das condições de pirólise e caracterização dos produtos. 2013. 161 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

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, jan./mar. 2012.

SHARMA, R. K. et al. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. **Fuel**, London, v. 83, n. 11-12, p. 1469-1482, Aug. 2004.

SILVA, E. C.; PAOLA, M. V. R. V.; MATOS, J. R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, São Paulo, v. 43, n. 3, p. 347-356, jul./set. 2007.

SLOPIECKA, K.; BARTOCCI, P.; FANTOZZI, F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis. **Applied Energy**, London, v. 97, p. 491-497, Sept. 2012.

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

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI test methods T 204 om-88**: solvent extractives of wood and pulp. Atlanta: TAPPI Standard Method, 2001a. CD-ROM.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI test methods T 257 cm-85**: sampling and preparing wood for analysis. Atlanta: TAPPI Standard Method, 2001b. CD-ROM.

TRUGILHO, P. F. et al. Aplicação de algumas técnicas multivariadas na avaliação da qualidade da madeira de *Eucalyptus* e seleção de genótipos superiores para produção de carvão vegetal. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 21, n. 1, p. 113-130, 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, jun. 2001.

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, abr./jun. 2005.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Cerne**, Lavras, v. 2, n. 1, p. 94-111, 1996.

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

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

VIEIRA, R. S. et al. Influência da temperatura no rendimento dos produtos da carbonização de *Eucalyptus microcorys*. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 1, p. 59-64, jan./mar. 2013.

VITAL, B. R.; DELLA LUCIA, R. M. Efeito do espaçamento na produção em peso e na qualidade da madeira de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna* aos 52 meses de idade. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 11, n. 2, p. 132-145, 1987.

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

YANG, H. et al. Characteristics of hemicelluloses, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, London, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, Aug. 2007.

YANG, H. et al. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy Fuels**, Washington, v. 20, n. 1, p. 388–393, Jan. 2006.

YAO, F. et al. Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 90-98, Jan. 2008.

WANG, S. et al. Comparison of the pyrolysis behavior of lignins from different tree species. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 5, p. 562-567, Sep./Oct. 2009.

WHITE, R. H.; DIETENBERGER, M. A. Wood products: thermal degradation and fire. In: BUSCHOW, K. H. J. et al. (Ed.). **Encyclopedia of materials: science and technology**. Amsterdam: Elsevier Science, 2001.

ANEXOS

ANEXO A – Figuras e tabelas

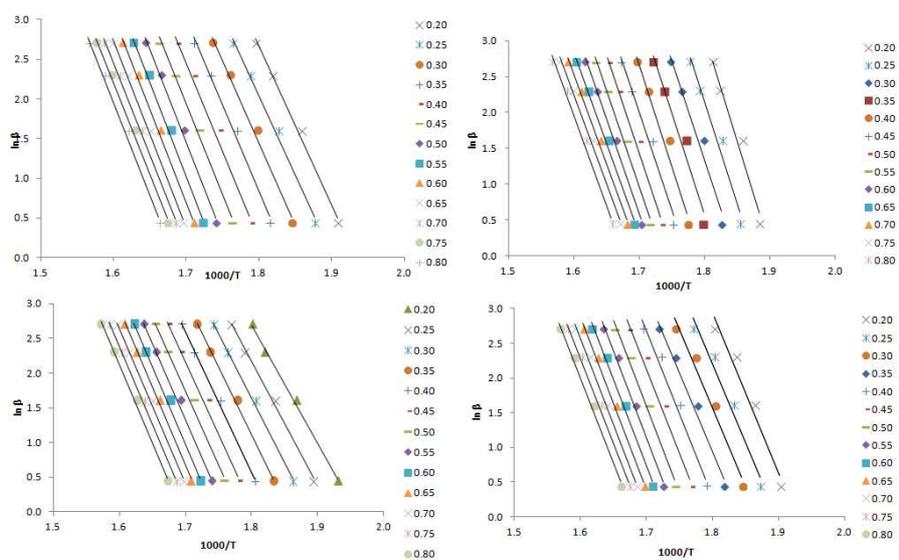


Figura 1 Método FWO para a pirólise clone 2 (A) e (B) espaçamento 9 m^2 e 12 m^2 , respectivamente, na localidade Itacambira; (C) e (D) espaçamento 9 m^2 e 12 m^2 , respectivamente, na localidade Curvelo

Tabela 1 Equações e valores de R^2 utilizados para determinar os valores de E_a e A para madeira do clone 2, segundo método FWO

α	Itacambira				Curvelo			
	9m ²		12 m ²		9 m ²		12 m ²	
	Equação	R ²						
0,20	$y = -20,04x + 38,73$	0,995	$y = -30,08x + 57,24$	0,965	$y = -22,65x + 43,88$	0,935	$y = -23,84x + 45,78$	0,984
0,25	$y = -20,15x + 38,30$	0,994	$y = -28,47x + 53,39$	0,967	$y = -22,39x + 42,64$	0,958	$y = -23,35x + 44,12$	0,985
0,30	$y = -20,67x + 38,67$	0,992	$y = -28,05x + 51,81$	0,964	$y = -22,80x + 42,70$	0,962	$y = -23,59x + 43,86$	0,984
0,35	$y = -21,69x + 39,88$	0,991	$y = -28,36x + 51,60$	0,968	$y = -23,56x + 43,39$	0,961	$y = -24,31x + 44,47$	0,983
0,40	$y = -22,33x + 40,41$	0,991	$y = -28,38x + 50,92$	0,975	$y = -24,40x + 44,24$	0,965	$y = -24,89x + 44,84$	0,986
0,45	$y = -22,64x + 40,41$	0,994	$y = -27,79x + 49,25$	0,982	$y = -24,62x + 44,02$	0,974	$y = -24,98x + 44,41$	0,989
0,50	$y = -23,45x + 41,30$	0,995	$y = -27,45x + 48,10$	0,988	$y = -24,79x + 43,77$	0,980	$y = -25,30x + 44,45$	0,992
0,55	$y = -23,79x + 41,47$	0,996	$y = -27,06x + 46,95$	0,999	$y = -24,86x + 43,43$	0,988	$y = -25,14x + 43,73$	0,994
0,60	$y = -23,49x + 40,62$	0,998	$y = -26,37x + 45,41$	0,993	$y = -24,76x + 42,88$	0,992	$y = -24,80x + 42,80$	0,995
0,65	$y = -23,48x + 40,30$	0,997	$y = -25,65x + 43,89$	0,995	$y = -24,66x + 42,38$	0,994	$y = -24,61x + 42,17$	0,996
0,70	$y = -23,35x + 39,83$	0,997	$y = -25,22x + 42,89$	0,994	$y = -24,35x + 41,58$	0,995	$y = -24,20x + 41,22$	0,996
0,75	$y = -23,32x + 39,52$	0,996	$y = -24,67x + 41,71$	0,994	$y = -24,05x + 40,83$	0,994	$y = -24,09x + 40,79$	0,996
0,80	$y = -23,39x + 39,38$	0,993	$y = -25,07x + 42,07$	0,990	$y = -23,97x + 40,42$	0,991	$y = -24,19x + 40,68$	0,994

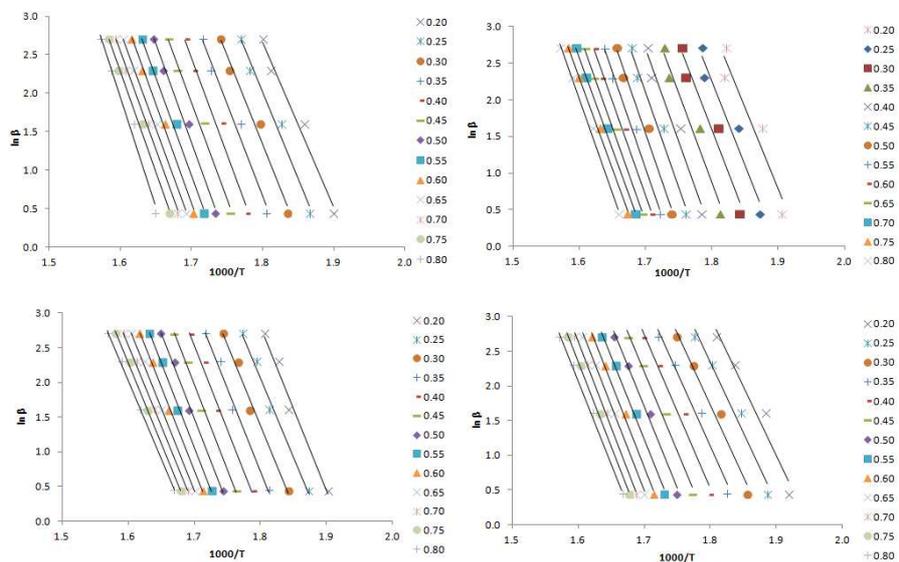


Figura 2 Método FWO para a pirólise clone 3 (A) e (B) espaçamento 9 m^2 e 12 m^2 , respectivamente, na localidade Itacambira; (C) e (D) espaçamento 9 m^2 e 12 m^2 , respectivamente, na localidade Curvelo

Tabela 2 Equações e valores de R² utilizados para determinar os valores de Ea e A para madeira do clone 3, segundo método FWO

α	Itacambira				Curvelo			
	9m ²		12 m ²		9 m ²		12 m ²	
	Equação	R ²						
0,20	$y = -21,57x + 41,51$	0,980	$y = -22,26x + 43,07$	0,915	$y = -23,72x + 45,49$	0,978	$y = -20,02x + 39,04$	0,959
0,25	$y = -22,38x + 42,29$	0,982	$y = -22,91x + 43,49$	0,944	$y = -23,01x + 43,47$	0,986	$y = -20,20x + 38,69$	0,973
0,30	$y = -23,08x + 42,88$	0,981	$y = -23,45x + 43,79$	0,954	$y = -23,35x + 43,43$	0,986	$y = -20,68x + 38,95$	0,976
0,35	$y = -24,01x + 43,88$	0,979	$y = -24,34x + 44,69$	0,959	$y = -23,98x + 43,89$	0,987	$y = -21,40x + 39,65$	0,976
0,40	$y = -25,14x + 45,20$	0,980	$y = -25,21x + 45,56$	0,962	$y = -24,19x + 43,65$	0,990	$y = -22,18x + 40,43$	0,980
0,45	$y = -25,08x + 44,51$	0,986	$y = -25,93x + 46,18$	0,974	$y = -24,39x + 43,45$	0,992	$y = -23,02x + 41,34$	0,985
0,50	$y = -25,43x + 44,59$	0,989	$y = -26,05x + 45,84$	0,981	$y = -24,31x + 42,82$	0,994	$y = -23,61x + 41,83$	0,990
0,55	$y = -25,50x + 44,28$	0,993	$y = -25,94x + 45,17$	0,988	$y = -24,28x + 42,34$	0,996	$y = -23,95x + 41,95$	0,993
0,60	$y = -25,77x + 44,37$	0,995	$y = -25,81x + 44,56$	0,993	$y = -24,01x + 41,54$	0,998	$y = -24,26x + 42,06$	0,996
0,65	$y = -25,36x + 43,38$	0,996	$y = -25,43x + 43,59$	0,995	$y = -23,76x + 40,85$	0,998	$y = -24,34x + 41,91$	0,997
0,70	$y = -25,58x + 43,46$	0,996	$y = -25,03x + 42,64$	0,997	$y = -23,56x + 40,25$	0,999	$y = -24,52x + 41,86$	0,997
0,75	$y = -25,96x + 43,81$	0,995	$y = -25,06x + 42,40$	0,997	$y = -23,29x + 39,54$	0,999	$y = -24,19x + 41,06$	0,997
0,80	$y = -28,46x + 47,50$	0,979	$y = -25,56x + 42,92$	0,993	$y = -22,79x + 38,51$	0,999	$y = -23,86x + 40,25$	0,996

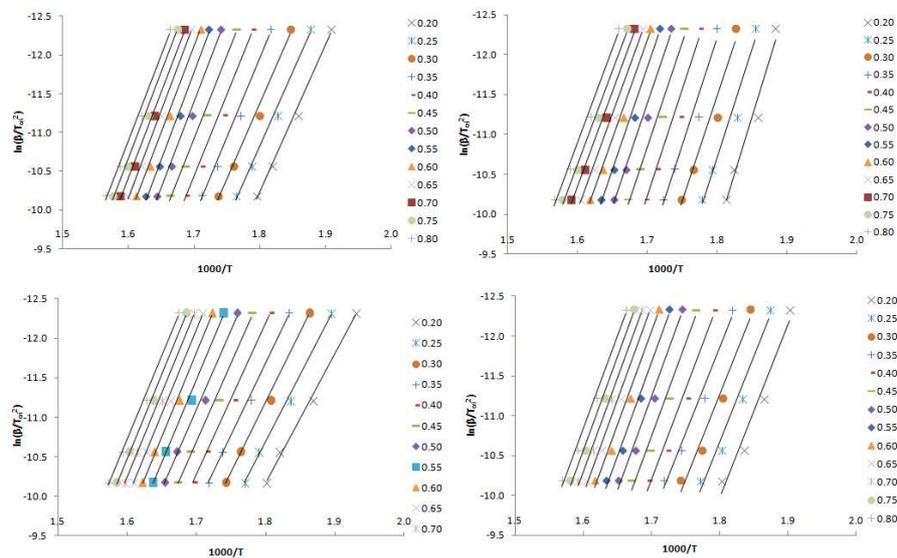


Figura 3 Método KAS para a pirólise do clone 2 (A) e (B) espaçamento 3 x 3 m e 3 x 4 m, respectivamente, na localidade Itacambira; (C) e (D) espaçamento 3 x 3 m e 3 x 4 m, respectivamente, na localidade Curvelo

Tabela 3 Equações e valores de R² utilizados para determinar os valores de Ea e A do clone 2, segundo método KAS

α	Itacambira				Curvelo			
	9m ²		12 m ²		9 m ²		12 m ²	
	Equação	R ²						
0,20	$y = -19,02x + 24,01$	0,995	$y = -28,48x + 41,44$	0,965	$y = -16,25x + 19,07$	0,997	$y = -21,73x + 29,15$	0,964
0,25	$y = -19,13x + 23,61$	0,994	$y = -26,95x + 37,78$	0,967	$y = -17,02x + 19,94$	0,996	$y = -21,38x + 27,82$	0,973
0,30	$y = -19,63x + 23,95$	0,992	$y = -26,55x + 36,29$	0,963	$y = -17,70x + 20,67$	0,997	$y = -21,42x + 27,29$	0,973
0,35	$y = -20,59x + 25,10$	0,991	$y = -26,85x + 36,09$	0,967	$y = -18,33x + 21,30$	0,997	$y = -21,60x + 27,01$	0,984
0,40	$y = -21,20x + 25,61$	0,991	$y = -26,87x + 35,45$	0,975	$y = -19,08x + 22,14$	0,998	$y = -22,61x + 28,23$	0,980
0,45	$y = -21,49x + 25,61$	0,993	$y = -26,31x + 33,88$	0,981	$y = -19,68x + 22,76$	0,992	$y = -23,14x + 28,59$	0,982
0,50	$y = -22,26x + 26,46$	0,994	$y = -25,99x + 32,79$	0,987	$y = -20,22x + 23,28$	0,992	$y = -23,53x + 28,76$	0,986
0,55	$y = -22,59x + 26,61$	0,996	$y = -25,62x + 31,70$	0,989	$y = -20,76x + 23,81$	0,994	$y = -23,80x + 28,78$	0,990
0,60	$y = -22,30x + 25,81$	0,997	$y = -24,97x + 30,24$	0,993	$y = -21,19x + 24,21$	0,996	$y = -23,58x + 28,02$	0,990
0,65	$y = -22,29x + 25,51$	0,997	$y = -24,29x + 28,80$	0,994	$y = -21,31x + 24,11$	0,997	$y = -23,49x + 27,56$	0,994
0,70	$y = -22,17x + 25,06$	0,997	$y = -23,88x + 27,86$	0,994	$y = -21,27x + 23,80$	0,997	$y = -23,48x + 27,26$	0,995
0,75	$y = -22,14x + 24,76$	0,995	$y = -23,36x + 26,75$	0,993	$y = -21,20x + 23,43$	0,997	$y = -23,27x + 26,66$	0,995
0,80	$y = -22,21x + 24,63$	0,993	$y = -23,74x + 27,08$	0,990	$y = -21,17x + 23,14$	0,997	$y = -23,25x + 26,34$	0,993

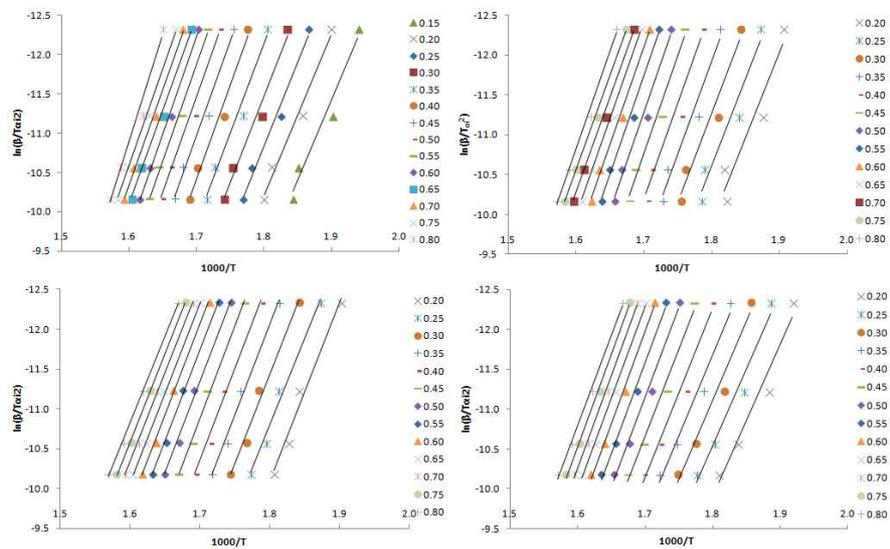


Figura 4 Método KAS para a pirólise do clone 2 (A) e (B) espaçamento 3 x 3 m e 3 x 4 m, respectivamente, na localidade Itacambira; (C) e (D) espaçamento 3 x 3 m e 3 x 4 m, respectivamente, na localidade Curvelo

Tabela 4 Equações e valores de R² utilizados para determinar os valores de Ea e A do clone 3, segundo método KAS

α	Itacambira				Curvelo			
	9m ²		12 m ²		9 m ²		12 m ²	
	Equação	R ²	Equação	R ²	Equação	R ²	Equação	R ²
0,20	$y = -20,54x + 26,76$	0,979	$y = -21,17x + 28,21$	0,915	$y = -22,50x + 30,41$	0,978	$y = -19,07x + 24,43$	0,960
0,25	$y = -21,31x + 27,52$	0,982	$y = -21,79x + 28,61$	0,944	$y = -21,83x + 28,49$	0,986	$y = -19,24x + 24,09$	0,973
0,30	$y = -21,98x + 28,08$	0,980	$y = -22,31x + 28,90$	0,955	$y = -22,16x + 28,45$	0,986	$y = -19,70x + 24,35$	0,976
0,35	$y = -22,87x + 29,03$	0,979	$y = -23,15x + 29,76$	0,960	$y = -22,75x + 28,90$	0,988	$y = -20,39x + 25,01$	0,976
0,40	$y = -23,95x + 30,29$	0,980	$y = -23,98x + 30,58$	0,963	$y = -22,95x + 28,66$	0,990	$y = -21,12x + 25,75$	0,980
0,45	$y = -23,88x + 29,63$	0,985	$y = -24,66x + 31,17$	0,974	$y = -23,15x + 28,47$	0,992	$y = -21,93x + 26,62$	0,985
0,50	$y = -24,22x + 29,71$	0,989	$y = -24,78x + 30,85$	0,981	$y = -23,07x + 27,87$	0,995	$y = -22,48x + 27,08$	0,990
0,55	$y = -24,29x + 29,42$	0,993	$y = -24,67x + 30,21$	0,989	$y = -23,04x + 27,42$	0,997	$y = -22,82x + 27,19$	0,993
0,60	$y = -24,55x + 29,51$	0,995	$y = -24,55x + 29,63$	0,993	$y = -22,78x + 26,66$	0,998	$y = -23,10x + 27,30$	0,996
0,65	$y = -24,15x + 28,55$	0,995	$y = -24,19x + 28,71$	0,996	$y = -22,55x + 26,00$	0,998	$y = -23,21x + 27,15$	0,997
0,70	$y = -24,36x + 28,63$	0,995	$y = -23,81x + 27,80$	0,997	$y = -22,36x + 25,43$	0,999	$y = -23,27x + 26,97$	0,998
0,75	$y = -24,72x + 28,96$	0,995	$y = -23,83x + 27,58$	0,997	$y = -22,10x + 24,76$	0,999	$y = -23,05x + 26,35$	0,997
0,80	$y = -27,12x + 32,501$	0,980	$y = -24,32x + 28,08$	0,994	$y = -21,63x + 23,78$	0,999	$y = -22,73x + 25,57$	0,996