

RAUL DE ABREU NETO

EFEITO DA TEMPERATURA NA ANATOMIA DAS MADEIRAS DE Eucalyptus urophylla E Corymbia citriodora EM PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO

LAVRAS-MG 2015

RAUL DE ABREU NETO

EFEITO DA TEMPERATURA NA ANATOMIA DAS MADEIRAS DE Eucalyptus urophylla E Corymbia citriodora EM PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO

Dissertação 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 Mestre.

Orientador

Dr. José Tarcísio Lima

Coorientadores Dr. José Reinaldo Moreira da Silva Dr. Paulo Fernando Trugilho

> LAVRAS-MG 2015

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

Abreu Neto, Raul de.

Efeito da temperatura na anatomia das madeiras de *Eucalyptus urophylla* e *Corymbia citriodora* em processo de carbonização / Raul de Abreu Neto. – Lavras : UFLA, 2015. 71 p. : il.

/ i p. . ii.

Dissertação(mestrado acadêmico)–Universidade Federal de Lavras, 2015. Orientador: José Tarcísio Lima. Bibliografia.

1. Tratamento térmico. 2. Carvão vegetal. 3. Fibra. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

RAUL DE ABREU NETO

EFEITO DA TEMPERATURA NA ANATOMIA DAS MADEIRAS DE Eucalyptus urophylla E Corymbia citriodora EM PROCESSO DE CARBONIZAÇÃO

Dissertação 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 Mestre.

APROVADA em 06 de agosto de 2015.

Dra. Marina Donária Chaves Arantes UFES

Dr. Paulo Fernando Trugilho UFLA

Dr. José Tarcísio Lima Orientador

> LAVRAS – MG 2015

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Eugênio e Marília, pelo amor e carinho que me apoiaram por toda minha vida.

Aos meus irmãos, Marcel e Letícia, pelo companheirismo e fraternidade.

Ao meu orientador, Professor José Tarcísio, por todo o conhecimento dividido, seriedade e amizade.

Aos colegas da turma de pós-graduação 2014/2 e aos amigos do Laboratório de Ciência e Tecnologia da Madeira pela agradável convivência. Aos amigos Luiz Takarada, Ana Clara, Sânia, Jordão, Pedro, Cassiana, Selma, Abner, Mônica, Thaty, Milene, Breno, Bel, Marcel, Nathália, Letícia e Lourival da Vallourec (Nivaldo, Guga do sertão) e a todos que ajudaram na realização deste trabalho.

Aos laboratoristas e funcionários da Universidade Federal de Lavras, em especial, ao Wilson "Melão", Héber, Carlos, Claret e Cris pelo auxílio e atenção.

Ao laboratório de Microscopia Eletrônica da UFLA.

À empresa Vallourec Florestal, pelo fornecimento do material e concessão da bolsa, a toda equipe da empresa, pela colaboração na coleta do material e nas reuniões ao longo do experimento.

Aos amigos e moradores da República Tokaia.

XĘ

RESUMO

Tratamentos térmicos são frequentemente utilizados para melhorar as propriedades da madeira, porém, temperaturas elevadas podem degradar o material, levando a ocorrência de deformações anatômicas como colapso, colapso dos vasos e degradação das fibras, principalmente com temperaturas próximas de 400°C. Embora se saiba que no processo de carbonização ocorre uma elevada contração volumétrica, a influência que a temperatura exerce sobre a estrutura anatômica dos componentes celulares da madeira e do carvão ainda não é muito clara. Objetivou-se, neste trabalho, avaliar a influência da aplicação de temperatura, entre 100°C e 450°C, na estrutura anatômica e na integridade das madeiras de Corymbia citriodora e de clones de híbridos de Eucalyptus urophylla em processo de carbonização. Para isso, foram retirados toretes ao longo dos caules para confecção de amostras. Foram realizados tratamentos térmicos com temperaturas de 100°C, 250°C, 350°C e 450°C para a avaliação dos componentes químicos e anatômicos frente ao aumento de temperatura. Pelos resultados encontrados, verificou-se que o maior comprimento da fibra foi observado para o clone MN463, com 0,97 mm, o C. citriodora apresentou maior espessura da parede da fibra, com 6,56 µm. Existe uma tendência de aumento dessas características no sentido medula-casca. Após a carbonização, o C. citriodora e o clone VM4 exibiram os maiores teores de carbono. Pelas análises realizadas no microscópio eletrônico de varredura, foi possível observar que o aumento da temperatura reduz, consideravelmente, a largura da fibra. Comparando a amostra Testemunha com a amostra carbonizada a 450°C, a redução na largura foi de aproximadamente 40% para os clones MN463 e VM4 e próxima de 36% para o C. citriodora. Os clones MN463 e VM4 apresentaram redução da espessura da parede da fibra superior a 75%; para o C. citriodora a espessura da parede da fibra diminuiu 65%.

Palavras-chave: Tratamento térmico. Carvão vegetal. Fibra.

ABSTRACT

Heat treatments are frequently used to improve wood properties. However, elevated temperatures can degrade the material, leading to anatomical deformations such as collapse of the vessels and thermal degradation of the fibers, especially with temperatures near 400°C. Despite the knowledge that the carbonization process causes elevated volumetric shrinkage, the influence that the temperature causes over the anatomical structure of the cellular components of the wood and charcoal is not yet clear. The objective of the present work was to evaluate the influence of applying temperatures from 100°C to 450°C over the the anatomical structure and integrity of Corymbia citriodora and clones of Eucalyptus urophylla hybrid woods under process of carbonization. To do this, we removed bolts along the stems for samples production. Heat treatments with temperatures of 100°C, 250°C, 350°C and 450°C were conducted in order to evaluate the chemical and anatomical components in relation to the increase in temperature. From the results we verified a higher length of the fiber of clone MN463, with 0.97 mm long, C. citriodora presented thicker fiber wall, with 6.56 µm thick. There is a tendency for the increase of these traits in the pith-bark direction. After carbonization, C. citriodora and the clone VM4 showed the highest carbon content. With the analyses conducted at the scan electron microscope, it was possible to verify that the increase in temperature considerably reduces the fiber width. When comparing the control sample to the carbonized at 450°C, the reduction was of approximately 40% for both the VM4 and MN463 clones and near 36% for C. citriodora. The MN463 and VM4 clones presented reduction in fiber wall thickness higher to 75%; for C. citriodora, cell wall thickness reduced 65%.

Keywords: Heat treatment. Charcoal. Fiber.

LISTA DE FIGURAS

| Figura 1 | Posição longitudinal de amostragem dos toretes no caule | | | | |
|----------|--|--|--|--|--|
| | e seccionamento dos discos | | | | |
| Figura 2 | Amostragem da posição radial na altura de 1,30 metros | | | | |
| | para observação dos vasos nos híbridos de Eucalyptus | | | | |
| | urophylla, MN463 e VM4, e do Corymbia citriodora26 | | | | |
| Figura 3 | (a) Microscópio estereoscópico e (b) aspecto do | | | | |
| | programa de medição contagem dos vasos utilizado para | | | | |
| | análise das madeiras do Eucalyptus urophylla (MN463 e | | | | |
| | VM4) e do <i>Corymbia citriodora</i> 27 | | | | |
| Figura 4 | Corte dos corpos de prova para os tratamentos térmicos27 | | | | |
| Figura 5 | Medição das rachaduras na face transversal dos híbridos | | | | |
| | de Eucalyptus urophylla e Corymbia citriodora. a) | | | | |
| | Amostra tratada a temperatura de 100°C, b) Amostra | | | | |
| | tradada a temperatura de 350°C30 | | | | |
| Figura 6 | Fibra observada no microscópio eletrônico de varredura | | | | |
| | para medição das características da fibra (a). Destaque | | | | |
| | dos pontos utilizados para medição (b) | | | | |
| Figura 7 | Comportamento dos componentes carbono (a) e oxigênio | | | | |
| | (b) frente ao aumento da temperatura de tratamento49 | | | | |
| Figura 8 | Poder calorifico superior dos híbridos de Eucalyptus | | | | |
| | urophylla, MN463 e VM4 e do Corymbia citriodora em | | | | |
| | cinco posições longitudinais diferentes51 | | | | |
| Figura 9 | Médias do Poder Calorífico Superior do Carvão Vegetal | | | | |
| | dos diferentes materiais genéticos utilizados52 | | | | |

| Figura 10 | Imagens obtidas pelo microscópio estereoscópio | | | | |
|-----------|--|---|--|--|--|
| | utilizadas para medição e avaliação das rachaduras nos | | | | |
| | híbridos de Eucalyptus urophylla, MN463 e VM4, e no | | | | |
| | Corymbia citriodora em diferentes tratamentos térmicos | | | | |
| | analisados56 | 5 | | | |
| Figura 11 | Imagens dos híbridos de Eucalyptus urophylla, MN463 e | | | | |
| | VM4, nos diferentes tratamentos térmicos analisados, | | | | |
| | obtidas com o auxílio do microscópio eletrônico de | | | | |
| | varredura (MEV) | 2 | | | |

LISTA DE TABELAS

| Tabela 1 | Temperaturas iniciais e finais e variáveis utilizadas nos quatro | |
|----------|--|----|
| | tratamentos avaliados2 | 8 |
| Tabela 2 | Resumo da análise estatística para umidade inicial e densidade | |
| | básica das madeiras de híbridos de Eucalyptus urophylla | |
| | (MN463 e VM4) e Corymbia citriodora | 4 |
| Tabela 3 | Umidade inicial da madeira dos híbridos de Eucalyptus | |
| | urophylla MN463, VM4 e Corymbia citriodora em cinco | |
| | diferentes posições longitudinais | 5 |
| Tabela 4 | Densidade básica da madeira dos híbridos de Eucalyptus | |
| | urophylla MN463 e VM4 e Corymbia citriodora em cinco | |
| | diferentes posições longitudinais | 7 |
| Tabela 5 | Resumo da análise anatômica do comprimento e da espessura | |
| | da parede da fibra das madeiras de Eucalyptus urophylla | |
| | (MN463 e VM4) e Corymbia citriodora nas posições radiais3 | 8 |
| Tabela 6 | Comprimento e espessura das fibras nas três posições radiais | |
| | para os híbridos de Eucalyptus urophylla MN463, VM4 e | |
| | Corymbia citriodora | 9 |
| Tabela 7 | Resumo da análise estatística de frequência e diâmetro de | |
| | vaso para madeiras dos híbridos de Eucalyptus urophylla, | |
| | MN463 e VM4, e do Corymbia citriodora nas diferentes | |
| | posições radiais4 | ·1 |
| Tabela 8 | Frequência e diâmetro de vasos nas posições radiais das | |
| | madeiras de Eucalyptus urophylla MN463, VM4 e de | |
| | Corymbia citriodora4 | -2 |

| Tabela 9 | Frequência e diâmetro de vasos dos híbridos de Eucalyptus |
|-----------|---|
| | urophylla MN463, VM4 e do Corymbia citriodora observadas |
| | em diferentes temperaturas44 |
| Tabela 10 | Resumo da análise de variância para os componentes |
| | químicos elementares dos materiais analisados dos híbridos de |
| | Eucalyptus urophylla MN463, VM4 e do Corymbia citriodora45 |
| Tabela 11 | Médias dos componentes químicos elementares das madeiras |
| | dos híbridos de Eucalyptus urophylla MN463, VM4 e do |
| | Corymbia citriodora46 |
| Tabela 12 | Desdobramento da interação dos componentes químicos |
| | elementares das madeiras e do carvão dos híbridos de |
| | Eucalyptus urophylla MN463, VM4 e do Corymbia citriodora47 |
| Tabela 13 | Resumo da análise estatística para o poder calorífico do |
| | carvão dos híbridos de Eucalyptus urophylla MN463, VM4 e |
| | do Corymbia citriodora nas posições longitudinais50 |
| Tabela 14 | Comprimentos de rachaduras para os Eucalyptus urophylla |
| | MN463, VM4 e Corymbia citriodora, nas cinco temperaturas |
| | avaliadas54 |
| Tabela 15 | Resumo da análise estatística para os tratamentos térmicos |
| | realizados no microscópio eletrônico de varredura para os |
| | híbridos de Eucalyptus urophylla, MN463 e VM4, e com |
| | Corymbia citriodora, nas diferentes posições radiais57 |
| Tabela 16 | Valores médios da largura, diâmetro e espessura da parede da |
| | fibra analisadas no microscópio eletrônico de varredura de |
| | Eucalyptus urophylla (MN463 e VM4) e Corymbia |
| | citriodora, nas diferentes temperaturas analisadas |

SUMÁRIO

| 1 | INTRODUÇÃO | 12 |
|--|--|--|
| 2 | OBJETIVO | 14 |
| 3 | REFERENCIAL TEÓRICO | 15 |
| 3.1 | Setor florestal brasileiro | 15 |
| 3.2 | Características químicas da madeira | 16 |
| 3.3 | Densidade e anatomia da madeira | 17 |
| 3.4 | Tratamentos térmicos da madeira | 19 |
| 3.5 | O poder calorífico do carvão | 22 |
| 4 | MATERIAL E MÉTODOS | 23 |
| 4.1 | Coleta e preparo do material | 23 |
| 4.2 | Densidade e umidade da madeira | 24 |
| 4.3 | Análise anatômica microscópica | 25 |
| 4.4 | Tratamento térmico da madeira | 27 |
| 4.5 | Análise química elementar | 28 |
| | | 20 |
| 4.6 | Poder caloritico | 29 |
| 4.6 4.7 | Análise anatômica microscópica após aplicação de temperaturas | 29 29 |
| 4.6 4.7 4.8 | Poder calorifico Análise anatômica microscópica após aplicação de temperaturas Análise das rachaduras | 29 29 30 |
| 4.6 4.7 4.8 4.9 | Poder calorifico Análise anatômica microscópica após aplicação de temperaturas Análise das rachaduras Análise das amostras em microscópio eletrônico de varredura | 29 29 30 |
| 4.6 4.7 4.8 4.9 | Poder calorifico Análise anatômica microscópica após aplicação de temperaturas Análise das rachaduras Análise das amostras em microscópio eletrônico de varredura (MEV) | 29 29 30 31 |
| 4.6 4.7 4.8 4.9 5 | Poder calorifico Análise anatômica microscópica após aplicação de temperaturas Análise das rachaduras Análise das amostras em microscópio eletrônico de varredura (MEV) RESULTADOS E DISCUSSÃO | 29 29 30 31 34 |
| 4.6 4.7 4.8 4.9 5 5.1 | Poder calorifico Análise anatômica microscópica após aplicação de temperaturas Análise das rachaduras Análise das amostras em microscópio eletrônico de varredura (MEV) RESULTADOS E DISCUSSÃO Densidade básica e umidade da madeira | 29 29 30 31 34 34 |
| 4.6 4.7 4.8 4.9 5 5.1 5.2 | Poder calorifico Análise anatômica microscópica após aplicação de temperaturas Análise das rachaduras Análise das amostras em microscópio eletrônico de varredura (MEV) RESULTADOS E DISCUSSÃO Densidade básica e umidade da madeira Análise anatômica da madeira | 29 29 30 31 34 34 38 |
| 4.6 4.7 4.8 4.9 5 5.1 5.2 5.3 | Poder calorifico Análise anatômica microscópica após aplicação de temperaturas Análise das rachaduras Análise das amostras em microscópio eletrônico de varredura (MEV) RESULTADOS E DISCUSSÃO Densidade básica e umidade da madeira Análise anatômica da madeira Análise químicas elementar | 29 29 30 31 34 34 38 45 |
| 4.6 4.7 4.8 4.9 5 5.1 5.2 5.3 5.4 | Poder calorifico Análise anatômica microscópica após aplicação de temperaturas Análise das rachaduras Análise das amostras em microscópio eletrônico de varredura (MEV) RESULTADOS E DISCUSSÃO Densidade básica e umidade da madeira Análise químicas elementar Poder calorífico superior | 29 29 30 31 34 34 34 38 45 50 |
| 4.6 4.7 4.8 4.9 5 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 | Poder calorifico Análise anatômica microscópica após aplicação de temperaturas Análise das rachaduras Análise das amostras em microscópio eletrônico de varredura (MEV) RESULTADOS E DISCUSSÃO Densidade básica e umidade da madeira Análise anatômica da madeira Análise químicas elementar Poder calorífico superior Análise das rachaduras | 29 29 30 31 34 34 38 45 50 53 |
| 4.6 4.7 4.8 4.9 5 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 | Poder calorifico Análise anatômica microscópica após aplicação de temperaturas Análise das rachaduras Análise das rachaduras Análise das amostras em microscópio eletrônico de varredura (MEV) RESULTADOS E DISCUSSÃO Densidade básica e umidade da madeira Análise anatômica da madeira Análise químicas elementar Poder calorífico superior Análise das rachaduras Análise da largura da fibra, diâmetro do lume e espessura da | 29 29 30 31 34 34 34 38 45 50 53 |
| 4.6 4.7 4.8 4.9 5 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 | Poder calorifico Análise anatômica microscópica após aplicação de temperaturas Análise das rachaduras Análise das amostras em microscópio eletrônico de varredura (MEV) RESULTADOS E DISCUSSÃO Densidade básica e umidade da madeira Análise químicas elementar Poder calorífico superior Análise das rachaduras Análise das rachaduras | 29 29 30 31 34 34 38 45 50 53 57 |
| 4.6 4.7 4.8 4.9 5 5.1 5.2 5.3 5.4 5.5 5.6 6 | Poder calorifico Análise anatômica microscópica após aplicação de temperaturas Análise das rachaduras Análise das amostras em microscópio eletrônico de varredura (MEV) RESULTADOS E DISCUSSÃO Densidade básica e umidade da madeira Análise anatômica da madeira Análise químicas elementar Poder calorífico superior Análise das rachaduras Análise das rachaduras CONCLUSÃO | 29 29 30 31 34 34 34 38 45 50 53 57 63 |

1 INTRODUÇÃO

Estudos químicos e anatômicos realizados com madeira buscam elevar o conhecimento e estabelecer parâmetros que possam aprimorar o seu potencial tecnológico. Essas informações promovem a utilização conveniente das qualidades comerciais da madeira, visando à qualidade do produto final. A madeira, quando submetida ao aumento de temperatura, sofre modificações na sua coloração, assim como alteração nas características físicas e mecânicas que geram um produto com maior estabilidade dimensional, menor higroscopicidade e maior resistência contra fungos (MOURA; BRITO, 2011; MOURA; BRITO; BORTOLETTO JUNIOR, 2012). Porém, temperaturas elevadas podem degradar termicamente o material, levando à ocorrência de deformações anatômicas como rachaduras tangenciais e radiais, modificação em fibras libriformes e colapso dos vasos. A composição química também sofre modificações como desidratação e degradação da celulose e hemiceluloses, além da perda de massa, que tende a ser maior com o aumento da temperatura (ESTEVES; PEREIRA, 2009; POUBEL et al., 2013).

Quando o aumento de temperatura ocorre em ambiente com oxigênio controlado esse processo é chamado de carbonização, gerando carvão vegetal como produto altamente energético. A qualidade do carvão vegetal depende, dentre outras variáveis, da qualidade da matéria- prima utilizada em sua produção. O *Eucalyptus* possui características almejadas pelo setor de carvão siderúrgico, sendo o principal gênero utilizado no Brasil para esse fim. Dentre seus atributos, destacam- se alta densidade, baixos níveis de cinzas e elevado teor de lignina. As qualidades apresentadas pelo gênero também ajudam na produção de carvão homogêneo e com maior resistência mecânica sendo essa melhoria refletida em maiores preços do produto no mercado (ASSIS et al., 2012; COUTO, 2011; MONTALVÁN, 2013; SANTOS et al., 2011).

Para o uso industrial, é desejável que o carvão apresente alta resistência mecânica, elevado teor de carbono fixo, elevado poder calorífico, baixo teor de voláteis e de cinzas e alta densidade aparente. Por sua vez, a densidade do carvão depende da massa de carbono contida em determinado volume, que é afetada pela espessura da parede celular transformada, além de outros componentes anatômicos da estrutura fibrosa da madeira.

O conhecimento sobre a influência que a temperatura, aplicada durante o processo de carbonização, exerce sobre a estrutura anatômica da madeira não é muito claro, embora se saiba que ocorre uma elevada degradação volumétrica da madeira no processo de sua transformação em carvão. Evidência, neste sentido, foi apresentada por Moutinho (2013), ao verificar que a degradação volumétrica causada pela ação do aumento da temperatura até 400°C, medida em dez diferentes clones de *Eucalyptus* e *Corymbia* de alta produtividade, variou entre 34% e 66%. Supõe-se, então, que essa degradação seja decorrente das alterações da composição química e da morfologia dos componentes celulares, principalmente das fibras.

Cutter, Cumbie e Mcginnes Júnior (1980), ao analisarem madeiras de Southern Pine tratadas com temperaturas de 250°C, 300°, 350°, 400° e 600°C encontraram redução do diâmetro dos traqueídes de lenho inicial de célula tangencial da ordem 23% quando carbonizados na temperatura de 600°C. Os mesmos autores também encontraram redução da parede dupla de traqueídes variando entre 66 e 80%.

2 OBJETIVO

Objetivou-se, neste trabalho, avaliar a influência da aplicação de temperatura, entre 100°C e 450°C, na qualidade da parede celular e na integridade das madeiras de *Corymbia citriodora* e de clones de híbridos de *Eucalyptus urophylla* em processo de carbonização.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Setor florestal brasileiro

As florestas plantadas geram relevante renda para seus produtores pela extração de madeira, como fonte de matéria prima ou na geração de energia. Seus produtos representam uma grande parcela dos rendimentos do país, um indicador da importância dessas florestas na economia do país é a estimativa de 56,3 bilhões de reais gerados em 2012, além do crescimento anual do setor que, em 2014, representou 5,5% do PIB industrial (INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2014). Outros números que demonstram esse crescimento são as áreas plantadas com florestas, que aumentaram quase 3% de 2012 para 2013, e mais 1,8% de 2013 para 2014. Com esse acréscimo, o país alcançou a marca de 7,7 milhões de hectares plantados com florestas, representando quase 1% do território brasileiro (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS, 2013).

Apesar da grande diversidade encontrada no gênero *Eucalyptus*, programas de melhoramento florestal conduzidos no Brasil, fizeram com que algumas espécies, híbridos e clones passassem a ocupar cerca de 72% do total de área plantada no país. Sua ampla utilização se deve à boa adaptabilidade de suas espécies em diversas condições de clima e solo, e às suas características fisiológicas que incluem rápido crescimento, pouca exigência nutricional e resistência à acidez do solo. Além dessas características, as propriedades da madeira tornam o gênero muito atrativo no cenário industrial siderúrgico, onde um biocombustível deve apresentar características homogêneas, proporcionando uma produção carvão vegetal de qualidade (ASSIS et al., 2012; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS, 2013; BRASIL, 2009; MONTALVÁN, 2013). As empresas produtoras de ferro gusa e aço recebem destaque como grandes consumidoras do carvão vegetal. A produção nacional de ferro- gusa em 2013 foi de mais de 32 milhões de toneladas consumindo quase seis milhões de toneladas do carvão produzido no país (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS, 2013; INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES, 2014). O carvão vegetal contribui como fonte de energia geradora do calor necessário para alcançar as temperaturas de fusão do minério e atua como termorredutor do minério de ferro, pois este se reduz após a associação do carbono do carvão com oxigênio em alta temperatura e deixando o ferro livre (COUTO, 2011).

3.2 Características químicas da madeira

Segundo Brito e Barrichello (1977), para produção de carvões com melhores propriedades tecnológicas deve-se preferir madeiras com características químicas melhores, que permitam conseguir um produto final com maior teor de carbono fixo e menor teor de materiais voláteis e cinzas, para conseguir este objetivo, recomenda-se o uso de madeiras com alta densidade básica e alto teor de lignina pois estas proporcionam também, maior rendimento volumétrico em carvão.

A madeira possui características heterogêneas, em razão de sua variável distribuição estrutural e diferente composição química. Sua constituição é de aproximadamente 50% de carbono, 6% de hidrogênio, 44% de oxigênio e 1% de nitrogênio. Além destes, existem outros componentes encontrados em menor quantidade, como enxofre, cálcio, magnésio, potássio e outros minerais (BRITO; BARRICHELO, 1977; KLOCK et al., 2005).

Os componentes macroscópicos mais abundantes são a celulose, hemiceluloses e a lignina. A celulose constitui aproximadamente 40 - 50% da

composição das plantas, é caracterizada como um polímero linear de alto peso molecular, constituído por um único açúcar, o β -D glucose. Possui uma estrutura cristalina e organizada. A hemiceluloses é um polímero que pode ser formada por xilose, manose, glucose, arabinose, galactose, ácido galactourônico, ácido glucourônico e ácido metilglucourônico com cadeias mais curtas e ramificações em alguns casos. Tem grande importância na madeira, pois influenciam em diversas propriedades que podem alterar o uso em que é destinado o produto. A união da celulose e hemiceluloses forma a holocelulose, representando uma grande fração do poder calorífico da madeira, valor entre 3800 e 4000 kcal/kg (KLOCK et al., 2005; TRUGILHO; LIMA; MENDES, 1996).

A lignina é uma substância amorfa, constituintes da parede celular, constitui entre 15 e 35% do peso da madeira. É constituída de unidades de fenilpropano unidas por ligações C-O-C e C-C e com diferentes teores de grupos alcóolicos e metoxílicos dependendo da madeira. É o componente mais hidrofóbico da madeira, com função de material de ligação entre fibras, responsável pela dureza e rigidez da parede celular, é também o material com maior poder calorífico e maior resistência térmica (ROWELL et al., 2005).

Nos processos térmicos, a composição química influencia, diretamente, nas propriedades da madeira. Em decorrência das diferentes resistências térmicas, os constituintes da madeira não se degradam nas mesmas faixas de temperatura, gerando diferentes porcentagens de perda de massa e geração de resíduo à medida que a temperatura é aumentada (YANG, 2007).

3.3 Densidade e anatomia da madeira

As dimensões e o arranjo dos elementos anatômicos exercem influência sobre as propriedades físicas e mecânicas da madeira. Segundo Ruy (1998), o diâmetro do lume, a frequência de vasos e a espessura da parede influenciam na densidade básica do lenho, portanto, a caracterização desses elementos é importante pois podem definir o uso potencial em que o produto é empregado.

A densidade básica da madeira é definida como a relação entre a massa de madeira seca e o volume obtido acima do ponto de saturação das fibras. A importância desse parâmetro está na sua fácil mensuração e na alta correlação com as propriedades tecnológicas da madeira e nas características do produto final (TRUGILHO; LIMA; MENDES, 1996). A densidade do carvão depende da massa de carbono contida em determinado volume, que é afetada pela espessura da parede celular, além de outros componentes anatômicos da estrutura fibrosa da madeira.

A observação de algumas madeiras, mesmo a olho nu, muitas vezes permite a distinção de algumas particularidades, como exemplo, os anéis de crescimento, cerne e alburno, arranjo dos poros e características gerais da madeira. Segundo Moreira (1999), as características anatômicas que mais influenciam as propriedades mecânicas da madeira são à proporção da fibras e vasos, encontrados na constituição básica da madeira. As fibras são tecidos com função de sustentação constituído por fibras libriformes e fibro- traqueoides fibro-traqueídes e representam a maior porcentagem do lenho das folhosas. A proporção e a espessura da parede das fibras influenciam, diretamente, na massa especifica e no grau de alteração volumétrica da madeira. Os vasos possuem paredes delgadas que diminuem a resistência mecânica da madeira (BURGER; RICHTER, 1991; CHIMELO, 2007; OLIVEIRA, 1997).

Madeira é o arranjo estrutural das células meristemáticas que constituem o xilema secundário dos vegetais superiores. Esse material possui peculiaridades como anisotropia, higroscopia e heterogeneidade, sendo essa variabilidade refletida nas propriedades físicas. O arranjo dos componentes define o comportamento do material quanto à densidade, permeabilidade, condutividade e impregnação com água e outros líquidos. A análise das fibras fornece parâmetros sobre as qualidades da madeira para a geração de energia. Uma madeira com alto teor de fibras pode ser considerada mais energética, pois existe correlação entre a fração parede, o teor de celulose, hemiceluloses e lignina, que são substâncias geradoras de energia (PAULA, 2003; TRUGILHO; LIMA; MENDES, 1996).

As dimensões da fibras e vasos são variáveis de espécie para espécie, mesmo em materiais clonais. Essa diferença se mostra mais evidente no sentido medula-casca, onde as fibras tendem a aumentar suas dimensões e os vasos tendem a diminuir sua frequência (EVANGELISTA et al., 2010; MOREIRA, 1999; SOUSA JÚNIOR, 2004).

3.4 Tratamentos térmicos da madeira

Os tratamentos térmicos podem alterar as estruturas físicas, químicas e mecânicas da madeira (RODRIGUES, 2009). Segundo Bodig e Jayne (1982), com o aumento da temperatura as propriedades elásticas diminuem, assim como a resistência mecânica da madeira (FIGUEROA; MORAES, 2009). Já Menezes (2013), observou que madeiras de *Eucalyptus saligna* e *Corymbia citriodora* apresentaram aumento de resistência até certo ponto de aumento de temperatura, diminuindo seus valores nas temperaturas mais altas. A resistência ao impacto, flexão estática, compressão paralela às fibras apresentou-se elevado até a temperatura de 160°C, com o aumento da temperatura para 180°C sua resistência reduziu em todos os testes analisados. A umidade da peça pode causar contração, pela saída da água, durante o aumento da temperatura, os efeitos sobre a estrutura anatômica dependem da espécie de madeira e das condições utilizadas (ESTEVES; PEREIRA, 2009).

Tratamentos térmicos podem ser utilizados para modificar características indesejadas ou para aprimorar a qualidade da madeira. Como

exemplo, a alteração da cor. Esse procedimento torna a aparência de madeiras menos nobres semelhantes às de madeiras tropicais, proporcionando maior valor do produto no mercado e expandindo o uso, principalmente na indústria moveleira e na de pisos. Os processos térmicos podem ser usados em diferentes condições, a fim de se obter qualidades diferentes para os produtos oriundos de madeira. Diferentes temperaturas, pressões e tempos de tratamento podem ser usados no processo dependendo da espécie, espessura da parede celular e forma das peças de madeira a ser usada (ARAUJO et al., 2012; ESTEVES; PEREIRA, 2009; MOURA; BRITO, 2011).

Segundo Klock et al. (2005), as modificações nos componentes da madeira são consideradas estáveis a 100°C, exceto pela saída da umidade de seu interior. Já, nas temperaturas entre 100°C até 200°C, a madeira perde sua resistência, exibindo uma aparência escurecida, embora mantenha sua estrutura. A termorretificação é a fase inicial da pirólise, sua temperatura pode variar entre 180°C e 280°C. É um tratamento térmico que pode ser usado para produzir um combustível com melhores características energéticas (RODRIGUES, 2009). Para a madeira serrada, esse método pode aumentar a estabilidade dimensional, a durabilidade e a resistência à podridão, além de reduzir o equilíbrio higroscópico (ESTEVES; PEREIRA, 2009). Também pode alterar algumas características físicas da madeira, como maior dureza Janka e diminuição na resistência à flexão (ARAÚJO et al., 2012; MOURA; BRITO; BORTOLETTO JUNIOR, 2012).

Em temperaturas superiores, ocorre a carbonização, que pode ser entendida como a decomposição térmica que a madeira sofre na ausência ou presença controlada de oxigênio. Com o aumento da temperatura, ocorrem alterações dos componentes anatômicos e químicos na madeira, sendo a hemiceluloses a primeira a se degradar (em temperaturas entre 200°C e 300°C) liberando compostos voláteis, principalmente ácido acético. Entre 240°C e 350°C a celulose começa a se degradar, perdendo grande parte da sua massa, sendo esta quase completa em temperaturas próximas de 450°C. A lignina, composto considerado mais importante para a formação do carvão, começa a se degradar em temperatura próxima a 150°C, porém de forma lenta, essa modificação ocorre de forma pouco expressiva, diminuindo a massa desse componete até temperaturas superiores a 300°C (KLOCK et al., 2005; OLIVEIRA et al., 1982; ROWELL; LEVAN-GREEN, 2005).

Segundo Santos et al. (2011), a ação da temperatura é mais acentuada em temperaturas mais elevadas, próximas de 300°C e 400°C. Como resultado desse processo, são gerados gases condensáveis e não- condensáveis e como produto sólido, o carvão vegetal. Por ser rico em carbono, o carvão vegetal é uma alternativa de agregar valor à madeira transformando-a em um produto altamente energético.

A carbonização aumenta o poder calorífico e o teor de carbono fixo da madeira, tornando o produto um material mais energético quando comparado à matéria-prima. Temperaturas próximas a 450°C são normalmente utilizadas para degradar compostos como a celulose e hemiceluloses, promovendo o melhor aproveitamento de energia do sistema e maior rendimento do produto, além de liberar o vapor de água e os gases contidos na madeira (COUTO, 2011; OLIVEIRA et al., 2010; SANTOS et al., 2012). A qualidade do carvão vegetal depende da qualidade da matéria- prima utilizada, sendo esta variável pelas características mecânicas, físicas, químicas e anatômicas da madeira. Segundo Montalván (2013), as florestas plantadas produzem carvão homogêneo, de melhor qualidade e, consequentemente, maior preço no mercado

3.5 O poder calorífico do carvão

O poder calorífico é quantidade de energia desprendida na forma de calor pela queima de uma unidade de massa de um combustível. Este pode ser expresso em calorias ou joules por grama; 1 caloria = 4,18 joules. Esse parâmetro pode apresentar diferenças de acordo com a espécie estudada, pois depende diretamente da constituição química da mesma. Os teores de celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e substâncias minerais são as principais características que influenciam no rendimento energético, assim como o teor de enxofre e cinzas (QUIRINO et al., 2005).

O poder calorífico é dito superior quando a combustão se efetua em volume constante e a água formada na combustão é condensada (BRIANE; DOAT, 1985). O poder calorífico inferior é proveniente da combustão sob pressão constante, ao ar livre, sem a condensação da água formada (DOAT, 1977; JARA, 1989).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Coleta e preparo do material

Para a realização deste trabalho, foram utilizadas cinco árvores de dois materiais genéticos híbridos de *Eucalyptus urophylla*, os clones VM4 e MN463. Foram utilizadas também, cinco árvores de *Corymbia citriodora* procedentes de plantio seminal, todas ás árvores coletadas na empresa *Vallourec Florestal Ltda*, localizada próxima à cidade de Paraopeba, MG. Os indivíduos selecionados foram plantados com o espaçamento de 3 x 2,5 metros e abatidos com, aproximadamente, seis anos de idade.

De cada caule foram retirados toretes de 0,3 metros de comprimento nas posições 0%, 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial (Figura 1). Esse material foi processado na Unidade Experimental de Desdobro e Secagem da Madeira do Departamento de Ciências Florestais, UFLA, onde foram retirados discos para a determinação da umidade e densidade, análises de tratamento térmico e avaliações químicas e anatômicas.



Figura 1 Posição longitudinal de amostragem dos toretes no caule e seccionamento dos discos

4.2 Densidade e umidade da madeira

De cada um dos cinco toretes, foram retirados discos para a determinação da densidade básica e umidade ao longo do caule, os discos foram cortados em forma de cunhas e as partes opostas utilizadas para cada uma das análises. A determinação da densidade básica foi realizada conforme a NBR 11941 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003), a umidade determinada na base seca, conforme a NBR 7190 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997).

Para realização dos testes foram determinados: massa inicial, com o auxílio de uma balança eletrônica digital com precisão de 0,01g. Volume verde, utilizando sistema de imersão em água. Posteriormente, as cunhas de madeira seguiram para a estufa de secagem com temperatura de 103 ($\pm 2^{\circ}$ C) onde

permaneceram até massa constante, sendo pesadas para a obtenção da sua massa absolutamente seca.

O delineamento experimental usado seguiu o modelo inteiramente casualizado, considerando duas cunhas por material genético (uma para cada característica), com cinco repetições (cinco árvores diferentes). Foi calculado o valor médio da umidade inicial e da densidade básica da madeira e o coeficiente de variação.

4.3 Análise anatômica microscópica

Para a realização das análises anatômicas microscópicas foram utilizados discos retirados próximos da altura de 1,30 metros dos híbridos de *Eucalyptus urophylla*, MN463 e VM4, e do *Corymbia citriodora*. Os discos foram amostrados em três posições radiais: interna, intermediária e externa, como mostra a Figura 2.

A caracterização anatômica da madeira foi realizada conforme metodologia da International Associacion of Wood Anatomists Committee (1989), de acordo com a técnica de Johansen (1940) para a coloração do material e o método descrito por Franklin (1945), modificado por Berlyn e Miksche (1976), onde foram preparadas lâminas histológicas para observação das fibras. Com o auxílio do microscópio, foram realizadas 30 medições do comprimento da fibra (mm), além da medição da largura da fibra (µm) e diâmetro do lume (µm) para a obtenção da espessura da parede celular, conforme Equação 1.

$$EPF = \frac{LF - DLF}{2} \tag{1}$$

Em que:

EPF: espessura da parede da fibra (μm); DLF: diâmetro do lume da fibra (μm); LF: largura da fibra (μm);

O delineamento experimental utilizado foi fatorial de 3 x 3, sendo três materiais genéticos (VM4, MN463 e *Corymbia citriodora*) e três posições radiais (posição interna, intermediária e externa), onde foram realizadas 30 medições por amostras, consideradas como repetição.



Figura 2 Amostragem da posição radial na altura de 1,30 metros para observação dos vasos nos híbridos de *Eucalyptus urophylla*, MN463 e VM4, e do *Corymbia citriodora*

Com o auxílio de um microscópio estereoscópio (Figura 3a), foram observados vasos e medidos os seus diâmetros em dois pontos (Figura 3b) para

26

se obter a frequência de vasos por mm² e o diâmetro médio dos vasos em micrômetros.



Figura 3 (a) Microscópio estereoscópico e (b) aspecto do programa de medição contagem dos vasos utilizado para análise das madeiras do *Eucalyptus urophylla* (MN463, VM4) e do *Corymbia citriodora*

4.4 Tratamento térmico da madeira

Para os tratamentos térmicos, foram realizados quatro testes, variando a temperatura final de aquecimento. Para isso, o torete de 20 cm foi cortado em discos, posteriormente em blocos confeccionados em serra de fita nas dimensões de aproximadamente $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}$ (Figura 4) onde foi possível a separação quanto às posições: interna (próxima a medula), intermediaria (posição central) e externa (próxima a casca), para a verificação da influência da posição radial.



Figura 4 Corte dos corpos de prova para os tratamentos térmicos

Para o Tratamento 1, foi utilizada uma estufa de secagem com temperatura de 100°C (\pm 2°C) até massa constante. Para os Tratamentos 2, 3 e 4, os corpos de prova foram levados para um forno elétrico laboratorial (mufla) adaptado, com taxa de aquecimento de 1,67°C min⁻¹, com temperatura inicial de 100°C e uma hora de residência nas temperaturas de 250, 350 e 450°C, como se mostra na Tabela 1. Corpos de prova de cada material genético, das mesmas posições radiais e com as mesmas dimensões foram armazenados sem uso de temperatura, para composição do tratamento Testemunha.

Tabela 1 Temperaturas iniciais e finais e variáveis utilizadas nos quatro tratamentos avaliados

| | | Temperatura | Temperatura | Taxa de | Tempo |
|------------|---------------|-------------|-------------|--------------------------|---------|
| Tratamento | o Equipamento | inicial | final | aquecimento | total |
| | | miciai | IIIai | (°C. min ⁻¹) | (Horas) |
| 1 | Estufa | 100°C | 100°C | - | 3 |
| 2 | Mufla | 100°C | 250°C | 1,67 | 2,5 |
| 3 | Mufla | 100°C | 350°C | 1,67 | 3,5 |
| 4 | Mufla | 100°C | 450°C | 1,67 | 4,5 |

4.5 Análise química elementar

Após os tratamentos térmicos, uma amostra dos materiais híbridos de *Eucalyptus urophylla* (MN463 e VM4) e *Corymbia citriodora* foram moídas e peneiradas. Aproximadamente 2,5 mg do material (de madeira e do carvão) que passou pela peneira de 60 mesh e ficou retida na peneira de 270 mesh foram secas em estufa e depois enviadas para o analisador universal Elementar, modelo Vario Micro Cube para quantificados os teores carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O), conforme realizado no estudo de Neves et al. (2011). Foi utilizado um fatorial de 3 x 5, sendo três materiais

genéticos e cinco tratamentos (testemunha, temperatura finais de 100, 250, 350 e 450 °C), realizados em duplicata.

4.6 Poder calorífico

O poder calorífico superior do carvão vegetal foi avaliado seguindo a Norma 8633 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1984). Para tanto, foram retiradas amostras de duas posições radiais, para comparação entre cerne e alburno. Foram realizadas também, análises no sentido longitudinal da árvore com amostras retiradas de cinco diferentes alturas do caule (0%, 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial da árvore). O material utilizado foi carbonizado a 350°C e preparado em duplicata, passou por uma peneira com granulometria de 40 mesh, posteriormente foi levado para a estufa a uma temperatura de 103±2°C. O equipamento utilizado foi um calorímetro adiabático digital modelo IKA C-200. Foi utilizado um modelo inteiramente casualizado com três materiais genéticos, três posições radiais e cinco posições longitudinais.

4.7 Análise anatômica microscópica após aplicação de temperaturas

Ao final dos quatro tratamentos térmicos, os blocos de 2 x 2 x 2 cm dos materiais MN463, VM4 e do *C. citriodora* foram levados para um micrótomo de deslize horizontal, utilizando-se navalha de aço para a realização de cortes transversais a fim de facilitar a observação dos poros. Os materiais, que variaram em três posições radiais: interna, intermediária e externa, foram observados e fotografadas em microscópio estereoscópico Notic (N-WF10X/23) com câmera Noticam 2.0 MP para observação do diâmetro e frequência de vaso. O aspecto

geral da parede celular foi estudado para averiguação de deformações, rachaduras e fissuras frente aos tratamentos térmicos.

4.8 Análise das rachaduras

A análise das rachaduras foi realizada pela medição do comprimento e da abertura das rachaduras na face transversal das amostras de híbridos de *Eucalyptus urophylla* e *Corymbia citriodora* realizadas no programa Image J. Foram realizadas também, avaliações visuais com imagens obtidas pelo microscópio estereoscópico Notic (N-WF10X/23) com câmera Noticam 2.0 MP para estudar o aspecto geral da parede celular, para averiguação de deformações, rachaduras e fissuras frente aos tratamentos térmicos.



Figura 5 Medição das rachaduras na face transversal dos híbridos de *Eucalyptus urophylla* e *Corymbia citriodora*. a) Amostra tratada a temperatura de 100°C, b) Amostra tradada a temperatura de 350°C

4.9 Análise das amostras em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

A largura das fibras e o diâmetro dos lumes das fibras foram medidos por meio da microscopia eletrônica de varredura nos mesmos blocos empregados para a observação no microscópio estereoscópico. As dimensões dos corpos-de-prova foram reduzidas para 5 x 5 x 5 mm e tiveram a face transversal aplainada no micrótomo. Em seguida, as amostras submetidas aos tratamentos térmicos foram secas em estufa com circulação de ar, a 70°C por uma hora e mantidas em recipiente com sílica gel até o momento da análise. A amostra testemunha não foi colocada na estufa, mas juntada às outras no recipiente com sílica. A superfície das amostras foi recoberta com ouro em aparelho evaporador de ouro (Sputter coater – Bal-Tec, SCD 050) e as imagens de microscopia eletrônica de varredura foram visualizadas e medidas em equipamento LEO EVO 40 XVP (Figura 6).



Figura 6 Conjunto para observação do diâmetro dos lumes, largura e espessura das fibras no microscópio eletrônico de varredura

Para essas medições foi utilizado o aumento de 5000 vezes, porém, não foi possível a observação do limite da parede da fibra de todas as amostras, sendo necessária a medição de dois pontos (Figura 7), P1 e P2, em que o primeiro mede a largura da fibra (μ m) e o segundo, o diâmetro do lume da fibra (μ m). Para a obtenção da espessura da parede da fibra foi utilizada a Equação 2, em que:

$$EPF = \frac{P1 - P2}{4} \tag{2}$$

EPF: espessura da parede da fibra (µm);

P1: largura da fibra (µm);

P2: diâmetro do lume da fibra (µm).



Figura 7 Fibra observada no microscópio eletrônico de varredura para medição das características da fibra (a). Destaque dos pontos utilizados para medição (b)

Foi utilizado um modelo fatorial em 3 x 5, sendo três materiais genéticos e cinco tratamentos (testemunha, temperatura finais de 100, 250, 350 e 450 °C), com 20 medições por amostra de cada característica analisada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Densidade básica e umidade da madeira

Na Tabela 2, encontra-se o resumo da análise estatística realizada para a umidade inicial e densidade básica das madeiras dos híbridos de *Eucalyptus urophylla* (MN463 e VM4) e do *Corymbia citriodora*. O coeficiente de variação indica uma boa precisão experimental e uma reduzida variação entre os materiais testados.

Tabela 2Resumo da análise estatística para umidade inicial e densidade básica
das madeiras de híbridos de Eucalyptus urophylla (MN463 e VM4) e
Corymbia citriodora

| FV | GL – | Quadrado médio | | |
|---------------------------|------|-----------------|---------------------|--|
| ľV | | Umidade inicial | Densidade básica | |
| Material genético (MG) | 2 | 1312,87* | 0,14* | |
| Posição longitudinal (Pl) | 4 | 1236,36* | 0,007 ^{ns} | |
| MG x Pl | 8 | 172,15* | 0,001* | |
| Resíduo | 60 | 55,67 | 0,004 | |
| CV (%) | | 9,57 | 11,78 | |

FV = fator de variação; GL = graus de liberdade; CV = coeficiente de variação (%); * = significativo a 5% pelo teste F; ns = não significativo a 5% pelo teste Tukey.

Na Tabela 3, encontram-se os valores médios de umidade inicial dos três materiais genéticos (MN463 e VM4, ambos híbridos de *Eucalyptus urophylla* e do *Corymbia citriodora*) nas cinco posições longitudinais analisadas.

| Umidade inicial (%) | | | | | | | |
|-------------------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|--|--|
| Material Posição longitudinal | | | | | | | |
| genético | 0% 25% 50% 75% 100% | | | | | | |
| MN463 | 94,91 Ab | 80,39 Ba | 79,89 Ba | 81,00 Ba | 80,02 Ba | | |
| VM4 | 108,20 Aa | 79,17 Bab | 74,17 Bab | 72,05 Bab | 70,84 Ba | | |
| C. citriodora | 79,02 Ac | 68,03 ABb | 64,74 Bb | 67,28 ABb | 69,32 ABa | | |

Tabela 3 Umidade inicial da madeira dos híbridos de *Eucalyptus urophylla* MN463, VM4 e *Corymbia citriodora* em cinco diferentes posições longitudinais

Mesmas letras maiúsculas em cada linha e minúsculas em cada coluna não diferem entre si, a 5% de significância pelo teste Tukey.

A umidade inicial (Tabela 3) da posição próxima à altura de 1,3 metros, posição longitudinal 0%, variaram de 79% a 108%. O clone VM4 foi o material genético com maior umidade inicial, com 108%, seguido pelo MN463, com 94%. A menor umidade inicial observada na base foi observada no *Corymbia citriodora*. Os valores de umidade inicial encontrados são coerentes com os encontrados na literatura. Comparado com Monteiro (2014), que estudou toretes de *Eucalyptus urophylla* e *Corymbia citriodora* com sete anos de idade, a umidade inicial apresentou médias de 70% para o *Corymbia citriodora*, 88% para o VM4 e 102% para o MN463. Zanuncio et al. (2013), que fizeram analises de toras da base de *Corymbia citriodora* e híbridos de *Eucalyptus urophylla* com sete anos de idade, observaram superioridade no clone MN463, com 129%, já o clone VM4 e o *Corymbia citriodora*, com 102% e 73% respectivamente, apresentaram valores pouco inferiores aos encontrados neste trabalho.

A umidade inicial da posição 0% (Tabela 3) apresenta-se mais elevada quando comparada às posições superiores ao longo do caule para todos os materiais genéticos analisados. A umidade inicial da posição 25% dos materiais MN463 e VM4 não se diferenciam estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância até alcançarem o topo do caule (posição 100%), porém, é possível observar uma tendência de decréscimo da umidade à medida que a altura
aumenta. O comportamento do Corymbia citriodora se mostrou diferente dos demais, com médias de umidade inicial superiores na posição 0%, diminuindo sutilmente ao longo do caule até a posição 50%, apresentando, a seguir, um aumento de umidade até chegar ao topo. Comportamento semelhante foi observado por Zanuncio et al. (2013), que encontraram 73% em toras da base, diminuindo para 63% no meio do caule e aumentando para 69% de umidade no topo. Moutinho (2013) estudou híbridos de C. toreliodora x C. citriodora e C. citriodora x C. toreliana com idades entre cinco e seis anos e observou que a menor umidade foi encontrada no topo, aproximadamente 65%, para o E. urophylla o mesmo autor encontrou 140% de umidade na região basal. Como, neste trabalho, houve pequena variação de umidade nas posições longitudinal avaliadas. Oliveira, Hellmeister e Tomazello Filho (2005), observaram que a base de C. citriodora é mais úmida em relação as outras posições do caule, esse valor tem uma ligeira queda até a metade do seu comprimento e começa a se elevar até um terço da altura da árvore, os valores do topo se mostram próximos ao da base.

Para o setor siderúrgico, uma alta umidade eleva o custo e o tempo do processo de carbonização. Portanto, um material com menor umidade e com distribuição homogênea aumentaria a eficiência do processo, tendo em vista que a primeira etapa da produção de carvão vegetal é a secagem da madeira.

Na Tabela 4, encontram-se os valores médios de densidade básica das madeiras dos três materiais genéticos nas cinco posições longitudinais analisadas.

| Densidade básica (g/cm ³) | | | | | | | | |
|---------------------------------------|---------------------|----------------------|-----------|-----------|-----------|--|--|--|
| Material | | Posição longitudinal | | | | | | |
| genético | 0% 25% 50% 75% 100% | | | | | | | |
| MN463 | 0,476 Ab | 0,478 Ab | 0,492 Ab | 0,490 Ab | 0,490 Ac | | | |
| VM4 | 0,486 Ab | 0,546 Ab | 0,518 Ab | 0,534 Aab | 0,576 Ab | | | |
| C. citriodora | 0,682 Aa | 0,682 Aa | 0,632 Aba | 0,570 Ba | 0,656 ABa | | | |

Tabela 4Densidade básica da madeira dos híbridos de Eucalyptus urophylla
MN463 e VM4 e Corymbia citriodora em cinco diferentes posições
longitudinais

Mesmas letras maiúsculas em cada linha e minúsculas em cada coluna não diferem entre si, a 5% de significância pelo teste Tukey.

A densidade básica do *Corymbia citriodora* foi a mais alta dentre os materiais analisados (Tabela 4), 0,682 g/cm³, seguido pelo VM4 e MN463 que não diferiram estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância, com 0,486g/cm³ e 0,476 g/cm³ respectivamente. Os valores estão próximos aos encontrados na literatura. Lemos et al. (2012) estudaram árvores de *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson, com 15 anos de idade, encontrando médias próximas de 0,602 g/cm³. Para os clones MN463 e VM4, comparado com os resultados encontrados por Monteiro (2014), que avaliou materiais genéticos com 7 anos de idade, o autor encontrou 0,498 e 0,523 g/cm³, respectivamente. Zanuncio et al. (2013), encontraram densidade semelhante para o *C. citriodora* 0,706 g/cm³, para os clones VM4 e MN463, 0,552 e 0,486 g/cm³, respectivamente.

Para os híbridos de *Eucalyptus urophylla*, MN463 e VM4, a densidade básica (Tabela 4) não se mostrou diferente ao longo do caule no teste de Tukey a 5% de significância, com médias 0,493 g/cm³ e 0,532 g/cm³, respectivamente. O *C. citriodora* apresentou densidade básica superior nas posições 0% e 25%, ambas com 0,682 g/cm³, diminuindo para 0,570 g/cm³ na posição 75%, apresentando, a seguir, um aumento de densidade no topo do caule. Moutinho (2013), avaliou híbridos de *C. toreliodora* x *C. citriodora* e *C. citriodora* x *C.*

toreliana, com idade entre cinco e seis anos e observou uma diminuição da densidade da madeira na base até a região próxima ao DAP, esse valor aumenta com o aumento da altura, criando uma tendência de aumento da densidade da região do DAP até o topo do caule.

5.2 Análise anatômica da madeira

O resumo da análise estatística realizada para o comprimento e espessura das fibras das madeiras dos híbridos de *Eucalyptus urophylla* (MN463 e VM4) e do *Corymbia citriodora* encontram-se na Tabela 5, tal como o coeficiente de variação dos mesmos. Os materiais foram analisados em três posições radiais diferentes.

Tabela 5 Resumo da análise anatômica do comprimento e da espessura da parede da fibra das madeiras de *Eucalyptus urophylla* (MN463 e VM4) e *Corymbia citriodora* nas posições radiais

| | | Quadrado médio | | | |
|------------------------|-----|-------------------------|---------------------------------|--|--|
| FV | GL | Comprimento da fibra | Espessura da parede da fibra | | |
| Material genético (MG) | 2 | 0,26* | 185,89* | | |
| Posição radial (Pr) | 2 | 1,17* | 3,89* | | |
| MG x Pr | 4 | 0,12* | 10,00* | | |
| Resíduo | 261 | 0,03 | 0,89 | | |
| CV (%) | | 22,18 | 24,07 | | |

FV = fator de variação; GL = graus de liberdade; CV = coeficiente de variação (%); * = significativo a 5% pelo teste F; ns = não significativo a 5% pelo teste Tukey.

Foi observada interação significativa entre o material genético e posição radial, sendo necessário um desdobramento estatístico da interação, apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 Comprimento e espessura das fibras nas três posições radiais para os híbridos de *Eucalyptus urophylla* MN463, VM4 e *Corymbia citriodora*

| Matarial conótico | Comprimento da fibra (mm) | | | | |
|---------------------|-----------------------------------|---------------|---------|--|--|
| Wrater fai genetico | Interna | Intermediária | Externa | | |
| MN463 | 0,67 Bb | 0,74 Bb | 0,97 Aa | | |
| VM4 | 0,71 Bb | 0,79 Bb | 0,93 Aa | | |
| C. citriodora | 0,77 Bb | 0,96 Aa | 0,95 Aa | | |
| Motorial conótico | Espessura da parede da fibra (µm) | | | | |
| Wrater fai genetico | Interna | Intermediária | Externa | | |
| MN463 | 2,77 Ab | 3,18 Ab | 3,27 Ab | | |
| VM4 | 3,12 Ab | 3,06 Ab | 3,16 Ab | | |
| C. citriodora | 6,56 Aa | 4,99 Ba | 5,20 Ba | | |

Mesmas letras maiúsculas em cada linha e minúsculas em cada coluna não diferem entre si, a 5% de significância pelo teste Tukey.

O maior valor médio de comprimento da fibra foi observado para o clone MN463 na posição externa, com 0,97 mm, seguido pelo C. *citriodora* e VM4 com 0,81 e 0,79 mm, respectivamente. Todos os materiais genéticos analisados apresentaram menores comprimentos de fibra na posição interna (próxima da medula), destaca-se o valor exibido pelo clone MN463 com comprimento da fibra de 0,67 mm. Pode-se observar uma tendência de aumento do comprimento no sentido medula- casca para todos os materiais. Essa tendência corrobora com os estudos encontrados na literatura, segundo Tomazello Filho (1987), existe um aumento do comprimento da fibra no sentido medula-casca. A maior variação dos comprimentos das fibras foi observada no clone MN463, com aumento de 30% da posição interna para a externa, a menor variação foi observada no *C. citriodora*, com aumento de 19% do comprimento da fibra da posição interna para a externa.

Lemos et al. (2012), ao avaliar *C. citriodora* com 15 anos de idade encontraram valor médio de comprimento das fibras de 0,92 mm, bem próximos ao encontrado neste trabalho. Evangelista et al. (2010), caracterizaram a anatomia do *Eucalyptus urophylla* com seis anos de idade e encontraram médias de comprimentos da fibra iguais à 0,95 mm. Monteiro (2014) analisou os mesmos materiais genéticos, porém, com sete anos de idade, e encontrou médias de 0,82 mm para *C. citriodora*, 0,91 mm para o MN463 e 0,98 mm para o VM4. O mesmo autor também analisou as posições radiais dos materiais e encontrou valores bem semelhantes, para o MN463 nas posições interna e externa, médias de 0,84 e 0,97 mm. Para o *C. citriodora*, as médias foram de 0,72 e 0,87 mm, para as posições interna e externa, e para o VM4 os resultados foram de 0,906 e 1,03 mm.

As maiores espessuras da parede da fibra (Tabela 6) foram observados para o C. *citriodora* na posição radial interna desse material, 6,56 µm, na posição externa observou-se 5,20 µm. Os clones MN463 e o VM4 não se diferiram entre si pelo teste de Tukey à 5%. Suas posições radiais também não demonstraram efeito significativo, apesar de ser evidenciada uma tendência de aumento da espessura da parede celular no sentido medula casca para esses dois materiais. Essa tendência corrobora com os estudos de Ramos et al. (2011), que também observaram este aumento em *Eucalyptus grandis* W. HILL EX MAIDEN com a idade de 23 anos. Os valores encontrados neste trabalho se assemelham aos encontrados na literatura. Evangelista et al. (2010) encontraram espessuras de 4,3 µm para *E. urophylla* com 6 anos de idade. Gonçalez et al. (2014), encontraram médias de 5,20 µm em híbridos de *Eucalyptus urophylla x grandis* de 8 anos de idade.

A espessura da parede da fibra influencia diretamente na densidade da madeira, materiais com alta densidade tendem a apresentar paredes das fibras mais espessas. O grau de alteração volumétrica também sofre influência dessa característica, segundo Santos et al. (2011), uma fibra com parede celular espessa possui um volume de biomassa satisfatório para sustentar a combustão

do material por mais tempo, sendo de grande importância, considerando as propriedades energéticas do material.

Na Tabela 7, encontra-se o resumo da análise estatística realizada para a frequência e diâmetro de vaso nas posições radiais, e o coeficiente de variação calculado para os híbridos de *E. urophylla*, MN463 e VM4, e do *C. citriodora*.

Tabela 7Resumo da análise estatística de frequência e diâmetro de vaso para
madeiras dos híbridos de *Eucalyptus urophylla*, MN463 e VM4, e do
Corymbia citriodora nas diferentes posições radiais

| EV/ | CI | Quadrado médio | | | |
|------------------------|------|---------------------|----------------------|--|--|
| Г V | GL - | Frequência de vasos | Diâmetro de vasos | | |
| Material genético (MG) | 2 | 1,63 ^{ns} | 2102,64* | | |
| Posição radial (Pr) | 2 | 19,20 ^{ns} | 924,04 ^{ns} | | |
| MG x Pr | 4 | 6,59 ^{ns} | 1119,06* | | |
| Resíduo | 18 | 11,69 | 302,14 | | |
| CV (%) | | 27,83 | 18,40 | | |
| | | | | | |

FV = fonte de variação; MG = material genético; GL = graus de liberdade; CV = coeficiente de variação (%).

Pela Tabela 7, pode-se observar que, para a frequência de vasos, não houve efeito significativo do material genético, da posição radial e da interação entre esses dois fatores. Para diâmetro de vasos, o efeito do material genético e da interação material genético x posição radial mostraram-se significativos. Os valores de frequência e diâmetro de vasos encontram-se na Tabela 8.

| Frequência de vasos (n°. mm ⁻²) | | | | | | | |
|--|-----------------------|-----------------|-----------|--|--|--|--|
| Matarial constina | Posição radial | | | | | | |
| Material genetico | Interna Intermediária | | Externa | | | | |
| MN463 | 10 | 13 | 13 | | | | |
| VM4 | 13 | 10 | 11 | | | | |
| C. citriodora | 14 | 12 | 10 | | | | |
| | Diâmetr | o de vasos (µm) | | | | | |
| | | Posição radial | | | | | |
| Material genetico | Interna | Intermediária | Externa | | | | |
| MN463 | 90,87 Aa | 95,28 Ab | 75,97 Ab | | | | |
| VM4 | 79,01 Ba | 138,38 Aa | 118,62 Aa | | | | |
| C citriodora | 82 12 49 | 79 03 Ab | 90.86 Aab | | | | |

Tabela 8Frequência e diâmetro de vasos nas posições radiais das madeiras de
Eucalyptus urophylla MN463, VM4 e de Corymbia citriodora

Mesmas letras maiúsculas em cada linha e minúsculas em cada coluna não diferem entre si, a 5% de significância pelo teste Tukey.

Para as frequências de vaso (Tabela 8), não houve efeito significativo de posição radial dos materiais MN463, VM4 e de *Corymbia citriodora*. A maior frequência de vasos foi observada para o *C. citriodora*, com 14 vasos por mm², e a menor para o clone MN463, com 10 vasos por mm², ambos para a posição interna. De forma geral, a parte interna apresentou maior frequência de poros quando comparada com a parte externa. Esse comportamento corrobora com os encontrados na literatura (EVANGELISTA et al., 2010; MONTEIRO, 2014). Comparando esses resultados com os obtidos por Monteiro (2014), o autor observou maior frequência de vasos no *Corymbia citriodora*, com média de 18 vasos por mm², o clone VM4 apresentou a menor frequência, 10 vasos por mm².

Ao analisar a posição radial interna (Tabela 8), os maiores diâmetros de vasos foram observados para o clone MN463 e para o *Corymbia citriodora*, com 90,87 e 82,12 µm, respectivamente. Não houve diferença estatística significativa pelo teste de Tukey a 5% na posição interna entre os materiais genéticos avaliados. O clone VM4 exibiu o maior diâmetro na posição intermediária, com 138,38 µm, para a posição externa o mesmo material apresentou 118,62 µm.

Esses valores foram próximos aos encontrados por Monteiro (2014), com médias ligeiramente superiores para os mesmos materiais estudados neste trabalho. O autor observou maior diâmetro para o clone VM4, com 125 μ m, e o menor valor para o *Corymbia citriodora*, com 96 μ m. Ao analisar esses resultados, pode-se observar que existe uma relação inversa entre a frequência de vasos e o diâmetro. Resultado concordante com o encontrado na literatura (MONTEIRO, 2014; TOMAZELLO FILHO, 1985). Evangelista et al. (2010) analisaram a literatura e levantaram dados de Oliveira (1997) e Sousa Junior (2004) sobre frequência e diâmetro de vasos de *E. urophylla* de 16 e 25 anos de idade e de várias procedências e encontraram frequência de vasos que variaram de 9,2 a 17,0 vasos.mm⁻². Para o diâmetro de vasos, os valores variaram de 96,1 até 160,3 μ m. Os mesmos autores encontraram uma tendência no sentido medula casca, de diminuição da frequência e um aumento no diâmetro do lume.

Após a aplicação da temperatura os materiais foram medidos e avaliados para análise do comportamento dos vasos, quanto à frequência e diâmetro, frente ao aumento de temperatura. Na Tabela 9, pode-se observar os valores de frequência e diâmetro de vasos apresentados nas amostras de *Eucalyptus urophylla* (MN463 e VM4) e de *Corymbia citriodora*, tratadas em diferentes temperaturas.

| Frequência de vasos (n°. mm ⁻²) | | | | | | | |
|---|------------|--------------|-------|-------|-------|--|--|
| Material Genético | Testemunha | 100 ° | 250°C | 350°C | 450°C | | |
| MN463 | 12 | 10 | 10 | 20 | 8 | | |
| VM4 | 12 | 8 | 8 | 18 | 10 | | |
| C. citriodora | 12 | 11 | 11 | 14 | 8 | | |
| Diâmetro de vasos (µm) | | | | | | | |
| MN463 | 0,86 | 0,50 | 0,40 | 0,77 | 0,75 | | |
| VM04 | 0,92 | 0,49 | 0,38 | 1,09 | 1,24 | | |
| C. citriodora | 0,83 | 0,93 | 1,13 | 0,48 | 0,89 | | |

 Tabela 9 Frequência e diâmetro de vasos dos híbridos de *Eucalyptus urophylla* MN463, VM4 e do *Corymbia citriodora* observadas em diferentes temperaturas

A frequência de vasos não demonstrou uma tendência clara com o aumento da temperatura (Tabela 9). Comparando as amostras Testemunhas (sem tratamento térmico), pode-se observar que a aplicação da temperatura aumentou a frequência de vasos observada para o clone MN463 e Corymbia citriodora, ambos apresentaram um aumento até a temperatura de 350°C com queda brusca na temperatura de 450°C. Todos os materiais genéticos apresentaram maiores frequências de vasos na temperatura de 350°C, Foram observados 20 e 18 vasos por milímetro quadrado para os clones MN463 e o VM4, respectivamente, e 14 vasos por milímetro para o Corymbia citriodora. Pode-se observar que a temperatura de 350°C apresenta valores que destoam dos outros tratamentos térmicos, provavelmente o método utilizado para avaliação não se aplicou bem às amostras de madeira comparada com as peças carbonizadas. Ao contrário do encontrado em literatura, o diâmetro dos vasos aumentou com o aumento da temperatura (Tabela 9), quando a madeira se contrai, o diâmetro dos vasos tende a diminuir, porém, essa variação não foi observada neste trabalho. Apesar de demonstrar uma ligeira queda até a temperatura de 250°C, os valores apresentam uma elevação até a temperatura de 450°C.

Muñiz et al. (2012) estudaram as dimensões celulares de madeira com carvão de *Cedrelinga catenaeformis* e *Enterolobium schomburgkii* e encontraram comportamento semelhante, em que a frequência de vasos aumenta quando se compara madeira e amostras carbonizadas a 450°C. Gonçalves (2010) encontrou redução média de 17% do diâmetro tangencial dos vasos, ao estudar espécies do cerrado paulista.

5.3 Análise químicas elementar

Na Tabela 10, encontram-se o resumo da análise de variância da composição química elementar dos materiais analisados, além do coeficiente de variação de cada analise.

| | CI | | | Quadra | ado médio | | |
|-------------------|----|--------------------|----------|--------------------|--------------------|---------|--------|
| ГV | GL | Ν | С | Н | 0 | C/N | C/H |
| Material genético | | | | | | | |
| (MG) | 2 | 0,03 ^{ns} | 5,25* | 0,15 ^{ns} | 3,87 ^{ns} | 276,25* | 1,44* |
| Temperatura (T) | 4 | 0,03 ^{ns} | 1282,71* | 8,85 ^{ns} | 1088,78* | 972,66* | 289,3* |
| MG x T | 8 | 0,05 ^{ns} | 14,44* | 0,07 ^{ns} | 15,35* | 189,54* | 2,012* |
| Resíduo | 15 | 0,03 | 1,03 | 0,06 | 1,63 | 63,25 | 0,04 |
| CV (%) | | 22,18 | 1,84 | 5,28 | 3,27 | 11,54 | 1,65 |

Tabela 10 Resumo da análise de variância para os componentes químicos elementares dos materiais analisados dos híbridos de *Eucalyptus urophylla* MN463, VM4 e do *Corymbia citriodora*

FV = fator de variação; GL = graus de liberdade; CV = coeficiente de variação (%); N = nitrogênio; C = carbono; H = hidrogênio; O = oxigênio; C/N = relação carbono/nitrogênio; C/H = relação carbono/hidrogênio; * = significativo a 5% pelo teste F; ns = não significativo a 5% pelo teste Tukey.

Pode-se observar que houve variação significativa para a interação material genético x temperaturas para o teor de carbono e oxigênio elementar (Tabela 10), além das relações C/N e C/H. Interação significativa indica que existe dependência entre os fatores material genético e temperatura, assim,

realizou-se o desdobramento da interação. Para os demais componentes não houve interação, indicando que não há variação dos valores em função da temperatura e nem em função do material genético. Não houve interação para os teores de enxofre (S) e hidrogênio (H), não houve variação em função da temperatura e nem em função das espécies. Os teores de N e S não apresentaram nenhum efeito significativo, enquanto o teor de H apresentou efeito de temperatura significativa.

As porcentagens médias dos componentes químicos elementares das madeiras dos híbridos de *Eucalyptus urophylla*, MN463 e VM4, e do *C. citriodora* nas diferentes temperaturas analisadas encontram-se na Tabela 11.

| Material genético | Tratamento | N (%) | H (%) | C/N | C/H |
|-------------------|------------|-------|-------|--------|-------|
| | Testemunha | 0,66 | 5,67 | 66,06 | 7,69 |
| | 100°C | 0,70 | 6,37 | 62,94 | 6,91 |
| MN463 | 250°C | 0,74 | 5,69 | 64,22 | 8,36 |
| | 350°C | 0,86 | 3,72 | 81,00 | 18,73 |
| | 450°C | 0,81 | 3,35 | 82,80 | 20,03 |
| | Testemunha | 0,68 | 5,32 | 64,80 | 8,21 |
| | 100°C | 0,74 | 5,78 | 58,52 | 7,44 |
| C. citriodora | 250°C | 0,85 | 5,52 | 56,02 | 8,57 |
| | 350°C | 0,96 | 3,76 | 71,24 | 18,19 |
| | 450°C | 1,06 | 3,24 | 70,64 | 23,10 |
| | Testemunha | 0,86 | 5,80 | 51,25 | 7,61 |
| | 100°C | 0,70 | 5,80 | 63,34 | 7,65 |
| VM4 | 250°C | 0,64 | 5,57 | 68,57 | 7,82 |
| | 350°C | 0,85 | 4,06 | 82,92 | 17,35 |
| | 450°C | 0,73 | 3,22 | 104,56 | 23,70 |

Tabela 11 Médias dos componentes químicos elementares das madeiras dos híbridos de *Eucalyptus urophylla* MN463, VM4 e do *Corymbia citriodora*

N = nitrogênio; H = hidrogênio; S = enxofre; O = oxigênio; C/N = relação

carbono/nitrogênio; C/H = relação carbono/hidrogênio

O desdobramento da interação e avaliação do efeito de material genético diante da temperatura para os fatores: carbono (C), oxigênio (O) e para as relações carbono/nitrogênio (C/N) e carbono/hidrogênio (C/N) das madeiras e dos materiais carbonizados dos híbridos de *Eucalyptus urophylla* MN463, VM4 e do *C. citriodora* encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12 Desdobramento da interação dos componentes químicos elementares das madeiras e do carvão dos híbridos de *Eucalyptus urophylla* MN463, VM4 e do *Corymbia citriodora*

| Componentes químicos elementares das madeiras e do carvão | | | | | | | | | | |
|---|-------------|----------|------------|----------|----------|--|--|--|--|--|
| Material genético | Testemunha | 100°C | 250°C | 350°C | 450°C | | | | | |
| | Carbono (%) | | | | | | | | | |
| MN463 | 43,6 Ca | 44,0 Ca | 47,5 Ba | 69,6 Aa | 67,0 Ab | | | | | |
| VM4 | 44,0 Ca | 44,3 Ca | 43,5 Cb | 70,4 Ba | 76,3 Aa | | | | | |
| C. citriodora | 43,7 Da | 43,0 Da | 47,3 Ca | 68,3 Ba | 74,8 Aa | | | | | |
| Oxigênio (%) | | | | | | | | | | |
| MN463 | 50,0 Aa | 48,3ABa | 46,0 Bb | 25,7 Ca | 28,7 Ca | | | | | |
| VM4 | 49,2 Aa | 49,1 Aa | 50,2 Aa | 24,6 Ba | 19,7 Cb | | | | | |
| C. citriodora | 50,2 Aa | 50,4 Aa | 46,3 Bb | 26,8 Ca | 20,8 Db | | | | | |
| | | C/N (% | %) | | | | | | | |
| MN463 | 66,0 ABa | 44,8 Ba | 64,6ABa | 81,0 Aa | 82,8 Ab | | | | | |
| VM4 | 53,5 Ca | 63,3BCa | 68,7BCa | 82,9 ABa | 104,5Aa | | | | | |
| C. citriodora | 64,9 Aa | 58,5 Aa | 56,0 Aa | 71,2 Aa | 70,6 Ab | | | | | |
| С/Н (%) | | | | | | | | | | |
| MN463 | 7,68 Dab | 6,96 Eb | 8,36 Cab | 18,73 Ba | 20,03 Ac | | | | | |
| VM4 | 7,60 Cb | 7,64 Ca | 7,81 Cb | 17,35 Bb | 23,70 Aa | | | | | |
| C. citriodora | 8,21 Ca | 7,44 Dab | 8,56 Ca | 18,19 Ba | 23,10 Ab | | | | | |

C/N = relação carbono/nitrogênio; C/H = relação carbono/hidrogênio. Mesmas letras maiúsculas em cada linha e minúsculas em cada coluna não diferem entre sim, a 5% de significância pelo teste Tukey.

O teor de carbono encontrado para a madeira sem tratamento não diferiu estatisticamente para nenhum dos materiais genéticos analisados (Tabela 12). Com o aumento da temperatura até 250°C não houve aumento do teor de carbono elementar, como encontrado na literatura (DEMIRBAS, 2009). A partir da temperatura de 250°C, todos os materiais apresentaram acréscimo no teor de carbono. Na temperatura de 450°C, o clone VM4 e o *C. citriodora* apresentaram os maiores valores, 76,3 e 74,8 respectivamente, não se diferenciando estatisticamente entre si.

Os teores de oxigênio das amostras sem tratamento não se mostraram diferentes estatisticamente para nenhum material analisado.





Figura 8 Comportamento dos componentes carbono (a) e oxigênio (b) frente ao aumento da temperatura de tratamento

A composição química elementar da madeira de *Eucalyptus* encontrado na literatura é de aproximadamente 48% de carbono, 6% de hidrogênio, 45% de oxigênio, 0,15% de nitrogênio e 0,01% de enxofre (BRITO; BARRICHELO, 1977; KLOCK et al., 2005; NEVES et al., 2011; REIS et al., 2012). Valores bem próximos ao encontrado neste trabalho (Figura 8), como esperado, o teor de carbono aumenta com o aumento da temperatura para todos os materiais analisados. O teor de carbono se correlaciona positivamente com o poder calorífico e com a relação carbono/hidrogênio (DEMIRBAS, 2009; OLIVEIRA, 2010; SOARES et al., 2014).

O clone MN463 apresenta uma queda no teor de carbono na temperatura de 450°C (Figura 8). Contrário ao encontrado em literatura, onde foi observado que: uma temperatura final mais elevada favoreceria a saída dos voláteis e diminuiria os teores de hidrogênio e oxigênio, este fenômeno aumentaria o teor de carbono e tornaria o material mais concentrado. O aumento da temperatura final pode aumentar o teor de carbono de 60%, a 200°C, para mais de 90% a uma temperatura de 900°C (FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS, 1982).

5.4 Poder calorífico superior

Na Tabela 13, está o resumo da análise de estatística realizada para o poder calorífico superior nos materiais carbonizados a 350°C e analisados nas cinco posições longitudinais, bem como seu coeficiente de variação.

Tabela 13 Resumo da análise estatística para o poder calorífico do carvão dos híbridos de *Eucalyptus urophylla* MN463, VM4 e do *Corymbia citriodora* nas posições longitudinais

| EV/ | CI – | Quadrado médio |
|---------------------------|------|---------------------|
| F V | GL — | Poder calorifico |
| Material genético (MG) | 2 | 95538* |
| Posição longitudinal (Pl) | 4 | 4745 ^{ns} |
| MG * Pl | 8 | 25790 ^{ns} |
| Resíduo | 60 | 19729 |
| CV (%) | | 2,05 |

FV = fator de variação; GL = graus de liberdade; CV = coeficiente de variação (%); ns = não significativo a 5% pelo teste Tukey.



Figura 9 Poder calorifico superior dos híbridos de *Eucalyptus urophylla*, MN463 e VM4 e do *Corymbia citriodora* em cinco posições longitudinais diferentes

Na região basal (Figura 9), o VM4 apresentou o maior poder calorífico superior do carvão vegetal dentre os materiais estudados, 6919 kcal.kg⁻¹, seguido pelo *C. citriodora* e MN463 com 6875 e 6790 kcal.kg⁻¹, respectivamente. Analisando as posições longitudinais, podemos observar uma diferença entre o poder calorífico dos materiais MN463 e VM4 nas posições 25% e 50%, as demais posições longitudinais apresentaram valores semelhantes. Para o *C. citriodora*, observa-se um acréscimo no poder calorífico desde a posição 0% até 50%, porém, não se mostraram significativos no teste de Tukey a 5%.

Reis et al. (2012) estudaram *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake com sete anos de idade, coletados em diferentes locais do estado de Minas Gerais e encontraram valores entre 6997 até 7297 kcal.kg⁻¹. Para a finalidade siderúrgica é necessário que o carvão vegetal tenha maior poder calorífico, pois acarreta um menor consumo desse carvão vegetal ou seja, menor consumo do redutor (carbono) para um mesmo valor de produtividade, além disso, há um aumento no calor que desprende durante o processo da combustão (FREDERICO, 2009; NEVES et al., 2011). De acordo com Soares (2011), o poder calorífico superior do carvão é maior em relação ao da madeira, em decorrência dos componentes das ligações, que sendo menos estáveis são degradados, em sua maior parte, durante a carbonização, predominando as ligações com elevada resistência à influência do calor. Soares et al. (2014) estudando híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* em três idades (3, 5 e 7 anos) encontraram valores entre 4200 e 4800 kcal.kg⁻¹para amostras de madeira, para o carvão vegetal variaram entre 6684 e 7501 kcal.kg⁻¹.

As médias do poder calorífico superior do carvão vegetal nas duas posições radiais são apresentadas na Figura 10.



Figura 10 Médias do Poder Calorífico Superior do Carvão Vegetal dos diferentes materiais genéticos utilizados

O clone VM4 foi o material genético com maior poder calorífico superior nas duas posições radiais analisadas (Figura 10), sendo 6955 kcal.kg⁻¹para o alburno (posição interna) e 6905 kcal.kg⁻¹para o cerne (posição externa). O *C. citriodora* obteve 6919 kcal.kg⁻¹ para o alburno e 6840 kcal.kg⁻¹, seguido do clone MN463 com 6784 e 6707 kcal.kg⁻¹ para o alburno e para o cerne, respectivamente.

Takarada (2015), o poder calorifico superior dos mesmos materiais genéticos estudados neste trabalho e encontrou valores bem próximos dos exibidos na Figura 9. O autor também observou que essa característica se mostrava maior na posição externa quando comparada à posição interna, 6886 e 6818 kcal.kg⁻¹ respectivamente.

De acordo com Soares (2011), o poder calorifico superior do carvão vegetal é maior, em relação ao da madeira, em razão dos componentes das ligações, os componentes menos estáveis da madeira em sua maior parte são degradados na carbonização, predominando as ligações com elevada resistência à influência do calor.

5.5 Análise das rachaduras

Na Tabela 14, encontram-se os valores de comprimento da rachadura para os materiais híbridos de *Eucalyptus urophylla* MN463, VM4 e de *Corymbia citriodora* nas cinco diferentes temperaturas avaliadas.

| Rachaduras | | | | | | | |
|----------------------|--------------|--------------|-------|-------|-------|--|--|
| Material Genético | Sentido | 100 ° | 250°C | 350°C | 450°C | | |
| | Medula-casca | - | 5,19 | 4,52 | 16,7 | | |
| MN1462 | Radial | - | - | - | - | | |
| WIIN405 | Área | - | | | 39,7 | | |
| | Quantidade | 0 | 2 | 16 | 2 | | |
| ND (4 | Medula-casca | 18,94 | 10,01 | 13,92 | 29,5 | | |
| | Radial | - | 20,24 | 0,37 | 16,3 | | |
| V IVI4 | Área | - | 9,2 | 9,2 | 17,5 | | |
| | Quantidade | 4 | 8 | 8 | 6 | | |
| | Medula-casca | 7,4 | 21,69 | 8,85 | 29,5 | | |
| C. citriodora | Radial | 16,3 | 0,68 | - | 16,3 | | |
| | Área | - | | 17 | 17,5 | | |
| | Quantidade | 13 | 4 | 22 | 20 | | |

Tabela 14 Comprimentos de rachaduras para os *Eucalyptus urophylla* MN463, VM4 e *Corymbia citriodora*, nas cinco temperaturas avaliadas

O *Corymbia citriodora* foi o material que apresentou maior quantidade de rachaduras, sendo também o que apresentou maiores comprimentos junto com o clone MN463. Em geral, no tratamento com temperatura final de 100°C, foram observadas pequenas rachaduras e finas, não sendo possível calcular a sua área de forma precisa. As quantidade e dimensões aumentaram com o aumento da temperatura, em uma análise qualitativa, as fissuras observadas foram predominantemente no sentido radial (Tabela 14).

O clone MN463 expôs um menor número de rachaduras e com menores comprimentos (Figura 11). A posição mais próxima à medula foi a que mais apresentou fissuras, as fissuras observadas foram predominantemente no sentido radial, pois a madeira mais próxima à medula é geralmente a mais frágil.

Para o VM4, de modo geral, as rachaduras foram as que apresentaram maiores dimensões (Figura 11). Qualitativamente, a abertura das rachaduras se mostraram finas nos tratamentos de menor temperatura, variando nos dois sentidos (medula-casca e no seguindo os anéis de crescimento). Os tratamentos de temperatura final de 450°C foram os que apresentaram maiores dimensões de rachaduras.

Rachaduras aumentam a produção de finos e diminuem a resistência mecânica do carvão vegetal. Para a produção de ferro, esse fenômeno faz com que a camada de carvão não suporte o peso do minério sobreposto, fazendo com que este se rebaixe, além disso, o carvão com mais rachaduras tende a ser mais friável.



Figura 11 Imagens obtidas pelo microscópio estereoscópio utilizadas para medição e avaliação das rachaduras nos híbridos de *Eucalyptus urophylla*, MN463 e VM4, e no *Corymbia citriodora* em diferentes tratamentos térmicos analisados

Legenda: (a) MN463 Testemunha - sem tratamento, (b) VM4 Testemunha- sem tratamento, (c) *C. citriodora* Testemunha- sem tratamento, (d) MN463 tratamento a 100°C, (e) VM4 tratamento a 100°C, (f) *C. citriodora* tratamento a 100°C, (g) MN463 tratamento a 250°C, (h) VM4 tratamento a 250°C, (i) *C. citriodora* tratamento a 250°C, (j) MN463 tratamento a 350°C, (k) VM4 tratamento a 350°C, (l) *C. citriodora* tratamento a 450°C e (o) *C. citriodora* tratamento a 450°C.

5.6 Análises da largura da fibra, diâmetro do lume e espessura da parede da fibra realizadas no MEV

Na Tabela 15, está o resumo das análises estatísticas realizadas para largura, diâmetro e espessura da parede da fibra analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV), tal como o coeficiente de variação calculado para os híbridos de *E. urophylla*, MN463 e VM4, e do *C. citriodora*, nas diferentes temperaturas testadas.

Tabela 15 Resumo da análise estatística para os tratamentos térmicos realizados no microscópio eletrônico de varredura para os híbridos de *Eucalyptus urophylla*, MN463 e VM4, e com *Corymbia citriodora*, nas diferentes posições radiais

| EV | GI | Quadrado médio | | | | |
|------------------------|------|----------------|-----------|--------|--|--|
| 1. A | UL - | Largura | Espessura | | | |
| Material genético (MG) | 2 | 27,08* | 49,47* | 1,07* | | |
| Temperatura | 4 | 202,64* | 632,71* | 16,95* | | |
| MG x Temperatura | 8 | 79,94* | 842,94* | 3,59* | | |
| Resíduo | 185 | 6,05 | 16,81 | 0,21 | | |
| CV (%) | | 22,72 | 29,51 | 34,23 | | |

FV = fonte de variação; MG = material genético; GL = graus de liberdade; CV = coeficiente de variação (%)

Os fatores material genético, temperatura e a interação entre material genético e temperatura foram significativos para largura da fibra, diâmetro da fibra e espessura da parede das fibras. Na Tabela 16, apresentam-se os valores médios das características observadas no microscópio eletrônico de varredura, assim como o coeficiente de variação calculado para os híbridos de *E. urophylla*, MN463 e VM4, e do *C. citriodora*, nas diferentes temperaturas testadas.

Tabela 16 Valores médios da largura, diâmetro e espessura da parede da fibra analisadas no microscópio eletrônico de varredura de *Eucalyptus urophylla* (MN463 e VM4) e *Corymbia citriodora*, nas diferentes temperaturas analisadas

| Material genético | Testemunha | 100°C | 250°C | 350°C | 450°C |
|-----------------------------------|------------|----------|-----------|------------|----------|
| Largura da fibra (µm) | | | | | |
| MN463 | 13,71 Ab | 11,22 Ba | 9,75 ABab | 11,12 Ba | 8,24 Cab |
| VM4 | 15,70 Aa | 11,75 Ba | 8,83 Cb | 10,62 BCab | 9,55 Ca |
| C. citriodora | 11,65 ABc | 12,38 Aa | 10,50 BCa | 9,08 CDb | 7,44 Db |
| Diâmetro do lume da fibra (µm) | | | | | |
| MN463 | 9,70 Aa | 7,44 Ba | 5,49 Ca | 9,46 Aa | 7,30 Ba |
| VM4 | 10,75 Aa | 7,32 CDa | 6,08 Da | 9,58 ABa | 8,32 BCa |
| C. citriodora | 5,67 ABb | 6,45 ABa | 6,65 ABa | 6,81 Ab | 5,04 Bb |
| Espessura da parede da fibra (µm) | | | | | |
| MN463 | 2,00 Ac | 1,89 Ab | 2,13 Aa | 0,83 Bab | 0,46 Bb |
| VM4 | 2,47 Ab | 2,21 Ab | 1,37 Bb | 0,52 Cb | 0,61 Cb |
| C. citriodora | 2,99 Aa | 2,96 Aa | 1,92 Ba | 1,13 Ca | 1,19 Ca |

Mesmas letras maiúsculas em cada linha e minúsculas em cada coluna não diferem entre si, a 5% de significância pelo teste Tukey.

As larguras das fibras variaram de 11,65 até 15,70 μ m (Tabela 16), sendo estes observados para as amostras de madeiras sem tratamento (Testemunha), o clone VM4 apresentou o maior valor. Os materiais MN463 e o *C. citriodora* apresentaram média de 13,71 e 11,65 μ m. Valores abaixo do encontrado por Monteiro (2014), que observou médias de 14, 18 e 14 μ m para *C. citriodora*, MN463 e VM4, para materiais de sete anos de idade. Ao se comparar esses resultados com os encontrados por Gonçalez et al. (2014), notase uma proximidade entre os valores do híbrido de *E. urophylla* x *E. grandis,* com 16,91 μ m de média da largura da fibra, sendo que os materiais foram estudados com oito anos de idade. Ressalta-se que os autores citados utilizaram cortes histológicos para a observação dessa característica e não o microscópio eletrônico de varredura como foi realizado neste trabalho. Além deste, outro fator importante que pode explicar as menores larguras das fibras encontradas no presente trabalho são a menor idade do material avaliado e as diferentes espécies comparadas.

Com o aumento da temperatura, pode-se observar uma tendência de diminuição da largura da fibra da madeira in natura em relação à amostra carbonizada (Tabela 16). O clone MN463 reduziu suas dimensões de 13,71 para 8,24 µm, para o VM4 a redução foi de 15,70 para 9,55 µm, representando uma redução de 40% da dimensão da largura da fibra, ao se comparar a amostra sem tratamento com a submetida à temperatura de 450°C, para o *C. citriodora* a redução foi de 36%. Apesar da tendência de decréscimo, pode-se observar um aumento na largura da fibra na temperatura de 350°C, esse aumento é mais evidente para as amostras dos clones MN463 e VM4.

Cutter, Cumbie e Mcginnes Júnior (1980), ao investigar madeiras de Southern Pine carbonizadas a 300°, 350°, 400° e 600°C e também madeira termorretificada a 250°C encontraram redução acentuada das dimensões transversais dos traqueídes. A redução do diâmetro dos traqueídes de lenho inicial de célula tangencial observada por esses autores foi da ordem 23% na temperatura de 600°C. Os autores também observaram um aumento do diâmetro dos traqueídes em temperaturas próximas de 300°C e 350°C.

O diâmetro do lume da fibra foi maior para as amostras Testemunhas (Tabela 16), destacam-se os materiais MN463 e VM4, com 9,70 e 10,75 μ m, respectivamente. Com o aumento da temperatura, o diâmetro do lume da fibra não demonstrou uma tendência linear para os tratamentos analisados. Apesar dessa variação, é possível perceber uma tendência de diminuição do diâmetro do lume da fibra, ao se comparar separadamente as amostras Testemunha com as amostras carbonizadas a 450°C, com redução média de 1,2 vezes o seu tamanho original. O menor valor de diâmetro de lume da fibra foi observado para o *C. citriodora*, com 5,04 μ m e o maior para o VM4, com 10,75 μ m (Tabela 16).

Gonçalez et al. (2014), encontraram médias de 5,59 μ m, porém o valor máximo encontrado pelos autores foi de 7,12 μ m, resultado abaixo do encontrado neste trabalho.

Evangelista et al. (2010), ao analisarem cortes histológicos, observaram diâmetros médios do lume da fibra de 12,7 µm para *E. urophylla* com seis anos de idade e de 8,8 µm para o mesmo material com idade de oito anos. Cutter, Cumbie e Mcginnes Júnior (1980), com o uso de microscópio eletrônico de varredura, encontraram redução de diâmetro de lume na ordem de 8% na posição radial de amostras de Southern Pine aquecidas a 600°C, evidenciando a diminuição do diâmetro com o aumento da temperatura. Os mesmos autores encontraram comportamento parecido, com o diâmetro do lume, variando de forma irregular com o aumento da temperatura de carbonização.

A espessura da parede da fibra da madeira sem tratamento variou de 2,00 µm para o clone MN463, até 2,99 µm para o C. citriodora (Tabela 16). Monteiro (2014), utilizando cortes histológicos observou resultados semelhantes, sem variação significativa entre os materiais genéticos analisados sem aplicação de temperatura, porém, os valores encontrados pelo referido autor variaram de 3,3 a 3,5 para o VM4 e C. citriodora, respectivamente. Os dados demonstram pouca variação até a temperatura de 250°C, deve-se considerar que o tratamento a 100°C não deve implicar em grande alteração no tamanho da fibra, uma vez que até essa temperatura não são modificadas as estruturas anatômicas, ocorrendo, apenas, a perda de umidade (KLOCK et al., 2005). A partir dessa temperatura, existe um decréscimo dos valores até temperatura de 450°C causado pela degradação térmica dos componentes da fibra, a diminuição acentuada da espessura da fibra acima de 300°C indica a degradação da celulose. Acima dessa temperatura as microfibrilas e a estrutura cristalina da celulose são rompidas, tornando difícil a observação da camada individual da parede da fibra (Figura 10). Segundo Cutter, Cumbie e Mcginnes Júnior (1980), a fusão das camadas da parede da fibra depende da temperatura de carbonização e da velocidade do aquecimento, os autores observaram o desaparecimento da camada de parede discreta nos traqueídeos de Southern pine em amostras aquecidas a 350°C.

Todos os materiais genéticos analisados exibiram uma tendência de redução de espessura da parede celular com o aumento da temperatura. Para o clone MN463, a redução da espessura da parede da fibra é de 77%, comparando a Testemunha com o tratamento à temperatura de 450°C, para o VM4 a redução é de 75% o tamanho original e para o *C. citriodora* a espessura da fibra diminui 65% do material in natura para o carbonizado a 450°C. Valores bem próximos com os obtidos por Cutter, Cumbie e Mcginnes Júnior (1980), que encontraram redução da parede dupla de traqueídes variando entre 66 e 80%.

Moutinho (2013) observou degradação volumétrica da ordem de 34% para o *E. urophylla* carbonizados a 400°C, os clones avaliados tinham entre cinco e seis anos de idade, o maior valor de degradação volumétrica encontrada pelo autor foi de aproximadamente 66%, confirmando a tendência de diminuição dos componentes celulares da madeira frente ao aumento da temperatura.

Existem poucos trabalhos que relatam o comportamento da madeira frente ao aumento da temperatura e a degradação de seus componentes anatômicos durante o processo de carbonização. Esse fator tornou difícil a comparação com os valores encontrados no presente trabalho.



Figura 12 Imagens dos híbridos de *Eucalyptus urophylla*, MN463 e VM4, nos diferentes tratamentos térmicos analisados, obtidas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Legenda: (a) MN463 Testemunha- sem tratamento, (b) VM4 Testemunha- temperatura ambiente, (c) *C. citriodora* Testemunha- temperatura ambiente, (d) MN463 tratamento a 100°C, (e) VM4 tratamento a 100°C, (f) *C. citriodora* tratamento a 100°C, (g) MN463 tratamento a 250°C, (h) VM4 tratamento a 250°C, (i) *C. citriodora* tratamento a 250°C, (j) MN463 tratamento a 350°C, (k) VM4 tratamento a 350°C, (l) *C. citriodora* tratamento a 450°C, (o) *C. citriodora* tratamento a 450°C e (o) *C. citriodora* tratamento a 450°C.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que:

Os comprimentos das fibras da madeira encontrados neste trabalho estão de acordo com os encontrados em literatura, o maior foi observado para o clone MN463. Analisando as posições radiais, todos os materiais genéticos apresentaram maiores comprimentos da fibra na região próxima a casca.

O Corymbia citriodora apresentou maior espessura da parede da fibra, sendo os maiores valores observados na região mais próxima à medula. Para o MN463 e VM4, existe uma tendência de aumento da espessura da parede celular no sentido medula casca.

A maior frequência de vasos foi observada para o C. *citriodora*, essa característica não demonstrou diferença estatística nas posições radiais para os materiais estudados. O diâmetro de vaso de maior dimensão foi observado no clone VM4. Não foi possível observar uma tendência linear dessas características com o aumento da temperatura.

Os materiais *C. citriodora* e o clone VM4 apresentaram os maiores teores de carbono, sendo os valores mais altos obtidos após o tratamento térmico com temperatura de 450° C.

O clone VM4 de *Eucalyptus urophylla* apresentou o maior poder calorífico superior do carvão vegetal dentre os materiais estudados. Quanto às posições radiais, a região mais próxima à medula exibiu maiores valores para todos os materiais analisados.

O *C. citriodora* foi o material que apresentou maior quantidade de rachaduras, sendo, também, o que apresentou maiores comprimentos junto com o clone MN463. A quantidade e dimensões aumentaram com o aumento da temperatura, as fissuras observadas foram predominantemente no sentido radial.

Com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi possível concluir que a maior largura da fibra foi observada para a madeira do clone VM4 para amostra sem tratamento (Testemunha), e a menor para o *C. citriodora* carbonizado a 450°C. Com o aumento da temperatura, a largura da fibra reduziu, consideravelmente, a redução na largura da fibra do MN463 e VM4 foi de, aproximadamente, 40%, ao se comparar com a amostra Testemunha com o tratamento de 450°C, para o *C. citriodora* diminuição foi próxima de 36%.

O diâmetro do lume não apresentou tendência linear com o aumento da temperatura, os maiores valores foram observados para os clones MN463 e VM4.

A espessura da parede da fibra da madeira sem tratamento foi superior, sendo o maior valor observado para o *C. citriodora*. A espessura da parede da fibra demonstrou pouca variação até a temperatura de 250°C, a partir dessa temperatura, existe um decréscimo de temperatura até 450°C. Os clones MN463 e VM4 apresentaram redução da espessura da parede da fibra superior a 75%, ao se comparar a Testemunha com o tratamento submetido à temperatura de 450°C; para o *C. citriodora*, a espessura da parede da fibra diminuiu 65%.

REFERENCIAL

ARAÚJO, S. O. et al. Propriedades de madeiras termorretificadas de Eucalyptus grandis e SP. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 40, n. 95, p. 327-336, set. 2012.

ASSIS, M. R. et al. Qualidade e rendimento do carvão vegetal de um clone híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 32, n. 71, p. 291-302, jul./set. 2012.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7190**: projetos de estruturas de madeira. Rio de Janeiro: ABNT, 1997. 107 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633**: carvão vegetal - determinação do poder calorífico - método de ensaio. Brasília: ABNT, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS. Anuário Estatístico da ABRAF 2013: ano base 2012. Brasília: Abraf, 2013. 142 p.

BERLYN, G. P.; MIKSCHE, J. P. **Botanical microtechnique and** cytochemistry. Ames: The Iowa State University, 1976. 326 p.

BODIG, J.; JAYNE, B. A. **Mechanics of wood and wood composites.** New York: Van Nostrand Reinhold, 1982. 712 p.

BRASIL. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanço Energético Nacional 2009**: ano base 2008: resultados preliminares. Rio de Janeiro: EPE, 2009. 48 p.

BRIANE, D.; DOAT, J. **Guide technique de la carbonisation:** la fabrication du charbon de bois. Aix-en-Provence: ÉDISUD, 1985. 180 p.

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

BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. Anatomia da madeira. São Paulo: Nobel, 1991. 154 p.

CHIMELO, J. Anatomia e propriedades gerais da madeira. In. OLIVEIRA, J. T. S.; FIEDLER, N. C. NOGUEIRA, M. **Tecnologias aplicadas ao setor madeireiro.** Visconde do Rio Branco: Suprema, 2007. p. 107-124.

COUTO, A. M. **Modelagem da densidade básica e caracterização química em clones de** *Eucalyptus urophylla* e *Eucalypto grandis*. 2011. 73 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

CUTTER, B. E.; CUMBIE, B. G.; MCGINNES JÚNIOR, E. A. SEM and shrinkage analyses of southern pine wood following pyrolysis. **Wood Science and Technology**, New York, v. 14, n. 2, p. 115-130, June 1980.

DEMIRBAS, A. Biorefineries: current activities and future developments. **Energy Conversion and Management,** Oxford, v. 50, n. 11, p. 2782-2801, Nov. 2009.

DOAT, A. Le pouvoir caloririque de bois tropicaux. **Bois et foret des tropiques**, Nogentsur-Marne, v. 172, p. 33-55, Mar./Apr. 1977.

ESTEVES, B. M.; PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment: a review. **Bioresources**, Oxford, v. 4, n. 1, p. 370-404, 2009.

EVANGELISTA, W. V. et al. Caracterização anatômica quantitativa da madeira de *Eucalyptus camaldulensis Dehnh*. e *Eucalyptus urophylla S. T. Blake*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 86, p. 273-284, jun. 2010.

FIGUEROA, M. J. M.; MORAES, P. D. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 9, n. 4, p. 157-174, out./dez. 2009.

FRANKLIN, G. L. Preparation of thin sections of synthetic resin and wood: resin composites, and a new macerating method for wood. **Nature**, London, v. 155, n. 3924, p. 51, Jan. 1945.

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

FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. Produção e utilização de carvão vegetal. Belo Horizonte: CETEC, 1982. 393 p.

GONÇALEZ, J. C. et al. Relações entre dimensões de fibras e de densidade da madeira ao longo do tronco de Eucalyptus urograndis. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 101, p. 81-89, mar. 2014.

GONÇALVES, T. A. P. Anatomia do lenho e do carvão de espécies arbóreas do cerrado do estado de São Paulo, Brasil. 2010. 113 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Botucatu, 2010.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. Indicador de desempenho IBA 2013: ano base 2013. Brasília: Ibá, 2014.

INTERNATIONAL ASSOCIATION OF WOOD ANATOMISTS COMMITTEE. List of microscope features for hardwood identification. **IAWA Bulletin New Serie**, Leiden, v. 10, n. 3, p. 219-332, 1989.

JARA, E. R. P. **O poder calorífico de algumas madeiras que ocorrem no Brasil.** São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1989. (Comunicação Técnica, 1797).

JOHANSEN, D. A. **Plant microtechnique**. New York: McGraw-Hill, 1940. 523 p.

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. 3. ed. Curitiba: Editora da FUPEF, 2005. 85 p.

LEMOS, A. L. F. et al. Madeira de *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson sob aspectos físicos e anatômicos como fatores qualitativos. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 19, n. 1, p. 1-8, jan./mar. 2012.

MENEZES, W. M. **Efeito do tratamento térmico nas ropriedades físicomecânicas da madeira de Corymbia citriodora E Eucalyptus saligna**. 2013. 61 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2013.

MONTALVÁN, R. A. V. **Avaliação do desempenho produtivo e ambiental da implementação da uma nova tecnologia de carvoejamento no município de Biguaçu – SC.** 2013. 83 p. Dissertação (Mestrado em Agroecossistemas) -Universidade Federal de Santa Maria, Florianópolis, 2013. MONTEIRO, T. C. Efeito da anatomia no fluxo da água em madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia.* 2014. 131 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

MOREIRA, W. S. **Relações entre propriedades físico-mecânicas e características anatômicas e químicas da madeira**. 1999. 107 p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1999.

MOURA, L. F.; BRITO, J. O. Efeito da termorretificação sobre as propriedades colorimétricas das madeiras de *Eucalyptus grandis* e *Pinus caribaea* var. *hondurensis.* Scientia Forestalis, Piracicaba, v. 39, n. 89, p. 69-76, mar. 2011.

MOURA, L. F.; BRITO, J. O.; BORTOLETTO JUNIOR, G. Efeitos da termorretificação na perda de massa e propriedades mecânicas dE *Eucalyptus grandis* E *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. Floresta, Curitiba, v. 42, n. 2, p. 305-314, abr./jun. 2012.

MOUTINHO, V. H. P. Influência da variabilidade dimensional e da densidade da madeira de *Eucalyptus sp.* e *Corymbia sp.* na qualidade do carvão. 2013. 164 p. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

MUÑIZ, G. I. B. et al. Anatomia comparativa da madeira e carvão de Cedrelinga catenaeformis Ducke e Enterolobium schomburgkii Benth. para fins de identificação. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 40, n. 94, p. 291-297, jun. 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.

OLIVEIRA, A. C. et al. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 431-439, set. 2010.

OLIVEIRA, J. B. et al. Produção de carvão vegetal: aspectos técnicos. In: PENEDO, W. R. (Org.). **Produção e utilização de carvão vegetal**. Belo Horizonte: Centro Tecnológico de Minas Gerais, 1982. p. 27-41.

OLIVEIRA, J. T. S. **Caracterização da madeira de eucalipto para a construção civil.** 1997. 439 p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

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

PAULA, J. E. Caracterização anatômica da madeira de sete espécies da Amazônia com vista à produção de energia e papel. Acta Amazônica, Manaus, v. 33, n. 2, p. 243-262, nov. 2003.

POUBEL, D. S. et al. Efeito da termorretificação nas propriedades fisícas e químicas da madeira de Pinus caribae. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 3, p. 391-398, jul./set. 2013.

QUIRINO, W. F. et al. Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos. **Revista da Madeira**, Curitiba, n. 89, p. 100-106, abr. 2005.

RAMOS, L. M. A. et al. Variação radial dos caracteres anatômicos da madeira de *Eucalyptus grandis W. Hill Ex Maiden* e idade de transição entre lenho juvenil e adulto. **Scientia Forestalis**. Piracicaba, v. 39, n. 92, p. 411-418, dez. 2011.

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.

RODRIGUES, T. O. **Efeito da torrefação no condicionamento de biomassa para fins energéticos.** 2009. 71 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

ROWELL, R. M. et al. Cell wall chemistry. In: _____ (Ed.). Handbook of wood chemistry and wood composites. Boca Raton: CRC Press, 2005. p. 35-74.

ROWELL, R. M.; LEVAN-GREEN, S. Thermal proprieties. In: ROWELL, R. M. (Ed.). Handbook of wood chemistry and wood composites. Boca Raton: CRC Press, 2005. p. 121-138.

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

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.

SANTOS, R. C. et al. Correlações entre os parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 39, n. 90, p. 221-230, jun. 2011.

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 Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

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

SOUSA JÚNIOR, W. P. **Propriedades físicas, mecânicas e anatômicas das** madeiras de *Eucalyptus cloeziana* e de *Eucalyptus urophylla* oriundas dos municípios de Turmalina e de Paraopeba (MG). 2004. 64 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.

TAKARADA, L. M. Efeito da morfologia das fibras das madeiras de *Eucalyptus* e *Corymbia* na produção e qualidade do carvão vegetal. 2015. 74 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2015.

TOMAZELLO FILHO, M. Estrutura anatômica da madeira de oito espécies de eucalipto cultivadas no Brasil. **IPEF**, Piracicaba, n. 29, p. 25-36, abr. 1985.

TOMAZELLO FILHO, M. Variação radial da densidade básica em estrutura anatômica da madeira do Eucalyptus globulus, E. pellita E E.acmenioides. **IPEF**, n. 36, p. 35-42, ago. 1987.

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. 104-111, 1996.

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

ZANUNCIO, A. J. V. et al. Secagem de toras de *Eucalyptus* e *Corymbia* para uso energético. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 41, n. 99, p. 353-360, set. 2013.