Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

QUALITY AND COMBUSTIBILITY OF WOOD OF CLONES OF *Eucalyptus* spp.

Túlio Anselmo Sacramento Vieira

Supervisor: Prof. Paulo Fernando Trugilho D.Sc.

Co-Supervisor: Prof. Paulo Fernando Trugilho D.Sc.

Co-Supervisor: Prof. Sónia Alexandra Correia Carabineiro D.Sc.

Thesis co-supervision agreement of international doctorate between the University of Porto (Doctoral Program in Environmental Engineering) and the Federal University of Lavras (Doctoral Program in Wood Science and Technology)

February, 2019

© Túlio Anselmo Sacramento Vieira, 2019

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

QUALITY AND COMBUSTIBILITY OF WOOD OF CLONES OF *Eucalyptus* spp.

Túlio Anselmo Sacramento Vieira

Thesis submitted to Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
And Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira da Universidade Federal de Lavras to obtain the degree of

Doctor of Wood Science and Technology
Doctor of Environmental Engineering

President: Sónia Alexandra Correia Carabineiro D.Sc.
Referee: José Tarcísio Lima D.Sc.
Referee: Selma Lopes Goulart D.Sc.
Referee: Antônio José Vinha Zanuncio D.Sc.
Referee: Maria Lúcia Bianchi D.Sc.

February, 2019

Aos meus maiores exemplos,
minha saudosa mãe Elana, meu pai Anselmo
e minha irmã Laíssa

DEDICO

RESUMO

A demanda por energias renováveis vem crescendo em todo o mundo. A participação da biomassa como insumo energético via combustão direta de madeira, carvão vegetal, gaseificação, compactação, entre outros processos, tem-se intensificado de forma expressiva. Dentro desse contexto, o objetivo desta pesquisa foi avaliar as características físicas, químicas, térmicas e energéticas, associá-las à combustibilidade da madeira de diferentes clones de *Eucalyptus* spp. e identificar os materiais genéticos mais aptos à combustão. No Capítulo 1 foi avaliado o efeito clonal sobre as características de crescimento, densidade básica, composição química, estimativa de massa seca e degradação térmica da madeira. Foi constatado que o volume individual e a estimativa de massa seca de madeira foram as variáveis que mais contribuíram para a classificação dos materiais genéticos avaliados e, portanto, são decisivas para a sua classificação quanto ao uso energético. No Capítulo 2 foi estudado o comportamento da degradação térmica da madeira em atmosfera oxidativa. Foram identificados dois principais estágios característicos da combustão e observadas diferenças entre os parâmetros de combustibilidade dos clones estudados. No Capítulo 3 foi realizada a caracterização química mais ampla e detalhada por meio da quantificação de extrativos solúveis em solventes de polaridade crescente, monossacarídeos, lignina e cinzas, bem como a composição fenólica dos extratos em etanol/água das madeiras dos clones de eucalipto. Dos monossacarídeos identificados observou-se predominância da glucose e xilose. Em todos os clones, os esteróides, ácidos graxos e aromáticos foram os compostos lipofílicos mais abundantes. Foram quantificados e identificados os compostos fenólicos: flavonóides e taninos. No Capítulo 4 foi avaliada a influência da composição química molecular e imediata, composição monomérica dos polissacarídeos, constituintes lipofílicos presentes do extrato em diclorometano e composição fenólica sobre a combustibilidade das madeiras dos clones. Os parâmetros de taxa máxima da combustão, índice característico da combustão e índice de ignição, apresentaram relações significativas e inversamente proporcionais

com os teores de lignina, extrativos solúveis em etanol e xilose, além de relações significativas e diretamente proporcionais com os teores de holocelulose, extrativos solúveis em água fria, glucose e álcoois graxos. Constatou-se ainda que os flavonóides e taninos apresentaram relação significativa e diretamente proporcional à temperatura correspondente ao final da combustão. Os clones estudados atendem as especificações para uso energético e podem ser altamente viáveis dadas as suas características físicas, químicas, energéticas e térmicas. Sendo o Clone 2136 o mais indicado para geração de energia e carbonização, em relação aos demais.

Palavras-chave: Energia Renovável, Combustão, Caracterização química e energética.

ABSTRACT

The demand for renewable energy is growing around the world. The participation of biomass, for the direct combustion of wood, charcoal, agricultural residues, among others, becomes more expressive. The purpose of this thesis was to evaluate the physical, chemical, thermal and energetic properties and to associate them with the wood combustibility of diferente clones of Eucalyptus spp., identifying the most suitable genetic materials for combustion. In chapter one, the clonal effect on growth characteristics, basic density, chemical composition, dry mass estimation and termal degradation of the wood was evaluated. It was verified that the volume and the estimated dry mass of wood were the variables that contributed the most for the distinction of the evaluated genetic materials and, therefore, they are decisive for its classification in the energetic use. Chapter two studied the thermal degradation behavior of wood, in oxidative atmosphere, and two main characteristic stages of the combustion were determined and differences were observed between the parameters of combustibility for the clones studied. Chapter 3 performed a broader and more detailed chemical characterization by quantifying soluble extractives in increasing polarity solvents, monosaccharides, lignins and ashes, as well as the phenolic composition of the extracts in ethanol/water (1:1) of the woods of eucalyptus clones. The monosaccharides identified were predominantly glucose and xilose. In all clones, steroids, fatty acids and aromatics were the most abundant lipophilic compounds. Phenolic compounds: flavonoids and tannins were quantified and identified. Chapter 4 evaluated the influence of molecular and immediate chemical composition, monomeric composition of the polysaccharides, lipophilic constituents present in the extract in dichloromethane and phenolic composition on the wood combustibility of the clones. The parameters: maximum rate of combustion, combustion index and ignition index, presented significant and inversely proportional relationships with the lignin, extractive soluble in ethanol, xilose; and significant and directly proportional relationships with holocellulose contents, extractives soluble in cold water, glucose and fatty alcohols. It was also observed that the flavonoids and tannins had a significant and directly proportional

relationship with the temperature corresponding to the end of the combustion. The clones studied meet the specifications for energy use and can be highly feasible due to their physical, chemical, energetic and thermal characteristics.

Keywords: Renewable energy, Combustion, Chemical and energetic characterization.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por nunca ter me faltado e por me conceder força, persistência, coragem e sabedoria.

A minha mãe Elana (*in memoriam*), meu maior exemplo, quem me ensinou acreditar e perseguir os meus ideais sempre buscando agir com sabedoria e discernimento.

Ao meu pai Anselmo, por todo amor e dedicação.

A minha irmã Laíssa pela amizade, companheirismo, carinho e dedicação.

Aos demais familiares pela força e incentivo.

Aos amigos de Curvelo, Montes Claros, Viçosa (Engenharia Florestal - UFV 2006), Lavras e Porto pela existência, lealdade e por fazerem parte da minha história.

À APERAM BioEnergia e toda sua equipe que possibilitou a realização deste trabalho, oferecendo oportunidade de parceria.

À Universidade Federal de Lavras, em especial aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira por compartilhar conhecimentos e ensinamentos, agradeço também a Raisa pela paciência e disposição em me auxiliar por diversas vezes nas questões burocráticas.

Ao meu orientador, Professor Doutor Paulo Fernando Trugilho, pela orientação, ensinamentos, incentivo e por ser exemplo de pessoa e profissional.

Aos meus amigos do Laboratório Multiusuário de Biomateriais: Walquiria, Gabriel, Isabel, Breno, Maíra, Ana Flávia, Alanna, Rebeca e Rodrigo que muito me apoiaram e auxiliaram.

Ao José Gonçalves Bastos, pelo exemplo e oportunidades, que muito contribuíram para minha formação acadêmica e profissional.

À Universidade do Porto, professores e funcionários da Faculdade de Engenharia, pesquisadores dos Laboratórios associados LSRE / LCM (Laboratório de Processos de Separação e Reação / Laboratório de Catálise e Materiais), que muitos contribuíram para este trabalho, em especial aos professores José Luís Figueiredo e Fernando Francisco Machado Veloso Gomes.

À Reitoria da Universidade do Porto, por todo o apoio necessário para que o processo de cotutela fosse aprovado com êxito.

A minha orientadora Sónia Alexandra Correia Carabineiro, a qual me acolheu na Universidade do Porto, aceitando me orientar e me incentivando a cada novo desafio. Agradeço por acreditar no meu trabalho, por acreditar no meu potencial. Agradeço pelos ensinamentos, pela presteza e disponibilidade em orientar não somente nos trabalhos, como em vários outros momentos.

À Solange Araújo, pela amizade, companhia, carinho, ajuda na realização das análises no Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa e pela paciência em me acolher tão bem Lisboa.

Ao Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa, professores e funcionários, que contribuíram para este trabalho, em especial à Professoras Helena e Izabel.

À Carla Rodrigues, pela presteza e colaboração para a realização de algumas análises.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos no Brasil.

Ao Programa EBW Plus / Erasmus Mundus n ° 2014-0982.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) para apoio financeiro (IF / 01381/2013 / CP1160 / CT0007, Investigador FCT), com financiamento do Fundo Social Europeu e do Programa Operacional Potencial Humano.

Ao Laboratório Associado LSRE-LCM financiado pelo FEDER por meio do COMPETE2020 - POCI - e por fundos nacionais através do FCT. Este trabalho foi apoiado pelo Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

Muito obrigado!

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - Introdução geral 1
1 Introdução geral 1
1.1 Contexto Energético 1
1.2 O gênero Eucalyptus 2
1.3 Combustão da madeira (queima direta) 3
1.4 Propriedades da madeira que afetam a combustão (queima direta) 5
CAPÍTULO 2 - Crescimento e qualidade da madeira de clones de *Eucalyptus* spp. 9
1 Introdução 11
2 Metodologia 12
2.1 Área de estudo e material biológico 12
2.2 Amostragem e cubagem das árvores 13
2.3 Propriedades da madeira 14
2.3.1 Densidade básica 15
2.3.2 Análises químicas 15
2.3.3 Poder Calorífico 16
2.4 Estimativas de massa seca de madeira, produtividade e densidade energética 17
2.5 Análises Termogravimétricas (TG/DTG) 17
2.5.1 Delineamento estatístico 18
3 Resultados e discussões 18
3.1 Características de crescimento e Densidade básica dos clones de *Eucalyptus* spp. 18
3.2 Composição química molecular 20
3.3 Composição química imediata 22
3.4 Composição química elementar 24
3.5 Propriedades Energéticas 26
3.6 Análises termogravimétricas (TG/DTG) 30
4 Conclusões 34
CAPÍTULO 3 - Estudo da combustibilidade da madeira de clones de *Eucalyptus* spp. POR meio de Termogravimetria 36
1 Introdução 38
2 Metodologia 39
2.1 Área de estudo, amostragem e material biológico 39

2.2 Análises Termogravimétricas (TG/DTG) 42
2.3 Delineamento estatístico 44
3 Resultados e discussões 44
4 Conclusões 49
1 Introdução 53
2 Metodologia 55
2.1 Descrição do material, local de coleta e preparo das amostras 55
2.2 Determinação dos teores de cinzas, extrativos e lignina 57
2.3 Composição lipofílica dos extrativos 58
2.4 Composição dos monossacarídeos, ácidos urônicos e acetatos 59
2.5 Conteúdo fenólico no extrato 60
3 Resultados e discussões 61
4 Conclusões 68
CAPÍTULO 5 - Relações entre as propriedades químicas e parâmetros de combustibilidade da madeira de clones *Eucalyptus* spp. 70
1 Introdução 72
2 Metodologia 73
3 Resultados e discussões 79
4 Conclusões 96
CAPÍTULO 6 - Conclusões 98
Bibliografia 100

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matriz Energética Brasileira 2
Figura 2 - Amostragem nas árvores dos materiais avaliados. 14
Figura 3 - Termogravimetria de todos os clones avaliados. 30
Figura 4 - Derivada das curvas termogravimétricas de todos os clones avaliados. ..30
Figura 5 - Amostragem nas árvores dos materiais avaliados. 41
Figura 6 - Curvas termogravimétricas da combustão da madeira dos clones de Eucalyptus spp. 44
Figura 7 - Derivadas das curvas termogravimétricas da combustão da madeira dos clones clones de *Eucalyptus* spp. 45
Figura 8 - Amostragem nas árvores dos materiais avaliados. 57
Figura 9 - Amostragem nas árvores dos materiais avaliados. 75
Figura 10 - Composição química molecular da madeira dos clones de *Eucalyptus spp*. 80
Figura 11 - Constituintes químicos identificados no extrato de diclorometano das madeiras dos clones de *Eucalyptus* spp. 81
Figura 12 - Composição química imediata das madeiras de clones de *Eucalyptus* spp. 82
Figura 13 - Poder Calorifico superior e inferior das madeiras dos clones de *Eucalyptus* spp. 83
Figura 14 - Composição monomérica dos polissacarídeos das madeiras dos clones de *Eucalyptus* spp. 84
Figura 15 - Composição fenólica das madeiras dos clones de Eucalyptus spp. 85
Figura 16 - Relação funcional entre os teores de lignina e holocelulose e os parâmetros de combustibilidade da madeira. 89
Figura 17 - Relação funcional entre extratos em etanol e água e os parâmetros de combustibilidade da madeira. 90
Figura 18 - Relação funcional entre os monossacarídeos de xilose e glucose com os parâmetros de combustibilidade da madeira. 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação dos materiais genéticos avaliados e valores das características de crescimento da árvore.....13
Tabela 2 - Valores médios de volume com e sem casca; estimativa de massa seca de madeira e densidade básica da madeira de clones de *Eucalyptus* spp.....19
Tabela 3 - Composição química molecular da madeira de clones de *Eucalyptus* spp.. 21
Tabela 4 - Composição química imediata da madeira de clones de *Eucalyptus* spp.. 23
Tabela 5 - Composição química elementar e fórmulas empíricas obtidas a partir da análise elementar da madeira de clones de *Eucalyptus* spp.....25
Tabela 6 - Valores médios de poder calorífico superior e inferior, densidades e produtividades energéticas da madeira de clones de *Eucalyptus* spp.....28
Tabela 7 - Valores médios de perda de massa (%) dos diferentes materiais genéticos em função das faixas de temperaturas. 32
Tabela 8 - Relação dos materiais genéticos avaliados e valores das características de crescimento da árvore.....40
Tabela 9 - Resumo da caracterização química molecular, imediata e elementar dos clones de *Eucalyptus* spp. utilizados na análise termogravimétricas (TG/DTG).....42
Tabela 10 - Perda de massa e temperaturas dos picos, obtidas por TGA, nos estágios característicos da combustão da madeira dos clones de *Eucalyptus* spp.. 45
Tabela 11 - Parâmetros de combustão da madeira dos clones de *Eucalyptus* spp.. 48
Tabela 12 - Relação dos materiais genéticos avaliados e valores das características de crescimento da árvore.....56
Tabela 13 - Composição química média das amostras da madeira de clones de *Eucalyptus* spp., composição monomérica dos polissacarídeos, porcentagem de ácidos urônicos e acetatos.....62
Tabela 14 - Constituintes aromáticos e ácidos da madeira de clones de *Eucalyptus* spp. identificados nos extratos lipofílicos em diclorometano. 64
Tabela 15 - Constituintes químicos (álcoois graxos, esteroides, derivados de glicerol e triperpenos) da madeira de clones de *Eucalyptus* spp. identificados nos extratos lipofílicos em diclorometano. 65
Tabela 16 - Valores médios de rendimento em extração, fenóis, taninos, flavonoides da madeira de dez clones de *Eucalyptus* spp.. 67
Tabela 17 - Relação dos materiais genéticos avaliados e valores das características de crescimento da árvore.....74
Tabela 18 - Caracterização química da madeira. 76
Tabela 19 - Parâmetros de combustibilidade das madeira dos clones de *Eucalyptus* spp.. 86
Tabela 20 - Correlações lineares entre a composição química molecular e os parâmetros de combustibilidade da madeira. 88
Tabela 21 - Correlações lineares entre a composição química imediata e os parâmetros de combustibilidade da madeira. 91
Tabela 22 - Correlações lineares entre a composição monomérica dos polissacarídeos e os parâmetros de combustibilidade da madeira. 92

Tabela 23 - Correlações lineares entre os constituintes químicos identificados no extrato em diclorometano e os parâmetros de combustibilidade da madeira. 94
Tabela 24 - Correlações lineares entre a composição fenólica e os parâmetros de combustibilidade da madeira. 95

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL

1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1 Contexto Energético

O planeta dispõe de grande potencial de energia que pode ser obtido de fontes renováveis, dentre as quais destacam-se as fontes de energia eólica, solar, hídrica e biomassa [1]. Essas fontes têm papel crescente na mitigação das emissões de gases causadores de efeito estufa e fornecem fração cada vez maior da energia primária no mundo. É previsto que as fontes renováveis irão aumentar significativamente sua parcela na energia primária global até 2050 [2].

Uma fonte de energia é considerada renovável quando as condições naturais permitem sua reposição a curto prazo [3] e são provenientes direta ou indiretamente da energia solar [4]. Fontes não renováveis de energia são aquelas que a natureza não tem condições de repor em período de tempo compatível com seu consumo [3]. Geralmente, tem tecnologia difundida, mas possuem elevado impacto ambiental. Vale ressaltar que muitas das atividades industriais são dependentes dos combustíveis fósseis, e estes, são fontes de energia esgotáveis e altamente poluentes. Portanto, é indispensável investimentos em fontes renováveis de energia.

As fontes renováveis totalizam cerca de 14% da energia gerada no mundo. A matriz energética do Brasil difere da média mundial, apesar do consumo de energia de fontes não renováveis ser maior que as renováveis. Somando lenha e carvão vegetal, hidráulica, derivados de cana-de-açúcar e outras renováveis, totalizam 42,9%, valor próximo à metade da matriz energética brasileira de consumo (Figura 1.1)[5].

No Brasil, a biomassa apresenta-se como uma fonte importante de energia, pois é muito abundante. É uma fonte alternativa de energia que oferece ganhos econômicos e ambientais significativos, pois contribui para diminuir a dependência de combustíveis derivados do petróleo [6]. De acordo com os princípios de desenvolvimento sustentável a utilização da biomassa para uso energético é

reconhecida como uma medida de mitigação do aquecimento global, pois substitui os combustíveis fósseis e diminui a emissão de gases de efeito estufa [7].

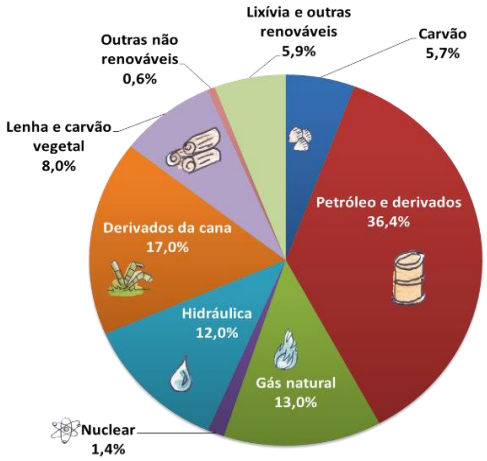


Figura 1 - Matriz Energética Brasileira
Fonte:[5].

A biomassa se destaca pelo emprego de diversas matérias primas, com diferentes tecnologias para processamento e transformação, desempenhando papel fundamental no contexto ambiental, energético e socioeconômico [8], [9].

No âmbito mundial, em relação às matérias primas empregadas como fontes para suprimento da biomassa, observa-se a predominância da lenha como fonte de energia, seguida dos derivados da madeira, como carvão vegetal, resíduos florestais [10]. Entretanto, no Brasil, destaca-se o uso dos derivados da cana-de-açúcar (40%), como por exemplo, o álcool anidro e o hidratado, bem como o bagaço da cana, seguido pelo uso da lenha e carvão vegetal (19%) [5].

A obtenção de energia da biomassa pode ocorrer a partir de processos bioquímicos, termoquímicos e físico-químicos. Atualmente, existem inúmeras tecnologias para esta conversão, resultando em diversidade de produtos que podem ser sólidos, líquidos e gasosos. Segundo [11], dentre os processos termoquímicos, as três principais tecnologias utilizadas são pirólise, gaseificação e combustão direta.

1.2 O gênero Eucalyptus

O gênero *Eucalyptus*, pertencente à família Mytaceae, de ocorrência natural na Austrália, possui cerca de 700 espécies adaptadas às mais diversas condições de

clima e solo [12]. Devido a sua relevante amplitude de adaptação edafoclimática e ao seu grande número de espécies, a cultura do eucalipto implantada no Brasil, despontou como alternativa promissora para plantios florestais comerciais de uso múltiplo [13].

O setor brasileiro de florestas tem crescido nos últimos anos, sendo resultante da aplicação de novas tecnologias, como o melhoramento genético de espécies florestais, além dos fatores ambientais favoráveis a silvicultura. Este aprimoramento tem levado o Brasil se destacar na produtividade florestal de espécies plantadas [14].

No ano de 2015, a área total de árvores plantadas no Brasil totalizou 7,8 milhões de hectares. Destes, 5,6 milhões de hectares são ocupados por plantios de eucalipto. As maiores áreas plantadas estão nos estados de Minas Gerais (24%), São Paulo (17%) e Mato Grosso do Sul (15%) [15].

Entre as principais espécies cultivadas no Brasil, destacam-se o *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus camaldulensis* [15]. Os híbridos mais difundidos no Brasil são provenientes do cruzamento *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*. De acordo com Gonçalez et al. [16] o objetivo do cruzamento entre essas duas espécies é obter plantas com alta resistência a déficit hídrico (característica do *E. urophylla*) e alto potencial de enraizamento e crescimento em campo (características do *E. grandis*). Combinando as características inerentes às duas espécies, obtém-se um híbrido com boas características adaptativas às mais diferentes condições.

Na escolha do material genético a ser utilizado deve levar em consideração as suas exigências edafoclimáticas, além do uso final da madeira, que depende de suas características tecnológicas [17].

1.3 Combustão da madeira (queima direta)

Combustão é designada por uma combinação química rápida do oxigênio com um material combustível, sendo, portanto, uma reação de oxidação. Para fins energéticos, a combustão direta ocorre essencialmente em fogões (cocção de alimentos), fornos (metalurgia, por exemplo) e caldeiras (geração de vapor, por exemplo). Embora muito prático e as vezes conveniente, o processo de combustão direta é normalmente muito ineficiente. Outros problemas são a elevada umidade

do material combustível (20% ou mais, no caso da lenha) e a baixa densidade energética do combustível (lenha, palha, resíduos etc.) o que dificulta o seu armazenamento e transporte [18].

A combustão da madeira é um processo complexo composto por uma sequência de reações homogêneas e heterogêneas. O processo de combustão da madeira transcorre em seis etapas consecutivas bem definidas, de secagem, emissão de voláteis, ignição dos voláteis, queima dos voláteis em chama, extinção da chama dos voláteis e combustão do resíduo de carbono [19].

A reação de combustão da madeira com ar pode ser apresentada da seguinte forma:

$$\text{Madeira} + \text{ar} = \underbrace{CO_2 + SO_2 + H_2O}_{1} + \underbrace{N_2 + O_2}_{2} + \underbrace{CO + H_2 + CH_2 + \text{fuligem}}_{3} + \underbrace{\text{cinzas}}_{4}$$

Em que,

1 – Produtos da oxidação completa: CO_2, SO_2, H_2O. O conteúdo de enxofre da madeira é sempre baixo, sendo seu valor desprezível;

2 – Ar em excesso (N_2 + O_2) e eventualmente a umidade do combustível e do ar;

3 – Produtos gasosos (CO + H_2 + CH_4) e sólidos (fuligem) de combustão incompleta;

4 – Fração mineral não combustível da biomassa (cinzas).

De acordo com Brutti et al. [20] dentre as principais reações químicas da combustão da madeira, tem-se a combustão do carbono e do hidrogênio, conforme as equações:

(1) $C + O_2 \rightarrow CO_2$ + calor de reação → combustão do carbono;

(2) $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ + calor de reação → combustão do hidrogênio;

Além do aproveitamento da biomassa como combustível sólido para a conversão energética por meio da queima direta, como técnica mais utilizada, a pirólise e a gaseificação também surgem como diferenciais para melhor manuseio e queima do combustível [21]. O gás resultante do processo de gaseificação pode ser utilizado na geração de energia elétrica por meio de motores de combustão interna, caldeiras e geradores de vapor para turbinas a vapor [22].

1.4 Propriedades da madeira que afetam a combustão (queima direta)

Qualidade da madeira é a combinação de características físicas, químicas, anatômicas e mecânicas de uma árvore ou de suas partes que permite definir a sua melhor forma de utilização. Segundo Vital et al. [23] as características do lenho tais como umidade, densidade básica, massa seca de biomassa e massa de lignina, a composição química estrutural e elementar, além do poder calorífico, teor de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo são propriedades geralmente utilizadas na determinação do seu potencial energético.

A avaliação energética é realizada com o objetivo de promover a classificação de genótipos superiores, pois são relevantes para a tomada de decisão na implementação de projetos de reflorestamentos visando a utilização da biomassa como fonte energética. Os atributos da madeira servem para promover a diferenciação entre os materiais genéticos [24], [25].

Além do genótipo, são vários os fatores que afetam as propriedades das madeiras. Citam-se as condições do sítio, a idade, o espaçamento de plantio, a adubação, as práticas silviculturais. É necessário o conhecimento das inter-relações desses fatores para que esta matéria-prima possa ser aprimorada, pois esses fatores causam consideráveis mudanças fisiológicas na árvore e, consequentemente, alteram as propriedades energéticas da mesma [26].

Dessa forma, as principais propriedades da madeira almejadas para o uso energético são: elevada densidade básica, elevado poder calorífico; elevado teor de lignina; baixo teor de cinzas e baixa umidade [27].

Dentre as propriedades da madeira, a densidade básica é considerada um dos parâmetros mais importantes entre as diversas propriedades físicas da madeira, pois afeta a maioria das propriedades. Seus efeitos, porém, são interativos e difíceis de serem avaliados isoladamente [23]. A grande vantagem de utilizar madeiras com elevada densidade básica é estocar maior conteúdo energético em uma menor volume, que também contribuem para o aumento de sua densidade energética [25], [28].

O poder calorífico é um excelente parâmetro de avaliação da potencialidade energética dos combustíveis de biomassa [29]. Madeiras com elevado poder calorífico possuem maior quantidade de energia disponível na forma de calor. Contudo, é

necessário que a madeira seja previamente seca, pois grande parte da energia produzida durante o processo termoquímico é direcionada para evaporar a água livre existente na mesma, diminuindo o potencial energético [30].

A umidade é um importante fator que deve ser levado em consideração em qualquer biomassa destinada à combustão, sendo preferível sempre o seu uso com menor umidade possível [31]. Os principais efeitos da alta umidade na madeira para energia são a redução do poder calorífico útil, redução da temperatura na câmara de combustão com consequente perda da eficiência e produtividade dos equipamentos, aumento no consumo de biomassa e de emissões atmosféricas [32].

A outro fator relevante ao uso energético é a densidade energética, sendo definida como a quantidade de energia útil liberada por um combustível por unidade de volume, quando submetido à combustão. O conhecimento da densidade energética de determinada biomassa permite avaliar seu potencial para geração de energia, tendo em vista que cargas com maiores densidades energéticas contribuem positivamente para a otimização do transporte e redução de custos.

A composição química do material também é muito relevante para o uso energético, pois quando degradada termicamente a madeira passa por um processo de transformação, no qual todos os seus componentes primários (celulose, hemicelulose e lignina) são drasticamente alterados, o que afeta as propriedades energéticas [33].

Para a produção energética é desejável que a madeira apresente altos teores de carbono e hidrogênio e baixos teores de oxigênio, devido às correlações existentes entre esses componentes elementares e o poder calorífico. Altas concentrações de oxigênio na biomassa favorecem o decréscimo do poder calorífico (HUANG et al., 2009), enquanto altos teores de carbono e hidrogênio contribuem para um aumento no poder calorífico dos combustíveis de biomassa [36].

Segundo Bufalino et al. [37], os extrativos podem ser determinantes na escolha do uso da madeira, pois, além de influenciar as propriedades organolépticas, podem afetar diversas outras propriedades, como a densidade, permeabilidade, retratibilidade e valor energético.

Os extrativos da madeira contêm diversos compostos químicos, mas que não constituem a estrutura essencial dessa madeira, por exemplo, os polifenóis, óleos,

gorduras, resinas, amido e ceras. Como o próprio nome diz, refere-se ao que pode ser extraído por algum processo. A origem fenólica de alguns extrativos pode atuar no aumento do poder calorífico da madeira, em virtude da presença do alto teor de carbono [37].

A análise química imediata de uma fonte energética fornece os teores de materiais voláteis, carbono fixo e cinzas (material residual), que influenciam nas propriedades de queima do combustível, pois os constituintes voláteis se queimam rapidamente e o carbono fixo queima de forma mais lenta [38].

Quanto maior a relação materiais voláteis/carbono fixo maior será a intensidade da combustão. Os materiais voláteis se dissipam rapidamente durante a combustão: quanto maior o teor de materiais voláteis menor será a temperatura de ignição da biomassa. Apesar da biomassa entrar em ignição mais rapidamente, ela terá o tempo de queima reduzido, o que contribui para a redução da eficiência energética [39].

O teor de materiais voláteis e carbono fixo tem relação direta com o poder calorífico, aumentando o tempo de queima da fonte energética. Os teores de materiais voláteis e carbono fixo da madeira são dependentes entre si, uma vez que a percentagem de cinzas na sua constituição geralmente é baixa [28], [40].

As cinzas ou minerais são constituintes inorgânicos que não participam do processo de combustão da biomassa, representando cerca de 1% da massa seca da madeira. Alta porcentagem de cinzas é prejudicial à finalidade energética. Os minerais são indesejáveis, pois, é formado resíduo, dado que essa propriedade não é degradada no processo termoquímico; por consequência, contribui para a redução do poder calorífico.

Uma das características importantes para selecionar biomassas que apresentem potencial energético é sua estabilidade térmica. Técnicas como a análise termogravimétrica (TGA) possibilitam compreender a decomposição da biomassa em função do aquecimento em processos de conversão termoquímica [41]. A análise termogravimétrica consiste em analisar a variação da massa de amostras em sistema sob o controle da temperatura e atmosfera, o qual pode variar tanto com a temperatura quanto com o tempo, obtendo informações da composição e da

estabilidade térmica, além de conhecer as faixas de temperaturas em que a decomposição é mais pronunciada [42].

A avaliação das propriedades energéticas e eficiência do material, permite a obtenção de materiais mais competitivos frente a outras fontes de energia. A densidade energética é um importante parâmetro a ser determinado, visto que influencia no transporte do material, na quantidade de biomassa consumida no processo de queima e no tamanho do silo de armazenamento de biomassa de uma máquina, quando se associa a quantidade de energia necessária e as características do material [23].

Dentro desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a qualidade e investigar o comportamento da combustão da madeira de clones de *Eucalyptus* spp., além de estabelecer a relação entre componentes químicos e combustibilidade da madeira.

Assim, esta pesquisa foi estruturada em quatro artigos, conforme apresentados a seguir:

- Artigo I: Crescimento e qualidade da madeira de clones de *Eucalyptus* spp.
- Artigo II: Estudo da combustibilidade da madeira de clones de *Eucalyptus* spp.por meio de Termogravimetria
- Artigo III: Caracterização química da madeira de clones de *Eucalyptus* spp. para o uso energético
- Artigo IV: Relações entre as propriedades químicas e parâmetros de combustibilidade da madeira de clones de *Eucalyptus* spp.

CAPÍTULO 2 - CRESCIMENTO E QUALIDADE DA MADEIRA DE CLONES DE *Eucalyptus* spp.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito clonal sobre as características de crescimento, densidade básica, composição química, estimativa de massa seca e degradação térmica da madeira de clones de *Eucalyptus* spp., visando o uso energético. Foram avaliados dez clones, aos seis anos de idade, de clones de *Eucalyptus* spp. procedentes de uma empresa florestal, localizada no Estado de Minas Gerais. Três árvores por clone foram avaliadas em relação às características individuais de crescimento da árvore, densidade básica e energética, estimativa de massa seca, composição química molecular, imediata e elementar, poder calorífico, produtividade energética e degradação térmica (TG/DTG) da madeira sob atmosfera de gás argônio. A análise de variância mostrou que o efeito de clone foi significativo para o volume com e sem casca, a densidade básica e energética, os teores de lignina solúvel, carbono, e nitrogênio e cinzas, a estimativa de massa seca e a produtividade energética. As curvas TG/DTG mostraram três faixas de degradação térmica, atribuídas à secagem da madeira e à degradação de hemiceluloses e celulose. Não foi detectada faixa específica de degradação da lignina. A análise térmica da madeira (TG/DTG) não apresentou variações expressivas entre os clones. Conclui-se que dentre os materiais genéticos analisados o clone 2136 foi o de destaque para a finalidade energética, por apresentar maiores produtividade em massa e energia, entretanto os demais materiais genéticos estudados também atendem as especificações para uso energético e podem ser altamente viáveis dadas as suas características físicas, químicas, energéticas e térmicas, especialmente para comporem teste de hibridação controlado.

Palavras-chave: Crescimento; Componentes químicos; Degradação térmica.

ABSTRACT

The purpose of this work was to evaluate the clonal effect on growth characteristics, basic density, chemical composition, dry matter estimation and thermal degradation of the wood of clones of *Eucalyptus spp.*, aiming at energetic use. Ten clones, at six years of age, of *Eucalyptus spp.* from a forestry company were evaluated (three trees per clone). The individual growth characteristics of the tree were evaluated; basic and energy density; dry mass estimation; lignin contents, total extractives and holocellulose; volatile materials, fixed carbon and ashes; elemental chemical composition; calorific power, energy productivity; and thermal degradation of wood. Volume with and without shell; basic and energy density; soluble lignin, carbon and nitrogen contents; ashes; dry mass estimation; and energy yield showed significant clonal effect. TG/DTG analyses were performed under argon gas atmosphere. The TG/DTG curves showed three steps of thermal degradation attributed to the drying of the wood and the degradation of hemicelluloses and cellulose. No specific lignin degradation range was detected. Thermal analysis of wood (TG/DTG) showed no significant variation among the clones. Among the genetic materials analysed, clone 2136 is highlighted, for the energetic purpose, because it presents greater productivity in mass and energy, however, the other genetic materials studied meet the specifications for energy use and can be highly viable given the physical, chemical, energetic and thermal characteristics.

Keywords: Growth; Chemical components; Thermal degradation.

1 INTRODUÇÃO

A demanda energética, em uma escala global, aumentou significativamente nas últimas décadas, porém a maior parte da demanda adicional ainda vem sendo suprida pela utilização de combustíveis fósseis [5]. Logo, torna-se imprescindível, o incentivo e a intensificação da utilização de fontes de energia renováveis, dentre as quais, destaca-se a biomassa que desponta como uma das alternativas mais relevantes e promissoras no cenário brasileiro.

No Brasil, 42,9% das fontes energéticas da matriz energética são fontes renováveis, e destas a biomassa respondem por quase 10% [5]. Segundo dados da Indústria Brasileira de Árvores - IBÁ [15], a área com florestas plantadas para fins industriais no Brasil totalizou 7,84 milhões de hectares em 2016, que contribui com 91% de toda a madeira produzida para fins industriais e 6,2% do PIB Industrial no país. Cerca de 5,6 milhões de hectares, no Brasil, são cobertos por plantios de diferentes espécies de *Eucalyptus*.

Os plantios florestais do gênero *Eucalyptus* têm sido indicados para fins energéticos, em razão de sua excelente produção volumétrica e da boa qualidade da madeira. Esse bom desempenho da cultura é em grande parte resultante do intenso melhoramento genético realizado com a espécie e do manejo adequado dos povoamentos [43].

É muito importante a busca permanentemente por materiais genéticos mais produtivos e com propriedades da madeira adequadas para os diversos fins. Há muitos materiais genéticos melhorados para o aprimoramento das propriedades tecnológicas da madeira, com vistas à produção energética de melhor qualidade [44].

São inúmeros os fatores que influenciam essa produtividade, como a idade, fatores genéticos, ambientais e as práticas silviculturais. Madeiras mais velhas apresentam maior densidade. Portanto, na escolha dos melhores materiais genéticos destinados ao uso energético, deve-se considerar a densidade básica da madeira e a idade da árvore [45], [44]. Essas características devem estar necessariamente associadas a alta produtividade, que é um caráter mais complexo e de obtenção mais difícil.

A quantificação do crescimento e a produção energética constituem um dos aspectos fundamentais para caracterizar o potencial da madeira na geração de

energia, contribuindo para a compreensão do comportamento da mesma frente ao processo de combustão.

A qualidade da madeira de plantios comerciais é tão relevante quanto a produção volumétrica. Para o uso otimizado da madeira, torna-se essencial conhecer suas propriedades. Nesse sentido, têm-se destacados os programas de melhoramento genético com o objetivo de selecionar clones com características desejáveis para diversos fins, tais como celulose e papel, painéis e carvão vegetal; além de materiais genéticos estáveis e adaptados a diferentes ambientes.

Desta forma, o uso da madeira como fonte energética depende da identificação das propriedades de maior interesse, das interações entre elas, e dos fatores que lhe afetam [23]. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito clonal nas características de crescimento, densidade básica, composição química, estimativa de massa seca e degradação térmica da madeira de clones de *Eucalyptus* spp., visando o uso energético.

2 METODOLOGIA

As análises das propriedades físicas, químicas (molecular e imediata) e poder calorífico superior foram realizadas no Laboratório de Biomateriais do Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Brasil. As análises termogravimétricas e composição química elementar foram realizadas no Laboratório de Análises REQUIMTE – Rede Química e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Caparica, Portugal.

2.1 Área de estudo e material biológico

Neste estudo, foram avaliados 10 clones de *Eucalyptus* spp. aos 6 anos de idade, provenientes de teste clonal instalado em espaçamento 6 m x 1 m, pertencente a empresa APERAM BioEnergia, localizada no município de Itamarandiba, Minas Gerais, Brasil (Tabela 1). O município de Itamarandiba possui coordenadas geográficas 17,86°S de latitude e 42,86°W de longitude. A precipitação média varia de 1150 a 1450 mm, a temperatura média anual do município é de 20,1°C e o clima é tropical de altitude Cfa, (Koppen) com duas estações bem distintas. Os solos que

predominam na região são luvissolos férricos, ferralsolos ácricos e arenossolos. A tipologia florestal que se destaca é o cerrado, desde os cerradões a campos, com pequenas ocorrências de matas semideciduais e caducifólias, especialmente nos afloramentos com calcário [46].

Tabela 1 - Relação dos materiais genéticos avaliados e valores das características de crescimento da árvore.

Clone	Cruzamento		DAP (cm)	Altura (m)	
				Total	Comercial
2042	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	*E. urophylla* x *E. grandis*	13,39	23,07	21,40
2136	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	16,55	26,06	24,54
2037	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	*E. urophylla* x *E. grandis*	15,25	25,40	23,72
2068	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	15,25	25,37	22,87
2115	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	15,39	23,63	21,03
2583	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. pelita*	14,67	22,60	21,37
2331	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	15,84	24,30	22,10
2630	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. pelita*	15,07	24,30	22,52
2034	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	*E. urophylla* x *E. grandis*	13,20	23,03	21,23
1528	*E. grandis*	*E. urophylla* x *E. grandis*	14,92	22,70	20,64

DAP = diâmetro a altura do peito.

2.2 Amostragem e cubagem das árvores

Foram selecionadas três árvores de diâmetro médio por clone evitando efeito de borda e escolhendo árvores sadias com o objetivo de representar da melhor forma os clones do estudo. Para cada árvore selecionada retirou-se discos de aproximadamente de 2,5 cm de espessura em sete posições longitudinais, ou seja, a

0%, 2%, 10%, 30%, 50%, 70% e 100% da altura comercial de cada árvore. A altura comercial foi definida até a circunferência de 9,4 cm (Figura 2). As árvores foram cubadas, nas posições fixas de 0,10 m, 0,70 m, 1,30 m, 2,0 m e, a partir desta, a cada 2 metros até a altura comercial. Posteriormente, o volume individual, com e sem casca, foi estimado utilizando-se a equação de Smalian.

Os discos retirados das árvores foram seccionados em quatro cunhas passando pela medula, duas cunhas opostas destinadas à determinação da densidade básica e as outras duas cunhas opostas para as demais análises da madeira, conforme mostra a Figura 2.

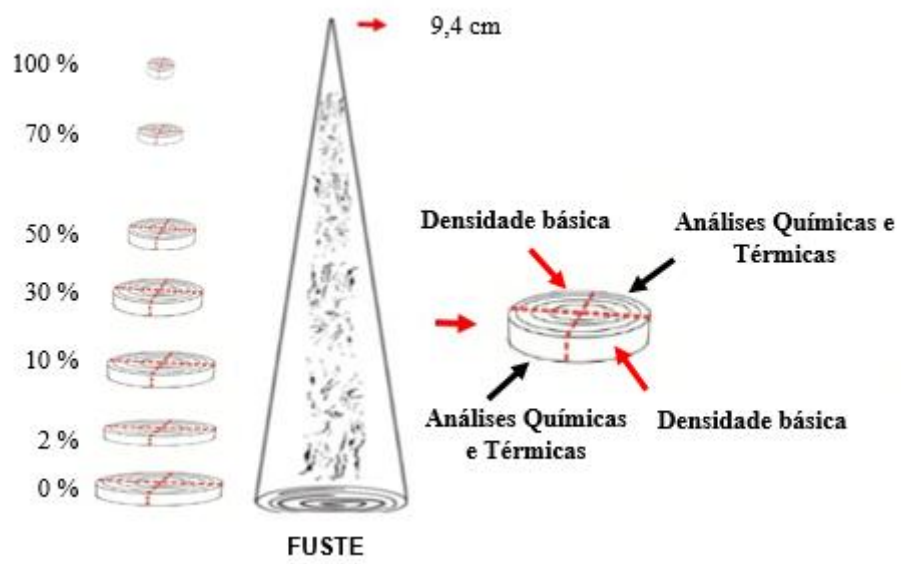


Figura 2 - Amostragem nas árvores dos materiais avaliados.

2.3 Propriedades da madeira

Para a avaliação das propriedades físicas, químicas (molecular, elementar e imediata) e térmicas da madeira dos clones de *Eucalyptus* spp., foram consideradas amostras compostas por materiais retirados de todas as posições longitudinais de amostragem, avaliando-se as seguintes características: densidade básica; teores de lignina solúvel, insolúvel e total; teor de extrativos totais; teor de holoceluloses; componentes elementares (C, H, N, O e S); teor de materiais voláteis; teor de cinzas; teor de carbono fixo; poder calorífico superior e inferior; estimativas de massa seca de madeira, massa seca de lignina e massa seca de carbono; produtividade energética; densidade energética e curvas termogravimétricas.

2.3.1 Densidade básica

A densidade básica da madeira foi determinada em cada posição de amostragem longitudinal do fuste das árvores. Foi adotado método de imersão em água descrito na norma NBR 11941 [46], posteriormente, calculou-se a densidade básica média aritmética de cada árvore.

2.3.2 Análises químicas

Duas cunhas opostas por posição longitudinal foram transformadas em maravalhas, moídas e classificadas nas peneiras de 40, 60, 200 e 270 mesh. O material utilizado para as análises químicas foi aquele que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retido na peneira de 60 mesh. A fração que passou pela peneira de 200 mesh e ficou retida na peneira de 270 mesh foi usada na análise elementar e térmica.

2.3.2.1 Análise química imediata

Os teores de materiais voláteis e cinzas foram obtidos por meio do procedimento descrito na norma D1762-84 [47], utilizando as frações das amostras retidas entre as peneiras de 40-60 *mesh*. O teor de carbono fixo foi obtido por diferença subtraindo-se de 100% o teor de matérias voláteis e o teor de cinzas.

2.3.2.2 Análise química molecular

O teor de lignina insolúvel (Klason) foi obtido, de acordo com a metodologia proposta por Gomide e Demuner [48] e o teor de lignina solúvel (Klason) em ácido sulfúrico foi determinado, de acordo com o método de Goldschimid [49]. O teor de lignina total foi obtido pelo somatório dos teores de lignina solúvel e insolúvel.

O teor de extrativos totais foi obtido, conforme a norma TAPPI 204 om88 [50].

O teor de holocelulose foi obtido por meio da Equação 1.

$$\text{Holocelulose (\%)} = 100 - (T_{lig} + T_{ext} + T_{cz}) \quad (1)$$

em que, T lig: teor de lignina total (%); T etx: teor de extrativos totais (%); T cz: teor de cinzas (%).

2.3.2.3 Análise Química elementar

Por meio da análise química elementar, realizada em um analisador elementar Thermo Finnigan-CE Instruments Flash EA 1112 CHNS series, determinaram-se os componentes elementares (C, H, N, S, O) da madeira previamente seca em estufa a 103±2ºC. Amostras de 2 mg foram colocadas em cápsulas de estanho e incineradas a 1200˚C.

Foram obtidas as relações O/C, H/C e N/C pelas Equações 2, 3 e 4 e, consequentemente, as fórmulas empíricas das madeiras analisadas.

$$H\ /\ C = \frac{\text{número de átomos de } H}{\text{número de átomos de } C} = \frac{\%H\ /\ 1}{\%C\ /\ 12} \quad (2)$$

$$N\ /\ C = \frac{\text{número de átomos de } N}{\text{número de átomos de } C} = \frac{\%N\ /\ 14}{\%C\ /\ 12} \quad (3)$$

$$O\ /\ C = \frac{\text{número de átomos de } O}{\text{número de átomos de } C} = \frac{\%O\ /\ 16}{\%C\ /\ 12} \quad (4)$$

2.3.3 Poder Calorífico

O poder calorífico superior da madeira (PCS) foi determinado em duplicata, utilizando o calorímetro digital IKA C-200, conforme a norma E711-87 [51]. Foi utilizada a fração que passou pela peneira com malha de 40 mesh e ficou retida na peneira com malha de 60 mesh. As amostras foram secas em estufa a 103˚C ± 2˚C, até massa constante, para a determinação do poder calorífico superior.

O poder calorífico inferior (PCI), base massa seca, foi estimado de acordo com a Equação 5, o qual desconsidera o calor latente do vapor d'água.

$$PCI = PCS - \left(600 \times 9\frac{H}{100}\right) \quad (5)$$

em que, PCI: Poder calorífico inferior (kcal kg^{-1}); PCS: poder calorífico superior (kcal/kg) e H: teor de hidrogênio (%).

2.4 Estimativas de massa seca de madeira, produtividade e densidade energética

A estimativa de massa seca de madeira por indivíduo foi obtida multiplicando o volume individual da árvore pela densidade básica média [52], [17]. Conforme Equação 6:

$$\mathrm{MSM} = \mathrm{Vsc\ x\ DBM} \quad (6)$$

em que, MSM; massa seca de madeira (kg/árvore); Vsc; volume sem casca (m^3) e DBM: densidade básica da madeira (kg/m^3).

Foi estimada a produtividade energética por meio do produto da massa seca de cada árvore amostrada pelo poder calorífico inferior, conforme a Equação 7.

$$\mathrm{PE} = \mathrm{MSM\ x\ PCI} \quad (7)$$

em que, PE: produtividade energética (Mcal/árvore); MSM: massa seca da madeira (kg/árvore) e PCI: poder calorífico inferior (kcal/kg).

Foram determinadas as densidades energéticas da madeira (DE_{PCS} e DE_{PCI}) por meio do produto da densidade básica média (DBM) pelo poder calorífico superior e inferior, Equações 8 e 9:

$$\mathrm{DEpcs} = \mathrm{DBM\ x\ PCI} \quad (8)$$

em que, DE: densidade energética ($Mcal/m^3$); DBM: densidade básica média em (kg/m^3) e PCI é o poder calorífico superior em (kcal/kg).

$$\mathrm{DEpci} = \mathrm{DBM\ x\ PCI} \quad (9)$$

em que, DE: densidade energética ($Mcal/m^3$); DBM: densidade básica média em (kg/m^3) e PCI é o poder calorífico inferior em (kcal/kg).

2.5 Análises Termogravimétricas (TG/DTG)

Para análise termogravimétrica da madeira, utilizou-se o aparelho termogravimétrico Setaram Labsys, da marca Evo. As análises foram realizadas sob atmosfera inerte (argônio), a uma vazão constante de 50 $mL.min^{-1}$, utilizando-se aproximadamente 4 mg de amostra previamente seca em estufa a 103ºC ±2 ºC. As

amostras foram submetidas a um gradiente de temperatura variando de 25ºC a 750ºC, com taxa de aquecimento de 10ºC.min^{-1}.

A curva termogravimétrica (TG) foi obtida para avaliar a perda de massa em função da temperatura e da curva da derivada primeira da perda de massa (DTG). A partir das curvas TG, procederam-se aos cálculos de perda de massa nos intervalos de temperatura: 50-100°C, 100-250°C, 250-400°C, 400-600°C, 600-750°C. Calculou-se, também, a massa residual na temperatura de 750°C, considerando a massa absolutamente seca, na temperatura de 100°C.

2.5.1 Delineamento estatístico

O delineamento adotado na pesquisa foi o inteiramente casualizado, com 10 tratamentos (dez clones de *Eucalyptus* spp.) e 3 repetições (árvores).

Foram testados os parâmetros físicos, químicos e energéticos, além das estimativas de massa e energia.

Para a comparação múltipla das médias e o agrupamento univariado dos clones de *Eucalyptus* spp. utilizou-se o teste Scott-Knott a 5% de significância [53].

A análise estatística foi realizada com auxílio do software Statistica versão 10 [54].

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Características de crescimento e Densidade básica dos clones de *Eucalyptus* spp.

Observa-se na Tabela 2, que as características de crescimento (volume com (Vcc) e sem casca (Vsc)), estimativa de massa seca (MSM), bem como a densidade básica (DB) da madeira apresentaram efeito clonal significativo. Os clones foram classificados em quatro, três e dois grupos distintos, respectivamente, para o Vcc, Vsc, MSM e DB.

Tabela 2 - Valores médios de volume com e sem casca; estimativa de massa seca de madeira e densidade básica da madeira de clones de *Eucalyptus* spp..

Clone	Vcc (m^3)	Vsc (m^3)	MSM ($Kg.arv^{-1}$)	DB ($g.cm^{-3}$)
2042	0,1510 d	0,1382 c	68,7 c	0,497 a
2136	0,2564 a	0,2251 a	113,5 a	0,503 a
2037	0,2064 b	0,1895 b	92,2 b	0,487 b
2068	0,2039 b	0,1706 c	80,4 c	0,471 b
2115	0,1992 b	0,1787 b	92,7 b	0,518 a
2583	0,1824 c	0,1584 c	81,1 c	0,510 a
2331	0,2186 b	0,1849 b	94,5 b	0,510 a
2630	0,2011 b	0,1653 c	85,8 c	0,519 a
2034	0,1501 d	0,1329 c	70,8 c	0,533 a
1528	0,1792 c	0,1509 c	71,8 c	0,476 b
Médias	0,1944	0,1695	85,14	0,502
CVe (%)	7,76	8,59	8,71	2,01

Vcc: volume com casca (m^3 árvore^{-1}); Vsc: volume sem casca (m^3 árvore^{-1}); MSM: Massa seca de madeira (Kg. árvore^{-1}) e DB: densidade básica da madeira (kg m^{-3}). Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância. CVe = coeficiente de variação experimental.

Segundo Meneses et al. [52] e Trugilho [55] o volume individual sem casca interfere na estimativa de massa seca de madeira. Dessa forma, o clone 2136 destacou-se entre os demais por apresentar o maior volume com e sem casca, bem como apresentou os maiores valores para massa seca de madeira, logo maior produtividade.

O valor observado para o volume sem casca médio geral foi de 0,1695 m^3, o qual encontra-se dentro da faixa de volume observada por [55], que observou volume individual de árvores de espécies de *Eucalyptus*, aos 84 meses, variando de 0,0853 m^3 a 0,4180 m^3.

Haselein et al. [56] observaram para o *Eucalyptus grandis* estimativa de massa seca de madeira de 62,00 kg, sendo essa inferior em relação à média geral observada no presente trabalho que foi de 85,14 Kg. A estimativa de massa seca das árvores é um parâmetro de elevada importância na classificação de materiais genéticos e na quantificação de matéria seca de um povoamento destinado a produção de energia.

De acordo com valores médios observados para densidade básica, os clones 2042, 2136, 2115, 2583, 2331, 2630 e 2034 apresentaram as maiores densidades

básicas médias da madeira, diferindo, significativamente, dos demais clones, consequentemente, destacaram-se como potenciais para a geração de energia térmica. Os clones apresentaram variação de densidade básica da madeira de 0,476 $g.cm^{-3}$ a 0,533 $g.cm^{-3}$.

As médias de densidade básica observadas foram similares ao observado por Santos et al. [57] que avaliando a madeira de três clones de *Eucalyptus urophylla* aos seis anos de idade, obtiveram valores de densidade básica média variando de 0,45 $g.cm^{-3}$ a 0,53 $g.cm^{-3}$.

Vale ressaltar que quanto maior a densidade da madeira maior a quantidade de energia calorífica possível de ser liberada por metro cúbico, para um mesmo valor de poder calorífico. Carneiro et al. [58] destacaram que essa característica é de grande relevância, para a classificação de materiais genéticos visando a queima direta da madeira.

É evidente a importância da produtividade volumétrica e da densidade básica, uma vez o objetivo é a utilização de madeira para fins energéticos, pois esses dois parâmetros determinam a produção de massa seca de madeira [59]. Assim, para a produção de energia, através da queima direta ou produção de carvão vegetal, a quantificação de massa de madeira é mais importante do que a utilização dos parâmetros dendrométricos, como o diâmetro, a altura e o volume de madeira [60].

Verificou-se, ainda, que os coeficientes de variação experimental (CVe) foram baixos para os clones, indicando que existe uma baixa variabilidade entre os materiais genéticos, quanto as características de crescimento da árvore e densidade básica da madeira, permite inferir ainda que o delineamento utilizado e a qualidade da coleta dos dados foram adequados.

3.2 Composição química molecular

Os valores médios da composição química molecular das madeiras dos diferentes materiais genéticos avaliados estão apresentados na Tabela 3. A análise de variância indicou que o efeito clonal foi não significativo para os extrativos totais, lignina total e holocelulose.

Analisando-se Tabela 3, pode-se observar que o teor de lignina solúvel apresentou efeito clonal significativo, foi observada baixa variabilidade e,

consequentemente, foram formados apenas dois grupos de similaridade para essa propriedade avaliada.

O teor de extrativos totais variou de 3,31 a 6,08%, corroborando com valores observados por [44] e [61], que encontraram teores de extrativos totais variando de 2,37 a 5,0 % para *Eucalyptus* spp. com idades entre três a 7,5 anos.

Tabela 3 - Composição química molecular da madeira de clones de *Eucalyptus* spp..

Clone	EXT (%)	LIG Solúvel (%)	LIG Insolúvel (%)	LIG Total (%)	HOLO (%)
2042	5,31 a	3,82 a	24,74 a	28,56 a	66,02 a
2136	4,74 a	3,34 b	25,40 a	28,73 a	66,33 a
2037	5,03 a	3,66 a	24,53 a	28,18 a	66,59 a
2068	6,08 a	4,09 a	26,29 a	30,38 a	63,37 a
2115	4,76 a	3,63 a	25,80 a	29,43 a	65,62 a
2583	5,59 a	3,14 b	26,14 a	29,28 a	64,93 a
2331	5,42 a	3,49 b	25,56 a	29,05 a	65,41 a
2630	4,31 a	2,93 b	27,29 a	30,22 a	65,31 a
2034	6,02 a	3,37 b	26,16 a	29,52 a	64,30 a
1528	3,31 a	3,23 b	24,94 a	28,17 a	68,40 a
Médias	5,06	3,47	25,68	29,15	65,63
CVe (%)	16,73	6,19	4,46	4,20	2,35

EXT = extrativos totais (%); LIG Solúvel = lignina solúvel (%); LIG Insolúvel = lignina insolúvel (%); LIG Total = lignina total (%); HOLO = holocelulose (%). Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo Teste de Scott-Knott. CVe = coeficiente de variação experimental.

Elevados teores de extrativos não são desejáveis. Esses compostos se degradam a baixas temperaturas, reduzindo assim a estabilidade térmica, logo é melhor que a madeira tenha maiores quantidades de compostos mais estáveis termicamente, como a lignina. Entretanto, dependendo da natureza química dos extrativos, como os fenólicos, podem favorecer o aumento do poder calorífico e ter um maior rendimento em carbono fixo.

Observou-se que o teor lignina variou de 28,17 a 30,38%. Esses valores são corroborados aos encontrados na literatura para clones de *Eucalyptus spp.* aos 42 meses de idade, em que o teor médio de lignina total relatado por Protásio et al. [62] variou de 28 a 35%. Neves et al.[63] encontraram valores variando de 28 a 31 % para clones de *Eucalyptus spp.* na idade de 68 meses.

A lignina é o composto químico que mais influencia o uso energético da madeira, pela sua elevada estabilidade térmica [64].

O teor de holocelulose apresentou variação de 63,37 a 68,4% estando abaixo da faixa observada por Protásio et al. [65] que encontraram valores variando de 68,7 a 70,0% para *Eucalyptus spp*. aos 46 meses de idade e também menores que os valores observados por Trugilho et al. [66] que ao avaliarem 15 clones de *Eucalyptus* spp aos 5,8 anos de idade encontraram teores de holocelulose entre 73,78 e 77,41%. Essa menor quantidade de holocelulose na madeira dos clones estudados pode estar associada a classificação prévia que a empresa faz, em que o objetivo é a seleção de clones de alta produtividade e madeira de qualidade para o uso energético.

A porcentagem de holocelulose corresponde a fração mais significativa da madeira e representa os componentes estruturais: celulose e hemiceluloses. Esses compostos apresentam um perfil bastante instável e pouco resistente colaborando para maior degradação. Com isso, não são desejáveis altas porcentagens desses compostos quando se pretende uso energético, visto que são mais instáveis termicamente [67].

Verificou-se que os coeficientes de variação experimentais foram baixos, evidenciando a baixa variabilidade entre os dados.

3.3 Composição química imediata

A análise de variância indicou que o efeito clonal foi significativo somente para o teor de cinzas, enquanto o teor de materiais voláteis e carbono fixo não diferiram estatisticamente entre os clones avaliados (Tabela 4). Provavelmente esse fato é devido à baixa variabilidade observada para a composição química molecular, principalmente para os teores de extrativos, lignina total e holocelulose. Cabe ressaltar que os materiais genéticos avaliados são provenientes de seleções genéticas preliminares, o que justifica a menor variabilidade observada.

A partir da análise química imediata da madeira dos clones avaliados (Tabela 4), observa-se que os teores de materiais voláteis variaram de 82,05 a 84,47%. Os valores observados, no presente estudo, são corroborados pelo teor de matérias voláteis observados por [68], que realizaram a análise química imediata da madeira de diferentes espécies eucalipto, em que as espécies *Eucalyptus tereticornis* e

Eucalyptus resinifera, apresentaram média de 84,2%.A biomassa com alto teor de voláteis apresenta maior facilidade de incendiar e queimar, porém o processo de combustão em geral pode ser afetado, já que existe dificuldade de controle do mesmo [69].

De acordo com o observado para os teores de cinzas, os clones 2136, 2037, 2068, 2115, 2583, 2630 e 2034 apresentaram as maiores médias, diferindo, significativamente, dos demais clones. Os valores encontrados para os teores de cinzas variaram entre 0,11 e 0,20% (Tabela 4). Brito & Barrichelo [68] realizaram análise química imediata de diferentes espécies eucalipto, observaram que o teor de cinzas que mais se aproximou dos valores observados neste estudo foi do *Eucalyptus resinifera* e *Eucalyptus camaldulensis*, com 0,30%.

Tabela 4 - Composição química imediata da madeira de clones de *Eucalyptus* spp..

Clone	Materiais Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)
2042	82,84 a	0,12 b	17,04 a
2136	83,88 a	0,20 a	15,92 a
2037	82,71 a	0,20 a	17,09 a
2068	82,63 a	0,17 a	17,20 a
2115	83,46 a	0,19 a	16,35 a
2583	82,05 a	0,21 a	17,74 a
2331	84,47 a	0,11 b	15,42 a
2630	83,73 a	0,16 a	16,11 a
2034	82,65 a	0,16 a	17,19 a
1528	82,78 a	0,12 b	17,10 a
Médias	83,12	0,16	17,72
CVe(%)	1,14	21,34	5,66

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo Teste de Scott-Knott. CVe = coeficiente de variação experimental.

Segundo Soares et al. [70] a madeira de *Eucalyptus* apresenta baixo teor de cinzas, inferiores a 0,5% em base seca e melhor combustibilidade, logo os valores observados não comprometem o uso bioenergético do lenho de *Eucalyptus*. O baixo teor de cinzas encontrado na madeira é desejável, pois os minerais não participam das reações de degradação térmica, além de diminuir o poder calorífico e a transferência de calor na madeira [71]. A quantidade de cinzas está diretamente relacionada com a quantidade e qualidade de minerais presentes na biomassa, que

provocam redução no teor de carbono fixo e, consequentemente, no poder calorífico.

O teor de carbono fixo observado variou de 15,42 a 17,74%. Estes valores foram similares aos valores observados por Brito & Barrichelo [68] para *Eucalyptus saligna*, que apresentou média de 16,8% de carbono fixo.

A quantidade de calor gerado pela biomassa é estabelecida pelo percentual de carbono fixo, sendo que quanto maior este valor, mais lentamente o combustível irá queimar [72]. O rendimento em carbono fixo de um material é o parâmetro que melhor expressa a qualidade energética da biomassa [73].

Os mais baixos coeficientes de variação foram obtidos para os teores de materiais voláteis (1,14%) e Carbono Fixo (5,66%), indicando menor variabilidade e maior homogeneidade quanto as essas propriedades avaliadas para os diferentes clones estudados. Ao contrário, do teor de cinzas em o coeficiente de variação está acima de 20%, evidenciando, portanto, alta variabilidade dos dados.

3.4 Composição química elementar

Os resultados médios obtidos para a composição química elementar dos clones avaliados, ou seja, referentes ao o teor de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O), bem como a fórmula empírica dos mesmos encontram-se na Tabela 5. A composição química elementar é uma propriedade importante, quando a biomassa é usada, para a produção de energética.

Os valores médios da composição elementar da madeira dos diferentes clones apresentaram efeito de clonal significativo somente para o Carbono e Nitrogênio, para os demais elementos não foram constatadas diferenças significativas entre os materiais genéticos.

As variações dos percentuais da composição elementar dos dez clones de observadas foram: C (45,99 a 46,62%), H (5,72 a 6,38%), O (47,78 a 46,76%) e N (0,10 a 0,21%). Os teores de Carbono observados no presente estudo são semelhantes aos observados por Protásio et al. [65] que analisando a química elementar da madeira de *Eucalyptus benthamii*, observaram valor médio de carbono de 46,68%. Semelhante também ao valor médio de C para *E. urophylla (*46,76%) observado por Reis et al. [74].

Os teores de hidrogênio observados foram similares aos encontrados em estudo realizado por Protásio et al. [65] e Reis et al. [74], respectivamente para o *E. benthamii* foi de 5,94% e para *E. urophylla* de 6,14%. Barcellos et al. [75] encontraram 0,30% de nitrogênio para o gênero *Eucalyptus*, corroborando com os valores observados no presente estudo.

Quando o objetivo é a geração de energia da madeira por combustão e pirólise, espécies com maiores porcentagens de carbono e hidrogênio são preferidas [76]. Durante a combustão, o carbono e o hidrogênio são oxidados por reações exotérmicas (formação de CO_2 e água) influenciando positivamente o poder calorífico do combustível.

O oxigênio apresenta correlação negativa com o valor calórico da biomassa [77]. Entretanto, parte do oxigênio da biomassa, participa do processo de combustão. Segundo Reis et al. [74] o teor de nitrogênio não apresenta relação positiva com o poder calorífico superior. Baixos teores de oxigênio e nitrogênio são desejáveis do ponto de vista energético, pois estes elementes interferem negativamente no poder calorífico da biomassa.

Tabela 5 - Composição química elementar e fórmulas empíricas obtidas a partir da análise elementar da madeira de clones de *Eucalyptus* spp..

Clone	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Oxigênio (%)	Nitrogênio (%)	Fórmula Empírica
2042	46,62 a	6,04 a	47,10 a	0,12 b	$CH_{1,56}O_{0,76}N_{0,002}$
2136	46,54 a	6,08 a	47,06 a	0,13 b	$CH_{1,57}O_{0,76}N_{0,002}$
2037	45,9 b	5,91 a	47,78 a	0,21 a	$CH_{1,55}O_{0,78}N_{0,004}$
2068	46,52 a	6,12 a	47,05 a	0,15 b	$CH_{1,58}O_{0,76}N_{0,003}$
2115	46,58 a	6,38 a	46,76 a	0,10 b	$CH_{1,64}O_{0,75}N_{0,002}$
2583	46,57 b	6,23 a	46,88 a	0,11 b	$CH_{1,61}O_{0,75}N_{0,002}$
2331	45,99 a	6,26 a	47,50 a	0,13 b	$CH_{1,63}O_{0,77}N_{0,002}$
2630	46,44 a	6,03 a	47,20 a	0,18 a	$CH_{1,56}O_{0,76}N_{0,003}$
2034	46,30 a	5,72 a	47,62 a	0,18 a	$CH_{1,48}O_{0,77}N_{0,003}$
1528	46,44 a	5,78 a	47,46 a	0,21 a	$CH_{1,49}O_{0,77}N_{0,004}$
Médias	46,39	6,05	47,24	0,15	$CH_{1,56}O_{0,76}N_{0,003}$
CVe (%)	0,52	3,44	0,75	18,92	-

Médias seguidas pela mesma letra nas linhas não diferem entre si a 5% de significância pelo Teste de Scott-Knott. CVe = coeficiente de variação experimental.

O enxofre, apesar de ser combustível, é um elemento traço na madeira e foi desconsiderado na composição química elementar, visto que não comprometem o uso bioenergético da madeira dos clones analisados, corroborando com o trabalho de [65].

O baixo conteúdo de nitrogênio e enxofre deve ser destacado como um ponto positivo devido à conversão em precursores de óxidos de nitrogênio e enxofre durante o processo conversão termoquímica [78], [79]. Esses gases são altamente tóxicos, provocam corrosão em equipamentos e poluentes do ambiente, sendo assim, quantidades reduzidas destes componentes elementares são desejáveis nos processos de conversão térmica da madeira.

A similaridade entre os componentes elementares da madeira, fez com que houvesse semelhança na relação atômica estabelecida entre eles, conforme observado na fórmula empírica média $CH_{1,56}O_{0,76}N_{0,003}$.

Os compostos químicos elementares têm uma alta relação com o valor calórico dos combustíveis [80], [34], [27]. O valor de energético da biomassa está intimamente relacionado com as proporções de H: O: C. Além disso, avaliando essas relações é possível realizar inferências sobre o potencial produtivo da conversão

Em relação à razão molar O/C, quanto menor for estas melhores serão as propriedades térmicas dos combustíveis. A menor relação O/C indica que a superfície do material apresentará baixa afinidade com a água, pois o oxigênio se liga ao hidrogênio por meio das ligações de hidrogênio e quanto menor o teor de oxigênio menor a possibilidade desta ligação ocorrer [81].

Os coeficientes de variação obtidos foram baixos para todos os elementos, indicando baixa variabilidade para a composição elementar dos clones avaliados, com exceção do para nitrogênio (CVe = 18,92%).

3.5 Propriedades Energéticas

Na Tabela 6 são apresentadas as médias das propriedades energéticas avaliadas de poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI), densidade e produtividade energéticas da madeira dos clones avaliados.

Por estar associado à liberação de energia da madeira, durante a queima, o poder calorifico é importante para a avaliação das propriedades energéticas da

biomassa [57]. O maior conteúdo de extrativos na madeira pode contribuir para o aumento do poder calorífico, especialmente os de caráter fenólicos em sua composição, e do teor de carbono nos componentes químicos da madeira, o que eleva o rendimento em carbono fixo do combustível [57], [67].

Não houve efeito clonal para os valores médios do PCS e PCI da madeira dos clones avaliados (Tabela 6). A quantidade de calor desprendida da madeira é muito importante para conhecer a sua capacidade energética. Essa capacidade energética é afetada por algumas características como o teor de extrativos, teor de cinzas e o teor de lignina, sendo a lignina o componente mais energético da madeira em decorrência do alto nível de aromaticidade, tamanho, arranjo de sua estrutura e elevado teor de carbono. Assim, espera-se que a madeira com maior teor de lignina tenha, também, maior PCS [67]. No presente estudo, como relatado anteriormente não houve efeito clonal significativo para o teor de lignina total, o que pode justificar o comportamento similar para o poder calorífico superior e inferior da madeira, apesar do teor de carbono elementar ter apresentado efeito clonal significativo.

O PCS está mais relacionado com as características inerentes das espécies, como o teor e o tipo de extrativo presente na madeira, que pode contribuir para a quantidade de calor liberado durante a queima do material e influenciar a capacidade energética do combustível [82], [76]. Também sofre efeito positivo do teor de carbono e hidrogênio elementar. Corroborando com os autores citados anteriormente, não foi observada diferença significativa para teor de extrativos dos clones avaliados.

O valor médio geral do PCS da madeira dos clones foi de 4711 Kcal Kg^{-1} estando bem próximo aos valores observados para diferentes clones de eucaliptos destinados ao uso energético, que variaram de 4538 a 4867 Kcal Kg^{-1} [83], [67]. Jara [84] encontrou poder calorífico de 4738,9 $kcal.kg^{-1}$ para *Eucalyptus spp.* com 5 anos de idade, muito semelhante aos clones estudados.

Tabela 6 - Valores médios de poder calorífico superior e inferior, densidades e produtividades energéticas da madeira de clones de *Eucalyptus* spp..

Clone	PCS (kcal/kg)	PCI (kcal/kg)	DE_{PCS} (Gcal/m³)	DE_{PCI} (Gcal/m³)	PE (Mcal/arvore)
2042	4708,3 a	4382,2 a	2,24 b	2,18 b	323,6 c
2136	4707,3 a	4379,3 a	2,37 b	2,20 b	534,3 a
2037	4662,3 a	4343,0 a	2,27 c	2,12 c	430,0 b
2068	4745,7 a	4415,4 a	2,24 b	2,08 c	382,1 c
2115	4843,7 a	4499,4 a	2,51 a	2,33 a	448,1 b
2583	4661,7 a	4325,2 a	2,38 b	2,21 b	377,6 c
2331	4733,8 a	4395,7 a	2,42 b	2,24 b	448,3 b
2630	4707,7 a	4382,2 a	2,44 a	2,27 b	403,6 c
2034	4707,3 a	4398,3 a	2,51 a	2,35 a	333,4 c
1528	4641,2 a	4329,1 a	2,21 c	2,06 c	332,9 c
Médias	4711,9	4384,9	2,37	2,20	401,39
CVe (%)	1,8	2,0	2,47	2,71	8,8

PCS = poder calorífico superior; PCI = poder calorífico inferior; DE_{PCS} = densidade energética baseada no poder calorífico superior; DE_{PCI} = densidade energética baseada no poder calorífico inferior e PE = Produtividade Energética. Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância. CVe = coeficiente de variação experimental.

Para as densidades energéticas foi observado efeito clonal significativo para os clones de *Eucalyptus* spp. (Tabela 6), em que os clones foram classificados em três grupos distintos. Para a densidade energética, base PCI os clones 2115 (2,33 $Gcal.m^{-3}$) e 2034 (2,35 $Gcal.m^{-3}$) apresentaram os maiores valores para esta característica. Para a densidade energética, base PCS os materiais genéticos 2115 (2,51 $Gcal.m^{-3}$), 2034 (2,51 $Gcal.m^{-3}$) e 2630 (2,44 $Gcal.m^{-3}$) se destacaram estatisticamente. Esse resultado pode ser atribuído aos maiores valores de densidade

básica da madeira para esses clones (Tabela 2), uma vez que o poder calorífico observado não apresentou variação significativa entre os clones.

Castro et al. [44] observaram densidade energética média, para clones de *Eucalyptus camaldulensis*, *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla,* aos 81 meses, de 2,55 Gcal m^{-3}, base PCS, corroborando com os resultados observado neste estudo, em que a densidade energética variou de 2,21 a 2,51 Gcal m^{-3}. Destaca-se a importância de se considerar as propriedades da madeira, na classificação e seleção de materiais genéticos superiores, visando à geração de energia calorífica.

A densidade energética é um importante parâmetro a ser determinado, pois interfere, por exemplo, no volume consumido de biomassa no processo de queima e no tamanho do silo de armazenamento de biomassa de uma máquina, quando se associa a quantidade de energia necessária e as características do material [23].

A análise da produtividade energética permite uma melhor visualização do potencial energético da cultura. O clone 2136 apresentou a maior produtividade energética (Tabela 6). Esse resultado pode ser atribuído à produtividade de massa seca individual, conforme pode ser observado na Tabela 2. Este clone foi o que apresentou o maior valor média de massa seca individual.

Em média a produtividade energética de madeira dos clones de *Eucalyptus* spp. foi de 401,39 Mcal/árvore, superior ao encontrado por Vale et al. [85] de 222 Mcal/árvore, para a madeira de *Eucalyptus grandis* aos 7 anos de idade, e similar ao observado por Protásio et al. [86], que avaliando 14 clones de *Eucalyptus* spp aos 81 meses de idade, observou produtividade energética média de 448,21 Mcal/árvore. Esses resultados demonstram que os clones estudados possuem elevada produção energética.

Foi observada baixa variabilidade para as propriedades energéticas avaliadas, os coeficientes de variação obtidos foram menores que 3% para todas as características, exceto a produtividade energética que foi de 8,8%, provavelmente devido a influência da produtividade de massa seca por árvore que é afetada por diversos fatores externos, como os edafoclimáticos.

3.6 Análises termogravimétricas (TG/DTG)

As Figuras 3 e 4 apresentam as curvas termogravimétricas e sua derivada para os clones de *Eucalyptus* spp. avaliados, respectivamente. As curvas termogravimétricas (TG) representam a perda de massa, em porcentagem, em função da temperatura, enquanto as curvas DTG correspondem à derivada primeira das curvas TG e apresentam a variação da massa em relação ao tempo, registradas em função da temperatura.

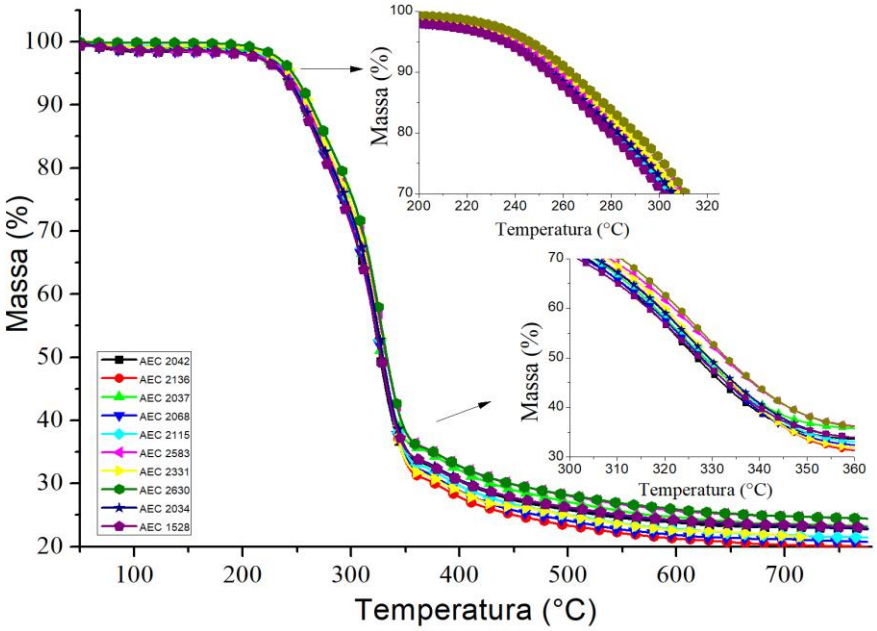


Figura 3 - Termogravimetria de todos os clones avaliados.

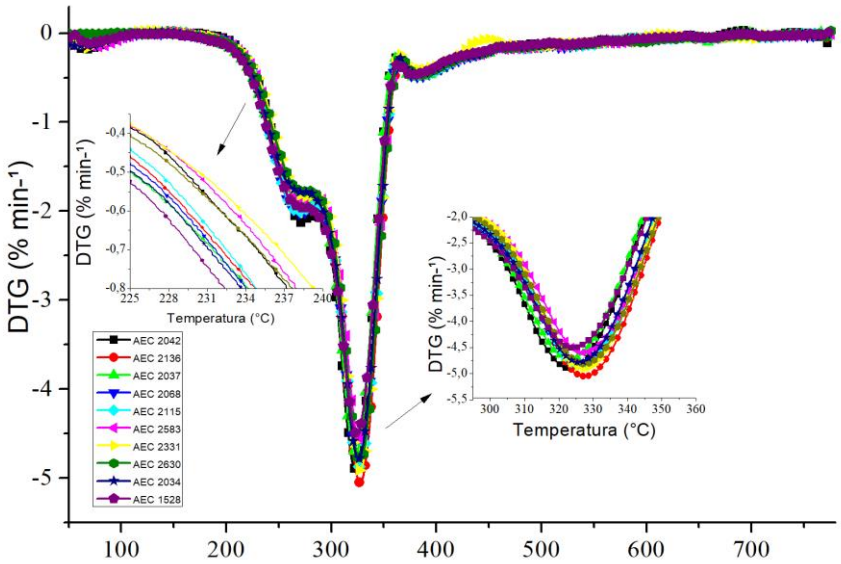


Figura 4 - Derivada das curvas termogravimétricas de todos os clones avaliados.

Observa-se que os perfis de degradação térmica da madeira dos diferentes clones apresentaram-se similares, apresentando perdas de massa acentuadas em determinadas faixas de temperaturas bem próximas, um reflexo da composição química pouco variável entre os materiais genéticos.

As curvas TG/DTG mostram três faixas de degradação térmica (Figuras 3 e 4), sendo a primeira atribuída à secagem da madeira e as outras duas à degradação de seus principais componentes, devendo ser ressaltado que cada um se degrada de maneira distinta em diferentes faixas de temperatura.

O patamar horizontal na curva DTG indica ausência de variação de massa na curva TG, e isso ocorreu para todos os clones avaliados, até aproximadamente 200°C (Figura 4), indicando que a madeira se apresentou estável (nestas condições experimentais) até esta faixa de temperatura. De acordo com Randriamantena et al. [87] essa é a chamada zona de estabilidade térmica da madeira, que é limitada pela temperatura inicial de degradação térmica dos seus principais componentes químicos. Atribui-se a esta etapa, além da dessorção da água, possíveis perdas de substâncias voláteis e extrativos presentes na madeira dos clones estudados (Tabela 3 e 4).

Pelas figuras 3 e 4 pode-se observar a segunda faixa de temperatura, que ocorre entre 200 e 300 °C, corresponde principalmente, à degradação térmica das hemiceluloses. A terceira faixa de degradação térmica iniciou-se em seguida, entre 300 e 400°C, sendo esta faixa de temperatura que corresponde, principalmente, à degradação da celulose. Liao [88] sugere que o pico de perda de massa para a celulose é posterior à degradação térmica das hemiceluloses, devido à maior quantidade de energia necessária para a despolimerização da cadeia de celulose e a quebra de seus monômeros. As taxas máximas de perda de massa foram alcançadas em temperaturas próximas a 330°C para todos os clones, corroborando com o que foi observado por Pereira et al. [76] que estudando a degradação térmica de diferentes clones de *Eucalyptus* sp., aos 7,5 anos, encontraram maior pico de perda de massa na temperatura 350°C.

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

A ausência de um pico de degradação referente à lignina é devido à decomposição térmica mais difícil e com baixa perda de massa, uma vez que sua decomposição ocorre desde o início da degradação térmica até aproximadamente 900ºC [89]. Esse fato justificou para o presente trabalho, a utilização de temperatura máxima de 750°C, a fim de avaliar a degradação térmica em maiores temperaturas.

Na Tabela 7 estão apresentadas as médias da perda de massa dos diferentes materiais genéticos, em função de faixas de temperatura de 50 a 750ºC.

Tabela 7 - Valores médios de perda de massa (%) dos diferentes materiais genéticos em função das faixas de temperaturas.

	Faixa de Temperatura					
Clone	**50-100°C**	**100-250°C**	**250-400°C**	**400-600°C**	**600-750°C**	**Massa Residual ***
2042	7,30	9,96	55,28	5,96	1,03	20,46
2136	6,69	9,56	56,32	6,25	1,35	19,83
2037	6,14	8,84	53,98	6,47	1,31	23,27
2068	6,65	9,25	54,32	6,54	1,20	22,05
2115	6,45	9,22	54,90	6,58	1,41	21,44
2583	6,51	8,85	53,45	6,95	1,58	22,66
2331	4,70	8,19	56,11	6,49	1,52	22,99
2630	5,72	9,36	53,53	6,96	1,71	22,72
2034	5,91	10,06	52,40	6,83	1,60	23,21
1528	6,01	9,55	54,66	6,46	1,63	21,68
Médias	6,21	9,28	54,49	6,55	1,43	22,03

*Massa residual, considerando-se a massa de madeira absolutamente seca (a.s.).

Para a faixa de degradação térmica de 50 a 100°C, que corresponde à fase de secagem da madeira, foi observado perda de massa média de 6,21 %. Nesta fase ocorre perda da água de adesão presente na parede celular, é uma fase endotérmica, pois necessita de energia para ser retirada de água da madeira. Corroborando com o estudo realizado por Pereira et al. [76], que ao avaliar a degradação térmica da madeira de eucalipto, observaram perda de massa na fase de secagem da madeira de 6,47%.

Conforme observado na Tabela 7, a perda de massa média geral observada para a faixa de 100 a 250°C foi de 9,28%. Este valor é devido a perda de massa ser

mais expressiva a partir de 200°C. Todavia, Santos [90] não observou perda de massa na faixa 100 a 200°C, ao estudar quatro clones de *Eucalyptus* spp. aos 7 anos, e Castro [91] verificou perda de massa média de 0,53% para três clones de *Eucalyptus* spp., aos 7 anos, para essa mesma faixa. Vale ressaltar que atmosfera inerte utilizada neste estudo foi o argônio, enquanto que para os estudos citados foi nitrogênio, outra diferença foi em relação a temperatura máxima utilizada que foi 750°C e nas outras pesquisas a temperatura máxima utilizada que foi 450°C. Os componentes da madeira são termicamente estáveis na faixa de temperatura 100 a 200 °C, desde que não sejam expostos ao calor por períodos de tempo prolongados [92].

A perda de massa média geral observada para a faixa 100 a 250°C foi de 9,28%, esse valor é devido a perda de massa ser mais expressiva a partir de 200°C.

Entre 250 e 400ºC verifica-se que a perda de massa média foi de 54,49%. Pode-se inferir que a maior parte dessa massa perdida é atribuída à degradação das hemiceluloses e celulose. Santos [90] e Castro [91] verificaram perdas de massa iguais a 46,4 e 50,0%, respectivamente, entre as temperaturas de 300 a 400ºC.

De acordo com Luengo et al. [93], entre 290 e 370°C predomina a degradação da celulose, com a quebra das ligações glicosídicas seguida por uma grande emissão de voláteis, tais como ácido acético, metanol, acetona, CO, H_2, CH_4 e CO_2.

Foi observado, para a faixa de degradação térmica entre 400 e 600°C, perda de massa média geral de 6,55%. Alguns autores mencionaram que a massa residual de celulose em temperatura de 450 °C varia entre 5 e 10% [94], [89], [95]. Provavelmente o valor observado para a perda de massa entre 400 e 600°C é devido à degradação térmica da massa residual de celulose, que foi quase em sua totalidade, degradada nessa faixa de temperatura, mesmo considerando que há degradação, em menores proporções, dos demais constituintes químicos da madeira, lignina e hemiceluloses.

À medida que se eleva a temperatura as reações químicas vão tornando-se mais complexas e acima de 270°C essas reações de decomposição ocorrem mais intensamente, sendo, em grande parte, com liberação de calor (reações exotérmicas) [96].

A perda de massa média geral observada para a faixa de 600 a 750°C foi de 1,43%. Evidenciando que hemiceluloses e celuloses foram totalmente degradadas e

a perda de massa observada provavelmente se refere a degradação de lignina em pequena proporção, uma vez que é o componente da madeira mais estável termicamente. A ausência de um pico de degradação referente à lignina é devida, provavelmente, ao fato de sua decomposição térmica ocorrer em ampla faixa de temperatura, ressaltando-se que apenas pequena fração se decompõe em temperaturas inferiores a 450ºC, conforme citado por Yang et al. [89].

De forma geral, a massa residual média observada foi 22,03%, não foram observadas grandes diferenças entre os valores de massa residual para os diferentes clones, essa constatação pode ser justificada pela ausência do efeito clonal em relação aos percentuais de ligninas totais que foram estatisticamente semelhantes (Tabela 3).

Verificou-se que os clones avaliados neste estudo são mais resistentes à degradação térmica quando comparados aos clones de *Eucalyptus* spp., aos 7 anos, avaliados também por termogravimetria por Santos et al. [90], e menos resistentes à degradação térmica quando comparados aos clones de *Eucalyptus* spp. avaliados por Pereira et al. [76], com 7,5 anos. As autoras encontraram massa residual média de 14,75 e 26,34%, respectivamente.

4 CONCLUSÕES

Conclui-se, com base nos resultados obtidos que o efeito clonal afetou significativamente o volume com e sem casca, a densidade básica e energética, os teores de lignina solúvel, cinzas, carbono e nitrogênio, a produtividade energética e a estimativa de massa seca madeira.

O volume e a estimativa de massa seca de madeira foram às características que mais contribuíram para a classificação dos matériais genéticos avaliados e, portanto, são decisivas para a seleção de clones de *Eucalyptus* spp. para a finalidade energética.

Dentre os materiais genéticos analisados, destacou-se o clone 2136, para a finalidade energética, por apresentar maiores produtividade em massa e energia.

As características de crescimento da árvore e de qualidade da madeira potencializaram a produção energética dos clones, devendo ser sempre analisados em conjunto e não individualmente.

As análises termogravimétricas da madeira (TG/DTG) não apresentaram variações expressivas entre os clones, sendo possível distinguir duas etapas de degradação, especialmente associadas às hemiceluloses e celulose. Apesar de apresentar pequenas diferenças entre os clones avaliados, as análises térmicas se mostraram importantes na determinação das faixas de temperatura de degradação da madeira e de seus principais componentes químicos.

No geral, os dez materiais genéticos estudados atenderam as especificações para o uso energético e podem ser altamente viáveis em razão de suas características físicas, químicas, energéticas e térmicas.

CAPÍTULO 3 - ESTUDO DA COMBUSTIBILIDADE DA MADEIRA DE CLONES DE *EUCALYPTUS* spp. POR MEIO DE TERMOGRAVIMETRIA

RESUMO

O objetivo deste estudo foi investigar o comportamento da degradação térmica da madeira, em atmosfera oxidativa, de dez clones de *Eucalyptus* spp. e determinar os índices e estágios característicos da combustão. Foram avaliados dez clones, aos seis anos de idade, procedentes de uma empresa florestal localizada no Estado de Minas Gerais. O experimento foi conduzido utilizando-se o delineamento inteiramente casualizado com três repetições (árvores amostra). As análises termogravimétricas (TG/DTG) foram utilizadas para verificar o potencial dos diferentes clones para o uso energético. Para a avaliação da combustibilidade foram considerados os parâmetros: temperatura de ignição (Ti), a temperatura final da combustão (Tf), o índice característico da combustão (S), o índice de ignição (Di), o tempo correspondente à máxima taxa de combustão (tp) e o tempo de ignição (tig). O efeito clonal, de maneira geral, influenciou as propriedades térmicas madeira. Entretanto, os clones apresentaram comportamentos similares para alguns parâmetros de combustibilidade, como a temperatura de ignição, tempo correspondente à máxima taxa de combustão e tempo de ignição. Foi possível detectar dois estágios principais de combustão, sendo o primeiro na faixa de temperatura de 200 a 350°C e o segundo na faixa de 350 a 460°C. Constatou-se ainda que cinco clones apresentaram os melhores índices de combustão e ignição, ou seja, demonstraram as melhores performances da combustão e facilidade de queima.

Palavras-chave: Combustão; Análise termogravimétrica e ignição.

ABSTRACT

The purpose of this study was to investigate the behavior of the thermal degradation of wood, in oxidative atmosphere, of ten clones of *Eucalyptus spp*. and determine the characteristic stages of combustion. Ten clones were evaluated at six years of age from a forest company. The experiment was conducted in a completely randomized way, in which three trees per clone were evaluated. The thermogravimetric analyzes (TG/DTG) were used to verify the potential of the different clones for energetic use. For the combustibility evaluation, the following parameters were considered: the ignition temperature (Ti), the final temperature of the combustion (Tf), the characteristic index of the combustion (S), the ignition index (Di), the time corresponding to the maximum rate of combustion (tp) and ignition time (tl). The clonal effect, in general, influenced the thermal properties of wood. However, the clones presented similar behavior for some parameters of combustibility, such as the ignition temperature, time corresponding to the maximum combustion rate and ignition time. It was possible to detect two main stages of combustion, the first one in the temperature range from 200 to 350 °C, and the second stage in the range from 350 to 460 °C. It was also shown that five clones presented the best combustion indices and ignition, i.e., they have demonstrated the best performance of combustion and easiness of burning.
Keywords: Combustion; Thermogravimetric analysis and ignition.

1 INTRODUÇÃO

Os sistemas de geração e consumo energéticos tem passado por grandes mudanças, muitas dessas estão sendo conduzidas por políticas governamentais, seja para conduzir os países a baixa emissão de carbono, reduzir a poluição do ar, diversificar a matriz energética, reduzir custos e melhorar a eficiência energética. Em 2016, a geração global de eletricidade renovável cresceu cerca de 6,0% e representou aproximadamente 24,0% da potência global. A energia hidrelétrica é a maior fonte de energia renovável (cerca de 70%), seguida de eólica (16%), biomassa (9%) e solar (5%) [97].

Dessa forma, tendo em vista que o Brasil é um grande produtor de florestas plantadas, principalmente dos gêneros *Eucalyptus* e *Pinus*, o uso da biomassa como insumo energético tem sido considerado uma das principais fontes renováveis a atender o crescimento da demanda energética brasileira nas próximas décadas [5] e [98]. A oferta de biomassa em 2005 foi de 558 milhões de toneladas, tendo uma projeção para 1.402 milhões de toneladas para o ano de 2030 [99].

É notório que atualmente diversos empreendimentos industriais têm optado pelo uso de cavaco de madeira e de resíduos florestais para a geração de energia térmica (vapor) em detrimento da energia gerada por combustíveis fósseis, se atentando aos benefícios econômicos, sociais e ambientais do uso da biomassa como fonte energética [100] e [101].

A obtenção de energia por meio de biomassa pode ocorrer a partir de processos bioquímicos, termoquímicos e físico-químicos. Atualmente existem inúmeras tecnologias para esta conversão, resultando em diversidade de produtos que podem ser sólidos, líquidos e gasosos. Segundo Patel et al. [11], dentre os processos termoquímicos, as três principais tecnologias utilizadas são pirólise, gaseificação e combustão direta.

Nos diversos processos de conversão pode-se observar um comportamento térmico intrínseco da biomassa utilizada, o qual irá servir de parâmetro de qualidade, avaliando a viabilidade do uso da mesma como fonte energética. Para isso, são utilizadas análises termogravimétricas, que são consideradas ferramentas importantes para avaliar o comportamento da biomassa durante a degradação térmica [102]. As mais utilizadas são a análise termogravimétrica (TG) e a

termogravimetria derivada (DTG) [76]. Estas técnicas vêm sendo amplamente utilizadas para avaliar a qualidade da biomassa para geração direta de calor ou produção de carvão vegetal [31].

As análises termogravimétricas possibilitam uma ampla faixa de aplicação para medidas de propriedades físicas, estudo de reações químicas, avaliação da estabilidade térmica, determinação da composição de materiais e desenvolvimento de metodologias analíticas. Permitem a obtenção de parâmetros para a avaliação da combustão da madeira, como as temperaturas de ignição e final da combustão, os picos de máxima perda de massa, tempo de ignição, tempo da combustão, índices de ignição e de combustão [103].

Desta forma, o objetivo deste estudo foi investigar o comportamento da degradação térmica da madeira, em atmosfera oxidativa, de dez clones de *Eucalyptus* spp. e determinar os índices e estágios característicos da combustão.

2 METODOLOGIA

As análises das propriedades químicas (molecular e imediata) foram realizadas no Laboratório de Biomateriais do Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Brasil. As análises termogravimétricas e caracterização química elementar foram realizadas no Laboratório de Análises REQUIMTE – Rede Química e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Caparica, Portugal.

2.1 Área de estudo, amostragem e material biológico

Neste estudo, foram avaliados 10 clones de clones de *Eucalyptus* spp. aos 6 anos de idade, provenientes de teste clonal instalado em espaçamento 6 m x 1 m, pertencente a empresa APERAM BioEnergia, localizada no município de Itamarandiba, Minas Gerais, Brasil (Tabela 8). O município de Itamarandiba possui coordenadas geográficas 17,86°S de latitude e 42,86°W de longitude. A precipitação média varia de 1150 a 1450 mm, a temperatura média anual do município é de 20,1°C e o clima é tropical de altitude Cfa, (Koppen) com duas estações bem distintas. Os solos que predominam na região são luvissolos férricos, ferralsolos ácricos e

arenossolos. A tipologia florestal que se destaca é o cerrado, desde os cerradões a campos, com pequenas ocorrências de matas semideciduais e caducifólias, especialmente nos afloramentos com calcário [46].

Tabela 8 - Relação dos materiais genéticos avaliados e valores das características de crescimento da árvore.

Clone	Cruzamento		DAP (cm)	Altura (m)	
				Total	Comercial
2042	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	*E. urophylla* x *E. grandis*	13,39	23,07	21,40
2136	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	16,55	26,06	24,54
2037	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	*E. urophylla* x *E. grandis*	15,25	25,40	23,72
2068	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	15,25	25,37	22,87
2115	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	15,39	23,63	21,03
2583	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. pelita*	14,67	22,60	21,37
2331	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	15,84	24,30	22,10
2630	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. pelita*	15,07	24,30	22,52
2034	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	*E. urophylla* x *E. grandis*	13,20	23,03	21,23
1528	*E. grandis*	*E. urophylla* x *E. grandis*	14,92	22,70	20,64

DAP = diâmetro a altura do peito.

Foram selecionadas três árvores de diâmetro médio por clone evitando efeito de bordadura e escolhendo árvores sadias com o objetivo de representar da melhor forma os clones estudados. Para cada árvore selecionada retirou-se discos de aproximadamente de 2,5 cm de espessura em sete posições longitudinais, ou seja, a 0%, 2%, 10%, 30%, 50%, 70% e 100% da altura comercial de cada árvore. A altura comercial foi definida até a circunferência de 9,4 cm (Figura 5).

Os discos retirados das árvores foram seccionados em quatro cunhas passando pela medula, duas cunhas opostas foram destinadas para as análises termogravimétricas da madeira, conforme mostra a Figura 5.

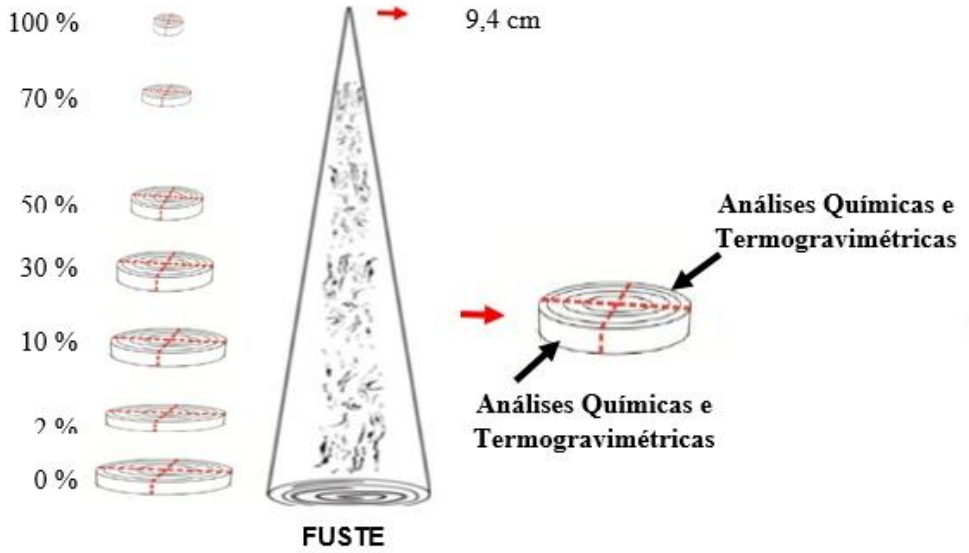


Figura 5 - Amostragem nas árvores dos materiais avaliados.

A caracterização da composição química molecular, imediata e elementar dos clones de E*ucalyptus* spp., presentes na Tabela 9, foi realizada de acordo com as diretrizes das seguintes normas:

- O teor de lignina insolúvel (Klason) foi obtido, de acordo com a metodologia proposta por Gomide e Demuner [48] e o teor de lignina solúvel (Klason) em ácido sulfúrico foi determinado, de acordo com o método de Goldschimid [48]. O teor de lignina total foi obtido pelo somatório dos teores de lignina solúvel e insolúvel.
- O teor de extrativos totais foi obtido, conforme a norma TAPPI 204 om88 [50].
- Os teores de materiais voláteis e cinzas foram obtidos por meio do procedimento descrito na norma D1762-84 [47], utilizando as frações das amostras retidas entre as peneiras de 40-60 mesh. Já o teor de carbono fixo, foi obtido por diferença subtraindo-se o teor de matérias voláteis e o teor de cinzas de 100%.

- A análise química elementar foi realizada em um analisador elementar Thermo Finnigan-CE Instruments Flash EA 1112 CHNS series, determinaram-se os componentes elementares (C, H, N, O) da madeira previamente seca em estufa a 103±2ºC. Amostras de 2 mg foram colocadas em cápsulas de estanho e incineradas a 1200˚C.

Tabela 9 - Resumo da caracterização química molecular, imediata e elementar dos clones de *Eucalyptus* spp. utilizados na análise termogravimétricas (TG/DTG).

Clone	EXT	LIG Total	HOLO	TMV	TCZ	TCF	C	H	O	N
	----------			(%)		----------				
				-						
2042	5,31	28,56	66,02	82,84	0,12	17,04	46,62	6,04	47,10	0,12
2136	4,74	28,73	66,33	83,88	0,20	15,92	46,54	6,08	47,06	0,13
2037	5,03	28,18	66,59	82,71	0,20	17,09	45,9	5,91	47,78	0,21
2068	6,08	30,38	63,37	82,63	0,17	17,20	46,52	6,12	47,05	0,15
2115	4,76	29,43	65,62	83,46	0,19	16,35	46,58	6,38	46,76	0,10
2583	5,59	29,28	64,93	82,05	0,21	17,74	46,57	6,23	46,88	0,11
2331	5,42	29,05	65,41	84,47	0,11	15,42	45,99	6,26	47,5	0,13
2630	4,31	30,22	65,31	83,73	0,16	16,11	46,44	6,03	47,2	0,18
2034	6,02	29,52	64,30	82,65	0,16	17,19	46,30	5,72	47,62	0,18
1528	3,31	28,17	68,40	82,78	0,12	17,10	46,44	5,78	47,46	0,21
Médias	5,06	29,15	65,63	83,12	0,16	17,72	46,39	6,05	47,24	0,15

EXT = extrativos totais; LIG Total = lignina total; HOLO = holocelulose; TMV = teor de materiais voláteis; TCZ = teor de cinzas; TCF = teor de carbono fixo; C = teor de carbono (%); H = teor de hidrogênio; O = teor de oxigênio e N = teor de nitrogênio.

2.2 Análises Termogravimétricas (TG/DTG)

A análise termogravimétrica da madeira, foi realizada em atmosfera oxidativa, utilizando-se o aparelho termogravimétrico Setaram Labsys, da marca Evo. O fluxo considerado foi de 50 mL min^{-1} e a amostra moída de, aproximadamente, 4 mg, previamente seca em estufa a 103˚C ± 5˚C, foi submetida a um gradiente de temperatura, variando da temperatura ambiente até 550ºC, com taxa de aquecimento de 5ºC min^{-1}.

Utilizando-se a primeira derivada da curva TGA, que estabelece a perda de massa em função da temperatura, foi possível identificar a taxa de perda de massa por minuto e os estágios característicos da combustão.

Para a avaliação da combustibilidade das madeiras dos clones de *Eucalyptus* spp. foram considerados os seguintes parâmetros:

- ✓ Temperatura de ignição (Ti);
- ✓ Temperatura final da combustão (Tf);
- ✓ Índice característico da combustão (S);
- ✓ Índice de ignição (Di);
- ✓ Tempo correspondente à máxima taxa de combustão (t_p);
- ✓ Tempo de ignição (t_{ig});
- ✓ Taxa máxima de combustão - $(d_m / d_t)_{máx}$;

A temperatura de ignição da madeira foi definida como a temperatura na qual a taxa de combustão aumentou a 1% min^{-1}, iniciando-se o maior processo de combustão. A temperatura final da combustão foi definida como a temperatura na qual a taxa de combustão diminuiu a 1% min^{-1} e refere-se ao final do processo de combustão [104], [105], [106] e [86].

O índice característico da combustão (S) foi obtido, por meio da equação 1 e o índice de ignição pela equação 2, conforme proposição de Moon et al.[106].

$$S = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)máx \; X \left(\frac{dm}{dt}\right)médio}{(Ti^2 X \; Tf)} \qquad (1)$$

em que $(dm/dt)_{máx}$: Taxa de combustão máxima (% min^{-1}); $(dm/dt)_{médio}$: Taxa de combustão média; Ti: Temperatura de ignição (°C) e Tf: Temperatura final da combustão (°C).

$$Di = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)máx}{tp \; X \; tig} \qquad (2)$$

em que, $(dm/dt)_{máx}$: Taxa de combustão máxima (% min^{-1}); tp: Tempo correspondente à máxima taxa de combustão (min) e tig: Tempo de ignição (min).

Para a elaboração dos gráficos das curvas TG e DTG foram selecionadas as repetições que se apresentaram mais próxima dos valores médios dos parâmetros da combustão.

2.3 Delineamento estatístico

O delineamento adotado na pesquisa foi o inteiramente casualizado, com 10 tratamentos (dez clones de *Eucalyptus* spp.) e 3 repetições (árvores), totalizando 30 unidades amostrais, considerando como fonte de variação os diferentes clones.

Para a comparação múltipla das médias e o agrupamento univariado dos clones de *Eucalyptus* spp. utilizou-se o teste Scott-Knott a 5% de significância [53].

A análise estatística foi realizada com auxílio do pro software Statistica versão 10 [54].

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De forma geral, o comportamento da madeira dos diferentes clones durante a degradação térmica foi semelhante, com perdas de massa mais acentuadas em determinadas faixas de temperaturas. Neste estudo, as curvas TG e DTG (Figuras 6 e 7 indicam que a combustão da madeira ocorreu em dois estágios principais: desvolatilização e combustão, assim como reportado por López-González et al. [107] e Protásio et al. [86] que verificaram comportamento semelhante para a oxidação completa da madeira de *Eucalyptus*.

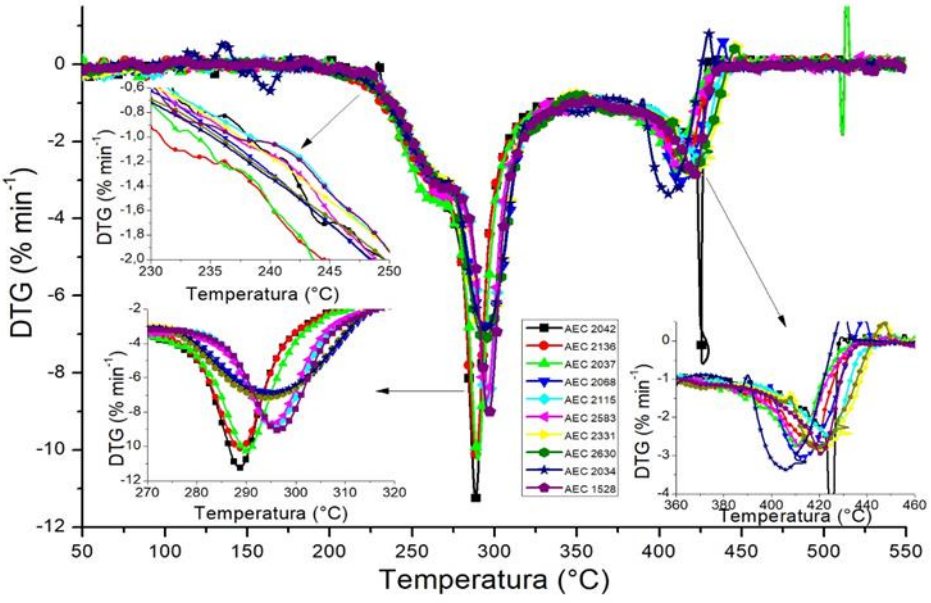


Figura 6 - Curvas termogravimétricas da combustão da madeira dos clones de Eucalyptus spp..

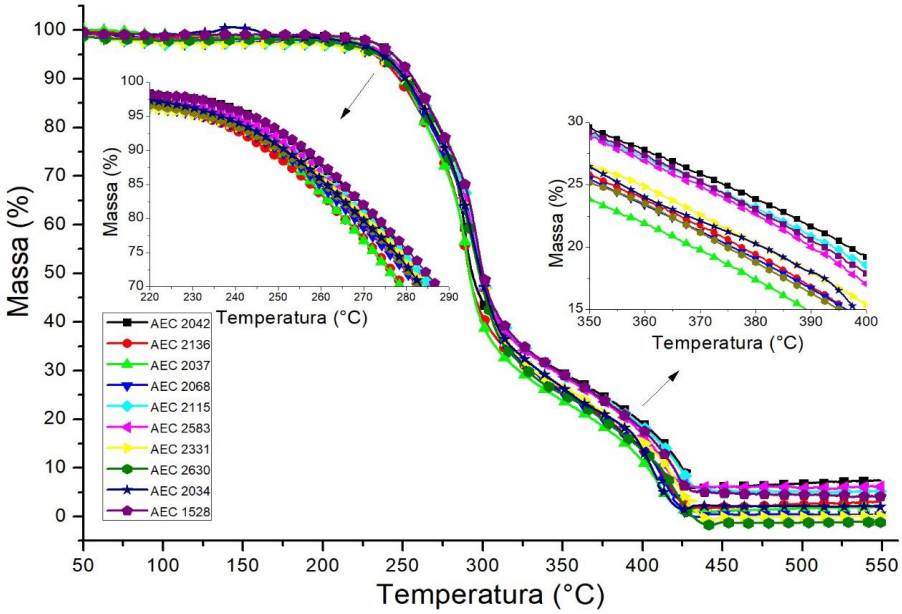


Figura 7 - Derivadas das curvas termogravimétricas da combustão da madeira dos clones clones de *Eucalyptus* spp..

Pode se inferir que as diferentes etapas da combustão observadas por meio da análise termogravimétrica (Figuras 6 e 7 e Tabela 10) estão associadas às diferenças estruturais e ligações químicas que ocorrem nos componentes químicos da madeira, ocasionando assim diferenças no comportamento térmico da biomassa [107].

Tabela 10 - Perda de massa e temperaturas dos picos, obtidas por TGA, nos estágios característicos da combustão da madeira dos clones de *Eucalyptus* spp..

Clone	1° estágio		2° estágio	
	Perda de massa (%)	T Máx (°C)	Perda de massa (%)	T Máx (°C)
2042	72,80 a	288,59 b	22,28 a	434,82 b
2136	71,88 a	289,06 b	21,81 a	430,74 b
2037	73,76 a	289,72 b	21,24 a	437,57 b
2068	73,64 a	295,12 a	22,62 a	434,02 b
2115	72,22 a	293,64 a	21,76 a	434,77 b
2583	69,93 a	295,07 a	22,60 a	451,38 a
2331	74,62 a	291,25 b	22,45 a	437,97 b
2630	75,05 a	294,23 a	24,74 a	456,03 a
2034	74,27 a	295,32 a	23,81 a	427,10 b
1528	73,27 a	295,98 a	21,83 a	438,01 b
Médias	73,14	292,80	22,52	438,24
Cve(%)	2,69	0,39	4,83	2,00

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo Teste de Scott-Knott. CVe = coeficiente de variação experimental.

A baixa variabilidade observada para os parâmetros de combustibilidade pode ser atribuída à pequena variação estrutural apresentada pelos clones, especialmente em relação à composição química (Tabela 9). Segundo Brito e Barrichelo [68] a proporção entre os componentes voláteis e carbono fixo influencia as características de queima do combustível.

A derivada primeira da curva TG (curva DTG) (Figura 4) exibe dois picos de intensa decomposição térmica e possibilita a divisão dos estágios característicos da oxidação da madeira dos clones de *Eucalyptus*. O primeiro estágio considera a volatilização das hemiceluloses, celulose e parte da lignina [108]. No presente estudo, foi verificado o primeiro estágio da combustão, na faixa de temperaturas de 200 °C a 350 °C, semelhante ao que foi verificado por diversos outros autores para o mesmo estágio da combustão [107], [106] e [86]. Este estágio é representado pela acentuada taxa de perda de massa da madeira, resultante da emissão, ignição e combustão homogênea dos materiais voláteis [109].

Não foi observado efeito clonal significativo para a perda de massa tanto no primeiro estágio quanto para o segundo estágio da combustão (Tabela 10), em que os todos os clones apresentaram valores médios de perda de massa semelhantes. Esses resultados podem ser atribuídos à pequena diferença entre os materiais genéticos avaliados, no que se refere à composição química (Tabela 9).

Foi observada, para o primeiro estágio da combustão, a máxima perda da massa média de 73,14% na temperatura média de 292,80°C (Tabela 10). Nessa etapa ocorre a degradação térmica dos compostos voláteis, decorrente da decomposição da celulose, hemicelulose e parte da lignina. De acordo com López-González et al. [107], esta etapa representa o lançamento de voláteis e sua ignição levando a formação do carbono fixo. A lignina é o principal contribuinte nesta fase para a formação do carbono fixo [110]. Nesta primeira etapa, a perda de massa e intensidade da chama que pode ser gerada dependerá da quantidade de voláteis presente nos combustíveis [111].

A temperatura de máxima degradação térmica, no primeiro estágio da combustão (Tabela 10), apresentou efeito clonal significativo, classificando os clones em dois grupos distintos e a variação entre os materiais genéticos avaliados foi baixa, apenas 0,39%. A temperatura média da taxa máxima de perda de massa no primeiro

estágio (292,80°C) ficou bem próxima da observada por Protásio et al. [86], que para madeira de eucalipto, verificou degradação máxima na temperatura média de 297,5°C. Tenório e Moya [112] atribuíram essa taxa máxima de perda de massa à degradação da celulose. Alto teor de celulose promove maior desvolatilização e aumenta a taxa de decomposição em temperaturas mais baixas [113].

O segundo estágio da combustão da madeira ocorreu na faixa de temperatura entre 350 a 460°C, em que a máxima perda de massa média foi de 22,52% e ocorreu sob a temperatura média de 438,24°C (Tabela 10). Nesta etapa, ocorre decomposição de lignina e a combustão do carbono fixo gerado no estágio anterior. De acordo com Brito e Barrichelo [68], a lignina possui maior estabilidade térmica quando comparada com a celulose e hemiceluloses e se apresenta em grande quantidade neste estágio, pois boa parte dos demais constituintes já foi degradada na fase de desvolatilização.

Para a temperatura de máxima perda de massa no segundo estágio, os clones estudados foram classificados também em dois grupos distintos, a média observada foi de 438,24°C, valor menor ao encontrado por López-González et al. [107] (484°C), estudando a madeira de *Eucalyptus*. Vale ressaltar que os autores utilizaram a atmosfera de ar sintético e taxa de aquecimento de 10°C.min^{-1}, e no presente estudo foi utilizado atmosfera de oxigênio puro e taxa de aquecimento de 5°C.min^{-1}. Entretanto, as observações realizadas por Protásio et al. [86] são semelhantes ao observado no presente estudo, o autor ao avaliar 14 clones de *Eucalyptus sp.*, observou picos de degradação para o segundo estágio da combustão variando entre 426,8°C entre 433,9°C, utilizando a atmosfera de oxigênio puro e taxa de aquecimento de 5°C.min^{-1} na realização das análises.

A perda de massa observada no segundo estágio foi consideravelmente menor à perda de massa observada no 1° estágio da combustão (Tabela 10), pois a madeira possui maior teor de materiais voláteis (Tabela 9) e a combustão do carbono fixo é mais lenta [112] e [86]. Enquanto que no primeiro estágio, ocorre a queima dos voláteis de alto peso molecular.

Os parâmetros de combustibilidade da madeira estão apresentados na Tabela 11. Pela análise de variância veriricou-se que a temperatura de ignição (Ti), o tempo correspondente à máxima taxa de combustão (Tp) e o tempo de ignição (Tig) não

apresentaram efeito clonal significativo. Valores menores de temperatura de ignição e final da combustão e de perda máxima de massa, indicam que os materiais apresentam maior facilidade de queima [114].

Tabela 11 - Parâmetros de combustão da madeira dos clones de *Eucalyptus* spp..

Clone	Ti (°C)	Tf (°C)	$(dm/dt)_{máx}$ (%min^{-1})	Tp (min)	Tig (min)	S x 10^7 (%^{2}min^{-2} °C^{-3})	Di x 10^3 (%min^{-3})
2042	234,31 a	434,82 b	10,78 a	52,92 a	42,08 a	4,15 a	4,84 a
2136	232,21 a	430,74 b	10,36 a	52,79 a	41,66 a	4,19 a	4,71 a
2037	232,22 a	437,57 b	10,14 a	53,16 a	41,66 a	4,04 a	4,58 a
2068	236,26 a	434,02 b	6,67 b	53,24 a	41,47 a	2,62 b	3,02 b
2115	235,90 a	434,77 b	9,23 a	53,28 a	41,73 a	3,60 a	4,15 a
2583	239,35 a	451,38 a	8,47 b	53,23 a	42,09 a	2,98 b	3,78 b
2331	232,14 a	437,97 b	9,92 a	53,15 a	41,31 a	4,07 a	4,53 a
2630	237,07 a	456,03 a	7,86 b	53,06 a	41,63 a	2,99 b	3,56 b
2034	234,44 a	427,10 b	8,37 b	53,28 a	41,11 a	3,44 b	3,82 b
1528	236,53 a	438,01 b	8,89 b	53,42 a	41,52 a	3,36 b	4,00 b
Médias	235,04	438,24	9,07	53,15	41,63	3,54	4,10
Cve (%)	1,07	2,00	9,58	0,30	0,99	11,72	9,28

Ti = temperatura de ignição; Tf = temperatura correspondente ao final da combustão; $(dm/dt)_{máx}$ = taxa máxima de perda de massa; tp = tempo correspondente à máxima taxa de combustão; tig = tempo de ignição; S = índice característico da combustão; Di = índice de ignição; Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si a 5% de significância pelo Teste de Scott-Knott. CVe = coeficiente de variação experimental.

De modo geral, as madeiras dos clones de *Eucalyptus* spp. avaliadas, apresentaram baixa variabilidade quanto a composição química (Tabela 9), sendo constatado comportamento similar para a temperatura e o tempo de ignição. Leroy et al. [115] relataram que a facilidade de ignição está diretamente relacionada com a quantidade de gases voláteis emitidos pela decomposição térmica do combustível,

ressaltando que quanto menor for a temperatura de ignição, maior facilidade de queima terá o combustível.

Protásio et al. [109], ao avaliarem a combustão da casca do babaçu, encontraram os seguintes valores: temperatura de ignição de 240,35 °C; tempo de ignição de 22,8 minutos e temperatura final de 433°C. Protásio et al. [86], ao avaliar 14 clones de eucalipto, encontrou os seguintes parâmetros de combustão: Ti (236,13 °C); Tf (438,24°C); tempo de ignição (40,2 minutos). Estes valores corroboram com o presente trabalho, em que foram observados valores médios para: Ti igual a 235,04°C, Tf igual a 438,24°C e tempo de ignição igual a 41,63 minutos (Tabela 11).

Para a taxa máxima de perda de massa, índice característico da combustão e índice de ignição, observaram-se dois grupos distintos, em que os clones 2042, 2136, 2037, 2115 e 2331, foram considerados similares e apresentaram estatisticamente, maiores valores médios para esses parâmetros (Tabela 11).

O valor médio observado para a taxa máxima de perda de massa foi de 9,07% min^{-1}, que foi alcançada à temperatura de 234,31°C. Protásio et al. [86] observaram valor médio para a taxa máxima de perda de massa de 7,8% min^{-1}.

O índice característico da combustão médio observado foi de 3,54 $\%^2$ min^{-2} $°C^{-3}$. Protásio et al. [86] observaram índice característico da combustão médio de 2,8 $\%^2$ min^{-2} $°C^{-3}$ para clones de *Eucalyptus*, valor menor que o observado neste trabalho. Vale ressaltar que o índice característico da combustão (S) reflete a reatividade durante todo o processo de combustão, ou seja, madeira com maior valor de S tem melhor desempenho na combustão [116], [114] e [86].

Protásio et al. [86] observaram índice de ignição médio de 3, 75%.min^{-3}, tal constatação foi similar ao observado neste estudo, em que o índice de ignição médio foi 4,10 %.min^{-3}. Os índices de ignição representam a performance durante a ignição e a reatividade da biomassa, portanto, quanto maior for este índice melhor será o desempenho durante o processo de combustão da biomassa [116], [114] e [86].

4 CONCLUSÕES

O efeito clonal, de maneira geral, influenciou as propriedades térmicas madeira, entretanto os clones apresentaram comportamentos similares para alguns parâmetros de combustibilidade, como a temperatura de ignição, tempo

correspondente à máxima taxa de combustão e tempo de ignição. Pode se inferir que esse comportamento foi em função da baixa variabilidade quanto a composição química apresentada pelos clones estudados, visto que a performance da combustão da biomassa é decorrente das diferenças estruturais e ligações químicas que ocorrem nos componentes químicos da madeira, ocasionando assim diferenças no comportamento térmico entre biomassas.

Foi possível detectar dois estágios principais de combustão da madeira para os clones de *Eucalyptus* spp., sendo o primeiro estágio na faixa de temperatura de 200 a 350°C, e o segundo estágio na faixa de 350 a 460°C.

Dentre os materiais genéticos avaliados, os que apresentaram os melhores índices de combustão e ignição foram os clones: 2042, 2136, 2037,2115 e 2331, os quais demonstraram as melhores performances de combustão e facilidade de queima. Logo, estes são os mais recomendados à geração de energia térmica.

O clone 2068 foi o material genético que apresentou os piores índices de combustibilidade, sendo classificado como o menos recomendado à geração de energia térmica.

CAPÍTULO 4 - Caracterização química da madeira de clones de *Eucalyptus* SPP. para uso energético

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi realizar uma caracterização química mais ampla e detalhada por meio da quantificação de extrativos solúveis em solventes de polaridade crescente, monossacarídeos, lignina e cinzas, bem como a composição fenólica dos extratos em etanol/água (1:1) das madeiras de clones de *Eucalyptus* spp. visando o uso energético. Foram avaliados dez clones, aos seis anos de idade, procedentes de uma empresa florestal. Os clones apresentaram composição semelhante, em média: 2,74% de extrativos, com predominância de compostos polares solúveis em etanol e água; 27,67% de lignina e 0,33% de cinzas. Dos açúcares observou-se predominância de glucose, que representou 64,16% do total de monossacarídeos neutros, além da xilose com 19,31%. Em todos os clones os esteróides, ácidos graxos e aromáticos foram os compostos mais abundantes, seguido de quantidades menores de ácidos alcanóicos substituídos, álcoois graxos, derivados do glicerol e triterpenos. Os extratos em etanol-água apresentaram teores de fenóis totais variando de 321,4 a 586,6 mg EAG g^{-1} de extrato, taninos 28,1 a 65,1 mg catequina g^{-1} de extrato e flavonóides 73,6 a 256,9 mg catequina g^{-1} de extrato. Os resultados obtidos indicam a alta qualidade tecnológica dos clones de *Eucalyptus* spp. estudados, demonstrando aptidão para o uso energético.

Palavras-chave: *Eucalyptus* spp., composição química, extrativos, compostos fenólicos.

ABSTRACT

The aim of this work was to perform a broader and more detailed chemical characterization by means of the quantification of soluble extractives in increasing polarity solvents, monosaccharides, lignin and ashes, as well as the phenolic composition of ethanol/water extracts (1:1) of the clones of *Eucalyptus* spp., aiming at the energetic use. Ten clones were evaluated at six years of age from a forest company. Clones had a similar composition, on average: 2,74% of extractives, predominantly polar compounds soluble in ethanol and water; 27,67% lignin and 0,33% ashes. Polysaccharides showed a predominance of cellulose with a high glucose content, which represents 64,16% of the total of neutral monosaccharides and xilose with 19,31%. In all clones, steroids, fatty acids and aromatics were the most abundant compounds, followed by minor amounts of substituted alkanoic acids, fatty alcohols, glycerol derivatives and triterpenes. Ethanol-water extracts presented total phenol contents varying from 321,4 to 586,6 mg EAG g-1 extract, tannins 28,1-65,1 mg g-1 extract catechin and flavonoids 73,6-256,9 mg catechin g-1 extract. The results indicate the high technological quality of the clones of Eucalyptus spp. studied, demonstrating their suitability for energy use.
Keywords: Eucalyptus spp., Chemical composition, extractives, phenolic compounds.

1 INTRODUÇÃO

A madeira é um material que apresenta várias propriedades de grande interesse para diversos setores industriais. Tais características estão relacionadas a sua versatilidade, pois é um material biológico, heterogêneo e bastante complexo, com elevada variabilidade em relação às suas propriedades.

Segundo Burger e Richter [117] as diferenças entre as propriedades da madeira são comuns, tanto entre as espécies, como entre indivíduos de uma mesma espécie e até mesmo, entre diferentes regiões de um mesmo indivíduo.

A madeira, constitui um acervo químico e bioquímico cuja composição e organização ainda necessita ser mais estudada. Sua estrutura química é abrangente e diversificada de ligações fortes [118].

Segundo Brito et al. [119] o gênero *Eucalyptus* é um importante fornecedor de matéria prima para diversas finalidades industriais, o que está diretamente relacionado à grande variabilidade da qualidade da madeira. Várias de suas espécies se adaptaram muito bem às condições edafoclimáticas do Brasil e passaram a ser importantes fornecedoras de matérias primas para a produção de celulose, lenha e carvão vegetal. O conhecimento de sua composição química é importante para definição do uso deste material [120].

Quando se objetiva a produção de energia, a utilização da madeira é segmentada para produção de carvão vegetal e a queima direta [121]. O uso da madeira como fonte energética depende da identificação das propriedades de maior interesse, das interações entre elas e da quantificação da sua importância [31].

As madeiras em geral são compostas por uma variedade de componentes químicos tais como a celulose, as hemiceluloses, a lignina e, em pequenas proporções, os extrativos e minerais. A proporção de cada um desses componentes pode variar entre as espécies, entre indivíduos da mesma espécie [122], [123] e dentro de um mesmo indivíduo. A quantificação destes componentes e proporções para uso energético se faz necessário, pois, a presença de algumas biomoléculas pode comprometer ou favorecer seu uso. De acordo com Queiroz, Ferreira e Rambo [124] a lignina e os extrativos estão entre os componentes que contribuem de forma positiva para o uso energético da madeira.

A celulose é o principal constituinte químico da madeira (40-45%), é um polissacarídeo de cadeia linear, localizada principalmente na parede secundária, sendo um polissacarídeo formado exclusivamente por unidades de ß-D-anidroglicopiranose, unidas por ligações glicosídicas do tipo ß (1-4) [125], [126].

As hemiceluloses representam de 15 a 25% da constituição química da madeira [127], são polissacarídeos de cadeia curta, ramificada e amorfa, composta de diferentes monossacarídeos cíclicos, que podem aparecer condensados em proporções variadas. As unidades de açúcares são: ß-D-xilose, ß-D-manose, ß-D-glicose, α-D-galactose. Ligados à cadeia aparecem em proporções menores alguns ácidos carboxílicos, como os ácidos ß-D-glucourônico, ácido ß-D-galactourônico e ácido α-D-4-O-metilglucourônico, os quais variam amplamente entre espécies [128], [129].

A lignina é um composto primário de composição química complexa, amorfa, de cadeia ramificada, tridimensional, constituída por unidades de fenil-propano, unidas por ligações éter (C-O-C) e carbono-carbono (C-C), sendo o componente mais energético, devido a maior e menor concentração, respectivamente, de carbono e oxigênio, e de maior estabilidade térmica em relação aos demais componentes da madeira [130]. As folhosas apresentam de 18 a 30% de lignina na sua composição [126], [125].

Os extrativos são compostos solúveis em solventes orgânicos ou água. São substâncias orgânicas de baixa a média massa molecular pertencente a vários grupos funcionais, que dependendo da espécie podem compreender compostos como terpenos, terpenóides, flavonóides, quinonas, taninos, estilbenos, fenóis simples, óleos, gorduras e ceras. A sua presença nas madeiras não é muito expressiva, podendo variar de 6 a 10% em folhosas [131]. Segundo Shimoyama [132] os extrativos podem ser determinantes na escolha do uso da madeira, pois, além de influenciar as propriedades organolépticas, podem afetar diversas outras propriedades, como a densidade, permeabilidade, retratibilidade, valor energético, entre outras [133]. Para a produção de celulose e papel, sua presença é indesejável, mas para energia, pode influenciar positivamente.

Segundo Oliveira et al. [134] os extrativos que conferem durabilidade natural à madeira são normalmente formados durante o processo de cernificação, sendo de

caráter fenólico e polifenólico. Frederico [135] relata que, devido à natureza fenólica de diversos extrativos, esses são ricos em carbono, podendo contribuir com o aumento do poder calorífico da madeira.

Alta porcentagem de cinzas é prejudicial à finalidade energética, os minerais são indesejáveis, pois não são degradados no processo termoquímico e, por consequência, contribuiem para a redução do potencial energético [40]. O teor de cinzas pode variar entre 0,5 a 5%, dependendo de fatores tais como casca, quantidade de terra e areia agregadas à madeira [28].

A principal dificuldade encontrada na análise de composição química de materiais lignocelulósicos é o fato de que as macromoléculas presentes na parede celular se encontram intimamente associadas, portanto, o objetivo deste trabalho foi realizar uma caracterização química mais ampla e detalhada por meio da quantificação de extrativos solúveis em solventes de polaridade crescente, constituintes lipofílicos presentes do extrato em diclorometano, monossacarídeos, lignina e cinzas, bem como a composição fenólica do extrato em etanol/água (1:1) das madeiras de clones de *Eucalyptus* spp. visando o uso energético.

2 METODOLOGIA

As análises para a caracterização química da madeira dos clones de *Eucalyptus* spp. foram realizadas no Laboratório de Anatomia do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.

2.1 Descrição do material, local de coleta e preparo das amostras

Neste estudo, foram avaliados 10 clones de *Eucalyptus* spp. aos 6 anos de idade, provenientes de teste clonal instalado em espaçamento 6 m x 1 m, pertencente a empresa APERAM BioEnergia, localizada no município de Itamarandiba, Minas Gerais, Brasil (Tabela 12). O município de Itamarandiba possui coordenadas geográficas 17,86°S de latitude e 42,86°W de longitude. A precipitação média varia de 1150 a 1450 mm, a temperatura média anual do município é de 20,1°C e o clima é tropical de altitude Cfa, (Koppen) com duas estações bem distintas. Os solos que predominam na região são luvissolos férricos, ferralsolos ácricos e

arenossolos. A tipologia florestal que se destaca é o cerrado, desde os cerradões a campos, com pequenas ocorrências de matas semideciduais e caducifólias, especialmente nos afloramentos com calcário [46].

Tabela 12 - Relação dos materiais genéticos avaliados e valores das características de crescimento da árvore.

Clone	Cruzamento		DAP (cm)	Altura (m)	
				Total	Comercial
2042	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	*E. urophylla* x *E. grandis*	13,39	23,07	21,40
2136	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	16,55	26,06	24,54
2037	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	*E. urophylla* x *E. grandis*	15,25	25,40	23,72
2068	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	15,25	25,37	22,87
2115	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	15,39	23,63	21,03
2583	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. pelita*	14,67	22,60	21,37
2331	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	15,84	24,30	22,10
2630	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. pelita*	15,07	24,30	22,52
2034	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	*E. urophylla* x *E. grandis*	13,20	23,03	21,23
1528	*E. grandis*	*E. urophylla* x *E. grandis*	14,92	22,70	20,64

DAP = diâmetro a altura do peito.

Foram selecionadas três árvores de diâmetro médio por clone evitando efeito da bordadura e escolhendo árvores sadias com o objetivo de representar da melhor forma os clones estudados. Para cada árvore selecionada retirou-se discos de aproximadamente de 2,5 cm de espessura em sete posições longitudinais, ou seja, a 0%, 2%, 10%, 30%, 50%, 70% e 100% da altura comercial de cada árvore. A altura comercial foi definida até a circunferência de 9,4 cm.

Os discos retirados das árvores foram seccionados em quatro cunhas passando pela medula, duas cunhas opostas destinadas à caracterização química da madeira (Figura 8).

As cunhas foram secas ao ar e posteriormente moídas utilizando um moinho de facas (Retsch SM com uma peneira de saída de material 1x1 mm²). O material foi peneirado em aparelho vibratório e a fração que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retida na peneira de 60 mesh foi utilizada para a caracterização química.

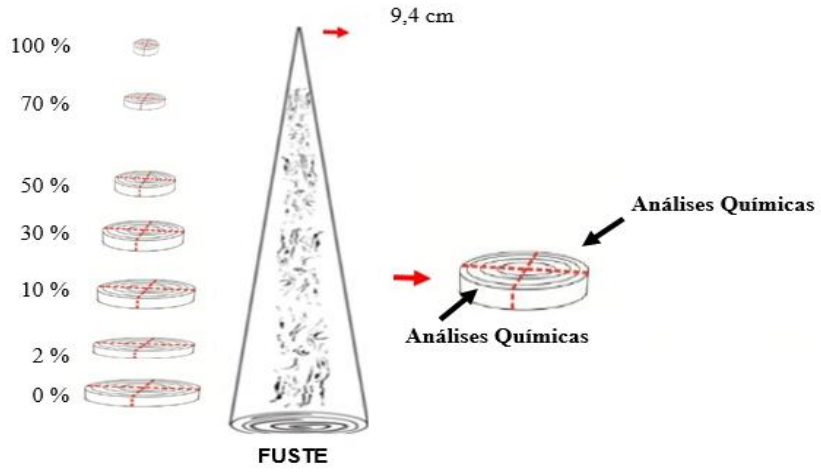


Figura 8 - Amostragem nas árvores dos materiais avaliados.

Para a caracterização química da madeira dos clones de *Eucalyptus* spp., foram consideradas amostras compostas por materiais retirados de todas as posições longitudinais de amostragem, avaliando-se as seguintes características: teor de cinzas, extrativos solúveis em diclorometano, etanol e água, Lignina Klason e lignina solúvel em ácido, composição monomérica dos polissacarídeos e composição dos extrativos lipofílicos. Todas as determinações foram feitas com amostras duplicadas.

2.2 Determinação dos teores de cinzas, extrativos e lignina

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a norma TAPPI T 211 om-12 [136], pela incineração a 525°C de 2,0 g de madeira seca, em que a quantificação dos resíduos foi em relação à massa seca inicial.

Os extrativos foram determinados por extrações sucessivas de Soxhlet com diclorometano (CH_2Cl_2), etanol (C_2H_5OH) e água (H_2O) durante 6h, 16h e 16h, respectivamente. Os solventes foram recuperados e o teor de extrativos foi determinado a partir da massa de resíduo após secagem a 105°C e relatado como a porcentagem das amostras originais (adaptado de Tappi 204 cm-97) [137].

O teor de lignina foi expresso pelos teores de lignina Klason, lignina solúvel em ácido e lignina total. O teor de lignina Klason foi determinado de acordo com TAPPI 222 om-02 [138]. Adicionou-se 3,0 mL de ácido sulfúrico 72% a 0,35 g da amostra livre de extrativos e a mistura foi colocada em banho de água a 30°C durante 1 h, após o qual a amostra foi diluída a uma concentração 3% de H_2SO_4 e hidrolisada durante 1 h a 120°C. A amostra foi filtrada a vácuo por um cadinho e lavada com água fervente purificada. A lignina Klason foi determinada como a massa do resíduo sólido após secagem a 105°C. Determinou-se o teor de lignina solúvel em ácido no filtrado medindo a absorbância de UV do filtrado a 206 utilizando um UV/VIS, conforme norma TAPPI UM 250 [139]. As medições foram relatadas como uma percentagem da madeira seca. A lignina total foi definida como a soma das ligninas Klason e solúvel em ácido. A solução ácida remanescente foi mantida para análise dos açúcares.

2.3 Composição lipofílica dos extrativos

Os extratos lipofílicos das madeiras dos clones que foram solubilizados em diclorometano foram recuperados como um resíduo sólido após evaporação do solvente e secos a vácuo à temperatura ambiente durante a noite. Foram utilizadas alíquotas (2 mg) de cada amostra, as quais foram derivatizadas. Para se avaliar a presença de estruturas esterificadas, 2 mg dos extratos de diclorometano foram dissolvidos em NaOH 0,5 mol L^{-1} em metanol: água (50%) e aquecidos a 100°C, sob atmosfera de nitrogênio, durante 1 h. A mistura da reação foi arrefecida, acidificada com HCl 1 mol L^{-1} até pH 2, extraído três vezes com diclorometano, e, em seguida, o solvente foi evaporado até a secura.

A derivatização das amostras após a hidrólise foi efetuada antes da análise. Os extratos foram dissolvidos em 100 µL de piridina e os compostos com grupos hidroxila e carboxila foram trimetilsilatados em trimetilsilil (TMS), éteres e ésteres,

respectivamente, pela adição de 100 µL de cloreto de bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida (BSTFA). A mistura foi aquecida a 60ºC durante 30 minutos em estufa.

Os extratos foram derivatizados e imediatamente analisados por GC-MS por injeção num GC-MS Agilent 5973 MSD nas seguintes condições: coluna Zebron 7HG-G015-02 (30 m, 0,25 mm; ID, 0,1 µm de espessura de filme), fluxo 1 mL min^{-1}, injetor a 280ºC, programa de temperatura do forno, 100ºC (1 min), taxa de 10°C min^{-1} até 150°C, taxa de 4°C min^{-1} até 300°C, taxa de 5°C min^{-1} até 370ºC, a taxa de 8 °C min^{-1} até 380ºC (5 minutos). A fonte MS foi mantida a 220ºC e os espectros de massas de impacto de elétrons (EI-MS) foram coletados a 70 eV de energia.

Os compostos foram identificados como derivados de TMS por comparação de seus espectros de massa com uma biblioteca espectral GC-MS (Wiley, NIST), e comparando os seus perfis de fragmentação com os dados publicados, compostos de referência, padrões de fragmentação iônica e / ou tempos de retenção [140], [141]. A verificação completa do cromatograma foi utilizada a fim de encontrar todos os compostos possíveis. Para a análise semiquantitativa da área dos picos nos cromatogramas de íons totais da análise por GC-MS foi integrada e as suas proporções relativas expressas como percentagem da área total do cromatograma. Cada alíquota foi injetada em triplicata e os resultados apresentados por média.

2.4 Composição dos monossacarídeos, ácidos urônicos e acetatos

O conteúdo dos monossacarídeos neutros (ramnose, arabinose, xilose, galactose, manose, glicose), ácidos urônicos (ácido galacturônico e ácido glucurônico) e acetatos foram quantificados por cromatografia iônica de alta performance com detecção amperométrica pulsada (HPLC-PAD). Usando o sistema Dionex ICS-3000 (Dionex, Sunnyvale, CA) equipado com um detector eletroquímico Carbopac PA10 (250 x 4 mm) mais colunas Aminotrap. A separação foi realizada utilizando um gradiente linear de soluções de NaOH e CH_3COONa como eluente a um fluxo de 1 mL min^{-1} (0 ± 20 min NaOH 18 mM; 20 ± 25 min NaOH 50 mM + CH_3COONa 170 mM; 25 ± 40 min 50 mM NaOH + CH_3COONa 170 mM); as colunas de temperatura foram mantidas a 30ºC. O teor de acetatos também foi determinado no hidrolisado utilizando uma cromatografia de alta pressão de exclusão de Ion com detector UV /

Visível (HIPCE-UV 210 nm) utilizando o Thermo Finnigan Surveyor equipado com coluna BioRad Aminex 87H (300 x 7,8 mm). A separação foi realizada usando a fase móvel de 10 mM de H_2SO_4 a um fluxo de 0,6 mL min^{-1}. A temperatura da coluna foi de 30ºC.

2.5 Conteúdo fenólico no extrato

A determinação dos compostos bioativos (fenóis totais, flavonóides e taninos) foi realizada nos extratos solúveis em etanol: água (50:50) obtidos nas amostras compostas por três árvores por clone.

O teor de fenóis totais foi determinado pelo método de Folin-Ciocalteau. Para isso, misturou-se 100 µL de extrato com 4 mL de reagente Folin-Ciocalteau e após 6 minutos adicionou 4 mL de solução de Na_2CO_3 a 7%. A mistura foi levada em banho termostatizado por 15 minutos a 45°C e posteriormente foi feita a medida da absorbância a 760 nm. A curva de calibração foi preparada utilizando ácido gálico como padrão (0-150 mg. mL^{-1}). O teor de fenol total foi expresso em miligramas de equivalentes de ácido gálico (EAG) /100 g do extrato.

O conteúdo de flavonóides foi determinado por ensaio colorimétrico com cloreto de alumínio. Uma alíquota de 1,0 mL do extrato foi misturada com 4,0 mL de água deionizada, seguido por 0,3 mL de solução de $NaNO_2$ a 5%. Após 5 minutos, adicionaram-se 0,3 mL de solução de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ a 10%. Após mais 5 minutos adicionaram-se 2,0 mL de solução de NaOH 1 mol L^{-1}, e o volume total foi ajustado para 10,0 mL com água deionizada. A absorbância foi medida a 510 nm e os resultados foram expressos em miligramas equivalentes de (+) -catequina (CE) /100 g do extrato do material seco.

O teor de taninos foi obtido pelo método de vanilina-H_2SO_4 [142]. Uma alíquota de 1,0 mL do extrato foi misturada com 2,5 mL de solução de vanilina em metanol a 1,0 % (m/v) e depois com 2,5 mL de solução de ácido sulfúrico em metanol absoluto a 25% (v/v) para a reação com os polifenóis presentes no extrato e a vanilina. A solução em branco foi preparada no mesmo procedimento sem vanilina. Após 15 minutos, as absorbâncias foram medidas a 500 nm e os resultados foram expressos em miligramas equivalentes de (+) -catequina (CE) /100 g de extrato do material seco.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A composição química somativa incluindo teor de extrativos (diclorometano, etanol e água) de lignina (Klason e solúvel em ácido), teor de cinzas, composição monomérica dos polissacarídeos, teores de ácidos urônicos e acetatos encontram-se na Tabela 13. Foram observadas diferenças na composição química entre os clones avaliados.

O teor de extrativos totais obtido por extração com solventes de polaridade crescente variou de 2,27% (Clone 2115) a 3,04% (Clone 2583). A maior percentagem de extrativos extraída ocorreu quando se utilizou o etanol como solvente, com variação de 0,98 a 1,94%, enquanto a extração com água e em diclorometano foi de 0,53 a 1,25% e 0,17 a 0,99, respectivamente.

Os compostos não polares solubilizados com diclorometano representaram a menor fração dos extrativos totais. Este fato destaca a natureza polar dos extrativos, incluindo tipicamente os compostos polifenólicos, justificando a menor proporção dos extrativos lipofílicos extraídos em diclorometano. Verifica-se no presente trabalho que os resultados encontrados para o comportamento do teor de extrativos é coerente com os dados apresentados na literatura. Arantes et al. [143] ao avaliarem o teor de extrativos *Eucalyptus* spp. em diferentes classes de diâmetro, observaram valores médios de extrativos totais variando de 1,94 a 3,88 %. Gomide et al. [144] encontraram valores variando de 1,24 a 7,29%, em 75 clones de *Eucalyptus* spp. e para os extrativos solúveis em álcool/tolueno variando de 1,76 a 4,13%.

Verifica-se que o total de material extraído apresenta resultados distintos em função do solvente utilizado, demonstrando que o uso de apenas um solvente para estudo da composição química, não é adequado uma vez que o mesmo pode apresentar em sua composição compostos de polaridades muito diferentes e que podem estar fortemente adsorvidos no material inorgânico.

Tabela 13 - Composição química média das amostras da madeira de clones de *Eucalyptus* spp., composição monomérica dos polissacarídeos, porcentagem de ácidos urônicos e acetatos.

	2042	**2136**	**2037**	**2068**	**2115**	**2583**	**2331**	**2630**	**2034**	**1528**
Extrativos					**% da madeira**					
Diclorometano	0,45	0,65	0,61	0,49	0,50	0,40	0,99	0,60	0,17	0,86
Etanol	1,31	1,01	1,19	1,94	1,14	1,89	1,05	1,18	1,62	0,98
Água	1,25	1,21	1,16	0,53	0,63	0,74	0,80	0,56	1,04	0,53
Total	3,00	2,87	2,95	2,96	2,27	3,04	2,84	2,33	2,83	2,37
Lignina					**% da madeira**					
Lignina Klason	24,2	24,8	23,9	24,7	24,4	26,8	22,7	25,4	24,7	24,7
Lignina Solúvel	3,1	2,8	3,0	3,4	3,0	2,7	3,2	2,7	3,3	3,3
Total	27,3	27,6	26,9	28,2	27,5	29,4	25,9	28,1	28,0	28,0
Cinzas					**% da madeira**					
	0,26	0,28	0,36	0,38	0,39	0,42	0,26	0,30	0,34	0,35
Monossacarídeos					**% do total de açúcares**					
Ramnose	0,14	0,37	0,24	0,19	0,25	0,27	0,20	0,24	0,19	0,11
Arabinose	0,04	0,34	0,14	0,10	0,18	0,16	0,15	0,15	0,13	0,11
Xilose	17,9	16,2	16,8	22,3	18,0	26,7	18,3	22,8	16,8	17,3
Manose	2,2	1,4	1,9	2,0	2,0	1,6	2,0	1,7	1,3	1,6
Galactose	1,1	2,9	1,8	1,2	1,7	1,3	1,1	1,8	2,0	1,7
Glucose	65,3	70,7	64,3	57,2	64,1	59,1	67,4	63,7	64,4	65,4
Ácidos urónicos					**% da madeira**					
Ácido Galacturónico	1,81	2,30	2,11	2,15	2,10	1,74	1,58	1,70	1,92	1,88
Ácido Glucurónico	1,10	1,11	1,08	1,10	1,13	1,04	1,02	1,04	1,08	1,08
Total	2,91	3,41	3,19	3,25	3,23	2,78	2,6	2,74	3,00	2,96
Acetatos					**% da madeira**					
	4,16	2,24	4,55	5,25	4,15	3,33	3,37	2,92	4,75	4,29

Lignina total variou de 25,9% (Clone 2331) para 29,4% (Clone 2583), a lignina Klason apresentou variação de 22,7% (Clone 2331) a 26,8% (Clone 2583), enquanto a lignina solúvel em ácido variou de 2,7% (clones 2583 e 2630) a 3,4% (clone 2068) e representou, em média, 11,0% do total de lignina na madeira livre de extrativos. Os valores médios encontrados para cada clone neste trabalho são coerentes à faixa encontrada na literatura. Zanuncio & Colodette [145] observaram teor de lignina solúvel variando de 2,95% a 4,29%, faixa que inclui o observado no presente estudo.

O teor de cinzas variou de 0,26% (Clone 2042) e 0,42% (Clone 2583). Segundo Brasileiro & Colodette [146], em madeiras do gênero *Eucalyptus*, os teores de minerais variam entre 0,20% a 1% da massa seca. Baixos teores de minerais são desejáveis ao uso energético da madeira.

Para os monossacarídeos neutros da madeira, verificou-se que a glucose constituiu a maior porção dos carboidratos (Tabela 13), apresentando média geral de 64,16% e variação de 59,1% (clone 2583) a 70,7% (clone 2136). Esse resultado era esperado, visto que uma quantidade majoritária da glucose compõe o polissacarídeo mais abundante da madeira, que é a celulose. A xilose também apresentou variação expressiva entre os clones, apresentando valores entre 16,2% (clone 2136) e 26,7% (clone 2583) (Tabela 13). A forma anidra da xilose é a xilana, sendo esse açúcar a fração dominante das hemiceluloses em madeiras de folhosas. Os outros açúcares, que incluem a ramnose, arabinose, manose, galactose, foram os constituintes minoritários, apresentando médias de 0,21%, 0,15%, 1,78 e 1,67%, respectivamente.

Os valores observados para a composição monomérica dos açúcares obtidos neste estudo estão de acordo com outros valores encontrados na literatura para madeiras do gênero *Eucalyptus* [147], [148], [149], [150].

Os ácidos urônicos da madeira, constituídos principalmente pelos ácidos 4-Ometilglicurônico e galacturônico, representam uma fração de cerca de 3-5% da sua massa. As unidades de ácido glicurônico predominam nas xilanas, enquanto as de ácido galacturônico são constituintes das pectinas [151]. O teor de ácidos urônicos (Tabela 13) apresentou variação de 2,6% (clone 2331) a 3,41% (clone 2136). Este resultado foi semelhante ao observado por outros autores. Gomide et al. [152], avaliarando a madeira de diferentes clones de *Eucalyptus* spp., encontraram valores variando de 3,2% a 4,7%. Gomes et al. [153] ao estudar clones comerciais de eucalipto, observaram valores de ácidos urônicos que variaram entre 3,0% e 4,1%.

Os acetatos também fazem parte das hemiceluloses, por estarem conectados à cadeia de xilana. O teor de acetatos variou de 2,24% (Clone 2136) e 5,25% (Clone 2068). Este resultado foi semelhante ao encontrado por Gomes et al. [153] que reportaram teor variando de 1,6% e 3,0% para madeira de *Eucalyptus* spp., enquanto que Gomide et al. [144] encontraram valores de teor de acetatos entre 2,6% e 3,1%, para clones comerciais de *Eucalyptus* spp..

A composição dos extrativos lipofílicos está apresentada na Tabela 3. Os resultados obtidos mostram que os extratos lipofílicos dos clones estudados são constituídos, principalmente por esteróides, ácidos graxos e aromáticos, o que está em concordância com estudos realizados Cruz et al. [154] e Gonzalez et al. [155] que avaliaram a madeira de espécies de eucalipto.

Compostos aromáticos extraídos em equivalem a 15,9% do total de compostos identificados. Dos compostos aromáticos identificados, o aldeído sinapílico e os ácidos vanílico, siríngico e benzoico já haviam sido identificados em *E. globulus* [156].

A análise dos dados das Tabelas 14 e 15 mostra a predominância de esteróides nos extratos, em relação aos demais componentes. No extrato em diclorometano os esteróides corresponderam a 40,16% do total de compostos identificados. Assim como observado por Freire et al. [156] nos extrativos de *E. globulus*, o ß- sitosterol foi o esteróide predominante. Foram também identificados os esteróides Estigmastanol, γ-Sitostenone, Alceno e Esqualeno.

Tabela 14 - Constituintes aromáticos e ácidos da madeira de clones de *Eucalyptus* spp. identificados nos extratos lipofílicos em diclorometano.

Família dos Compostos	**Clones**									
	2042	**2136**	**2037**	**2068**	**2115**	**2583**	**2331**	**2630**	**2034**	**1528**
Aromáticos	18,0	22,7	0,0	9,9	17,2	18,1	13,1	0,0	10,7	25,4
Syringol	1,3	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2,6-Dimetoxibenzoquinona	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ácido 3-hidroxibenzóico	0,7	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Vanilina	2,1	3,3	0,0	1,6	3,3	1,0	0,0	0,0	0,0	3,6
1,4-Di-hidroxi-2,6-dimetoxibenzeno	1,1	1,1	0,0	1,5	2,4	1,1	1,0	0,0	0,5	2,3
3,5-Dimetoxi-4-hidroxibenzaldeído	3,0	3,1	0,0	2,1	4,4	0,9	0,0	0,0	0,8	3,5
Ácido Vanílico	1,9	3,8	0,0	1,2	2,9	4,5	2,1	0,0	2,3	3,6
4-Hidroxi-3-metoxicinamaldeído	1,4	1,4	0,0	1,5	2,6	1,2	1,3	0,0	1,4	2,7
Ácido Siríngeo	1,6	2,1	0,0	0,8	1,6	2,1	1,3	0,0	1,7	2,3

2-hidroxi-1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-etanona	1,1	1,2	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	0,8	1,5
Antraquinona	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0
Sinapaldeído	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7
3-Hidroxi-1- (4-hidroxi-3-metoxifenil) -propan-1-ona	1,7	2,2	0,0	1,2	2,0	2,7	1,7	0,0	1,9	2,4
2,3-Dihidroxi-1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-propan-1-ona	1,1	2,3	0,0	0,0	0,0	3,5	0,7	0,0	1,3	1,8
Ácidos graxo	23,6	19,1	31,3	19,9	27,2	22,6	29,0	26,7	27,0	24,4
Ácido Decanoico	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ácido Dodecanoico	0,8	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0	1,7	1,1
Ácido Pentadecanoico	0,6	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ácido Hexadecanoico	12,6	11,0	21,3	11,2	16,6	14,0	15,1	18,1	14,5	15,7
Ácido Octadecanoico	4,7	5,1	10,0	4,8	8,9	6,4	5,7	8,6	5,9	5,9
Ácido Eicosanoico	0,8	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	0,7	0,0
Ácido Docosanoico	0,9	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	0,0	0,7	0,0
Ácido Tetracosanoico	1,5	0,0	0,0	1,9	1,7	1,4	2,9	0,0	1,7	0,0
Ácido Hexacosanoico	1,7	0,0	0,0	2,0	0,0	1,8	1,9	0,0	1,8	1,7
Ácidos alcanoicos substituídos	15,0	11,0	0,0	10,7	8,9	10,8	12,4	0,0	15,3	14,5
9,12- Ácido Octadecanoico	6,7	5,3	0,0	3,3	2,5	4,0	4,6	0,0	6,8	7,2
trans-9- Ácido Octadecanoico	8,3	5,7	0,0	7,4	6,4	6,8	7,8	0,0	8,5	7,3

Tabela 15 - Constituintes químicos (álcoois graxos, esteroides, derivados de glicerol e triperpenos) da madeira de clones de *Eucalyptus* spp. identificados nos extratos lipofílicos em diclorometano.

Família dos Compostos	**Clones**									
	2042	**2136**	**2037**	**2068**	**2115**	**2583**	**2331**	**2630**	**2034**	**1528**
Álcool graxo	3,5	1,3	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
9-Decen-1-ol	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1-Docosanol	1,2	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1-Tetracosanol	1,5	0,0	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Esteróides	29,4	37,9	0,0	58,4	43,8	46,1	45,4	0,0	45,2	34,5
ß-Sitosterol	21,8	28,8	0,0	45,4	36,2	38,9	38,8	0,0	36,3	30,0
Estigmastanol	4,6	6,2	0,0	10,0	7,6	7,2	3,9	0,0	6,2	4,5
γ-Sitostenone	3,0	2,9	0,0	3,0	0,0	0,0	2,7	0,0	2,7	0,0
Alceno	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Esqualeno	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Derivados de Glicerol	1,7	1,1	0,0	0,0	0,0	1,6	0,0	10,5	0,0	1,2
Monopalmitina	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0
(3-Hidroxi-4-metoxifenil) etileno glicol	0,9	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2
4-Hidroxi-3-metoxifenilglicol	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,5	0,0	0,0
Triterpenos	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	0,0
Ácido asiático	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	0,0
Identificados	91,2	93,1	31,3	98,9	98,6	99,2	99,9	37,2	100,0	100,0
Não-identificados	8,8	6,9	68,7	1,1	1,4	0,8	0,1	62,8	0,0	0,0
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Os ácidos graxos também foram identificados em quantidades expressivas nos extratos, totalizando 29,56% do total de compostos identificados. Ácido hexadecanóico foi o composto principal em média 15% para os clones estudados, seguindo-se ácidos octadecanóico, tetracosanóico, hexacosanóico, dodecanóico, eicosanóico, docosacanóico, decanóico e pentadecanóico, similar ao observado por Dunlop-jones *et al*. [157] e Cruz et al. [154] em extratos de *E. globulus* para os quais os ácidos hexadecanóico e octadecanóico também foram os ácidos graxos de maior ocorrência.

Álcoois graxos, ácidos alcanóicos substituídos, derivados do glicerol e triterpenos estão presentes em baixos teores. Foram identificados também derivados de glicerol, para os clones 2042, 2136, 2583, 2630 e 1528, destacando-se o clone 2630 por apresentar a maior quantidade de derivados do glicerlo 10,5%.

O rendimento da extração em etanol-água (50% v/v) e a quantificação de polifenóis como taninos e flavonóides estão na Tabela 16.

Tabela 16 - Valores médios de rendimento em extração, fenóis, taninos, flavonoides da madeira de dez clones de *Eucalyptus* spp..

Clones	2042	2136	2037	2068	2115	2583	2331	2630	2034	1528
Rendimento da extração (%)	2,6	2,2	2,3	2,5	1,8	2,6	1,9	1,7	2,7	1,5
Conteúdo fenólico total (mg EAG/g de extrato)	471,6	367,6	423,8	379,3	349,0	360,2	447,4	586,6	321,4	541,4
Flavonóides (mg catequina/g de extrato)	118,5	175,7	256,8	148,2	143,8	221,7	110,5	236,5	73,6	112,0
Taninos (mg catequina/g de extrato)	33,0	56,9	33,7	28,9	40,3	65,1	37,4	60,6	28,1	53,8

Para os resultados das extrações com etanol: água (50% v/v) observou-se o valor médio de 2,2% de rendimento da extração entre os clones avaliados. Lima et al. [158] observaram para madeira de candeia, extração média em metanol: água (4:1, v v^{-1}), valor de 2,56%.

Os compostos fenólicos encontrados em extratos dos clones de *Eucalyptus* spp. são de grande interesse para o presente estudo, pois há na literatura grande carência de pesquisas que abordem sobre o conteúdo fenólico na madeira de espécies no gênero *Eucalyptus*. A maioria das pesquisas aborda sobre o conteúdo fenólico presente na casca e não no lenho.

A natureza polifenólica do extrato é mostrada pelos teores de compostos fenólicos, flavonóides e taninos (Tabela 16). Os fenóis totais variaram de 321,4 mg EAG/g de extrato (Clone 2034) a 586,6 mg EAG/g de extrato (Clone 2630), flavonóides de 73,6 mg catequina/g de extrato (Clone 2034) a 256,8 mg catequima/g de extrato (Clone 2038) e taninos a partir de 28,9 mg catequina/g de extrato (Clone 2068) a 65,1 mg catequima/g de extrato (Clone 2583).

Santos et al. [159] relataram o conteúdo de fenóis totais em extratos metanol: água de cascas de *Eucalyptus globulus* de 413,8 mg de EAG/g de extrato. Vázquez et al. [160] relataram para cascas de *Eucalyptus globulus* extraídas com etanol: água e metanol: água, ambos 50:50 (v/v), rendimentos de 223 mg EAG/g de extrato e 201

mg EAG/g de extrato, respectivamente. Sartori et al. [161] observaram em extrato etanol: água (50 % v/v) de cascas de dois híbridos de *E. urophylla* rendimento de 360,5 e 401,2 mg EAG/g de extrato. Lima et al. [158] relataram o conteúdo de fenóis totais em extratos metanol: água de madeiras de candeia de 0,93 mg g^{-1} de madeira.

Foi observado valor médio da concentração de flavonoides de 159,7 mg catequina/g de extrato. Puttaswamy et al. [162] relataram valores similares em extratos etanólicos de cascas de *E. tereticornis* 160 µg de rutina/mg de extrato. Sartori et al. [161] observaram em extrato etanol: água (50 % v/v) de cascas de dois híbridos de *E. urophylla* rendimento de 152,8 e 204,0 mg catequina/g de extrato.

O teor médio de taninos observado nos extratos da madeira dos clones de *Eucalyptus* spp. foi de 43,8 mg de catequina/g de extrato (Tabela 16). Os valores encontrados na literatura para extratos de cascas de espécies de Eucalyptus são: 40,0 mg EAG/g de extrato em etanol: água (75:25) em cascas de *E. globulus* [163], 103 µg de ácido tânico/mg de extrato metanol: água em cascas de *E. tereticornis* [162] e 67,7 mg de catequina/g de extrato etanol: água (50 % v/v) de cascas de dois híbridos de *E. urophylla* [161]. Lima et al.[158] relataram o teor médio de taninos em extratos metanol: água de madeiras de candeia de 0,29 mg g^{-1} de madeira.

4 CONCLUSÕES

Foi verificado que os teores de extrativos lipofílicos obtidos por extração direta com diclorometano foram relevantes para a caracterização química da madeira. Os extrativos desses clones apresentaram diferenças quantitativas, apesar de qualitativamente serem muito semelhantes. Os clones possuem quantidades favoráveis de extrativos fenólicos, os quais são relevantes para uso energético da madeira.

Dos monossacarídeos observou-se predominância da glucose e xilose, como era esperado.

Para a produção de energia o clone 2583 se destacou por apresentar os maiores valores de extrativos totais, lignina, teor de xilose e teor de taninos.

Vale destacar que o valor do teor de glucose observado para o clone 2136, superior a 70%, indica que este material genético possui potencial para a produção de celulose.

Foram quantificados e identificados os compostos fenólicos: flavonóides e taninos.

Os clones além de serem considerados matérias-primas de boa qualidade para o uso energético da madeira. Pode-se inferir também sobre a valorização dos extrativos identificados com base nas funcionalidades químicas.

Ao avaliar conjuntamente os parâmetros químicos, os clones que tendem a oferecer os melhores desempenhos e merecem ser trabalhados geneticamente com intuito de elevar o potencial energético foram os clones 2583, 2156, 2068 e 2037.

Estudos mais avançados que envolvam outras características da madeira, idade e fatores ambientais devem ser desenvolvidos ampliando a base de informações a fim de selecionar clones para o uso energético.

CAPÍTULO 5 - RELAÇÕES ENTRE AS PROPRIEDADES QUÍMICAS E PARÂMETROS DE COMBUSTIBILIDADE DA MADEIRA DE CLONES *EUCALYPTUS* spp.

RESUMO

O objetivo do estudo foi avaliar a influência da composição química molecular e imediata, composição monomérica dos polissacarídeos, constituintes lipofílicos presentes no extrato em diclorometano e composição fenólica sobre a combustibilidade das madeiras dos clones E*ucalyptus* spp.. Foram avaliados dez clones, aos seis anos de idade, por meio das análises das composições químicas (composição química molecular e imediata, composição monomérica dos polissacarídeos e composição fenólica) e análises termogravimétricas (TG /DTG). Para a avaliação da combustibilidade foram considerados os parâmetros: temperatura de ignição (Ti), temperatura final da combustão (Tf), índice característico da combustão (S), índice de ignição (Di), tempo correspondente à máxima taxa de combustão (tp) e tempo de ignição (tig). Os parâmetros taxa máxima da combustão, índice característico da combustão e índice de ignição apresentaram relações significativas e inversamente proporcionais com os teores de lignina, extrativos solúveis em etanol e xilose, e apresentaram relações significativas e diretamente proporcionais com os teores de holocelulose, extrativos solúveis em água fria, glucose e álcoois graxos. Constatou-se ainda que os flavonóides e taninos apresentaram relação significativa e diretamente proporcional à temperatura correspondente ao final da combustão.

Palavras-chaves: Madeira; Correlações; Propriedades Químicas; Combustão.

ABSTRACT

The purpose of this study was to evaluate the influence of molecular and immediate chemical composition, monomeric composition of polysaccharides, lipophilic constituents present in the dichloromethane extract and phenolic composition on wood combustion of clones of *Eucalyptus* spp. Ten clones were evaluated at six years of age by means of chemical analyses (molecular and immediate chemical composition, monomeric composition of polysaccharides and phenolic composition) and thermogravimetric analyses (TG/DTG). For the combustibility evaluation, the following parameters were considered: ignition temperature (Ti), final temperature of the combustion (Tf), characteristic index of combustion (S), ignition index (Di), time corresponding to the maximum rate of combustion (tp) and ignition time (tig). The parameters: maximum rate of combustion, combustion index and ignition index, presented significant and inversely proportional relationships with the lignin, extractive soluble in ethanol and xilose; while they presented significant and directly proportional relationships with holocellulose contents, extractives soluble in cold water, glucose and fatty alcohols. It was also observed that the flavonoids and tannins had a significant and directly proportional relationship with the temperature corresponding to the end of combustion.

Keywords: Wood; Correlations; Chemical properties; Combustion.

1 INTRODUÇÃO

A demanda crescente de energia em decorrência do aumento populacional e da atividade industrial pode ser suprida, em parte, pela biomassa de origem florestal que se apresenta como potencial alternativa a ser utilizada como fonte de energia limpa, renovável e produtora de empregos [164]. A biomassa florestal possui características que permitem sua utilização de variadas formas, destacando-se a produção do carvão vegetal e queima direta da madeira e resíduos da exploração.

O uso racional de recursos renováveis paralelo à redução do consumo de combustíveis fósseis, promoveu a biomassa à fonte energética favorável ambientalmente, por causa do balanço de carbono, em que tecnologias mais eficientes para a conversão da biomassa em energia térmica e elétrica têm sido destacadas, visando o seu melhor aproveitamento.

Considerando os plantios florestais no Brasil, as principais espécies utilizadas para a produção de lenha para uso energético pertencem ao gênero *Eucalyptus* [15]. A ampla utilização se deve à adaptação destas espécies aos diferentes climas existentes no país e, consequentemente, elevada produtividade volumétrica e da boa qualidade da madeira. O bom desempenho da cultura é também em grande parte resultante do intenso melhoramento genético realizado e do manejo florestal adequado [43].

Com a alta competitividade do mercado as empresas florestais buscam permanentemente por materiais genéticos mais produtivos e com propriedades da madeira adequadas para geração de energia. Há muitos materiais genéticos melhorados para o aprimoramento das propriedades tecnológicas da madeira, com vistas à produção energética de melhor qualidade. No entanto, as pesquisas são necessárias para possibilitar o aprimoramento contínuo dos materiais genéticos [44].

Para melhor utilização das espécies ou clones de eucalipto visando a produção energética, torna-se necessário o conhecimento da composição química da madeira para a avaliação de sua qualidade, bem como a otimização da tecnologia no controle de qualidade dos processos que visam seu uso energético.

A madeira pode ser definida como um biopolímero tridimensional, formado por celulose, hemiceluloses e lignina, e uma menor quantidade de extrativos e materiais inorgânicos [126]. A celulose, hemiceluloses e lignina estão organizados

numa proporção aproximada de, respectivamente, 50:20:30%, somados aos extrativos, geralmente formados por terpenos, óleos essenciais, resinas, fenóis, taninos, ácidos graxos e corantes [133].

Torna-se primordial a seleção de espécies ou clones de *Eucalyptus* para a produção de florestas energéticas, visando homogeneizar as propriedades químicas da madeira e melhorar as propriedades energéticas, teor de carbono fixo, teor de matérias voláteis, poder calorífico, além de reduzir o teor de minerais [63].

As principais rotas de conversão de biomassa são a combustão, liquefação, fermentação, biodigestão, gaseificação e pirólise. Nos diversos processos de conversão, pode-se observar um comportamento térmico intrínseco da biomassa utilizada, o qual irá servir de parâmetro de qualidade, e dessa forma, direcionar ou não o uso da mesma como fonte energética. Para isso, podem ser utilizadas as análises termogravimétricas, que são consideradas ferramentas importantes para avaliar o comportamento durante a degradação térmica da madeira [102]. A partir das curvas termogravimétricas é possível obter parâmetros para a avaliação da combustão da madeira como as temperaturas de ignição e final da combustão, os picos de máxima perda de massa, tempo de ignição, tempo da combustão, índices de ignição e de combustão [103], [114]. Fatores estes determinantes para a avaliação do potencial da biomassa para a combustão direta.

Nesse contexto, o presente estudo teve por objetivo avaliar a influência da composição química molecular e imediata, composição monomérica dos polissacarídeos, constituintes lipofílicos presentes do extrato em diclorometano e composição fenólica sobre a combustibilidade das madeiras dos clones de E*ucalyptus* spp..

2 METODOLOGIA

As análises das propriedades físicas, químicas (molecular e imediata) e poder calorífico foram realizadas no Laboratório de Biomateriais do Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Brasil. As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Análises REQUIMTE – Rede Química e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Caparica, Portugal. As análises de composição química monomérica dos polissacarídeos e composição

fenólica da madeira dos clones de *Eucalyptus* spp. foram realizadas no Laboratório de Anatomia do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.

Neste estudo foram avaliados dez clones de *Eucalyptus* spp. aos 6 anos de idade, provenientes de teste clonal instalado em espaçamento 6 x 1 m, pertencentes a empresa APERAM BioEnergia, localizada no município de Itamarandiba, Minas Gerais, Brasil (Tabela 17). O município de Itamarandiba possui coordenadas geográficas 17,86°S de latitude e 42,86°W de longitude. A precipitação média anual varia de 1150 a 1450 mm, a temperatura média anual do município é de 20,1°C e o clima é tropical de altitude Cfa, (Koppen) com duas estações bem distintas. Os solos que predominam na região são luvissolos férricos, ferralsolos ácricos e arenossolos. A tipologia florestal que se destaca é o cerrado, desde os cerradões a campos, com pequenas ocorrências de matas semideciduais e caducifólias, especialmente nos afloramentos com calcário [46].

Tabela 17 - Relação dos materiais genéticos avaliados e valores das características de crescimento da árvore.

Clone	Cruzamento		DAP (cm)	Altura (m)	
				Total	Comercial
2042	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	*E. urophylla* x *E. grandis*	13,39	23,07	21,40
2136	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	16,55	26,06	24,54
2037	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	*E. urophylla* x *E. grandis*	15,25	25,40	23,72
2068	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	15,25	25,37	22,87
2115	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	15,39	23,63	21,03
2583	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. pelita*	14,67	22,60	21,37
2331	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	15,84	24,30	22,10
2630	*E. urophylla* x *E. grandis*	*E. pelita*	15,07	24,30	22,52

2034	*E. camaldulensis* x *E. grandis*	*E. urophylla* x *E. grandis*	13,20	23,03	21,23
1528	*E. grandis*	*E. urophylla* x *E. grandis*	14,92	22,70	20,64

DAP = diâmetro a altura do peito.

Foram selecionadas três árvores de diâmetro médio por clone evitando efeito de borda e escolhendo árvores sadias com o objetivo de representar da melhor forma os clones estudados. Para cada árvore selecionada retirou-se discos de aproximadamente de 2,5 cm de espessura em sete posições longitudinais, ou seja, a 0%, 2%, 10%, 30%, 50%, 70% e 100% da altura comercial de cada árvore. A altura comercial foi definida até a circunferência de 9,4 cm (Figura 9). Os discos retirados das árvores foram seccionados em quatro cunhas passando pela medula, duas cunhas opostas foram destinadas para as análises químicas e termogravimétricas da madeira, conforme mostra a Figura 9.

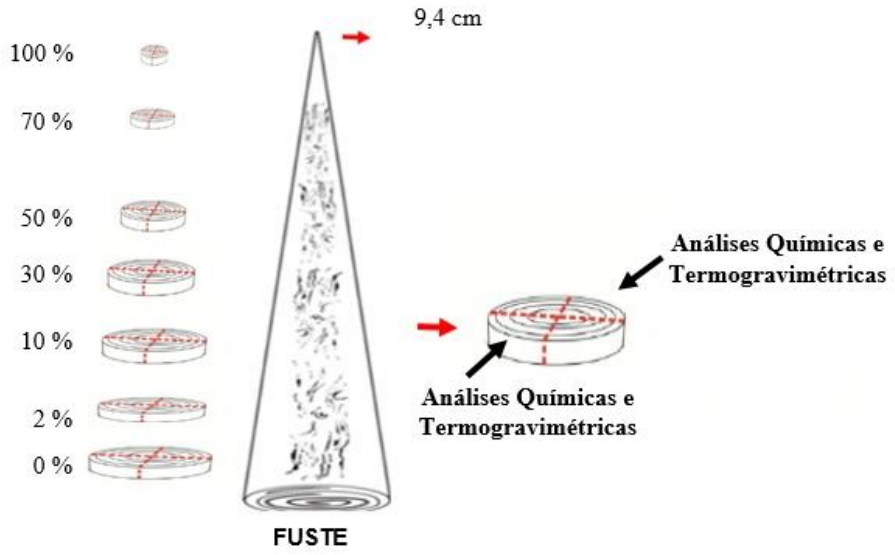


Figura 9 - Amostragem nas árvores dos materiais avaliados.

Foram realizadas análises de composição química molecular e imediata (Tabela 18), composição lipofílica dos extrativos, composição monomérica dos polissacarídeos, composição fenólica e análises térmicas em atmosfera oxidativa das madeiras dos clones de *Eucalyptus* spp..

Tabela 18 - Caracterização química da madeira.

Análises	Método	Refência
Extrativos solúveis em diclorometano, etanol e água	TAPPI 204 cm-97 (adaptado)	[137]
Lignina insolúvel	TAPPI 222 om-11	[138]
Lignina solúvel	TAPPI UM 250	[139]
Teor de materiais voláteis	D1762-84	[47]
Teor de cinzas	D1762-84	[47]
Teor de carbono fixo	Teor de carbono fixo (%) = 100 – (Teor de materiais voláteis + Teor de Cinzas)	-
Holocelulose	Holocelulose (%) = 100 – (Teor de lignina total + Teor de extrativos + Teor de Cinzas)	-

Os extratos lipófilos das madeiras dos clones que foram solubilizados em diclorometano foram recuperados como um resíduo sólido após evaporação do solvente e secos a vácuo à temperatura ambiente durante a noite. Foram utilizadas alíquotas (2 mg) de cada amostra, as quais foram derivatizadas. Para se avaliar a presença de estruturas esterificadas, 2 mg dos extratos de diclorometano foram dissolvidos em NaOH 0,5 mol L^{-1} em metanol: água (50%) e aquecidos a 100 °C, sob atmosfera de nitrogênio, durante 1 h. A mistura da reação foi arrefecida, acidificada com HCl 1 mol L^{-1} até pH 2, e extraído três vezes com diclorometano, e, em seguida, o solvente foi evaporado até a secura (a vácuo). A derivatização das amostras foi efetuada antes da análise. Os extratos foram dissolvidos em 100 µL de piridina e os compostos com grupos hidroxila e carboxila foram trimetilsilatados em trimetilsilil (TMS) éteres e ésteres, respectivamente, pela adição de 100 µL de cloreto de bis (trimetilsilil) trifluoroacetamida (BSTFA). A mistura foi aquecida a 60 ºC durante 30 minutos em estufa. Os extratos foram derivatizados e imediatamente analisados por GC-MS por injeção num GC-MS Agilent 5973 MSD nas seguintes condições: coluna Zebron 7HG-G015-02 (30 m, 0,25 mm; ID, 0,1 µm de espessura de filme), fluxo 1 mL min^{-1}, injetor a 380 ºC, programa de temperatura do forno, 100 ºC (1 min), taxa de 10 °C min^{-1} até 150 °C, taxa de 4 °C min^{-1} até 300 °C, taxa de 5 °C min^{-1} até 370 ºC, a taxa de 8 °C min^{-1} até 380 ºC (5 minutos). A fonte MS foi mantida a 220 ºC e os

espectros de massas de impacto de elétrons (EI-MS) foram coletados a 70 eV de energia. Os compostos foram identificados como derivados de TMS por comparação de seus espectros de massa com uma biblioteca espectral GC-MS (Wiley, NIST), e comparando os seus perfis de fragmentação com os dados publicados, compostos de referência, padrões de fragmentação iônica e/ou tempos de retenção [140], [141]. A verificação completa do cromatograma foi utilizada a fim de encontrar todos os compostos possíveis. Para a análise semiquantitativa da área dos picos nos cromatogramas de íons totais da análise por GC-MS foi integrado e as suas proporções relativas expressas como percentagem da área total do cromatograma. Cada alíquota foi injetada em triplicata e os resultados apresentados por média.

O conteúdo dos monossacarídeos neutros (ramnose, arabinose, xilose, galactose, manose, glicose) foram quantificados na solução ácida remanescente da análise das ligninas, por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção amperométrica pulsada (HPLC-PAD), usando um sistema Dionex ICS-3000 (Dionex, Sunnyvale, CA). A separação foi realizada com colunas de troca aniônica Aminotrap mais Carbopac SA10 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA), utilizando um gradiente linear de soluções de NaOH e CH_3COONa como eluente a um fluxo de 1,0 mL min^{-1} (0±20 min 18 mM NaOH; 20±25 min 50 mM NaOH + 170 mM CH_3COONa; 25±40 min 50 mM NaOH + 170 mM CH_3COONa) a 30 ºC.

O conteúdo de compostos fenólicos totais foi determinado pelo método de Folin-Ciocalteau. Para isso, misturou-se 100 µL de extrato hidroalcóolico com 4 mL de reagente Folin-Ciocalteau e após 6 minutos adicionou 4 mL de solução de Na_2CO_3 a 7%. A mistura foi levada em banho de termostatizado por 15 minutos a 45 °C e posteriormente foi feita a medida da absorbância a 760 nm. A curva de calibração foi preparada utilizando ácido gálico como um padrão (0-150 mg. mL^{-1}). O teor de fenol total foi expresso em miligramas de equivalentes de ácido gálico (EAG) /100 g do extrato da madeira.

O conteúdo de flavonóides foi determinado por um ensaio colorimétrico com cloreto de alumínio. Uma alíquota de 1,0 mL do extrato foi misturada com 4,0 mL de água deionizada, seguido por 0,3 mL de uma solução de $NaNO_2$ a 5%. Após 5 minutos, adicionaram-se 0,3 mL de uma solução de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ a 10%. Após mais 5 minutos adicionaram-se 2,0 mL de solução de NaOH 1 mol L^{-1}, e o volume total foi

ajustado para 10,0 mL com água deionizada. A absorbância foi medida a 510 nm, e os resultados foram expressos em miligramas equivalentes de (+) -catequina (CE) /100 g do extrato do material seco.

O teor de taninos foi obtido pelo método de vanilina-H_2SO_4 [142]. Uma alíquota de 1,0 mL do extrato foi misturada com 2,5 mL de solução de vanilina em metanol a 1,0 % (m/v) e depois com 2,5 mL de solução de ácido sulfúrico em metanol absoluto a 25% (v/v) para a reação com os polifenóis presentes no extrato e a vanilina. A solução em branco foi preparada no mesmo procedimento sem vanilina. Após 15 minutos, as absorbâncias foram medidas a 500 nm, e os resultados foram expressos em miligramas equivalentes de (+) -catequina (CE) /100 g de extrato do material seco.

A análise termogravimétrica da madeira, foi realizada em atmosfera oxidativa (O_2), utilizando-se o aparelho termogravimétrico Setaram Labsys, da marca Evo. O fluxo utilizado foi de 50 mL min^{-1} e a amostra moída de, aproximadamente, 4 mg, previamente seca em estufa a 103 ± 5°C, foi submetida a um gradiente de temperatura, variando da temperatura ambiente até 550 ºC, com taxa de aquecimento de 5 ºC min^{-1}.

Para a avaliação da combustibilidade das madeiras de clones de *Eucalyptus* spp., foram considerados os seguintes parâmetros: Temperatura de ignição (Ti), Temperatura final da combustão (Tf), Índice característico da combustão (S), Índice de ignição (Di), Tempo correspondente à máxima taxa de combustão (t_p), Tempo de ignição (t_{ig}) e Taxa máxima de combustão $(d_m/d_t)_{máx}$.

A temperatura de ignição da madeira foi definida como a temperatura na qual a taxa de combustão aumentou a 1% min^{-1}, iniciando-se o maior processo de combustão. A temperatura final da combustão foi definida como a temperatura na qual a taxa de combustão diminuiu a 1% min^{-1} e refere-se ao final do processo de combustão [104], [86], [105], [106].

O índice característico da combustão (S) foi obtido por meio da Equação 1 e o índice de ignição pela Equação 2, ambas propostas por Moon et al [106].

$$S = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)máx \times \left(\frac{dm}{dt}\right)médio}{(Ti^2 \times Tf)} \quad (1)$$

em que $(dm/dt)_{máx}$: Taxa de combustão máxima (% min^{-1}); $(dm/dt)_{médio}$: Taxa de combustão média; Ti: Temperatura de ignição (°C) e Tf: Temperatura final da combustão (°C).

$$Di = \frac{\left(\frac{dm}{dt}\right)máx}{tp \times tig} \quad (2)$$

em que, $(dm/dt)_{máx}$: Taxa de combustão máxima (% min^{-1}); tp: Tempo correspondente à máxima taxa de combustão (min) e tig: Tempo de ignição (min).

Para determinar as correlações existentes entre as propriedades químicas com os parâmetros de combustibilidade da madeira foi empregado o coeficiente de correlação de Pearson. Para as correlações significativas foram gerados modelos de regressão linear simples.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Pode-se observar que os clones de *Eucalyptus* spp. apresentaram composição química molecular bem semelhante. O teor médio de lignina apresentado pelos clones foi de 29,15%. Essa porcentagem é considerada satisfatória, especialmente nesse caso, em que se pretende avaliar, a influência das propriedades químicas da madeira sobre a queima direta. Corroborando com presente estudo, Frederico [135], ao avaliar a correlação entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de cinco clones de eucalipto aos três anos de idade, encontrou valores para teor de lignina variando entre 28,9% e 31,1% (Figura 10).

A porcentagem média de holocelulose observada nos diferentes materiais genéticos foi de aproximadamente 66%. Os resultados encontrados estão de acordo com os observados por Trugilho *et al*. [165] ao estudarem a composição química da madeira de clones de eucalipto aos sete anos de idade, objetivando selecionar materiais genéticos com maior potencial para a produção de carvão. Vale ressaltar que o comportamento da celulose e das hemiceluloses, diante da degradação térmica, apresenta perfil bastante instável e pouco resistente, colaborando para maior degradação. Segundo Bufalino et al. [37] é indicado que a biomassa apresente maior quantidade possível de lignina e menor de holocelulose em sua constituição, quando a finalidade é a combustão direta.

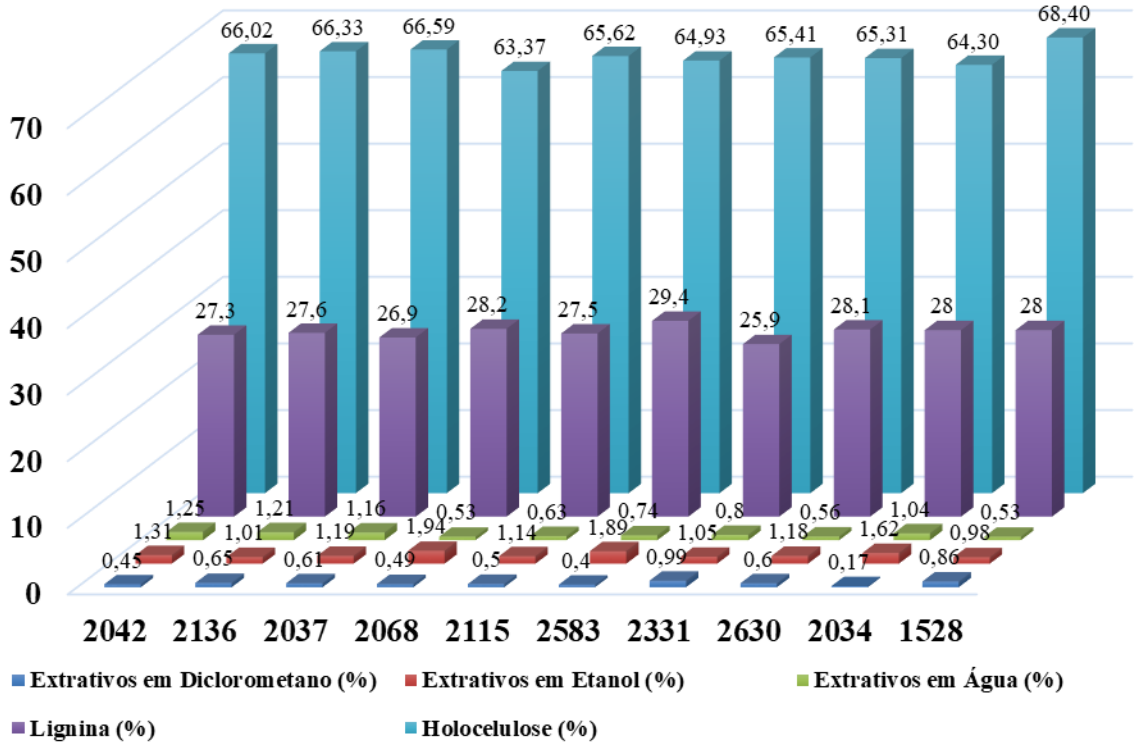


Figura 10 - Composição química molecular da madeira dos clones de *Eucalyptus spp.*.

Pela Figura 10 observa-se que o teor de compostos extraídos com etanol (1,33%) e água fria (0,845%) foram maiores que o percentual de extração obtido com diclorometano (0,57%). Isso destaca a natureza polar dos extrativos, incluindo tipicamente os compostos polifenólicos, justificando a menor proporção dos extrativos lipofílicos extraídos em diclorometano. Verifica-se no presente trabalho que os resultados encontrados para o comportamento do teor de extrativos é coerente com os dados apresentados na literatura, em que Arantes et al. [143], ao avaliarem o teor de extrativos *Eucalyptus* spp. em diferentes classes de diâmetro, observaram valores médios de extrativos totais variando de 1,94% a 3,88%. Quando se objetiva a produtividade energética, dependendo da resistência à degradação térmica dos extrativos presentes na madeira, maior porcentagem de extrativos poderá colaborar para o aumento no poder calorífico, em função destes compostos possuírem, de modo geral, elevado teor de carbono [135].

Os constituintes químicos lipofílicos identificados no extrato em diclorometano estão representados na Figura 11. Os resultados obtidos mostram que os extratos lipofílicos dos clones estudados são constituídos, principalmente por esteróides, ácidos graxos e aromáticos, o que está em concordância com estudos realizados por Cruz et al. [154] e González et al. [155] para espécies de madeira de eucalipto.

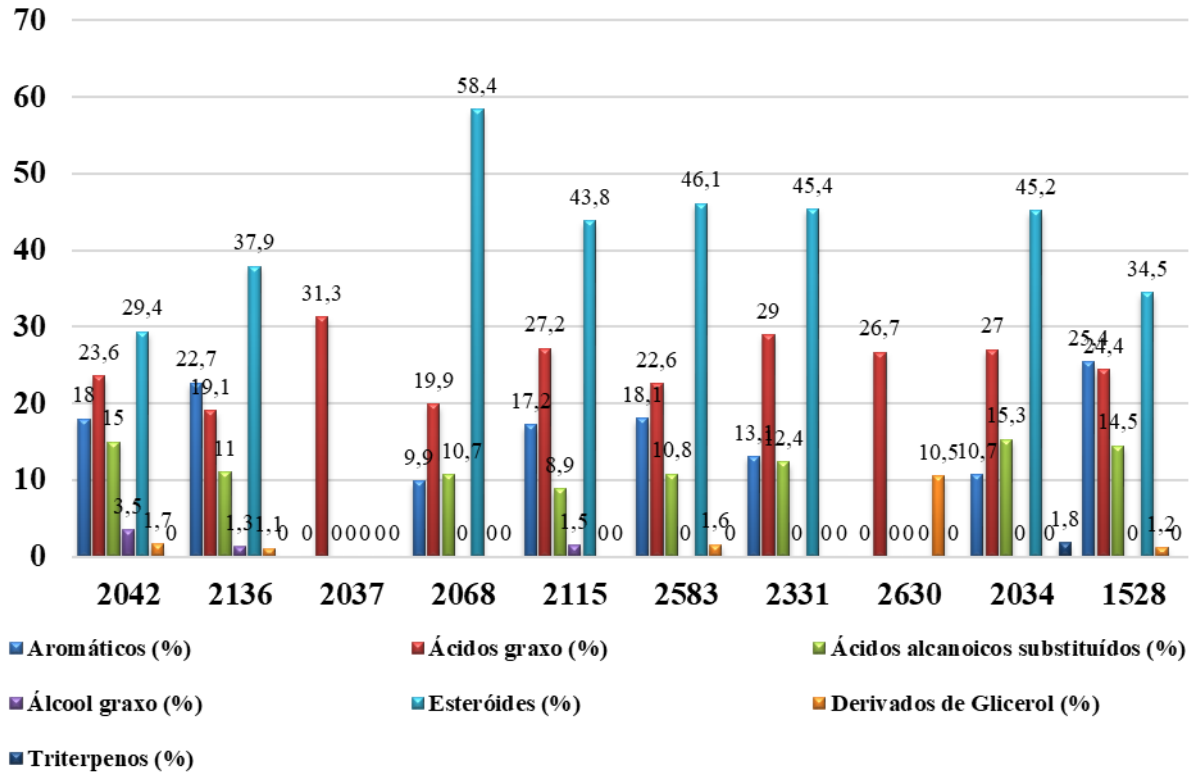


Figura 11 - Constituintes químicos identificados no extrato de diclorometano das madeiras dos clones de *Eucalyptus* spp..

Os resultados obtidos a partir da análise química imediata estão apresentados na Figura 12, em que foi evidenciada a similaridade entre os clones de eucaliptos em razão da baixa variabilidade para as propriedades avaliadas. O teor de matéria volátil variou de 82,05% a 84,47%, enquanto os teores de carbono fixo e cinzas variaram de 15,42% a 17,19% e 0,11% e 0,21%, respectivamente. Chaves et al. [40] encontraram valores semelhantes no estudo com *Eucalyptus* spp., em que os teores de materiais voláteis, carbono fixo e cinzas variaram de 83% a 85%, 15% a 16% e 0,2% a 0,4%, respectivamente.

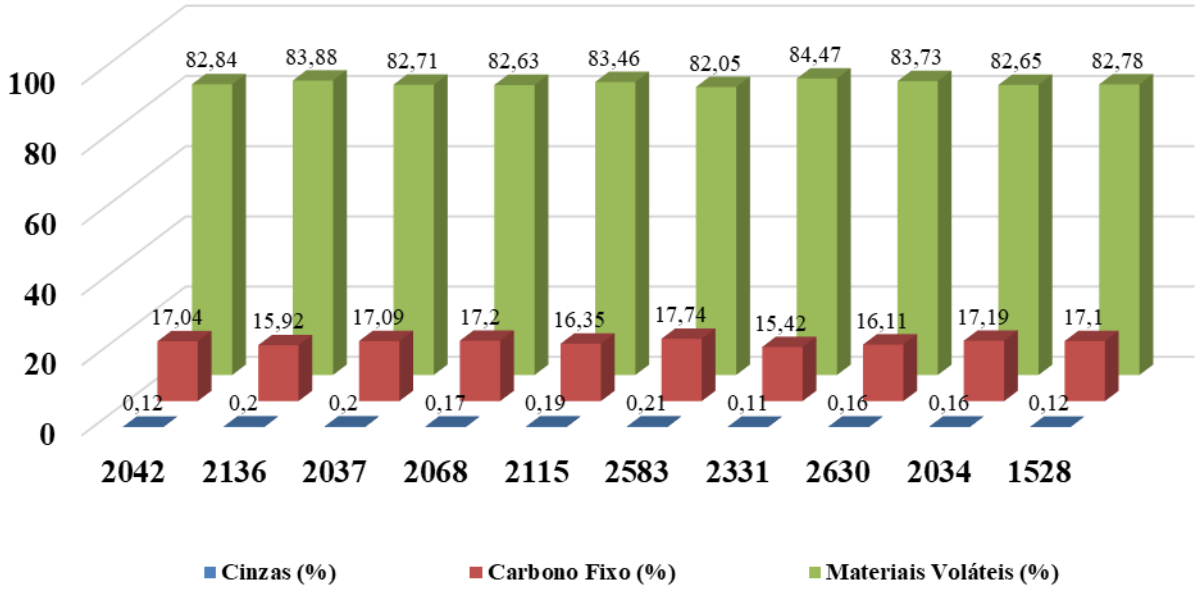


Figura 12 - Composição química imediata das madeiras de clones de *Eucalyptus* spp..

O poder calorífico superior (PCS) e o poder calorífico inferior (PCI) variaram pouco entre os clones avaliados (Figura 13). Vale destacar que o uso do poder calorífico inferior é importante porque não inclui o calor latente da água presente nos produtos de combustão, ou seja, é a quantidade real de energia produzida pela combustão completa do material (em base seca).

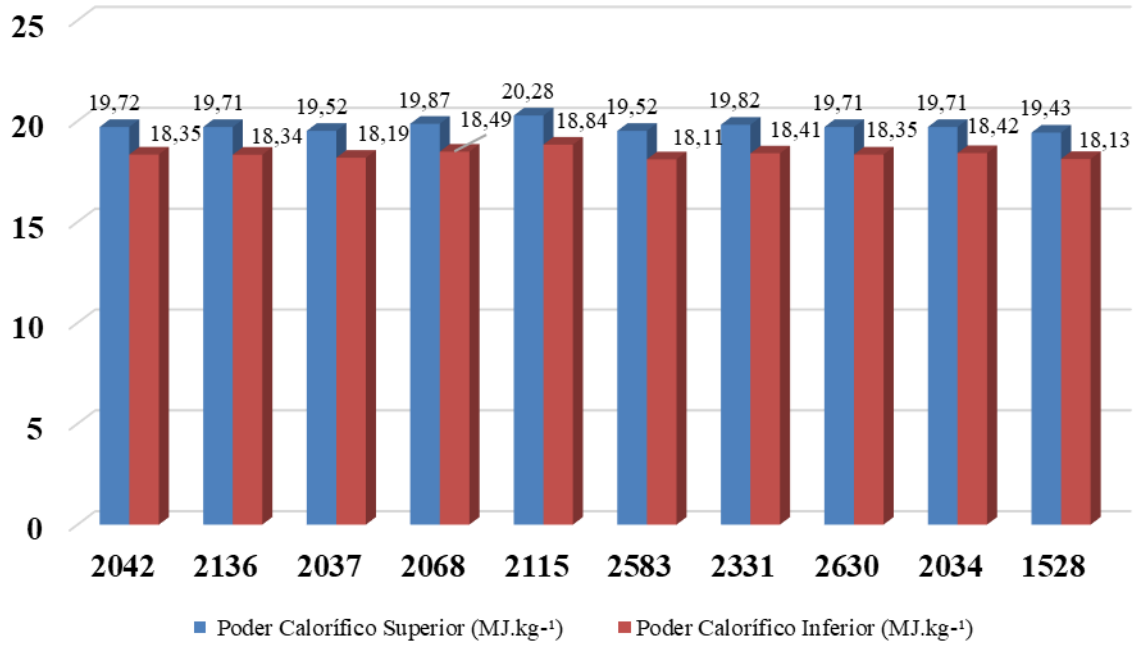


Figura 13 - Poder Calorifico superior e inferior das madeiras dos clones de *Eucalyptus* spp..

Valores encontrados nesse trabalho para o poder calorífico superior e inferior estão coerentes aos relatados na literatura para a madeira de *Eucalyptus*. Carvalho e Nahuz [166] encontraram valor médio de 4423 kcal/kg de poder calorífico superior para madeira do híbrido *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*, aos 84 meses de idade. Vale et al. [167] obtiveram valor médio de poder calorífico superior em 4641 kcal/kg para a madeira de *Eucalyptus grandis*, também aos 84 meses de idade.

Para os monossacarídeos neutros da madeira, verificou-se que a glucose e a xilose representaram as maiores porções dos carboidratos (Figura 14), apresentando média geral de 64,16% e 19,31%, respectivamente. Esse resultado é justificável, visto que a quantidade majoritária da glucose compõe a celulose e a xilose (xilana) é a fração dominante das hemiceluloses em madeiras de folhosas.

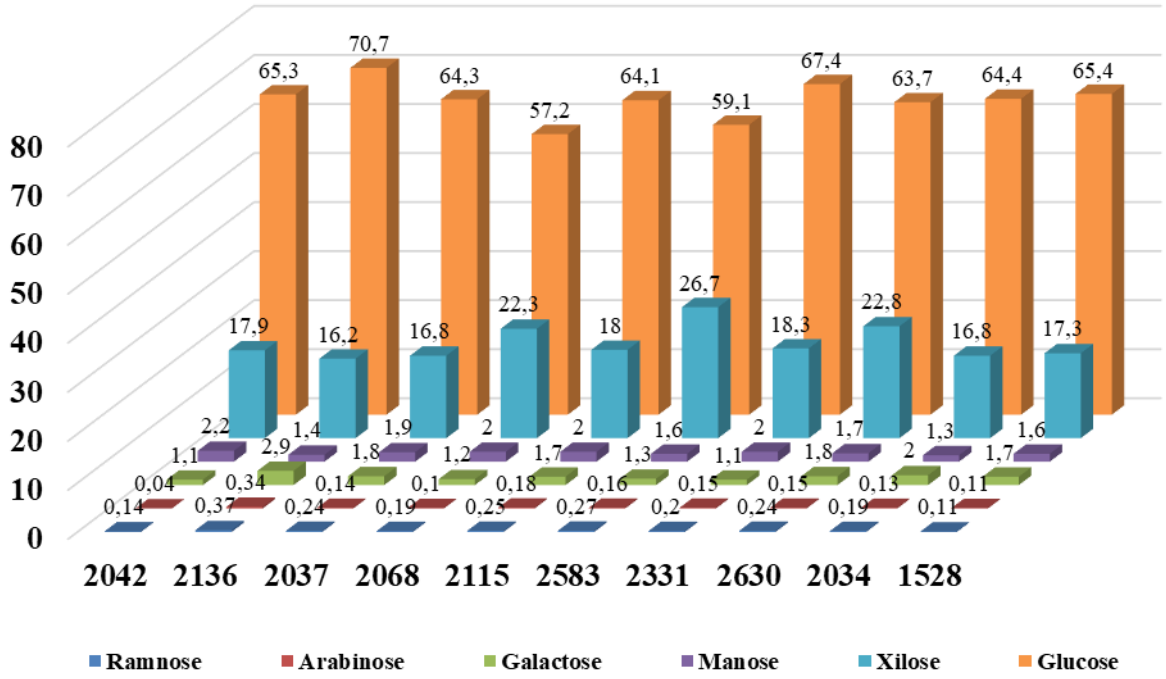


Figura 14 - Composição monomérica dos polissacarídeos das madeiras dos clones de *Eucalyptus* spp.

Os valores observados para a composição monomérica dos açúcares observados estão de acordo com valores encontrados na literatura para madeiras do gênero *Eucalyptus* [147], [148], [150].

Os teores de compostos fenólicos, flavonóides e taninos estão apresentados na Figura 15. Os extratos etanol: água (50 % v/v) dos clones apresentaram em média, conteúdo fenólico total de 424,83 mg EAG/g de extrato, flavonóides de 159,3 mg catequina/g de extrato e taninos de 43,78 mg catequina/g de extrato. Frederico [135] relata que, devido à natureza fenólica de diversos extrativos, esses são ricos em carbono, podendo contribuir com o aumento do poder calorífico da madeira.

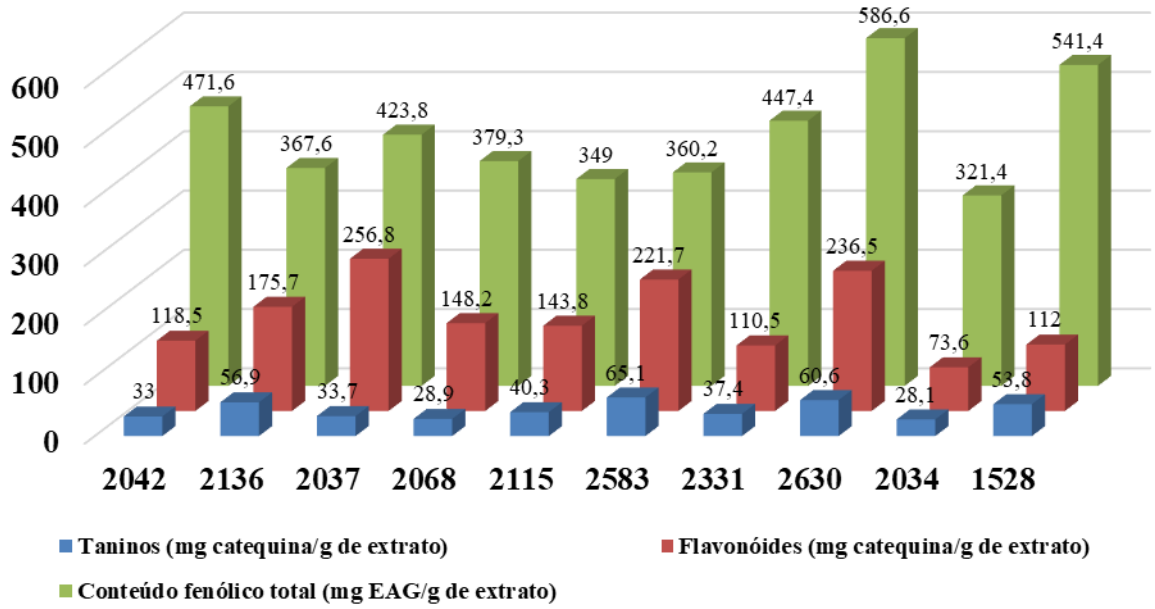


Figura 15 - Composição fenólica das madeiras dos clones de Eucalyptus spp..

Há dificuldade em realizar-se comparações com outros trabalhos devido a carência de informações sobre os conteúdos fenólicos no lenho, pois as pesquisas abordam sobre o conteúdo fenólico principalmente nas cascas e serapilheira e deve-se considerar as diferentes metodologias de extração.

Sartori et al. [161] realizando estudo químico das cascas de dois híbridos de *E. urophylla* observaram em extrato etanol: água (50 % v/v) rendimento em fenóis totais de 360,5 e 401,2 mg EAG/g de extrato, flavonóides de 152,8 e 204,0 mg catequina/g de extrato e rendimento em taninos de 74,3 e 61,1 mg de catequina/g de extrato.

Os parâmetros de combustibilidade são apresentados na Tabela 19. Leroy et al. [115] relataram que a facilidade de ignição está diretamente relacionada com a quantidade de gases voláteis emitidos pela decomposição térmica do combustível, os teores de matérias voláteis entre os clones avaliados foram semelhantes, sendo observado comportamento similar a temperatura de ignição que variou de 232,14°C a 239,35°C.

A temperatura final correspondente ao final da combustão, o tempo correspondente à máxima taxa de combustão e o tempo de ignição apresentaram variações de 427,10°C a 456,03°C; 52,79 minutos a 53,42 minutos e 41,11 minutos a

42,09 minutos, respectivamente. Os valores observados são coerentes ao encontrado por Protásio et al. [86], ao avaliar 14 clones de eucalipto, constatou temperatura final correspondente ao final da combustão igual a 438,24°C e tempo de ignição igual a 40,2 minutos.

García et al. [39] e Lewandowski & Kicherer [168] afirmaram que elevados teores de materiais voláteis em relação ao carbono fixo resultam na diminuição da temperatura de ignição da biomassa. Os clones apresentaram-se similares em relação aos teores de materiais voláteis e carbono fixo, apresentando assim baixa variabilidade para a taxa máxima de combustão, índice característico da combustão e ignição.

Tabela 19 - Parâmetros de combustibilidade das madeira dos clones de *Eucalyptus* spp..

Clone	Ti (°C)	Tf (°C)	$(dm/dt)_{máx}$ (% min^{-1})	Tp (min)	Tig (min)	S x 10^7 (%² min^{-2} °C^{-3})	Di x 10^3 (% min^{-3})
2042	234,31	434,82	10,78	52,92	42,08	4,15	4,84
2136	232,21	430,74	10,36	52,79	41,66	4,19	4,71
2037	232,22	437,57	10,14	53,16	41,66	4,04	4,58
2068	236,26	434,02	6,67	53,24	41,47	2,62	3,02
2115	235,90	434,77	9,23	53,28	41,73	3,6	4,15
2583	239,35	451,38	8,47	53,23	42,09	2,98	3,78
2331	232,14	437,97	9,92	53,15	41,31	4,07	4,53
2630	237,07	456,03	7,86	53,06	41,63	2,99	3,56
2034	234,44	427,1	8,37	53,28	41,11	3,44	3,82
1528	236,53	438,01	8,89	53,42	41,52	3,36	4
Médias	235,04	438,24	9,07	53,15	41,63	3,54	4,1
Cve (%)	1,07	2	9,58	0,3	0,99	11,72	9,28

Ti = temperatura de ignição; Tf = temperatura correspondente ao final da combustão; $(dm/dt)_{máx}$ = taxa máxima de perda de massa; t_p = tempo correspondente à máxima taxa de combustão; tig = tempo de ignição; S = índice característico da combustão; Di = índice de ignição. CVe = coeficiente de variação experimental.

Foram observados valores médios de taxa máxima de combustão, índice característico da combustão e índice de ignição de 9,58% min^{-1}; 3,5%² min^{-2} °C^{-3}; 4,1% min^{-3}, respectivamente (Tabela 19). Protásio et al. [86] observou valores

médios para os parâmetros de combustibilidade similares para clones de eucalipto, em que a taxa máxima de combustão, índice característico da combustão e índice de ignição, foram de 7,8% min^{-1}; 2,8%$^2min^{-2}$ °C^{-3}; 3,75% min^{-3}, respectivamente. Vale destacar que o índice característico da combustão (S) expressa a intensidade da combustão da madeira e quanto maior esse índice melhor, pois retrata o desempenho do combustível durante a queima [86], [114], [116]. O índice de ignição (Di) expressa a facilidade com que o combustível entre em combustão, logo a biomassa lignocelulósica com maior índice de ignição (Di) apresentará maior facilidade de se inflamar [86], [104], [116].

Na Tabela 20 encontram-se as correlações de Pearson entre os parâmetros da combustibilidade e a composição química molecular da madeira. Verifica-se que a temperatura de ignição da madeira apresentou correlação positiva e negativa, respectivamente, com extrativos solúveis em etanol e os solúveis em água. O teor de extrativos é maior quando se utilizam solventes mais polares, como o etanol, pois além de extraírem compostos polares como carboidratos e substâncias fenólicas, extraem também os compostos apolares. Apesar da água ser um solvente polar, o etanol possui maior polaridade e capacidade de extração. Vale ressaltar que a água utilizada na extração foi a água fria. Todavia, Tenório e Moya [112] ao avaliarem combustibilidade de espécies de rápido crescimento na Costa Rica, não observaram correlação entre extrativos solúveis em água fria e temperatura de ignição.

Tabela 20 - Correlações lineares entre a composição química molecular e os parâmetros de combustibilidade da madeira.

(%)	Ti (°C)	Tf (°C)	tp (min)	tig (min)	(dm/dt)max (% min-1)	S x 10^7 %²/(min² °C³)	Di x 10^3 (% min-3)
Lignina Total	0,44	0,27	0,10	-0,23	**-0,80**	**-0,72**	**-0,79**
	(0,20)	(0,46)	(0,79)	(0,53)	**(0,01)**	**(0,02)**	**(0,01)**
Extrativo em Diclorometano	-0,32	0,16	-0,01	-0,12	0,29	0,30	0,30
	(0,37)	(0,66)	(0,97)	(0,74)	(0,42)	(0,40)	(0,40)
Extrativo em Etanol	**0,53**	0,08	0,26	0,09	**-0,64**	**-0,67**	**-0,66**
	(0,12)	(0,84)	(0,47)	(0,81)	**(0,05)**	**(0,03)**	**(0,04)**
Extrativo em Água	**-0,67**	**-0,46**	**-0,65**	0,16	**0,75**	**0,78**	**0,75**
	(0,03)	**(0,18)**	**(0,04)**	(0,66)	**(0,01)**	**(0,01)**	**(0,01)**
Holocelulose	-0,20	0,02	0,00	0,20	**0,58**	**0,49**	**0,57**
	(0,59)	(0,97)	(0,99)	(0,59)	**(0,08)**	**(0,15)**	**(0,09)**

Ti = temperatura de ignição; Tf = temperatura correspondente ao final da combustão; $(dm/dt)_{máx}$ = taxa máxima de perda de massa; t_p = tempo correspondente à máxima taxa de combustão; tig = tempo de ignição; S = índice característico da combustão; Di = índice de ignição. Valores entre parênteses referem-se ao p-valor do teste t.

O teor de extrativos solúveis em água apresentou ainda correlação negativa com a temperatura final da combustão e o tempo correspondente à máxima taxa de combustão, indicando que as moléculas solúveis em água fria são menos resistentes a degradação térmica e menor será a duração da combustão. Tenório e Moya [112], ao avaliarem combustibilidade de espécies de rápido crescimento na Costa Rica, constataram que a temperatura final da combustão apresentou correlação positiva com o teor de extrativos solúveis em água quente, ou seja, quanto maior o teor de extrativos na madeira maior será a temperatura final de combustão. Deve ser ressaltado que quanto maior for a temperatura final da combustão maior será a eficiência de queima da biomassa, fato que não foi observado para a solubilidade em água fria.

A taxa máxima de combustão, o índice característico da combustão e de ignição apresentaram correlação positiva com o teor de extrativos solúveis em água fria e holocelulose e negativa com os teores de lignina e extrativos solúveis em etanol. A Figura 16 mostra a relação funcional estabelecida entre os teores de lignina e holocelulose com os parâmetros de combustibilidade da madeira.

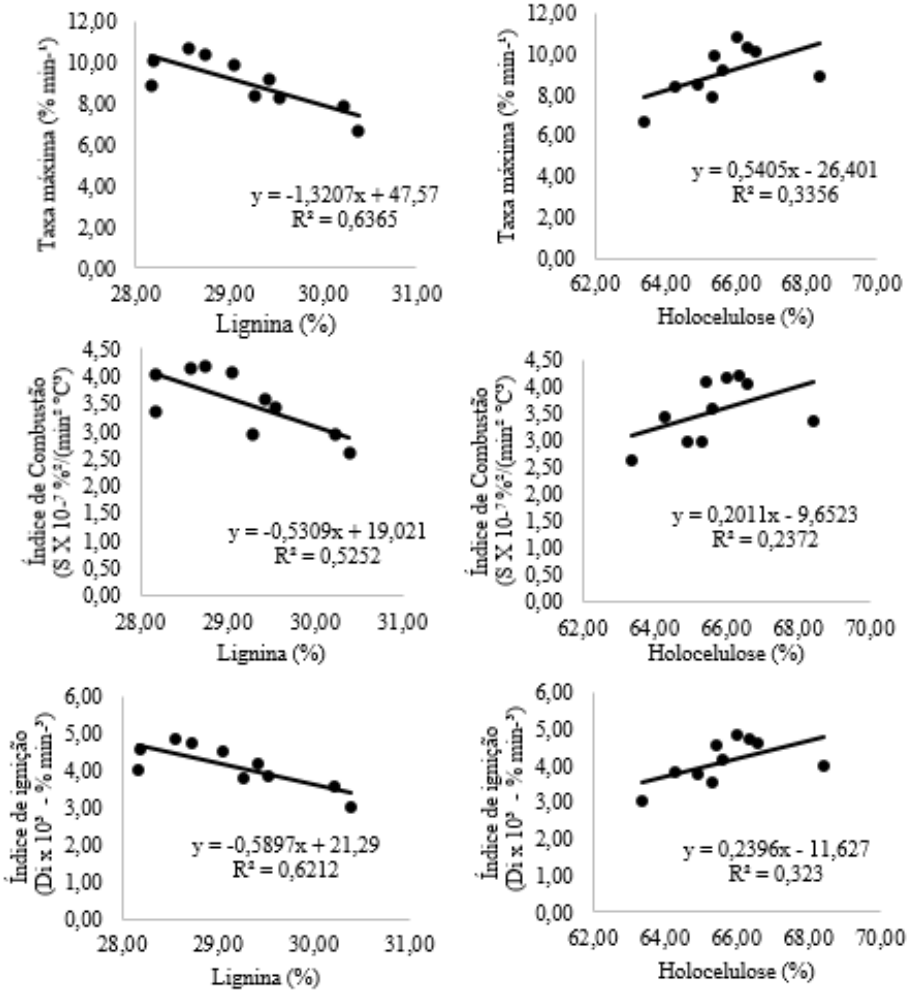


Figura 16 - Relação funcional entre os teores de lignina e holocelulose e os parâmetros de combustibilidade da madeira.

O elevado teor de holocelulose promove maior volatilização e aumenta a taxa de decomposição térmica da madeira, em temperaturas mais baixas e, consequentemente, aumenta a intensidade da combustão, em decorrência da maior liberação de materiais voláteis [86], [107]. Quanto maior a relação materiais voláteis/carbono fixo maior será a intensidade da combustão, menor a temperatura de ignição, menor o tempo de oxidação e maior a combustibilidade da biomassa [39], [86], [106], [168].

Quanto maior o teor de lignina maior será o teor de carbono fixo [36], pois a macromolécula de lignina apresenta maior quantidade de carbono e maior resistência à decomposição térmica. Segundo Protasio et al. [86] o teor de materiais voláteis correlaciona-se, positivamente, com a taxa máxima da combustão, o índice

característico da combustão e o índice de ignição enquanto comportamento contrário foi observado para o teor de carbono fixo da madeira em clones de *Eucalyptus*. Conforme sugerido por García et al. [39] e Lewandowski & Kicherer [168] quanto maior a relação materiais voláteis/teor de carbono fixo está correlacionada com a maior reatividade da combustão e com a facilidade de ignição, corroborando com o encontrado neste trabalho.

Figura 17 mostra a relação funcional observada entre extrativos solúveis em etanol e água fria com os parâmetros de combustibilidade da madeira.

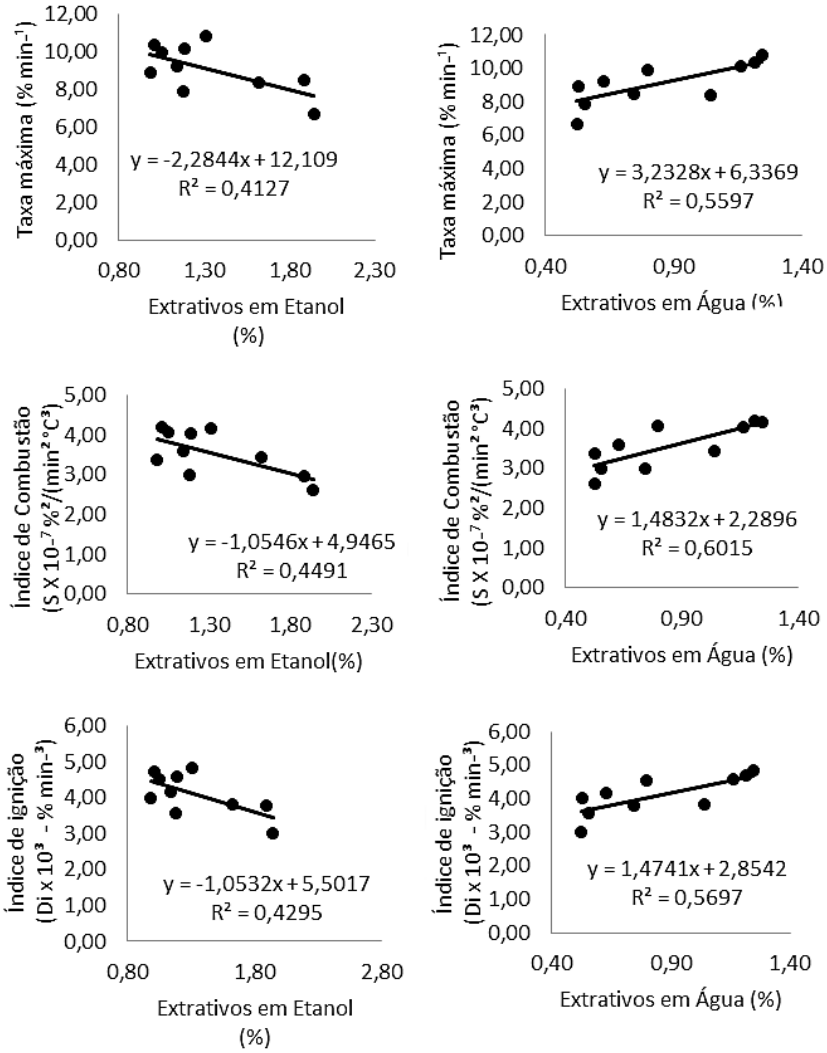


Figura 17 - Relação funcional entre extratos em etanol e água e os parâmetros de combustibilidade da madeira.

Observa-se que o aumento dos extrativos solubilizados pelo etanol provoca redução da igninção e da reatividade da madeira. Este fato está associado à ação do

etanol em solubilizar moléculas mais resistentes à degradação térmica, por exemplo, as substâncias fenólicas. Efeito inverso foi observado para os extrativos solúveis em água fria, que tornam a madeira mais reativa, influenciam mais a sua combustibilidade e facilidade de ignição.

Na Tabela 21 encontram-se as correlações obtidas entre os parâmetros de combustibilidade e a análise química imediata da madeira dos clones avaliados. Verifica-se que as correlações significativas somente ocorreram entre a temperatura de ignição com os teores de materiais voláteis e carbono fixo. A temperatura de ignição da madeira correlacionou-se negativamente com o teor de materiais voláteis e positivamente como teor de carbono fixo. Corroborando com o observado por Garcia et al. [39] em que a maior relação materiais voláteis/carbono fixo aumenta a intensidade da combustão e reduz a temperatura de ignição.

Tabela 21 - Correlações lineares entre a composição química imediata e os parâmetros de combustibilidade da madeira.

(%)	Ti (°C)	Tf (°C)	tp (min)	tig (min)	(dm/dt)max (% min^{-1})	S x 10^7 %^{2}/(min^2 °C^3)	Di x 10^3 (% min^{-3})
Materiais	**-0,54**	-0,03	-0,42	-0,32	0,33	0,45	0,36
Volateis	**(0,11)**	(0,93)	(0,23)	(0,37)	(0,36)	(0,19)	(0,31)
Cinzas	0,17	0,13	-0,09	0,28	-0,14	-0,18	-0,15
	(0,63)	(0,73)	(0,80)	(0,44)	(0,71)	(0,63)	(0,68)
Carbono Fixo	**0,54**	0,03	0,43	0,31	-0,32	-0,45	-0,36
	(0,11)	(0,94)	(0,22)	(0,39)	(0,36)	(0,20)	(0,31)

Ti = temperatura de ignição; Tf = temperatura correspondente ao final da combustão; $(dm/dt)_{máx}$ = taxa máxima de perda de massa; t_p = tempo correspondente à máxima taxa de combustão; tig = tempo de ignição; S = índice característico da combustão; Di = índice de ignição. Valores entre parênteses referem-se ao p-valor do teste t.

A Tabela 22 apresenta as correlações entre os parâmetros da combustibilidade com os monossacarídeos da madeira. Observou-se correlações significativas entre parâmetros de combustibilidade da madeira com a ramnose, xilose e glucose. A ramnose correlacionou-se negativamente com o tempo correspondente a máxima taxa de combustão.

Tabela 22 - Correlações lineares entre a composição monomérica dos polissacarídeos e os parâmetros de combustibilidade da madeira.

(%)	Ti (°C)	Tf (°C)	tp (min)	tig (min)	(dm/dt)max (% min^{-1})	S x 10^7 %^{2}/(min^2 °C^3)	Di x 10^3 (% min^{-3})
Ramnose	-0,14	0,11	**-0,52**	0,17	0,14	0,15	0,14
	(0,69)	(0,76)	**(0,12)**	(0,64)	(0,71)	(0,69)	(0,69)
Arabinose	-0,27	-0,09	-0,43	-0,08	0,20	0,25	0,22
	(0,45)	(0,81)	(0,22)	(0,83)	(0,59)	(0,49)	(0,55)
Xilose	**0,80**	**0,76**	0,18	0,40	**-0,61**	**-0,74**	**-0,63**
	(0,01)	**(0,01)**	(0,63)	(0,25)	**(0,06)**	**(0,01)**	**(0,05)**
Manose	-0,11	0,09	-0,07	0,37	0,23	0,19	0,21
	(0,76)	(0,81)	(0,85)	(0,29)	(0,52)	(0,61)	(0,55)
Galactose	-0,30	-0,25	-0,39	-0,20	0,18	0,25	0,20
	(0,39)	(0,50)	(0,26)	(0,59)	(0,62)	(0,48)	(0,58)
Glucose	**-0,71**	-0,33	**-0,52**	-0,17	**0,76**	**0,83**	**0,78**
	(0,02)	(0,35)	**(0,13)**	(0,64)	**(0,01)**	**(0,00)**	**(0,01)**

Ti = temperatura de ignição; Tf = temperatura correspondente ao final da combustão; $(dm/dt)_{máx}$ = taxa máxima de perda de massa; t_p = tempo correspondente à máxima taxa de combustão; tig = tempo de ignição; S = índice característico da combustão; Di = índice de ignição. Valores entre parênteses referem-se ao p-valor do teste t.

Os açúcares xilose e glucose merecem destaque visto que apresentaram forte correlação com os parâmetros de combustibilidade. A xilose apresentou correlação positiva com a temperatura de ignição e temperatura correspondente ao final da combustão, além da correlação negativa com a taxa máxima da combustão, o índice característico da combustão e o índice de ignição. O teor de glucose apresentou comportamento oposto ao da xilose. A Figura 18 mostra a relação funcional entre os teores de xilose e glucose com os parâmetros de combustibilidade da madeira.

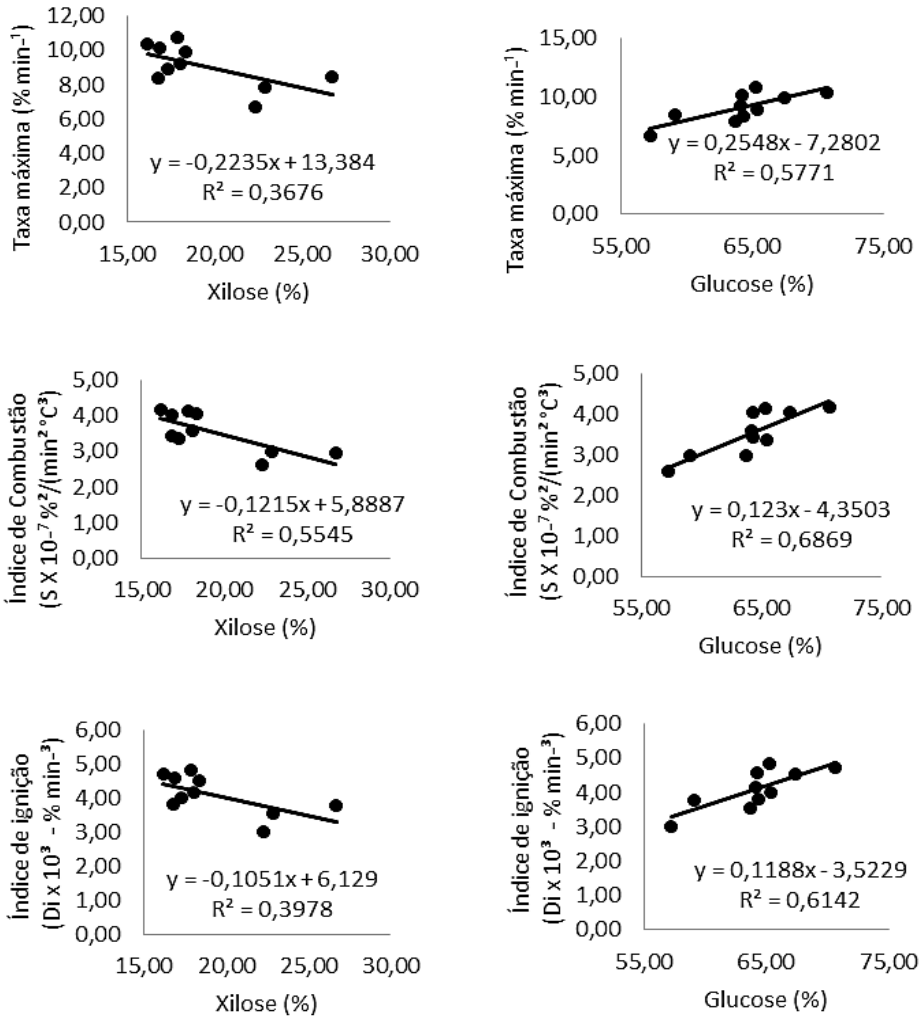


Figura 18 - Relação funcional entre os monossacarídeos de xilose e glucose com os parâmetros de combustibilidade da madeira.

Embora a holocelulose seja composta por xilose e glucose, esses monossacarídeos correlacionaram de forma oposta em relação aos parâmetros de combustibilidade (Figura 18). Esse fato pode ser devido às xilanas, na forma anidra das xiloses, iniciarem a degradação em temperaturas menores (187°C) com máxima perda de massa em 264°C, enquanto que a glucose (celulose) inicia sua decomposição térmica em 266°C e apresenta taxa máxima de perda de massa em 354°C [107]. Destaca-se que a celulose e hemiceluloses participam em proporção aproximada de, respectivamente, 50 e 20% da massa seca da madeira. Logo, a glucose contribuirá mais para a combustibilidade da madeira que as xiloses. Pode–se inferir que a madeira com maior teor de celulose apresentará maior volatilização e

aumentando a taxa de decomposição térmica da madeira, em temperaturas mais baixas e, consequentemente, aumentando a intensidade da combustão.

Por meio das correlações lineares simples de Pearson obtidas, pode-se afirmar que dentre os constituintes químicos identificados no extrato em diclorometano, o teor de álcoois graxos foi o constituinte que apresentou a maior influência sobre os parâmetros de combustibilidade, correlacionando-se negativamente com tempo correspondente à máxima taxa de combustão e positivamente com o tempo de ignição, taxa máxima da combustão, índice característico da combustão e índice de ignição (Tabela 23).

Tabela 23 - Correlações lineares entre os constituintes químicos identificados no extrato em diclorometano e os parâmetros de combustibilidade da madeira.

(%)	Ti (°C)	Tf (°C)	tp (min)	tig (min)	(dm/dt)máx (% min^{-1})	S x 10^7 %^{2}/(min^2 °C^3)	Di x 10^3 (% min^{-3})
Aromáticos	0,11	-0,33	0,01	0,22	0,28	0,19	0,27
	(0,76)	(0,36)	(0,99)	(0,54)	(0,44)	(0,60)	(0,46)
Ácidos graxos	-0,29	0,11	0,32	-0,27	0,24	0,29	0,25
	(0,41)	(0,76)	(0,37)	(0,45)	(0,50)	(0,42)	(0,48)
Ácidos alcanóicos substituídos	0,01	**-0,55**	0,12	-0,13	0,10	0,11	0,10
	(0,98)	**(0,10)**	(0,73)	(0,73)	(0,78)	(0,77)	(0,78)
Álcoois graxos	-0,20	-0,29	**-0,56**	**0,56**	**0,59**	**0,52**	**0,57**
	(0,59)	(0,42)	**(0,09)**	**(0,09)**	**(0,07)**	**(0,13)**	**(0,08)**
Esteróides	0,17	-0,45	0,25	-0,19	-0,27	-0,23	-0,26
	(0,65)	(0,19)	(0,48)	(0,60)	(0,45)	(0,53)	(0,46)
Derivados de Glicerol	0,37	**0,75**	-0,24	0,17	-0,26	-0,32	-0,26
	(0,30)	**(0,01)**	(0,51)	(0,64)	(0,47)	(0,37)	(0,46)
Triterpenos	-0,09	-0,44	0,24	**-0,60**	-0,19	-0,07	-0,17
	(0,81)	(0,20)	(0,51)	**(0,07)**	(0,59)	(0,86)	(0,64)

Ti = temperatura de ignição; Tf = temperatura correspondente ao final da combustão; $(dm/dt)_{máx}$ = taxa máxima de perda de massa; t_p = tempo correspondente à máxima taxa de combustão; tig = tempo de ignição; S = índice característico da combustão; Di = índice de ignição. Valores entre parênteses referem-se ao p-valor do teste t.

Tal constatação deve-se à capacidade de volatilização dos álcoois graxos que está correlacionada à maior reatividade da combustão, justificando sua relação negativa com o tempo correspondente à máxima taxa de combustão. A temperatura correspondente ao final da combustão apresentou correlação positiva com os derivados do glicerol e correlação negativa com os ácidos alcanóicos substituídos. Foi observada também correlação negativa entre triterpenos e tempo de ignição.

Na Tabela 24 encontram-se as correlações simples entre a composição fenólica e os parâmetros de combustibilidade da madeira. Obseerva-se correlações positivas entre os teores de flavonóides com a temperatura correspondente ao final da combustão e o tempo de ignição. Frederico [135] relata que, devido à natureza fenólica de diversos extrativos, esses são ricos em carbono, logo são mais resistentes a degradação térmica o que contribui para o aumento da temperatura final correspondente ao final da combustão e para maiores tempos de ignição.

Tabela 24 - Correlações lineares entre a composição fenólica e os parâmetros de combustibilidade da madeira.

(%)	Ti (°C)	Tf (°C)	tp (min)	tig (min)	(dm/dt)máx (% min^{-1})	S x 10^7 %^{2}/(min^2 °C^3)	Di x 10^3 (% min^{-3})
Conteúdo Fenólico	0,12	0,56	-0,03	0,10	0,02	-0,05	0,01
	(0,74)	(0,10)	(0,93)	(0,78)	(0,97)	(0,89)	(0,98)
Flavonóides	0,17	**0,66**	-0,23	**0,48**	-0,03	-0,14	-0,05
	(0,63)	**(0,04)**	(0,52)	**(0,16)**	(0,93)	(0,71)	(0,89)
Taninos	**0,48**	**0,69**	-0,13	0,42	-0,04	-0,20	-0,06
	(0,16)	**(0,03)**	(0,72)	(0,22)	(0,91)	(0,57)	(0,87)

Ti = temperatura de ignição; Tf = temperatura correspondente ao final da combustão; $(dm/dt)_{máx}$ = taxa máxima de perda de massa; t_p = tempo correspondente à máxima taxa de combustão; tig = tempo de ignição; S = índice característico da combustão; Di = índice de ignição. Valores entre parênteses referem-se ao p-valor do teste t.

O teor de Taninos apresentou correlação linear positiva com a temperatura de ignição e temperatura correspondente ao final da combustão. Este result[90]ado está relacionado a sua natureza fenólica e seu alto peso molecular [169]. Dessa forma, pode-se inferir que os taninos são mais estáveis termicamente, pois maior quantidade de energia é requerida para romper suas ligações químicas e a combustão tem o seu término em temperaturas mais elevadas.

4 CONCLUSÕES

A lignina apresentou relação significativa e inversamente proporcional com a taxa máxima da combustão, índice característico da combustão e índice de ignição.

A holocelulose apresentou relação significativa e diretamente proporcional à taxa máxima da combustão, índice característico da combustão e índice de ignição.

Os extrativos solúveis em etanol apresentaram relação significativa e inversamente proporcional à taxa máxima da combustão, índice característico da combustão e índice de ignição.

Os extrativos solúveis em água fria apresentaram relação significativa e diretamente proporcional à taxa máxima da combustão, índice característico da combustão e índice de ignição.

A xilose apresentou relação significativa e inversamente proporcional à taxa máxima da combustão, índice característico da combustão e índice de ignição.

A glucose apresentou relação significativa e diretamente proporcional à taxa máxima da combustão, índice característico da combustão e índice de ignição.

Os álcoois graxos apresentaram relação significativa e diretamente proporcional à taxa máxima da combustão, índice característico da combustão e índice de ignição.

Os flavonóides e taninos apresentaram relação significativa e diretamente proporcional à temperatura correspondente ao final da combustão.

Quanto maior o teor de lignina maior o teor de carbono fixo e, consequentemente, menor o teor de materiais voláteis. Dessa forma, espera-se significativa influência do teor e da constituição da lignina no desempenho da madeira dos materiais genéticos de *Eucalyptus* na combustão, pois influencia a combustibilidade e a facilidade de ignição desse biocombustível, ou seja quanto maior for o teor de materiais voláteis e menor o teor de carbono fixo maiores serão os índices de combustão e ignição da madeira, melhor será o desempenho da biomassa durante a queima e mais facilmente ocorrerá o início do processo de combustão.

Os índices de combustão e ignição podem ser utilizados nos programas de seleção de clones de *Eucalyptus*, para a geração de energia térmica, pois se relacionam com a reatividade da madeira, durante a combustão e com a menor

energia necessária para o início desse processo. Entretanto, vale ressaltar que essas características não são parâmetros únicos de avaliação da qualidade da madeira para fins energéticos. Além dessas, devem-se considerar, ainda, as demais características químicas, anatômicas, energéticas e físicas.

.

CAPÍTULO 6 - Conclusões

Conclui-se, com base nos resultados obtidos, que apesar do efeito clonal, ter influenciado algumas propriedades madeira, os materiais genéticos avaliados foram semelhantes para a maioria das propriedades, visto que são oriundos do mesmo gênero, de plantios clonais destinados o uso energético, da mesma localidade e possuem a mesma idade.

O volume e a estimativa de massa seca de madeira foram as variáveis que mais contribuíram para a distinção dos matériais genéticos avaliados e, portanto, são decisivas para a classificação de clones de *Eucalyptus* spp. para a finalidade energética.

A combustão da madeira ocorreu basicamente em dois principais estágios e os clones apresentaram diferenças entre os parâmetros de combustão.

Dos monossacarídeos identificados observou-se predominância da glucose e xilose.

Foi verificado que os teores de extrativos lipofílicos obtidos por extração direta com diclorometano foram relevantes para a caracterização química da madeira. Os extrativos desses clones apresentaram-se diferentes quantitativamente, apesar de qualitativamente muito semelhantes, os clones possuem quantidades favoráveis de extrativos fenólicos, os quais são relevantes para uso energético da madeira.

Foram quantificados e identificados os compostos fenólicos: flavonóides e taninos.

Os clones além de serem considerados matérias-primas de boa qualidade para o uso energético da madeira. Pode-se inferir também sobre a valorização dos extrativos identificados com base nas funcionalidades químicas.

Os clones que apresentaram os melhores índices de combustão e ignição foram os clones: 2042, 2136, 2037,2115 e 2331, os quais demonstraram as melhores performances de combustão e facilidade de queima.

Os dez materiais genéticos estudados, atendem as especificações para uso energético e podem ser altamente viáveis dadas as suas características físicas, químicas, energéticas e térmicas. Ao avaliar conjuntamente os parâmetros químicos

e térmicos, os clones que tendem a oferecer os melhores desempenhos e merecem ser trabalhados geneticamente com intuito de elevar o potencial energético foram os clones 2136, 2583, 2156, 2068 e 2037.

Os parâmetros: taxa máxima da combustão, índice característico da combustão e índice de ignição, apresentaram relações significativas e inversamente proporcionais com os teores de lignina, extrativos solúveis em etanol, xilose; e relações significativas e diretamente proporcionais com os teores de holocelulose, extrativos solúveis em água fria, glucose e álcoois graxos. Constatou-se ainda que os flavonóides e taninos apresentaram relação significativa e diretamente proporcional à temperatura correspondente ao final da combustão.

Faz-se necessários estudos mais avançados que envolvam além de diferentes materiais genéticos, outros fatores como idade e condições ambientais ampliando a base de informações a fim de selecionar clones para à combustão.

BIBLIOGRAFIA

[1] Y. Li, L. W. Zhou, and R. Z. Wang, “Urban biomass and methods of estimating municipal biomass resources,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 80. Elsevier Ltd, pp. 1017–1030, Dec. 01, 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.05.214.

[2] International Energy Agency, “Renewable energy medium-term market report 2015. Market Analysis and Forecasts to 2020 - Executive Summary,” 2015. doi: 9789264243613.

[3] J. Goldemberg and O. Lucon, “Energia e meio ambiente no Brasil,” *Estud. Avançados*, vol. 21, p. 59, 2007, doi: 10.1590/S0103-40142007000100003.

[4] B. Braga *et al.*, “Introdução à Engenharia Ambiental,” *Introdução á Engenharia Ambiental*, São Paulo, 2005.

[5] Empresa de Pesquisa Energética, “Balanço Energético nacional 2018: Ano base 2017, Relatório Síntese,” 2018. Accessed: Jan. 11, 2019. [Online]. Available: http://epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-303/topico-419/BEN2018__Int.pdf.

[6] L. I. Chaves *et al.*, “Small-scale power generation analysis: Downdraft gasifier coupled to engine generator set,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 58. Elsevier Ltd, pp. 491–498, May 01, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.033.

[7] M. D. Staples, R. Malina, and S. R. H. Barrett, “The limits of bioenergy for mitigating global life-cycle greenhouse gas emissions from fossil fuels,” *Nat. Energy*, vol. 2, no. 2, 2017, doi: 10.1038/nenergy.2016.202.

[8] G. E. G. Vieira, A. P. Nunes, L. F. Teixeira, and A. G. N. Colen, “Biomassa: uma visão dos processos de pirólise,” *Rev. Lib.*, vol. 15, no. 24, pp. 105–212, 2014, Accessed: Jan. 11, 2019. [Online]. Available: http://www.liberato.com.br/sites/default/files/arquivos/Revista_SIER/v. 15, n. 24 (2014)/5 - Biomassa.pdf.

[9] L. A. B. . Cortez, E. E. S. Lora, and E. O. Gómez, *Biomassa para energia*, 1st ed. Campinas, 2008.

[10] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA, “Bioenergy – a Sustainable and Reliable Energy Source A review of status and prospects,” 2009. Accessed: Jan. 12, 2019. [Online]. Available: www.ieabioenergy.com.

[11] M. Patel, X. Zhang, and A. Kumar, “Techno-economic and life cycle assessment on lignocellulosic biomass thermochemical conversion technologies: A review,”

Renew. Sustain. Energy Rev., vol. 53, pp. 1486–1499, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.09.070.

[12] P. M. Döll-Boscardin, M. A. Almeida, T. Nakashima, J. F. Padilha de Paula, C. C. Kanunfrev, and P. V. Farago, "Essential oil from Eucalyptus benthamii Maiden et Cambage reduces nitric oxide production in lipopolysaccharide-induced murine peritoneal macrophages," *Lat. Am. J. Pharm.*, vol. 31, no. 4, pp. 545–548, 2012.

[13] J. L. B. Coutinho, V. F. dos Santos, R. L. C. Ferreira, and J. C. B. Nascimento, "Avaliação do comportamento de espécies de Eucalyptus spp. na Zona da Mata Pernambucana. I: Resultados do primeiro ano - 2001," *Rev. Árvore*, 2004, doi: 10.1590/S0100-67622004000600001.

[14] P. M. D. A. Torres, J. B. Paes, J. W. do N. Nascimento, and F. M. S. Brito, "Caracterização físico-mecânica da madeira jovem de Eucalyptus Camaldulensis para aplicação na arquitetura rural," *Floresta e Ambient.*, vol. 23, no. 1, pp. 109–117, 2016, doi: 10.1590/2179-8087.016012.

[15] IBÁ, "Relatório 2017," *Indústria Bras. Árvores*, 2017, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.

[16] J. C. Gonçalez, G. L. Dos Santos, F. G. Da Silva Junior, I. S. Martins, and J. D. A. Costa, "Relações entre dimensões de fibras e de densidade da madeira ao longo do tronco de Eucalyptus urograndis," *Sci. For. Sci.*, vol. 42, no. 101, pp. 81–89, 2014.

[17] P. F. Trugilho *et al.*, "Características de crescimento, composição química, física e estimativa de massa seca de madeira em clones e espécies de Eucalyptus jovens," *Ciência Rural*, 2015, doi: 10.1590/0103-8478cr20130625.

[18] ANEEL- Agência Nacional de Energia Elétrica, "Atlas Energia Elétrica do Brasil," *Panorama*, 2005, doi: ISBN: 978-85-87491-10-7.

[19] L. A. H. Nogueira and E. E. S. Lora, *Dendroenergia: fundamentos e aplicações*, 2nd ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

[20] R. C. Brutti, M. A. Brand, and A. M. D. Neves, "Estudo da viabilidade técnica do aproveitamento dos gases da combustão de biomassa na secagem de serragem para a geração de energia," in *Adequação do uso de resíduos de madeira de pequena granulometria para a geração de energia*, 2010, pp. 1–10.

[21] A. Demirbaş, "Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals," *Energy Convers. Manag.*, vol. 44, no. 9, pp. 1481–1486, 2001, doi: 10.1016/S0196-8904(00)00137-0.

[22] A. L. Mourad, V. S. Ambrogi, and S. M. G. Guerra, "Potencial de utilização energética de biomassa residual de grãos," Campinas, 2004. Accessed: Jan. 12,

2019. [Online]. Available: http://www.proceedings.scielo.br/pdf/agrener/n5v2/097.pdf.

[23] M. P. D. C. F. Pereira, E. V. S. Costa, B. L. Corradi Pereira, A. M. M. L. Carvalho, A. de C. Oliveira Carneiro, and A. Costa, "Torrefação de cavacos de eucalipto para fins energéticos," *Pesqui. Florest. Bras.*, vol. 36, no. 87, p. 269, 2016, doi: 10.4336/2016.pfb.36.87.1093.

[24] E. A. de Lima, H. D. Silva, and O. J. Lavoranti, "Dendroenergetical characterization of Eucalyptus benthamii trees," *Pesqui. Florest. Bras.*, vol. 31, no. 65, pp. 9–17, 2010, doi: 10.4336/2010.pfb.31.65.09.

[25] P. F. Trugilho and D. A. Da Silva, "Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de Jatobá (Himenea courbaril L.)," *Sci. Agrar.*, vol. 2, no. 1, p. 45, 2001, doi: 10.5380/rsa.v2i1.976.

[26] J. V. de F. Latorraca and C. E. C. Albuquerque, "Efeito do rápido Crescimento sobre as propriedades da madeira," *Floresta e Ambient.*, vol. 7, no. 1, pp. 279–291, 2000, Accessed: Jan. 12, 2019. [Online]. Available: http://www.geocities.ws/floramrural/p279.pdf.

[27] T. de P. Protásio, L. Bufalino, G. H. D. Tonoli, A. M. Couto, P. F. Trugilho, and M. Guimarães Júnior, "Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal," *Pesqui. Florest. Bras.*, 2011, doi: 10.4336/2011.pfb.31.66.113.

[28] J. C. D. Pereira, J. a Sturion, a R. Higa, R. C. V Higa, and J. Y. Shimizu, "Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil," *Embrapa Florestas*, 2000.

[29] A. C. Marafon, A. D. Santiago, A. F. C. Amaral, A. N. Bierhals, H. L. Paiva, and V. dos S. Guimarães, "Poder calorífico do capim-elefante para a geração de energia térmica," *Embrapa Tabuleiros Costeiros*, p. 29, 2016.

[30] A. S. Pimenta, D. C. Barcellos, and E. Oliveira, "Carbonização," Viçosa, 2010.

[31] B. R. Vital, A. C. Carneiro, and B. L. Pereira, *Qualidade da madeira para fins energéticos*. Viçosa, 2013.

[32] M. Wiecheteck, "Aproveitamento de resíduos e subprodutos florestais, alternativas tecnológicas e propostas de políticas ao uso de resíduos florestais para fins energéticos," Curitiba, 2009.

[33] J. Yu, N. Paterson, J. Blamey, and M. Millan, "Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass," *Fuel*, vol. 191, pp. 140–149, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2016.11.057.

[34] C. Huang, L. Han, Z. Yang, and X. Liu, “Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy,” *Waste Manag.*, vol. 29, no. 6, pp. 1793–1797, 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2008.11.027.

[35] A. Nordin, “Chemical elemental characteristics of biomass fuels,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 6, no. 5, pp. 339–347, Jan. 1994, doi: 10.1016/0961-9534(94)E0031-M.

[36] A. Demirbas, “Relationships between Heating Value and Lignin, Moisture, Ash and Extractive Contents of Biomass Fuels,” *Energy Explor. Exploit.*, vol. 44, no. 9, pp. 1481–1486, 2003, doi: 10.1260/014459802760170420.

[37] L. Bufalino *et al.*, “Caracterização química e energética para aproveitamento da madeira de costaneira e desbaste de cedro australiano,” *Pesqui. Florest. Bras.*, vol. 32, no. 70, pp. 13–21, 2012, doi: 10.4336/2012.pfb.32.70.13.

[38] E. R. K. Fernandes, C. Marangoni, O. Souza, and N. Sellin, “Thermochemical characterization of banana leaves as a potential energy source,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 75, pp. 603–608, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.enconman.2013.08.008.

[39] R. García, C. Pizarro, A. G. Lavín, and J. L. Bueno, “Biomass proximate analysis using thermogravimetry,” *Bioresour. Technol.*, vol. 139, pp. 1–4, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.03.197.

[40] A. M. B. Chaves, A. T. Vale, R. C. N. Melido, and V. P. Zoch, “Características energéticas da madeira e carvão vegetal de clones de Eucalyptus spp.,” *Enciclopédia Biosf.*, 2013.

[41] A. de C. O. Carneiro *et al.*, “Estudo da decomposição térmica da madeira de oito espécies da região do Seridó, Rio Grande do Norte,” *Rev. Árvore*, 2013, doi: 10.1590/S0100-67622013000600017.

[42] J. Y. Yeo, B. L. F. Chin, J. K. Tan, and Y. S. Loh, “Comparative studies on the pyrolysis of cellulose, hemicellulose, and lignin based on combined kinetics,” *J. Energy Inst.*, vol. 92, no. 1, pp. 27–37, 2019, doi: 10.1016/j.joei.2017.12.003.

[43] M. Goulart, C. R. Haselein, J. M. Hoppe, J. A. Farias, and D. T. Pauleski, “Massa específica básica e massa seca de madeira de Eucalyptus grandis sob o efeito do espaçamento de plantio e da posição axial no tronco,” *Ciência Florest.*, vol. 13, no. 2, p. 167, 2003, doi: 10.5902/198050981753.

[44] A. F. N. M. Castro *et al.*, “Análise multivariada para seleção de clones de eucalipto destinados à produção de carvão vegetal,” *Pesqui. Agropecu. Bras.*, vol. 48, no. 6, pp. 627–635, 2013, doi: 10.1590/S0100-204X2013000600008.

[45] F. de A. Ribeiro and J. Z. Filho, “Variação da densidade básica da madeira em

espécies/procedências de Eucalyptus spp," *IPEF n*, vol. 46, pp. 76–85, 1993, Accessed: Oct. 17, 2017. [Online]. Available: http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr46/cap06.pdf.

[46] M. D. Müller, "Produção de madeira para geração de energia elétrica numa plantação clonal de eucalipto em Itamarandiba, MG," Universidade Federal de Viçosa, 2005.

[47] ASTM International, "ASTM D 1762 – 84: Standard Test Method for Chemical Analysis of Wood Charcoal -," 2007.

[48] J. L. . Gomide and B. J. Demuner, "Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado," in *O Papel*, 8th ed., São Paulo, 1986, pp. 36–38.

[49] O. Goldschimid, "Ultraviolet spectra," in *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions.*, K. V. . SARKANEN and C. H. LUDWIG, Eds. New York, 1971, pp. 241–298.

[50] Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI, "Test methods T204 om-88: solvent extractives of wood and pulp," 2001.

[51] American Society For Testing Materials – ASTM, "ASTM - E711-87: Standard test method for gross calorific value of refuse-derived fuel by the bomb calorimeter," 2004.

[52] V. A. Meneses, P. F. Trugilho, N. Calegario, and H. G. Leite, "Efeito da idade e do sítio na densidade básica e produção de massa seca de madeira em um clone do Eucalyptus urophylla," *Sci. For. Sci.*, vol. 43, no. 105, pp. 101–116, 2015.

[53] M. SCOTT, A. J.; KNOTT, "A cluster analysis method for grouping means in the analysis of variance," *Biometrics*, vol. 30, no. 2, pp. 507–512, 1974.

[54] C. H. Weiß, "StatSoft, Inc., Tulsa, OK.: STATISTICA, Version 8," *AStA Adv. Stat. Anal.*, vol. 91, no. 3, pp. 339–341, 2007, doi: 10.1007/s10182-007-0038-x.

[55] P. F. Trugilho, "Densidade básica e estimativa de massa seca e de lignina na madeira em espécies de Eucalyptus," 2009. Accessed: Jan. 12, 2019. [Online]. Available: http://www.scielo.br/pdf/cagro/v33n5/v33n5a05.

[56] C. R. HASELEIN *et al.*, "Características tecnológicas da madeira de árvores matrizes de Eucalyptus grandis," *CIÊNCIA Florest.*, vol. 14, no. 2, pp. 145–155, 2004.

[57] R. C. Dos Santos *et al.*, "Correlações entre os parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto," *Sci. For. Sci.*, no. 90, pp. 221–230, 2011.

[58] A. de C. O. Carneiro *et al.*, “Potencial energético da madeira de Eucalyptus sp. em função da idade e de diferentes materiais genéticos,” *Rev. Arvore*, vol. 38, no. 2, pp. 375–381, 2014, doi: 10.1590/S0100-67622014000200019.

[59] M. F. V. Rocha, B. R. Vital, A. de C. O. Carneiro, A. M. M. L. Carvalho, A. J. V. Zanuncio, and P. R. G. Hein, “Propriedades energéticas do carvão vegetal em função do espaçamento de plantio,” *Rev. Ciência da Madeira - RCM*, vol. 8, no. 2, pp. 54–63, 2017, doi: 10.12953/2177-6830/rcm.v8n2p54-63.

[60] A. D. Oliveira, J. T. Lima, and S. C. S. Rosado, “Estimativa de massa lenhosa em povoamentos de Eucalyptus spp.,” *Ciência e Prática*, vol. 15, no. 4, pp. 345–348, 1991.

[61] B. L. C. Pereira, A. C. Oliveira, A. M. M. L. Carvalho, A. de C. O. Carneiro, L. C. Santos, and B. R. Vital, “ Quality of Wood and Charcoal from Eucalyptus Clones for Ironmaster Use ,” *Int. J. For. Res.*, vol. 2012, pp. 1–8, 2012, doi: 10.1155/2012/523025.

[62] T. de P. Protásio, A. M. Couto, A. A. Dos Reis, and P. F. Trugilho, “Seleção de Clones de Eucalyptus para a produção de carvão vegetal e bioenergia por meio de técnicas univariadas e multivariadas,” *Sci. For. Sci.*, vol. 41, no. 97, pp. 15–28, 2013.

[63] T. A. Neves, T. de P. Protásio, A. M. Couto, P. F. Trugilho, V. O. Silva, and C. M. M. Vieira, “Avaliação de clones de Eucalyptus em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal,” *Pesqui. Florest. Bras.*, vol. 31, no. 68, pp. 319–330, 2011, doi: 10.4336/2011.pfb.31.68.319.

[64] J. J. M. Órfão, F. J. A. Antunes, and J. L. Figueiredo, “Pyrolysis kinetics of lignocellosic materials—three independent reactions model,” *Fuel Energy Abstr.*, vol. 40, no. 5, p. 340, 1999, doi: 10.1016/s0140-6701(99)91196-7.

[65] T. de P. Protásio, S. L. Goulart, T. A. Neves, P. F. Trugilho, F. M. G. Ramalho, and L. M. R. de S. B. Queiroz, “Qualidade da madeira e do carvão vegetal oriundos de floresta plantada em Minas Gerais,” *Pesqui. Florest. Bras.*, vol. 34, no. 78, pp. 111–123, 2014, doi: 10.4336/2014.pfb.34.78.657.

[66] P. F. Trugilho, M. L. Bianchi, S. C. da S. Rosado, and J. T. Lima, “Qualidade da madeira de clones de espécies e híbridos naturais de Eucalyptus,” *Sci. For.*, vol. 73, pp. 55–62, 2007, Accessed: Jan. 16, 2019. [Online]. Available: http://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr73/cap06.pdf.

[67] R. C. dos Santos *et al.*, “Effect of properties chemical and siringil/guaiacil relation wood clones of eucalyptus in the production of charcoal,” *Cienc. Florest.*, vol. 26, no. 2, pp. 657–669, 2016, doi: 10.5902/1980509822765.

[68] J. O. Brito and L. E. G. Barrichelo, “Características do Eucalipto como

combustível: Análise química imediata da madeira e da casca," *Ipef*, vol. 16, pp. 63–70, 1978.

[69] I. L. R. Cavalcanti, I. A. A. Moura, A. D. Cruz, M. C. D. Silva, and R. M. B. P. Lopes, "Caracterização química do resíduo da biomassa da algaroba para fins de estudos energéticos," *Brazilian J. Dev.*, vol. 6, no. 1, pp. 872–881, 2020, doi: 10.34117/bjdv6n1-061.

[70] V. C. Soares, M. L. Binachi, P. F. Trugilho, A. J. Pereira, and J. Höfler, "Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto," *Árvore*, vol. 38, no. 3, pp. 543–549, 2014, Accessed: Jan. 16, 2019. [Online]. Available: http://www.scielo.br/pdf/rarv/v38n3/v38n3a17.pdf.

[71] V. Bustamante-García, A. Carrillo-Parra, H. González-Rodríguez, R. G. Ramírez-Lozano, J. J. Corral-Rivas, and F. Garza-Ocañas, "Evaluation of a charcoal production process from forest residues of Quercus sideroxyla Humb., & Bonpl. in a Brazilian beehive kiln," *Ind. Crops Prod.*, vol. 42, no. 1, pp. 169–174, 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.04.034.

[72] J. A. Sturion, J. C. D. Pereira, and M. S. Chemin, "Qualidade da madeira de Eucalyptus vimanalis para fins energéticos em função do espaçamento e idade de corte," *Bol. Pesqui. Florest.*, vol. 16, pp. 55–59, 1988.

[73] O. Sater, N. D. de Souza, E. A. G. de Oliveira, T. de F. Elias, and R. Tavares, "Estudo comparativo da carbonização de resíduos agrícolas e florestais visando à substituição da lenha no processo de secagem de grãos de café," *Rev. Ceres*, vol. 59, no. 6, pp. 717–722, 2012, doi: 10.1590/s0034-737x2011000600006.

[74] A. A. dos Reis, T. de P. Protásio, I. C. N. A. de Melo, P. F. Trugilho, and A. de C. O. Carneiro, "Composição da madeira e do carvão vegetal de Eucalyptus urophylla em diferentes locais de plantio," *Pesqui. Florest. Bras.*, vol. 32, no. 71, pp. 277–290, 2012, doi: 10.4336/2012.pfb.32.71.277.

[75] D. C. Barcellos, L. C. Couto, M. D. Muller, and L. Couto, "Estado da arte da qualidade da madeira de eucalipto para a produção de energia: um enfoque nos tratamentos silviculturais," *Biomassa e Energ.*, vol. 22, no. 1, pp. 141–158, 2005.

[76] B. L. C. Pereira, A. D. C. O. Carneiro, A. M. M. L. Carvalho, J. L. Colodette, A. C. Oliveira, and M. P. F. Fontes, "Influence of Chemical Composition of Eucalyptus Wood on Gravimetric Yield and Charcoal Properties," *BioResources*, vol. 8, no. 3, pp. 4574–4592, 2013, doi: 10.15376/biores.8.3.4574-4592.

[77] C. Telmo, J. Lousada, and N. Moreira, "Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, no. 11, pp. 3808–3815, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.01.021.

[78] R. Kumar, K. K. Pandey, N. Chandrashekar, and S. Mohan, “Effect of tree-age on calorific value and other fuel properties of Eucalyptus hybrid,” *J. For. Res.*, vol. 21, no. 4, pp. 514–516, 2010, doi: 10.1007/s11676-010-0108-x.

[79] S. Bilgen and K. Kaygusuz, “The calculation of the chemical exergies of coal-based fuels by using the higher heating values,” *Appl. Energy*, vol. 85, no. 8, pp. 776–785, 2008, doi: 10.1016/j.apenergy.2008.02.001.

[80] M. A. Brand, T. S. F. Stähelin, J. C. Ferreira, and M. D. Neves, “Production of biomass for energy generation in plantations of Pinus taeda L. with different ages,” *Rev. Árvore*, vol. 38, no. 2, pp. 353–360, 2014, doi: 10.1590/S0100-67622014000200016.

[81] Y. Chun, G. Sheng, G. T. Chiou, and B. Xing, “Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 17, pp. 4649–4655, 2004, doi: 10.1021/es035034w.

[82] A. de C. O. Carneiro, B. R. Vital, P. G. U. Frederico, C. G. Figueiró, L. de F. Fialho, and C. M. S. da Silva, “Caracterização energética das madeiras de clones de Eucalyptus cultivados em diferentes localidades,” *Rev. Ciência da Madeira - RCM*, vol. 8, no. 3, pp. 127–135, 2017, doi: 10.12953/2177-6830/rcm.v8n3p127-135.

[83] M. A. Brand, G. I. Bolzon de Muñiz, W. F. Quirino, and J. O. Brito, “Storage as a tool to improve wood fuel quality,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 7, pp. 2581–2588, 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.02.005.

[84] E. R. P. Jara, *O poder calorífico de algumas madeiras que ocorrem no Brasil*, IPT. São Paulo, 1989.

[85] A. T. Vale, M. A. M. Brasil, C. M. De Carvalho, and R. A. A. Veiga, “Produção de energia do fuste de Eucalyptus grandis Hill ex-Maiden e Acacia mangium Willd em diferentes níveis de adubação,” *Cerne*, vol. 6, no. 1, pp. 83–88, 2000.

[86] T. de P. Protásio *et al.*, “Assessing Proximate Composition, Extractive Concentration, and Lignin Quality to Determine Appropriate Parameters for Selection of Superior Eucalyptus Firewood,” *Bioenergy Res.*, vol. 12, no. 3, pp. 626–641, 2019, doi: 10.1007/s12155-019-10004-x.

[87] T. Randriamanantena, F. L. Razafindramisa, G. Ramanantsizehena, A. Bernes, and C. Lacabane, “Thermal behaviour of three woods of madagascar by thermogravimetric analysis in inert atmosphere.”

[88] Y. F. LIAO, “Mechanism study of cellulose pyrolysis,” ZheJiang University, 2003.

[89] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, “Characteristics of

hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1781–1788, 2007, doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.

[90] R. C. dos Santos, A. C. O. de Carneiro, P. F. Trugilho, L. M. Mendes, and A. M. M. L. Carvalho, "Thermogravimetric analysis of eucalyptus clones as a subside for charcoal production," *Cerne*, vol. 18, no. 1, pp. 143–151, 2012, doi: 10.1590/s0104-77602012000100017.

[91] A. F. N. M. Castro, "Efeito da idade e de materiais genéticos de Eucalyptus sp. na madeira e carvão vegetal," Universidade Federal de Viçosa, 2011.

[92] T. J. Raad, P. C. Pinheiro, and M. I. Yoshida, "Equação geral de mecanismos cinéticos da carbonização do Eucalyptus spp," *Cerne*, vol. 12, no. 2, pp. 93–106, 2006.

[93] C. A. Luengo, F. E. F. Felfli, and G. Bezzon, *Pirólise e torrefação de biomassa*. 2009.

[94] C. D. Di Blasi, "Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 47, no. 1, pp. 43–64, 1998.

[95] D. K. Shen, S. Gu, and A. V. Bridgwater, "The thermal performance of the polysaccharides extracted from hardwood: Cellulose and hemicellulose," *Carbohydr. Polym.*, vol. 82, no. 1, pp. 39–45, 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2010.04.018.

[96] T. J. Raad, "Simulação do processo de secagem e carbonização do Eucalyptus spp.," Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

[97] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA, "Tracking Clean Energy Progress 2017," 2017.

[98] T. Payn *et al.*, "Changes in planted forests and future global implications," *For. Ecol. Manage.*, vol. 352, pp. 57–67, 2015, doi: 10.1016/j.foreco.2015.06.021.

[99] S. L. de Moraesa, C. P. Massolaa, E. M. Saccoccioa, D. P. da Silva, and Y. B. T. Guimarães, "Cenário brasileiro da geração e uso de biomassa adensada," *Rev. Ipt Tecnol. E Inovação*, vol. 1, no. 4, pp. 58–73, 2017, doi: 10.34033/2526-5830-v1n4-5.

[100] M. A. da S. Miranda, G. B. de D. Ribeiro, S. R. Valverde, and C. Isbaex, "Eucalyptus sp. woodchip potential for industrial thermal energy production," *Rev. Árvore*, vol. 41, no. 6, 2017, doi: 10.1590/1806-90882017000600004.

[101] M. D. do Nascimento and M. A. M. Biaggioni, "Avaliação energética do uso de lenha e cavaco de madeira para produção de energia em agroindústria Seropédica," *Energ. Na Agric.*, vol. 25, no. 3, p. 104, 2010, doi:

10.17224/energagric.2010v25n3p104-117.

[102] G. B. Denari and E. T. G. Cavalheiro, “Princípios e Aplicação de análise térmica,” *Universidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos*. Universidade de São Paulo - Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, p. 40, 2012, doi: 10.2141/jpsa.010134.

[103] A. Magdziarz and M. Wilk, “Thermal characteristics of the combustion process of biomass and sewage sludge,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 114, no. 2, pp. 519–529, 2013, doi: 10.1007/s10973-012-2933-y.

[104] S. G. Sahu, P. Sarkar, N. Chakraborty, and A. K. Adak, “Thermogravimetric assessment of combustion characteristics of blends of a coal with different biomass chars,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, no. 3, pp. 369–378, 2010, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.12.001.

[105] C. A. Wang, Y. Liu, X. Zhang, and D. Che, “A study on coal properties and combustion characteristics of blended coals in northwestern China,” *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 8, pp. 3634–3645, 2011, doi: 10.1021/ef200686d.

[106] C. Moon, Y. Sung, S. Ahn, T. Kim, G. Choi, and D. Kim, “Effect of blending ratio on combustion performance in blends of biomass and coals of different ranks,” *Exp. Therm. Fluid Sci.*, vol. 47, pp. 232–240, 2013, doi: 10.1016/j.expthermflusci.2013.01.019.

[107] D. López-González, M. Fernandez-Lopez, J. L. Valverde, and L. Sanchez-Silva, “Thermogravimetric-mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 143, pp. 562–574, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.06.052.

[108] L. Li, N. Zhao, X. Fu, M. Shao, and S. Qin, “Thermogravimetric and kinetic analysis of Spirulina wastes under nitrogen and air atmospheres,” *Bioresour. Technol.*, vol. 140, pp. 152–157, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.04.121.

[109] T. de P. Protásio, M. G. Junior, S. Mirmehdi, P. F. Trugilho, A. Napoli, and K. M. Knovack, “Combustão da biomassa e do carvão vegetal da casca do coco babaçu,” *Cerne*, vol. 23, no. 1, pp. 1–10, 2017, doi: 10.1590/01047760201723012202.

[110] L. Sánchez-Silva, N. Gutiérrez, A. Romero, P. Sánchez, and J. L. Valverde, “Pyrolysis and combustion kinetics of microcapsules containing carbon nanofibers by thermal analysis-mass spectrometry,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 94, pp. 246–252, 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2011.12.018.

[111] A. C. O. . CARNEIRO, A. C. . SANTOS, R. C.; OLIVEIRA, and B. L. C. PEREIRA, “Conversão direta da madeira em calor e energia,” in *Bioenergia & Biorrefinaria: Cana-de-açúcar & espécies florestais.*, Suprema., Visconde do Rio Branco, 2013, pp. 355–378.

[112] C. Tenorio and R. Moya, “Thermogravimetric characteristics, its relation with extractives and chemical properties and combustion characteristics of ten fast-growth species in Costa Rica,” *Thermochim. Acta*, vol. 563, pp. 12–21, 2013, doi: 10.1016/j.tca.2013.04.005.

[113] X. Kai, T. Yang, Y. Huang, Y. Sun, Y. He, and R. Li, “The effect of biomass components on the co-combustion characteristics of biomass with coal,” *Proc. 2011 2nd Int. Conf. Digit. Manuf. Autom. ICDMA 2011*, pp. 1274–1278, 2011, doi: 10.1109/ICDMA.2011.314.

[114] S. Xiong, S. Zhang, Q. Wu, X. Guo, A. Dong, and C. Chen, “Investigation on cotton stalk and bamboo sawdust carbonization for barbecue charcoal preparation,” *Bioresour. Technol.*, vol. 152, pp. 86–92, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2013.11.005.

[115] V. Leroy, D. Cancellieri, and E. Leoni, “Thermal Degradation of ligno-cellulosic fuels: DSC and TGA studies,” *Thermochim. Acta*, vol. 451, no. 1/2, pp. 131–138, 2006.

[116] W. Qian *et al.*, “Combustion characteristics of semicokes derived from pyrolysis of low rank bituminous coal,” *Int. J. Min. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 5, pp. 645–650, 2012, doi: 10.1016/j.ijmst.2012.08.009.

[117] M. L. . Burger and H. G. Richter, *Anatomia da madeira*. São Paulo: Nobel, 1991.

[118] H. S. Abreu *et al.*, “Métodos de análise em química da madeira,” *Floresta e Ambient.*, vol. 36, no. 1, pp. 1–3, 2006, doi: 10.1111/j.1467-873X.2005.00342.x.

[119] J. O. Brito, L. E. G. Barrichelo, and F. Seixas, “Análise da produção energética e de carvão vegetal de espécies de eucalipto,” *Ipef*, no. 23, pp. 53–56, 1983.

[120] E. T. D. Severo, F. W. Calonego, and C. A. Sansígolo, “Composição química da madeira de Eucalyptus citriodora em função das direcções estruturais,” *Silva Lusit.*, vol. 14, no. 1, pp. 113–126, 2006.

[121] A. T. do Vale, M. A. M. Brasil, and A. L. Leão, “Quantificação e caracterização energética da madeira e casca de espécies do cerrado.,” *Ciência Florest.*, vol. 12, no. 1, p. 71, 2002, doi: 10.5902/198050981702.

[122] W. F. Quirino, A. T. do Vale, A. P. A. de Andrade, V. L. S. Abreu, and A. C. dos S. Azevedo, “Poder calorífico da madeira e de materiais ligno-celulósicos,” *Rev. da Madeira*, vol. 89, pp. 100–106, 2005.

[123] P. McKendry, “Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass,” *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 37–46, 2002, doi: 10.1016/S0960-8524(01)00118-3.

[124] M. B. Queiroz, M. Ferreira, and M. Rambo, “Correlação entre o poder calorífico e a composição química de biomassas lignocelulósicas .,” *Soc. Bras. Química*, no. Ic, p. 1, 2013.

[125] E. SJÖSTRÖM, *Wood chemistry: fundamentals and application*. London: Academic Press, 1993.

[126] R. M. Rowell, R. Pettersen, J. S. Han, J. S. Rowwel, and M. A. Tshabalala, “Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites,” in *Journal of Cleaner Production*, Rowell RM., Boca Raton: CRC Press, 2005, pp. 35–74.

[127] G. BARNETT, J. R. JERONIMIDIS, *Wood quality and its biological basis*. Oxford: CRC Press, 2003.

[128] W. Lan, C. F. Liu, and R. C. Sun, “Fractionation of bagasse into cellulose, hemicelluloses, and lignin with ionic liquid treatment followed by alkaline extraction,” *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, no. 16, pp. 8691–8701, 2011, doi: 10.1021/jf201508g.

[129] D. E. FENGEL and G. WEGENER, *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Berlin: Walter de Gruyter, 1984.

[130] L. C. A. Barbosa, C. R. Maltha, V. L. Silva, and J. L. Colodette, “Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI-CG/EM),” *Quim. Nova*, vol. 31, no. 8, pp. 2035–2041, 2008, doi: 10.1590/S0100-40422008000800023.

[131] F. O. Silvério, L. C. D. A. Barbosa, J. L. Gomide, F. P. Reis, and D. Piló-Veloso, “Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto,” *Rev. Arvore*, vol. 30, no. 6, pp. 1009–1016, 2006, doi: 10.1590/S0100-67622006000600016.

[132] V. R. S. SHIMOYAMA, “Variações da densidade básica e características anatômicas e químicas da madeira em Eucalyptus spp.,” Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz,” 1990.

[133] P. Philipp and M. L. O. d’ Almeida, *Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica*, 2nd ed. São Paulo: IPT, 1988.

[134] J. T. da S. Oliveira, L. C. de Souza, R. M. Della Lucia, and W. P. de Souza Júnior, “Influência dos estrativos na resistências ao apodrecimento de seis espécies de madeira,” *Rev. Árvore*, vol. 29, no. 5, pp. 819–826, 2005, doi: 10.1590/s0100-67622005000500017.

[135] P. G. U. Frederico, “Efeito da região e da madeira de eucalipto nas propriedades do carvão vegetal,” Universidade Federal de Viçosa, 2009.

[136] “Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI. Standard T 211 om-12: Ash in wood, pulp, paper, and paperboard: Combustion at 525°C.” TAPPI Standard Method, Atlanta, 2012.

[137] “Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI T 207 om-93: Water solubility of wood and pulp.” TAPPI Standard Method, Atlanta, 1994.

[138] “Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI. Standard T 222 om-11: Acidinsoluble lignin in wood and pulp.” TAPPI Standard Method, Atlanta, 2011.

[139] “Technical Association of the Pulp and Paper Industry – TAPPI. UM 250: Acid-soluble lignin in wood and pulp.” TAPPI Standard Method, Atlanta, 1991.

[140] G. Eglinton and D. H. Hunneman, “Gas chromatographic-mass spectrometric studies of long chain hydroxy acids-I. The constituent cutin acids of apple cuticle,” *Phytochemistry*, vol. 7, no. 2, pp. 313–322, 1968, doi: 10.1016/S0031-9422(00)86330-X.

[141] P. E. Kolattukudy and V. P. Agrawal, “Structure and composition of aliphatic constituents of potato tuber skin (suberin),” *Lipids*, vol. 9, no. 9, pp. 682–691, 1974, doi: 10.1007/BF02532176.

[142] S. Abdalla *et al.*, “MALDI-TOF Analysis of Aleppo Pine (Pinus halepensis) Bark Tannin,” *BioResources*, vol. 9, no. 2, pp. 3396–3406, 2014.

[143] M. D. C. Arantes, P. F. Trugilho, J. T. Lima, A. de C. O. Carneiro, E. Alves, and M. C. Guerreiro, “Longitudinal and radial variation of extractives and total lignin contents in a clone of Eucalyptus grandis W.Hill ex Maiden x Eucalyptus urophylla S. T. Blake,” *Cerne*, vol. 17, no. 3, pp. 283–291, 2011, doi: 10.1590/s0104-77602011000300001.

[144] J. L. Gomide, H. Fantuzzi Neto, and A. J. Regazzi, “Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft,” *Rev. Árvore*, vol. 34, no. 2, pp. 339–344, 2010, doi: 10.1590/s0100-67622010000200017.

[145] A. J. V. Zanuncio and J. L. Colodette, “Teores de Lignina e Ácidos Urônicos na Madeira e Polpa Celulósica de Eucalipto,” *Rev. Árvore*, vol. v.35, no. n.2, pp. 341–347, 2011.

[146] L. B. Brasileiro, J. L. Colodette, and D. Piló-Veloso, “The use of peracids in delignification and cellulose pulp bleaching,” *Quim. Nova*, vol. 24, no. 6, pp. 819–829, 2001, doi: 10.1590/s0100-40422001000600020.

[147] A. Mokfienski, J. L. Colodette, J. L. Gomide, and A. M. L. A. A. Carvalho, “A importância relativa da densidade da madeira e do teor de carboidratos no

rendimento de polpa e na qualidade do produto," *CIÊNCIA Florest.*, vol. 18, no. 3, pp. 407–419, 2008.

[148] A. J. V. Zanuncio, J. L. Colodette, J. B. Gomes, A. C. O. Carneiro, and B. R. Vital, "Composição química da madeira de eucalipto com diferentes níveis de desbaste," *Cienc. Florest.*, vol. 23, no. 4, pp. 755–760, 2013.

[149] A. Lourenço, J. Gominho, and H. Pereira, "Pulping and delignification of sapwood and heartwood from Eucalyptus Globulus," *J. Pulp Pap. Sci.*, vol. 36, no. 3–4, pp. 85–90, 2010.

[150] V. A. SÁ, "Influência da madeira de clones de Eucalyptus spp. na deslignificação e qualidade da polpa kraft," Universidade Federal de Lavras, 2014.

[151] O. R. Lopes, A. S. Magaton, P. H. D. Morais, J. L. Colodette, and D. P. Veloso, "Caracterização dos ácidos urônicos da madeira de Eucalyptus urograndis." Congresso Brasileiro de Química, 2006.

[152] J. L. Gomide, J. L. Colodette, R. C. De Oliveira, and C. M. Silva, "Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de Eucalyptus do Brasil," *Rev. Árvore*, vol. 29, no. 1, pp. 129–137, 2005.

[153] F. J. B. Gomes, J. L. Colodette, A. . Burnet, L. A. R. Batalha, F. A. Santos, and I. F. Demuner, "Thorough Characterization of Brazilian New Generation of Eucalypt Clones and Grass for Pulp Production," *Int. J. For. Res.*, vol. 2015, pp. 1–10, 2015, doi: 10.1155/2015/814071.

[154] M. P. Cruz, L. C. A. Barbosa, C. R. A. Maltha, J. L. Gomide, and A. F. Milanez, "Caracterização química do 'pitch' em indústria de celulose e papel de Eucalyptus," *Quim. Nova*, vol. 29, no. 3, pp. 459–466, 2006, doi: 10.1590/S0100-40422006000300011.

[155] F. J. González-Vila, J. C. Del Rio, F. Martin, and T. Verdejo, "Pyrolytic alkylation-gas chromatography-mass spectrometry of model polymers. Further insights into the mechanism and scope of the technique," *J. Chromatogr. A*, vol. 750, no. 1–2, pp. 155–160, 1996, doi: 10.1016/0021-9673(96)00539-0.

[156] C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, and J. A. S. Cavaleiro, "Lipophilic extractives of the inner and outer barks of eucalyptus globulus," *Holzforschung*, vol. 56, no. 4, pp. 372–379, 2002, doi: 10.1515/HF.2002.059.

[157] J. N. Dunlop-jones, J. L. Huang, and L. H. Allen, "An analysis of the acetone extractives of the wood and bark from fresh trembling aspen [Populus tremuloides]: implications for deresination and pitch control," *JPPS J. Pulp Pap. Sci.*, vol. 17, no. 2, pp. 60–66, 1991.

[158] S. R. Lima, G. S. Oliveira, S. A. L. Morais, E. A. Nascimento, and R. Chang,

"Estudo dos constituintes macromoleculares, extrativos voláteis e compostos fenólicos da madeira de candeia – Moquinia polymorpha (less.) Dc.," *Cienc. Florest.*, vol. 17, no. 2, pp. 145–155, 2007.

[159] S. A. O. Santos, C. S. R. Freire, M. R. M. Domingues, A. J. D. Silvestre, and C. P. Neto, "Characterization of phenolic components in polar extracts of eucalyptus globulus labill. Bark by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, no. 17, pp. 9386–9393, 2011, doi: 10.1021/jf201801q.

[160] G. Vázquez, E. Fontenla, J. Santos, M. S. Freire, J. González-Álvarez, and G. Antorrena, "Antioxidant activity and phenolic content of chestnut (Castanea sativa) shell and eucalyptus (Eucalyptus globulus) bark extracts," *Ind. Crops Prod.*, vol. 28, no. 3, pp. 279–285, 2008, doi: 10.1016/j.indcrop.2008.03.003.

[161] C. J. Sartori, G. S. Mota, I. Miranda, F. A. Mori, and H. Pereira, "Tannin extraction and characterization of polar extracts from the barks of two Eucalyptus urophylla hybrids," *BioResources*, vol. 13, no. 3, pp. 4820–4831, 2018, doi: 10.15376/biores.13.3.4820-4831.

[162] N. Y. Puttaswamy, D. R. Gunashekara, F. Ahmed, and A. Urooj, "Phytochemical Composition and In vitro Anti-Hyperglycemic Potency of Eucalyptus tereticornis Bark," *Indian J Nutr.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–6, 2014.

[163] A. Luís, D. Neiva, H. Pereira, J. Gominho, F. Domingues, and A. P. Duarte, "Stumps of Eucalyptus globulus as a source of antioxidant and antimicrobial polyphenols," *Molecules*, vol. 19, no. 10, pp. 16428–16446, 2014, doi: 10.3390/molecules191016428.

[164] T. S. Soares, A. C. Carneiro, E. O. Gonçalves, and J. G. Lelles, "Uso da biomassa florestal na geração de energia," *Rev. Científica Eletrônica Eng. Florest. - Issn 1678-3867*, vol. 8, no. Iv, 2006, [Online]. Available: http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/florestal1_000gapwcajw02wx5ok04xjloyxd3fpu2.pdf.

[165] P. F. Trugilho, J. T. Lima, F. A. Mori, and A. L. Lino, "Avaliação de clones de Eucalyptus para produção de carvão vegetal." Accessed: Jan. 12, 2019. [Online]. Available: https://www.redalyc.org/pdf/744/74470210.pdf.

[166] A. M. De Carvalho and M. A. R. Nahuz, "The valuation of the Eucalyptus grandis x urophylla hybrid wood through the production of small dimension sawnwood, pulpwood and fuelwood," *Sci. For. Sci.*, no. 59, pp. 61–76, 2001, [Online]. Available: http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0035381850&partnerID=40&md5=b521938d86cd7a75791888c29b42c680.

[167] A. T. Vale, A. F. Costa, J. C. Gonçalez, and M. Nogueira, "Relações entre a densidade básica da madeira, o rendimento e a qualidade do carvão vegetal de espécies do cerrado.," *Rev. Árvore*, vol. 25, pp. 89–95, 2001.

[168] I. Lewandowski and A. Kicherer, “Combustion quality of biomass: Practical relevance and experiments to modify the biomass quality of Miscanthus x giganteus,” *Eur. J. Agron.*, 1997, doi: 10.1016/S1161-0301(96)02044-8.

[169] A. D. C. O. Carneiro, B. R. Vital, A. M. M. L. Carvalho, A. C. Oliveira, B. L. C. Pereira, and B. G. De Andrade, “Determinação da massa molar de taninos vegetais através da técnica da cromatografia de permeação em gel,” *Sci. For. Sci.*, vol. 38, no. 87, pp. 419–429, 2010.