

INFLUÊNCIA DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E DA RELAÇÃO SIRINGIL/GUAIACIL DA MADEIRA DE EUCALIPTO NA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL

EFFECT OF PROPERTIES CHEMICAL AND SIRINGIL/GUAIACIL RELATION WOOD CLONES OF EUCALYPTUS IN THE PRODUCTION OF CHARCOAL

Rosimeire Cavalcante dos Santos¹ Angélica de Cássia Oliveira Carneiro² Benedito Rocha Vital³
Renato Vinícius Oliveira Castro⁴ Graziela Baptista Vidaurre⁵ Paulo Fernando Trugilho⁶
Ana Flávia Neves Mendes Castro⁷

RESUMO

O trabalho teve como objetivo determinar a influência das propriedades químicas (composição elementar, teores de extrativos totais, lignina total e holocelulose) e relação siringil/guaiacil, da madeira de diferentes materiais genéticos de eucalipto na produção de carvão vegetal. Utilizaram-se na pesquisa quatro clones híbridos de *Eucalyptus*, aos 7 anos de idade, sendo 6 árvores por clone, totalizando 24 unidades amostrais. Houve diferença significativa, a 5% de significância, entre os tratamentos para a composição elementar, teores de extrativos totais, lignina total e holocelulose e relação siringil/guaiacil da madeira, como também, para os rendimentos gravimétricos em carvão vegetal, em gases condensáveis e em gases não condensáveis, teores de carbono fixo e de materiais voláteis e para o poder calorífico superior do carvão vegetal. Para o teor de cinzas e densidade relativa aparente do carvão não foram observadas diferenças significativas ao mesmo nível de significância. Concluiu-se que existe variabilidade na qualidade da madeira dos quatro materiais genéticos avaliados, tendo, os mesmos, correlações distintas, tanto no rendimento quanto na qualidade do carvão vegetal. Todos os materiais genéticos apresentaram, de modo satisfatório, rendimento gravimétrico em carvão vegetal e qualidade. As madeiras dos clones com baixa relação siringil/guaiacil apresentaram aumento no rendimento em carvão vegetal. A composição química das madeiras dos quatro clones, de modo geral, não apresentou correlações significativas, a 5% de significância, no rendimento e qualidade do carvão.

Palavras-chave: Relação siringil/guaiacil; propriedades químicas; carvão vegetal.

ABSTRACT

The objective of this study was to determine the influence of the chemical properties (elemental

- 1 Engenheira Florestal, Dr^a., Professora da Unidade Acadêmica Especializada em Ciências Agrárias, Escola Agrícola de Jundiá, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Caixa Postal 07, CEP 59078-970, Macaíba (RN), Brasil. meire_caico@yahoo.com.br
- 2 Engenheira Florestal, Dr^a., Professora do Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Av. Peter Henry Rolfs, s/n, Campus Universitário, CEP 36570-000, Viçosa (MG), Brasil. cassiacarneiro@ufv.br
- 3 Engenheiro Florestal, Dr., Professor do Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Av. Peter Henry Rolfs, s/n, Campus Universitário, CEP 36570-000, Viçosa (MG), Brasil. bvital@ufv.br
- 4 Engenheiro Florestal, Dr., Professor do Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Federal de São João del-Rei, Campus Sete Lagoas, Rodovia MG 424 – Km 47, Caixa Postal 56, CEP 35701-970, Sete Lagoas (MG), Brasil. castrorvo@ymail.com
- 5 Engenheira Florestal, Dr^a., Professora do Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, Universidade Federal do Espírito Santo, Av. Governador Lindemberg, 316, Centro, CEP 29550-00, Jerônimo Monteiro (ES), Brasil. grazividaurre@gmail.com
- 6 Engenheiro Florestal, Dr., Professor do Departamento de Ciência e Tecnologia da Madeira, Universidade Federal de Lavras, Campus Universitário, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000, Lavras (MG), Brasil. trugilho@dcf.ufla.br
- 7 Engenheira Florestal, Dr^a., Professora do Departamento de Ciências Agrárias, Universidade Federal de São João del-Rei, Campus Sete Lagoas, Rodovia MG 424 – Km 47, Caixa Postal 56, CEP 35701-970, Sete Lagoas (MG), Brasil. mendesafn@hotmail.com

Recebido para publicação em 16/07/2010 e aceito em 15/07/2014

composition, levels of extractives, lignin total and holocellulose) and the syringyl/guaiacyl, wood of different *Eucalyptus* genetic materials in the production of charcoal. It was used in the study four hybrid clones, at age of 7 years, 6 trees per clone, totaling 24 sampling units. There was significant difference, at 5% significance, between treatments for elemental composition, levels of extractives, lignin total and holocellulose and the wood syringyl/guaiacyl, as well as for gravimetric yields in charcoal, condensable gases and non-condensable gases, levels of fixed carbon and volatiles, and for the higher calorific value of charcoal. For the ash content and relative apparent density of charcoal were not observed significant differences at the same level of significance. Concluded that there is variability in the wood quality of four evaluated genetic materials, having the same, distinct correlations, thus the yield and the quality of charcoal. All genetic material presented satisfactorily gravimetric yield in charcoal and quality. The woods of clones with low syringyl/guaiacyl ratio showed an increase in yield in charcoal. The chemical composition of woods from the four clones, in general, showed no significant correlations, the 5% significance level, at the yield and quality of charcoal.

Keywords: Syringyl/guaiacyl ratio; chemical properties; charcoal.

INTRODUÇÃO

O uso da madeira para a geração de energia no Brasil tem sido historicamente relacionado à produção de carvão vegetal e este fato deve-se à demanda deste junto ao setor siderúrgico. Por suas características, a madeira tem sido muito utilizada para esse fim, pois, a qualidade do produto final depende da qualidade da madeira e das condições do processo de fabricação. A qualidade da madeira resulta da combinação de suas propriedades que podem ser definidas como características de resistência e elasticidade, as quais variam conforme a espécie, a idade e também as composições física, anatômica e química. De modo geral, o estudo dessa última é uma alternativa tecnológica com potencial para aumentar o rendimento e a qualidade do carvão, especialmente, a porcentagem e o tipo de lignina presente na madeira.

A madeira é constituída de celulose, hemiceluloses e lignina, além de conter substâncias acidentais extraíveis, denominadas de extrativos e também de uma pequena fração de inorgânicos, distribuídos nas diversas camadas que compõem a fibra. A lignina é o composto mais importante quando se objetiva a produção de carvão vegetal, pois o rendimento gravimétrico do processo de carbonização e a qualidade do mesmo estão diretamente relacionados aos teores de lignina presentes na madeira, uma vez que se trata de um polímero que possui uma estrutura química aromática e de alta massa molar, o que a torna mais resistente termicamente quando comparado à celulose e às hemiceluloses (SJÖSTRÖM, 1993; ROWELL et al., 2005).

Diante da diversidade estrutural da lignina vários estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de caracterizar e quantificar suas unidades monoméricas (BRITO; BARRICHELO, 1977; GOMIDE; DEMUNER, 1986; SALIBA et al., 2001; SANTOS, 2008). O parâmetro usualmente estabelecido para tal quantificação é a relação siringil/guaiacil (S/G) que demonstra a razão entre as unidades de siringil e de guaiacil presentes na lignina (OUDIA et al., 2007).

Segundo Gutiérrez et al. (2006), a razão siringil/guaiacil observada nas madeiras de eucalipto pode variar de 0,5 a 4,0. Gomes (2007), em estudo da caracterização de seis clones de eucalipto aos três anos de idade, obteve valores variando entre 2,5 e 3,12 e Campos (2009), ao estudar as características da madeira de eucalipto aos 4,9 anos de idade, visando à produção de carvão vegetal, observou que essa relação foi de 3,82.

Tendo em vista que a diferença química estrutural presente nos diferentes tipos de lignina pode afetar o rendimento da carbonização da madeira em função do posicionamento do grupo funcional no anel aromático, possibilitando estruturas mais condensadas e, conseqüentemente, estruturas mais estáveis termicamente, a relação siringil/guaiacil pode ser estabelecida como um parâmetro global da qualidade tecnológica da madeira, capaz de auxiliar nos processos de seleção de clones de eucalipto (SANTOS, 2010).

De acordo com Gutiérrez et al. (2006), esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que o grupo guaiacila tem uma posição aromática, C5, disponível para fazer fortes ligações entre átomos de carbono durante o processo de biossíntese da

lignina.

Desse modo, o presente trabalho foi realizado com o objetivo de determinar, com base nas propriedades químicas, na relação siringil/guaiacil e nas correlações entre essas propriedades e as propriedades do carvão, a qualidade da madeira de diferentes materiais genéticos de eucalipto para a produção de carvão vegetal.

MATERIAL E MÉTODO

Espécies estudadas, coleta e amostragem da madeira

Foram utilizadas, na pesquisa, madeiras provenientes de quatro clones híbridos de *Eucalyptus*, aos 7 anos de idade, sendo três de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* e um *Eucalyptus camaldulensis* x *Eucalyptus grandis*, provenientes de plantios com espaçamento de 3 x 3m, da empresa Sada Bioenergia, localizados no município de Carbonita - MG, situado na bacia do rio Jequitinhonha. A vegetação natural da região é composta de Cerrados e Campos. O solo predominante é o latossolo Vermelho Amarelo. A temperatura média anual é de 26,4°C (máxima), 21,2°C (média) e 15,1°C (mínima). A precipitação anual média é de 1.062 mm, caracterizando período chuvoso de outubro a abril.

De cada árvore, foram retirados discos com espessuras de 5 cm a 0%, 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial do tronco. De cada disco foram obtidas duas cunhas opostas, as quais foram utilizadas, parte para a carbonização e posterior determinação dos rendimentos gravimétricos e propriedades do carvão e a outra parte para a produção de serragem, visando às determinações da composição química, composição elementar e relação siringil/guaiacil da madeira dos diferentes materiais genéticos estudados. As análises foram realizadas em amostragem composta.

Propriedades químicas e relação siringil/guaiacil da madeira

Para a determinação da análise elementar (carbono, nitrogênio, hidrogênio, enxofre e oxigênio) aferiu-se uma massa equivalente a 2,5 mg ($\pm 0,5$) de serragem absolutamente seca que foi selecionada em peneiras sobrepostas de 200 e 270 mesh, sendo utilizada a fração retida nessa última. O equipamento utilizado na análise foi o Vario

Micro Cube CHNS-O. O oxigênio foi quantificado pelo somatório do C, N, H e S decrescido de 100.

A composição química foi realizada a partir da determinação dos teores de extrativos, de acordo com a norma TAPPI 264 om-88 (TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY, 1998), lignina insolúvel, segundo método Klason, modificado de acordo com o procedimento proposto por Gomide e Demuner (1986), derivado da norma TAPPI T 224 om-88 e lignina solúvel, determinada por espectrometria, conforme Goldschimid (1971). O teor de lignina total equivale à soma dos dois valores. O teor de holocelulose foi obtido pelo somatório dos teores de extrativos e lignina total, decrescido de 100.

A relação siringil/guaiacil foi realizada por meio da cromatografia líquida após oxidação da serragem da madeira com nitrobenzeno, conforme Lin e Dence (1992). A separação dos produtos da oxidação por nitrobenzeno foi alcançada utilizando-se uma coluna LC-18. A fase móvel usada foi acetonitrila/água (1:6 v/v) com pH igual a 2,6, tamponado com ácido trifluoroacético (TFA), detecção: UV, 280 nm, T=40°C, fluxo: 1,0 mL minuto⁻¹, injeção 20µl; padrão cromatográfico: vanilina para guaiacil e siringaldeído para siringil. A pressão utilizada foi de, aproximadamente, 160 kgf cm⁻².

Carbonização da madeira e propriedades do carvão vegetal

No processo de carbonização foram utilizadas duas cunhas opostas por disco de madeira, totalizando dez cunhas por árvore, obtendo-se uma amostra composta. Para cada tratamento foram realizadas três repetições. Em uma mufla de laboratório com aquecimento elétrico, utilizaram-se cerca de 250 g de madeira seca, as quais foram inseridas em um compartimento metálico com dimensões nominais de 30 cm de comprimento e 12 cm de diâmetro. Para a recuperação dos gases condensáveis, adaptou-se um condensador tubular. O tempo total de carbonização foi de 7 horas, com temperaturas inicial e final de 150°C e 450°C, respectivamente, com taxa de aquecimento média de 1,07°C.min⁻¹, conforme Santos et al. (2012). Após as carbonizações, foram determinados, com base na massa seca da madeira, os rendimentos gravimétricos em carvão, gases condensáveis e não condensáveis.

A composição química imediata do carvão

vegetal foi realizada seguindo-se os procedimentos preconizados pela norma ABNT NBR 8112 (1986) para a determinação, em base seca, dos teores de materiais voláteis e cinzas. O teor de carbono fixo foi calculado pela soma dos teores de materiais voláteis e cinzas, decrescido de 100. A determinação da densidade relativa aparente do carvão foi realizada de acordo com o método proposto por Vital (1984).

O poder calorífico superior do carvão foi determinado utilizando-se uma bomba calorimétrica adiabática seguiu-se a metodologia descrita pela norma ABNT NBR 8633 (1984).

O experimento foi instalado segundo um delineamento inteiramente casualizado, com quatro tratamentos (clones), com seis repetições (árvore–amostra), totalizando 24 unidades amostrais. Foram realizadas análise de variância e, quando estabelecidas diferenças significativas, os tratamentos foram comparados entre si, por meio do teste de Tukey, conforme Gomes (1987), a 5% de significância.

Para determinar as correlações existentes entre as propriedades químicas, relação siringil/guaiacil da madeira, rendimento gravimétrico e as propriedades do carvão vegetal foi empregado o coeficiente de correlação de Pearson. Para as correlações significativas, foram feitas análises de regressão linear.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Propriedades das madeiras

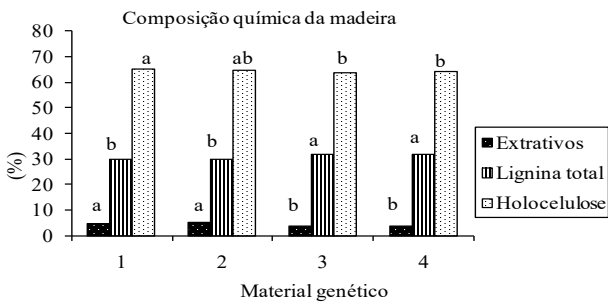
As análises de variância indicaram diferenças significativas ao nível de 5% de significância, entre os tratamentos, para a composição elementar, composição química e relação siringil/guaiacil da madeira dos clones avaliados.

Na Tabela 1, encontram-se as médias das variáveis obtidas a partir da análise da composição elementar das madeiras dos quatro materiais

genéticos estudados.

Observa-se que a porcentagem média de carbono e hidrogênio presentes no clone 1 foi superior às observadas na madeira dos demais clones, entretanto, sem apresentar diferença estatística. De modo geral, a presença desses elementos na madeira apresenta relação positiva com o rendimento gravimétrico e qualidade do carvão vegetal, devido à maior resistência à degradação térmica e também à maior capacidade térmica em função da quantidade de energia liberada por esses elementos durante a reação de combustão (CASTRO, 2011). Essa tendência pode ser observada nas Figuras 3 e 5 que mostram, respectivamente, maiores valores de rendimento gravimétrico em carvão vegetal e poder calorífico do carvão do referido clone. Os valores médios da composição química dos materiais genéticos estudados são mostrados na Figura 1.

Pode-se observar que os clones 1 e 2 apresentaram maiores teores de extrativos totais e holocelulose e menores teores de lignina total na madeira em relação aos demais. No entanto, de modo geral, para os quatro clones, os valores



Em que: Médias seguidas da mesma letra, na mesma variável, não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste Tukey.

FIGURA 1: Composição química da madeira dos diferentes clones de eucalipto.

FIGURE 1: Wood chemical composition of the different eucalypt clones.

TABELA 1: Composição elementar da madeira dos diferentes materiais genéticos de clones de eucalipto.
TABLE 1: Wood elementary composition of the different eucalypt clones.

Material genético	Composição elementar da madeira (%)				
	C	N	H	S	O
1	48,80 a	0,20 a	6,68 a	0,12 a	44,21 b
2	48,04 ab	0,17 ab	6,44 a	0,09 a	45,27 ab
3	47,53 b	0,15 b	6,32 a	0,08 a	45,93 a
4	47,23 b	0,16 ab	6,51 a	0,08 a	46,02 a

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

médios encontrados para o teor de lignina total foi de 32%. Essa porcentagem é considerada satisfatória, especialmente nesse caso, em que se pretende indicar, com base nas propriedades químicas da madeira, um ou mais materiais genéticos com potencial para energia. Frederico (2009), 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%. Maiores porcentagens de lignina na madeira proporcionam, entre outras, a vantagem de se utilizar madeira para carbonização com a possibilidade de se obter carvão com maiores teores de carbono fixo em virtude de a lignina possuir porcentagens consideráveis de carbono elementar em sua composição. Segundo Klock et al. (2005), o teor de carbono na lignina da madeira de folhosa é de aproximadamente 60%.

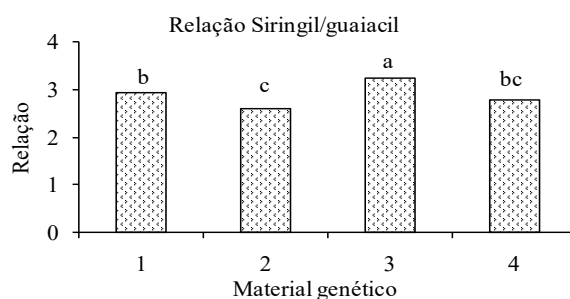
Os valores observados para o teor de extrativos também são considerados satisfatórios. Observam-se maiores valores nas madeiras dos clones 1 e 2. Quando se objetiva a produção de carvão vegetal, dependendo da resistência à degradação térmica dos extrativos presentes na madeira, maior porcentagem de extrativos poderá colaborar para o aumento no poder calorífico do carvão, além de elevar o rendimento em carbono fixo, em função da natureza química dessas substâncias possuírem, de modo geral, compostos de elevado teor de carbono (FREDERICO, 2009).

A porcentagem média de holocelulose observada nos diferentes materiais genéticos foi de aproximadamente 65%. Vale ressaltar que o comportamento da celulose e das hemiceluloses, diante da degradação térmica, apresenta um perfil bastante instável e pouco resistente, colaborando para maior degradação. Com isso não são desejáveis altas porcentagens desses compostos quando se pretende utilizar a madeira para a produção de carvão, visto que a degradação desses componentes resulta em maiores porcentagens de gases não condensáveis e gases condensáveis.

Os valores médios da relação siringil/guaiacil da madeira dos diferentes materiais genéticos de eucalipto são mostrados na Figura 2.

Em relação à S/G, maiores valores foram observados para o clone 3 (3,25). Os menores valores médios significativos foram obtidos para a madeira do clone 2 (2,60).

Vale ressaltar que a lignina é um componente desejável na conversão da madeira em carvão e seu teor e tipo são parâmetros importantes, do ponto de



Em que: Médias seguidas da mesma letra minúscula não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste Tukey.

FIGURA 2: Relação siringil/guaiacil da madeira nos diferentes clones de eucalipto.

FIGURE 2: Siringil/guaiacil relationship of wood of the different eucalypt clones.

vista industrial. Isso porque, de modo geral, espera-se que quanto maior a proporção de lignina total e menor a relação siringil/guaiacil, maior será a conversão em carvão vegetal em função da maior resistência à degradação térmica, promovida pela presença de estruturas mais condensadas (SANTOS, 2010; CASTRO, 2011).

De acordo com Wallis et al. (1996) e Carvalho (2002), a relação, ou razão siringil/guaiacil varia de 0,51 a 5,2, dependendo da espécie de madeira. Essa relação observada no presente estudo variou de 2,6 a 3,25. Esses valores estão próximos aos observados por Gomes (2007), ao estudar a caracterização de seis clones de eucalipto aos três anos de idade. A autora encontrou valores variando entre 2,50 e 3,12. Marcelo (2007), ao estudar a mesma propriedade na madeira de seis espécies de eucalipto, utilizando o método de oxidação com nitrobenzeno, encontrou valores variando de 2 a 4,3.

Os valores médios encontrados no presente trabalho, para a relação siringil/guaiacil na madeira dos diferentes materiais genéticos, são inferiores aos observados por Campos (2009), ao estudar a influência das características da madeira de um híbrido de eucalipto aos quatro anos de idade, na produção de carvão vegetal, a qual observou valores médios de 3,82.

De acordo com os resultados obtidos, observa-se que as madeiras dos materiais genéticos 1, 2 e 4 apresentam melhores características para a produção de carvão vegetal, em termos das características estruturais de lignina, uma vez que apresentaram menor relação siringil/guaiacil. Estes clones tendem a apresentar maior rendimento gravimétrico em carvão, conforme foi apresentado

na Figura 3.

A seleção de madeiras com a menor relação S/G é uma das tendências do setor de produção de carvão vegetal para aumentar o rendimento, e consequentemente, reduzir os custos com matéria-prima.

Rendimentos gravimétricos e qualidade do carvão vegetal

As análises de variância indicaram diferenças significativas ao nível de 5% de significância, entre os tratamentos para os rendimentos gravimétricos em carvão vegetal, em gases condensáveis e em gases não condensáveis, teores de carbono fixo e de materiais voláteis e para o poder calorífico superior do carvão vegetal dos clones de eucalipto. Para o teor de cinzas e densidade relativa aparente do carvão não foram observadas diferenças significativas ao mesmo nível de significância.

Os valores médios dos rendimentos gravimétricos em carvão vegetal, gases condensáveis e gases não condensáveis são mostrados na Figura 3.

Observa-se diferença significativa entre os materiais genéticos para os rendimentos gravimétricos, apresentando valores médios que variam entre 28,27% e 30,21%, 36,76% e 41,29%, 29,66% e 36,76%, para os rendimentos em carvão vegetal, gases condensáveis e gases

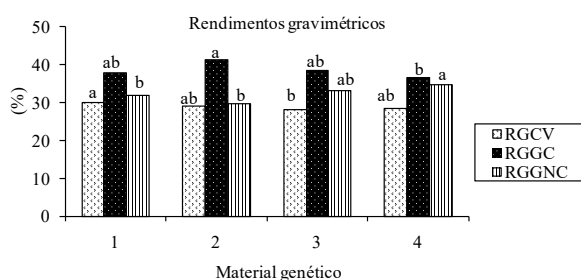
não condensáveis, respectivamente. Frederico (2009), ao estudar o efeito de diferentes plantios e materiais genéticos nas propriedades do carvão aos três anos de idade, também encontrou grande variação, com valores próximos aos encontrados neste trabalho. Vale ressaltar que o autor utilizou a mesma temperatura final (450°C) de carbonização que foi utilizada neste trabalho, porém, com taxa de aquecimento maior 1,67°C contra 1,07°C.

Arantes (2009), ao determinar a variação dos rendimentos gravimétricos da carbonização da madeira de um clone híbrido de *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*, aos seis anos de idade, utilizando temperatura máxima de carbonização de 450°C e taxa de aquecimento 1,67°C, durante 4 horas, encontrou valores variando entre 33,68% e 35,07%, 46,69% e 48,32% e 17,33% e 18,24%, respectivamente, para os rendimentos em carvão vegetal, gases condensáveis e gases não condensáveis. Visto que a quantidade de carvão vegetal produzido, assim como sua qualidade, é fator que sofre influência da qualidade da madeira e do processo de produção, acredita-se que a marcha de carbonização e o material biológico utilizado possam ter contribuído para os menores valores observados de rendimento em carvão neste trabalho, quando comparado aos dados de Arantes (2009). Ressalta-se, principalmente, o tempo de carbonização, pois, de modo geral, quanto maior o tempo de exposição da madeira ao calor, maior será sua degradação térmica e menor o rendimento em carvão vegetal.

Di Blasi et al. (1999) relataram maiores rendimentos em madeiras ricas em extrativos, ao estudarem espécies nativas da região norte. Frederico (2009) encontrou maiores valores para rendimentos em carvão vegetal a partir da carbonização de clones de eucalipto com os maiores teores de extrativos totais. No entanto, no presente estudo, esse fato não foi observado no clone 4, sendo essa uma exceção à tendência observada nos clones 1 e 2.

Mackay e Roberts (1982), citados por Antal e Mok (1990), ao estudarem espécies com potencial para energia, revelaram um intervalo entre 25,9% e 35,2% para o rendimento em carvão vegetal, sendo possível relacionar essa variação, segundo os autores, com os teores de lignina, holocelulose e extrativos da biomassa.

Os valores observados para os rendimentos em gases condensáveis e não condensáveis observados foram diferentes dos encontrados por Arantes (2009) e Frederico (2009), sendo, de modo



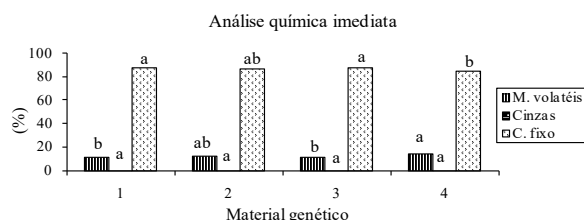
Em que: Médias seguidas da mesma letra, na mesma variável, não diferem entre si, a 5% de significância, pelo teste Tukey.

FIGURA 3: Rendimentos gravimétricos em carvão vegetal (RGCV), gases condensáveis (RGGC) e gases não condensáveis (RGGNC) obtidos de diferentes clones de eucalipto.

FIGURE 3: Gravimetric charcoal yield (RGCV), condensed gases (RGGC) and non condensed gases (RGGNC) obtained of different eucalypt clones.

geral, inferiores para o RGGC e superiores para o RGGNC. Esse fato pode ser atribuído à influência da taxa de carbonização e dos tamanhos das peças de madeira carbonizadas sobre os parâmetros avaliados, como também à eficiência dos condensadores.

Na Figura 4 são mostrados os valores médios da análise química imediata do carvão vegetal obtido a partir das madeiras dos diferentes materiais genéticos de eucalipto.



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

FIGURA 4 Análise química imediata do carvão vegetal obtido de diferentes clones de eucalipto.

FIGURE 4: Immediate chemical analysis of charcoal obtained from different *Eucalyptus* clones.

De modo geral, a partir da análise química imediata do carvão oriundo dos diferentes materiais genéticos, os teores de materiais voláteis observados variaram entre 11,74% e 14,27%, os teores de cinzas entre 0,39% e 0,76% e o teor de carbono fixo variou entre 85,33% e 87,52%.

Trugilho et al. (2001) observaram, a partir da madeira de *Eucalyptus grandis* aos sete anos de idade, teores de materiais voláteis variando entre 18,0% e 21,9%. Frederico (2009), ao avaliar as propriedades do carvão de cinco clones de eucalipto aos três anos de idade, encontrou valores para essa variável entre 15,01% e 19,15%. Arantes (2009) encontrou porcentagens de materiais voláteis em madeira de eucalipto aos seis anos de idade variando entre 26,72% e 27,30%. Os teores de materiais voláteis encontrados por esses autores foram superiores aos observados para o carvão dos clones analisados neste trabalho. Esse fato explica as diferenças encontradas no rendimento gravimétrico em carvão, também observadas entre os trabalhos citados e o presente estudo, pois existe relação inversa entre o rendimento gravimétrico em carvão vegetal e o teor de carbono fixo (PEREIRA, 2012).

Santos (2008) relata que o teor de materiais voláteis no carvão para uso siderúrgico deve situar-se entre 20% e 25%, visto que esse é um parâmetro que apresenta comportamento inversamente proporcional ao teor de carbono fixo no carvão, comprometendo, dessa forma, a eficiência do redutor durante as operações. No entanto, essa característica determina a estabilidade da chama e a velocidade de combustão, pois promove o aumento da permeabilidade da carga no alto-forno e a diminuição da reatividade do carvão vegetal. Sendo assim, torna-se necessária uma fração significativa de materiais voláteis no carvão para uso siderúrgico. Segundo Frederico (2009), um alto teor de voláteis ocasiona a produção de muita fumaça, além da menor eficiência energética, o que não seria desejável para o carvão visando ao uso doméstico.

Os teores de cinzas observados neste trabalho são inferiores aos encontrados por Frederico (2009), os quais variaram entre 0,59% e 1,26%. Também estão de acordo com Santos (2008), que estabelece, para uso siderúrgico, teores de cinzas no carvão inferior a 1%. A alta presença de cinzas no carvão vegetal pode indicar possível contaminação do carvão com resíduos do solo, não sendo desejável, pois, além de reduzir o seu poder calorífico, causa desgaste no alto-forno e pode comprometer a qualidade do ferro-gusa com consequentes formações de trincas e fissuras.

Avaliando o teor de carbono fixo presente no carvão vegetal proveniente da madeira de eucalipto, observa-se que independentemente do clone, todos os materiais genéticos tiveram valores médios superiores a 80%. Segundo Santos (2008), a faixa desejada de carbono fixo no carvão para uso siderúrgico está compreendida entre 75% e 80%, no entanto, maiores teores de carbono fixo contribuem para o aumento na produtividade dos altos-fornos para o mesmo consumo redutor. Rocha e Klitzke (1998) ratificam que o efeito da quantidade de carbono fixo reflete na utilização do forno por volume e ressaltam que quanto maior o carbono fixo, menor será o volume ocupado no alto-forno pelo carvão. Observa-se, portanto, que as faixas de valores encontradas para o teor de carbono fixo no carvão oriundo dos diferentes clones atendem às condições citadas como ideais para uso siderúrgico e residencial, apenas salientando-se que os altos teores de carbono fixo observado neste trabalho se devem à temperatura máxima de carbonização da madeira (450°C) e ao tempo de residência da madeira dentro do forno. Botrel (2006) afirma que os

teores de carbono fixo no carvão são sensivelmente influenciados pela temperatura e pela taxa de aquecimento do sistema.

Na Figura 5 são apresentados os valores médios da densidade relativa aparente e do poder calorífico superior do carvão vegetal obtido a partir da madeira de diferentes materiais genéticos de eucalipto.

Os valores médios encontrados para densidade relativa aparente do carvão variaram entre 0,266 e 0,345 g cm⁻³. Trugilho et al. (2001) observaram valores para essa variável em clones de *Eucalyptus grandis* variando entre 0,399 e 0,486 g cm⁻³. Frederico (2009) encontrou, na madeira de clones de eucalipto, valores entre 0,285 e 0,323 g cm⁻³. Esses últimos estão próximos aos valores observados no presente trabalho. Provavelmente, diferenças entre as propriedades da madeira, como a densidade básica, pesquisada por Trugilho et al. (2001) e a madeira dos clones pesquisados no presente trabalho podem ajudar a explicar os maiores valores encontrados para densidade aparente do carvão no referido trabalho, quando comparados aos desta pesquisa, uma vez que, de modo geral, quanto maior a densidade da madeira maior será a densidade aparente do carvão.

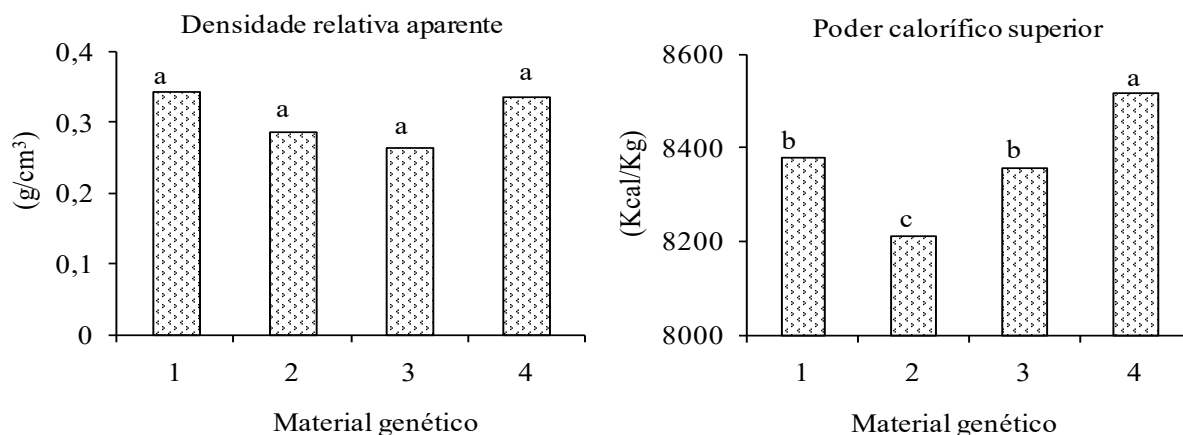
Na Figura 5 verifica-se que os maiores valores significativos para o poder calorífico superior do carvão foram observados para o carvão oriundo da madeira do clone 4, que diferiu estatisticamente dos demais. Isso se deve, provavelmente, ao menor

teor de carbono fixo presente no carvão oriundo desse clone que apresenta também os maiores teores de materiais voláteis, ricos em hidrogênio (H) e que tem poder calorífico superior ao da madeira. Os valores médios observados para essa propriedade variaram entre 8.210 e 8.515 kcal kg⁻¹. Pereira et al. (2000), ao estudarem as características da madeira de cinco espécies de eucalipto, com dez anos e meio, encontraram valores para o poder calorífico superior do carvão entre 6.626 e 8.088 kcal kg⁻¹. Frederico (2009) encontrou valores para essa propriedade entre 8.129 e 8.389 kcal kg⁻¹.

Observa-se que os valores encontrados neste estudo são superiores aos citados. O carvão vegetal com maior poder calorífico proporciona, especialmente para o emprego siderúrgico, menor consumo de insumo redutor, considerando uma mesma produtividade. Provavelmente, o maior poder calorífico superior observado neste estudo se deve aos altos teores de carbono fixo obtidos para os carvões dos diferentes materiais genéticos.

Correlações entre as propriedades da madeira e as do carvão

A correlação de Pearson entre as variáveis estudadas está apresentada na Tabela 2. Os valores significativos apresentados em **negrito** referem-se às correlações entre as propriedades da madeira e do carvão que são o escopo do trabalho. Os parâmetros estimados e os gráficos gerados a partir das análises



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

FIGURA 5: Densidade relativa aparente e poder calorífico do carvão vegetal obtido de diferentes clones de eucalipto.

FIGURE 5: Apparent relative density and calorific value of charcoal obtained from different clones of eucalyptus.

TABELA 2: Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal dos clones de eucalipto.
TABLE 2: Correlations between the wood and charcoal properties of the eucalypts clones.

	MV	CZ	CF	DRAP CV	PCS CV	RGCV	RGGC	RGGNC	EXTR	LIG	HOLO	S/G
MV	1,00	-0,02	-0,97*	-0,23	0,12	-0,05	0,11	-0,09	0,14	0,08	-0,19	-0,57**
CZ		1,00	-0,25	-0,12	-0,78*	0,28	-0,53**	0,41	0,25	-0,16	0,04	0,07
CF			1,00	0,25	0,09	-0,02	0,03	-0,02	-0,20	-0,04	0,17	0,53**
DRAP CV				1,00	-0,13	0,47***	-0,26	0,07	0,16	-0,67*	0,78*	-0,20
PCS CV					1,00	-0,21	0,86*	-0,76*	-0,52**	0,58*	-0,48***	0,17
RGCV						1,00	-0,15	-0,23	0,29	-0,54**	0,39	0,19
RGGC							1,00	-0,93*	-0,54**	0,67*	-0,70*	0,21
RGGNC								1,00	0,42	-0,46***	0,54**	-0,28
EXTR									1,00	-0,64*	0,32	-0,42
LIG										1,00	-0,87*	0,43
HOLO											1,00	-0,30
S/G												1,00

Correlações significativas, a 5%*, 10%** e 15%***, pelo teste *t*.

Em que: (MV) teor de materiais voláteis do carvão; (CZ) teor de cinzas do carvão; (CF) teor de carbono fixo do carvão; (DRAP) densidade relativa aparente do carvão, em g.cm⁻³; (PCS CV) poder calorífico superior do carvão, em kcal. kg⁻¹; (RGCV) rendimento gravimétrico em carvão, em %; (RGGC) rendimento gravimétrico em gases condensáveis, em %; (RGGNC) rendimento gravimétrico em gases não condensáveis, em %; (EXTR) teor de extrativos da madeira; (LIG) teor de lignina da madeira; (HOLO) teor de holocelulose da madeira, (S/G) relação siringil/guaiacil da madeira.

de regressão linear estão mostrados na Tabela 3 e na Figura 6, respectivamente.

Observa-se, a partir dos dados da Tabela 2, correlação negativa e significativa entre a relação S/G da madeira e o teor de materiais voláteis do carvão (-0,57), e positiva (0,53), entre a relação S/G e o teor de carbono fixo do carvão. Esse resultado se deve à maior degradação da madeira que, durante o processo de pirólise, tem grande perda de massa e

eliminação de compostos voláteis ricos em oxigênio e hidrogênio e, com isso, concentra-se carbono, derivado principalmente da lignina.

A análise de correlação indica, também, que o teor de lignina presente na composição química dos clones de eucalipto apresenta correlação negativa com a densidade relativa aparente do carvão (-0,67). Esse resultado difere daqueles observados por Santos (2008), que encontrou um coeficiente de

TABELA 3: Parâmetros das regressões lineares simples entre propriedades da madeira e do carvão.
TABLE 3: Parameters of linear regressions between wood properties and charcoal.

Variável Y	Variável X	β_0	β_1	R ²
PCS CV (Kcal kg ⁻¹)	EXTR (%)	8926,846 (31,013)	-114,009 (-1,936)	0,273
RGGC (%)	EXTR (%)	46,438 (6,982)	-2,783 (-2,045)	0,295
DRAP CV (g m ⁻³)	LIG (%)	0,942 (4,275)	-0,020 (-2,889)	0,455
PCS CV (Kcal kg ⁻¹)	LIG (%)	6626,809 (8,600)	56,290 (2,268)	0,340
RGCV (%)	LIG (%)	43,827 (6,012)	-0,471 (-2,006)	0,287
RGGC (%)	LIG (%)	-14,438 (-0,878)	1,526 (2,881)	0,454
RGGNC (%)	LIG (%)	70,611 (3,512)	-1,056 (-1,630)	0,210
DRAP CV (g m ⁻³)	HOLO (%)	-1,971 (-3,430)	0,035 (3,963)	0,611
PCV CV (Kcal kg ⁻¹)	HOLO (%)	12839,637 (5,007)	-69,620 (-1,742)	0,233
RGGC (%)	HOLO (%)	184,407 (3,744)	-2,361 (-3,076)	0,486
RGGNC (%)	HOLO (%)	-81,136 (-1,379)	1,855 (2,023)	0,290
MV (%)	S/G	17,778 (7,020)	-1,900 (-2,177)	0,321
CF (%)	S/G	81,799 (30,435)	1,834 (1,980)	0,282

Em que: () Valor de *t*

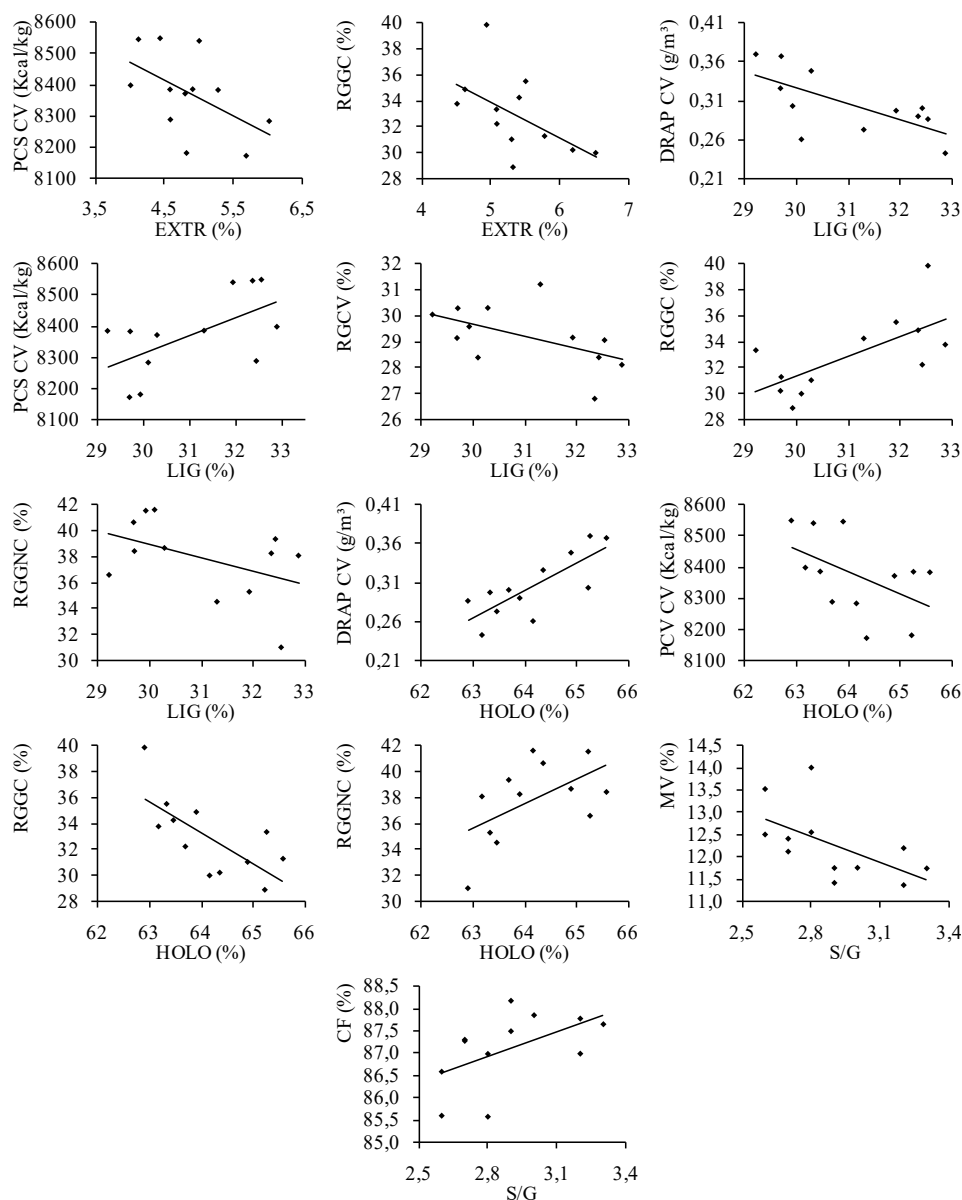


FIGURA 6: Gráfico de dispersão e linha de tendência entre propriedades da madeira e do carvão vegetal.
 FIGURE 6: Scatter plot and trend line between the wood and charcoal properties.

correlação entre esses parâmetros de 0,56.

Correlações negativas foram observadas, ainda, entre o teor de lignina da madeira e os rendimentos gravimétricos em carvão vegetal (-0,54) e gases não condensáveis (-0,46). A redução no rendimento em carvão resulta em elevação dos rendimentos de líquido e gás, é devido à maior degradação da madeira e isso acontece porque ocorre perda dos voláteis, os quais irão enriquecer as fases líquidas e gasosas. Essa expulsão dos voláteis do carvão provoca, de modo geral, aumento do teor de carbono fixo e perda de densidade aparente do

carvão (PEREIRA, 2012).

Oliveira (1988) e Martins (1980) relatam, a partir de estudos com clones de eucalipto, correlação positiva e significativa entre o teor de lignina e o rendimento gravimétrico em carvão vegetal. De acordo com Martins (1980), a lignina é o componente químico da madeira mais estável termicamente, quando comparada com a holocelulose e com a própria madeira. Esse fato está relacionado, segundo o autor, com a complexidade de sua estrutura química. Esperava-se, dessa forma, que esse composto contribuisse

positivamente para o rendimento em carvão vegetal, e, consequentemente, a correlação entre os referidos parâmetros fosse positiva. No entanto, observou-se resultado oposto.

O teor de lignina da madeira, contudo, influenciou, positivamente, o poder calorífico superior do carvão com coeficiente de correlação de 0,58, e, também, o rendimento em gases condensáveis (0,67). O potencial calorífico da maioria dos combustíveis depende do efeito térmico resultante da combustão do carbono e do hidrogênio que eles contêm. Segundo Lora (1997), a lignina presente na madeira de eucalipto apresenta em sua composição entre 61% e 67% de carbono, colaborando para aumentar também o poder calorífico do seu derivado.

Foram observadas correlações significativas entre o teor de holocelulose na madeira e a densidade relativa aparente do carvão (0,78), o poder calorífico superior do carvão (-0,48), o rendimento gravimétrico em gases condensáveis (-0,70) e o rendimento gravimétrico em gases não condensáveis (0,54). Vital et al. (1994) relatam que os teores de holocelulose na madeira influenciam diretamente os rendimentos gravimétricos em líquidos e em gases, após a degradação térmica da madeira, visto que, maiores teores de celulose e hemiceluloses produzem mais gases durante a carbonização devido à baixa resistência à degradação térmica desses polímeros.

O teor de extrativos apresentou correlação significativa e negativa com o poder calorífico superior do carvão (-0,52). Esse resultado é oposto àquele observado por Frederico (2009), e deve-se, provavelmente, à natureza química dos compostos. Frederico (2009) relata que, devido à natureza fenólica de diversos extrativos, esses são ricos em carbono, podendo contribuir com o aumento do poder calorífico da madeira e, consequentemente, com o poder calorífico do carvão; e se não forem degradados durante a carbonização, podem também contribuir com o rendimento gravimétrico em carvão vegetal.

CONCLUSÕES

Existe variabilidade nas características químicas das madeiras dos quatro materiais genéticos avaliados, tendo, os mesmos, correlações distintas tanto no rendimento quanto na qualidade do carvão vegetal.

Todos os materiais genéticos apresentaram

de modo satisfatório, rendimento gravimétrico em carvão vegetal e qualidade.

O material genético 1 foi o mais indicado entre os demais por apresentar maior rendimento em carvão vegetal.

As madeiras dos clones com baixa relação siringil/guaiacil apresentaram aumento no rendimento em carvão vegetal.

O mais importante na escolha do material genético para a produção de carvão é antever a qualidade da madeira mediante a avaliação das suas propriedades para a obtenção de maiores rendimentos e qualidade do carvão. Assim, recomenda-se atentar para a seleção de materiais genéticos que possuem madeira com elevados teores de lignina, maiores concentrações de carbono e com baixa relação S/G.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela concessão da bolsa de estudos. À UFLA (Universidade Federal de Lavras) pelo desenvolvimento do trabalho. Ao LA-PEM (Laboratório de Painéis e Energia da Madeira) da Universidade Federal de Viçosa, pela realização das análises. À Sada Bioenergia pela parceria no desenvolvimento da pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANTAL, M. J.; MOK, W. S. L. Review of methods for improving the yield of charcoal from biomass. **Energy & Fuels**, Washington, v. 4, n. 3, p. 221-225, jun. 1990.
- ARANTES, M. D. C. **Variação nas características da madeira e do carvão vegetal de um híbrido de *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake**. 2009. 158 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112**: carvão vegetal: análise imediata. Rio de Janeiro, 1986.
- _____. **NBR 8633**: carvão vegetal: determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1984.
- BOTREL, M. C. G. **Melhoramento genético do *Eucalyptus* para biomassa florestal e qualidade do carvão vegetal**. 2006. 68 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2006.
- BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações

entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: I. densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto. **IPEF**, n. 14, p. 9-20, 1977.

CAMPOS, A. C. M. **Carvão de *Eucalyptus***: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR. 2009. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

CARVALHO, A. G. M. **Relação siringila/guaiacila na lignina e suas implicações**. 2002. 40 f. Monografia (Pós-Graduação em Tecnologia de Celulose e Papel) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2002.

CASTRO, A. F. N. M. **Efeito da idade e de materiais genéticos de *Eucalyptus* sp. na madeira e carvão vegetal**. 2011. 86 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.

DI BLASI, C. et al. Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues: Indian engineering. **Chemistry Research**, New Delhi, v. 38, n. 12, p. 2216-2224, dec. 1999.

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

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

GOMES, A. F. **Avaliação das características da madeira e da polpa de *Eucalyptus* mediante a aplicação de métodos não destrutivos na árvore viva**. 2007. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

GOMES, F. P. **Curso de estatística experimental**. 12. ed. São Paulo: Nobel, 1987.

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

GUTIÉRREZ, A. et al. Chemical characterization of lignin fractions in industrial hemp bast fibers used for manufacturing high-quality paper pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, n. 12, p. 2138-2144, mar. 2006.

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. 3. ed. Curitiba: UFPR, 2005.

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

LORA, E. E. S. Perspectivas da utilização da biomassa com fins energéticos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AGRÍCOLA, 26., 1997, Campina Grande. **Anais...** Campina Grande: UFPB, 1997. p. 176.

MARCELO, C. R. **Determinação da relação siringila/guaiacila em ligninas de *eucalyptus* spp. por pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas**. 2007. 63 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

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

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

ODIA, A. et al. Pyrolysis-GC/MS and TG/MS study of mediated laccase biodelignification of *Eucalyptus globulus* kraft pulp. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 78, n. 2, p. 233-242, mar. 2007.

PEREIRA, B. L. C. **Qualidade da madeira de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal**. 2012. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2012.

PEREIRA, J. C. D. et al. **Propriedades físicas e químicas e rendimentos da destilação seca da madeira de *grevillea robusta***. Colombo: EMBRAPA Florestas, 2000. (Circular Técnica, 40).
ROCHA, M. P.; KLITZKE, R. J. **Energia da madeira**. Curitiba: FUPEF, 1998. (Série Didática).
ROWELL, R. M. et al. Cell Wall Chemistry. In: _____ (Ed.). **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. Boca Raton: CRC Press, 2005. p. 121-138.

SALIBA, E. O. S. et al. Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.

SANTOS, I. D. **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**. 2008. 57 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

- SANTOS, R. C. **Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto**. 2010. 173 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.
- _____ et al. Análise termogravimétrica em clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. **Cerne**, v. 18, n.1, p. 143-151, 2012.
- SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry: fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1992.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI test methods T 264 om-88: preparation of wood for chemical analysis**. Atlanta: Tappi Technology Park, 1998. v.1.
- TRUGILHO, P. F. et al. Avaliação de clones de Eucalyptus para a produção de carvão vegetal. **Cerne**, Lavras, v. 7, n. 2, p. 114-201, jul./dez. 2001.
- VITAL, B. R. et al. Características de crescimento de árvores e de qualidade da madeira de *Eucalyptus camaldulensis* para a produção de carvão. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, Piracicaba, n. 47, p. 22-28, set. 1994.
- VITAL, B. R. **Métodos de determinação de densidade da madeira**. Viçosa: SIF, 1984. (Boletim Técnico, 1).
- WALLIS, A. F. A. et al. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. **Appita Journal**, Victoria, v. 49, n. 4, p. 258-262, 1996.