



VÁSSIA CARVALHO SOARES

**COMPORTAMENTO TÉRMICO, QUÍMICO E FÍSICO
DA MADEIRA E DO CARVÃO DE *Eucalyptus urophylla* X
Eucalyptus grandis EM DIFERENTES IDADES**

LAVRAS – MG

2011

VÁSSIA CARVALHO SOARES

**COMPORTAMENTO TÉRMICO, QUÍMICO E FÍSICO DA MADEIRA E
DO CARVÃO DE *Eucalyptus urophylla* X *Eucalyptus grandis* EM
DIFERENTES IDADES**

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

Orientadora

Dra. Maria Lúcia Bianchi

Coorientador

Dr. Paulo Fernando Trugilho

LAVRAS - MG

2011

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca da UFLA**

Soares, Vássia Carvalho.

Comportamento térmico, químico e físico da madeira e do carvão
de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* em diferentes idades /
Vássia Carvalho Soares. – Lavras: UFLA, 2011.

108 p.: il.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Lavras, 2011.

Orientador: Maria Lúcia Bianchi.

Bibliografia.

1. Carbonização. 2. Eucalipto. 3. Análise térmica. 4.
Lignocelulósico. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 674.1

VÁSSIA CARVALHO SOARES

**COMPORTAMENTO TÉRMICO, QUÍMICO E FÍSICO DA MADEIRA E
DO CARVÃO de *Eucalyptus urophylla* X *Eucalyptus grandis* EM
DIFERENTES IDADES**

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

APROVADA em 3 de agosto de 2011.

Dr. Paulo Fernando Trugilho	UFLA
Dr. Jonas Leal Neto	UFLA
Dr. Alfredo Napoli	UFLA
Dr. Dimas Agostinho da Silva	UFPR

Dra. Maria Lúcia Bianchi
Orientadora

LAVRAS - MG
2011

*Aos meus pais, Antonio e Maria Nilda,
pelo apoio incondicional.*

DEDICO

*A Lara,
pelo seu sorriso!!*

OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira e ao Departamento de Química, pela possibilidade de realização deste trabalho, e à CAPES pela bolsa de estudos.

À professora Malu, pela orientação, paciência e por entender alguns momentos de maior dificuldade. Ao professor Paulo Trugilho, pela competência e ajuda imprescindível no decorrer desta caminhada. Aos alunos de iniciação científica Juliana Höefler e Ariclene, pela realização de análises e por terem tocado o barco na minha ausência. À Cris e aos técnicos de laboratório Carlos, Claret e Joalis, por estarem sempre dispostos a ajudar. A Paulize, Eliane, LÍlian e Isabel, pela ajuda com as análises térmicas.

Ao professor Doquinha (UNILAVRAS), pela ajuda na parte de análise térmica e por ter facilitado meu contato com o professor Massao Ionashiro (UNESP-Araraquara), o qual possibilitou a realização das análises termogravimétricas. Ao professor Jorge Colodette (UFV), pela boa vontade em disponibilizar a realização das análises S/G.

Ao meu pai, pelo auxílio no processamento das amostras e a minha irmã Larissa, pela troca de idéias e explicações de fenômenos químicos.

RESUMO

Foram estudadas madeiras de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, em três idades diferentes, com objetivo de avaliar o comportamento da madeira e do carvão vegetal produzido frente ao aumento controlado de temperatura, bem como verificar a influência das características da madeira sobre o carvão vegetal. Foram realizadas análises químicas (extrativos, lignina, holocelulose, celulose, cinzas, análise elementar) e térmicas (análise termogravimétrica - TG, análise térmica diferencial - DTA e calorimetria exploratória diferencial - DSC) na madeira. A densidade básica e o poder calorífico superior (PCS) também foram determinados. O carvão vegetal foi produzido em forno tipo mufla, com taxa de aquecimento $1,67\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e temperatura final $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. No carvão vegetal produzido foi realizada análise imediata, elementar e térmica. Foi observado um aumento nos valores de densidade básica teor de extrativos, teor de carbono e relação carbono-hidrogênio (C/H) da madeira com a maturidade da árvore. Outras características, como teor de cinzas, relação siringil-guaiacil (S/G), teor de nitrogênio e enxofre, tiveram seus valores diminuídos com a idade da árvore. Maior rendimento gravimétrico em carvão vegetal e em gases não-condensáveis foi encontrado no material mais maduro. A densidade básica da madeira correlacionou-se positivamente com a relação C/H e negativamente com os teores de cinzas, nitrogênio, oxigênio, enxofre e relação S/G. Os teores de cinzas, nitrogênio, enxofre e S/G da madeira correlacionaram-se positivamente entre si e negativamente com a variável C/H da madeira. O teor de carbono fixo (TCF), o poder calorífico do carvão vegetal, o teor de carbono elementar e a relação C/H correlacionaram-se positivamente entre si e negativamente com o teor de materiais voláteis (TMV). O teor de lignina correlacionou-se positivamente com o rendimento gravimétrico em carvão (RGC) e negativamente com o TCF. A curva termogravimétrica da madeira em atmosfera inerte apontou duas etapas de degradação, enquanto para atmosfera oxidante podem-se distinguir três etapas. A degradação térmica do carvão vegetal ocorre em uma etapa, observando-se a ausência da fase correspondente à degradação das hemiceluloses. O início da perda de massa do carvão vegetal ocorre em temperatura próxima ao início da segunda fase da degradação da madeira. A madeira apresentou estimativa de energia de ativação entre $155,23$ e $199,74\text{ kJ mol}^{-1}$, enquanto para o carvão vegetal foram encontrados valores entre $80,52$ e $147,15\text{ kJ mol}^{-1}$.

Palavras-chave: Carbonização. Eucalipto. Análise térmica. Lignocelulósico.

ABSTRACT

Three different ages of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptos urophylla* wood hybrids were studied, with purpose of evaluating wood and charcoal behavior by temperature rising, and investigating the influence of wood characteristics on charcoal. Wood was analyzed chemically (extractives, lignin, holocellulose, cellulose, ash content and elementary composition) and thermally (thermogravimetry – TG, Differential Thermal Analysis – DTA and Differential Scanning Calorimetry – DSC). Also, wood density and calorific values were evaluated. Charcoal was produced in muffle furnace with constant heating rate of $1,67^{\circ}\text{C min}^{-1}$ up to 450°C . Charcoal gravimetric yield, chemical and elementary compositions were determinated. It has been observed that some characteristics of wood increases with ages, like density, extractives, content carbon content and carbon-hydrogen ratio (C/H). Other characteristics tend to decrease with tree's age like ash content, syringyl-guaiacyl ratio (S/G), sulfur and nitrogen content. A higher gravimetric yield and non-condensable gases was found in older material. The density of wood had positive correlation with C/H relation, and negative correlation with ash, nitrogen, oxygen, sulfur contents and S/G relation. The wood contents of ash, nitrogen, sulfur and S/G relation had positive correlation each other, and negative correlation with C/H relation. In charcoal, the fixed carbon content, calorific value, carbon content and C/H relation have positive correlation each other, and negative correlation with volatiles content. The lignin had positive and negative correlation with gravimetric yield and fixed carbon, respectively. Two degradation stages can be observed with TG curve for wood in nitrogen atmosphere, while in air atmosphere the curve shows three stages. The thermal degradation of charcoal occurs just in one stage, with absence of hemicelluloses degradation stage. The charcoal mass loss begins in temperature near the wood degradation second stage. The wood had activate energy among $155,23$ and $199,74 \text{ kJ mol}^{-1}$, while the charcoal had values among $80,52$ and $147,15 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Keywords: Carbonization. *Eucalyptus*. Thermal analysis. Lignocellulosic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Rendimentos médios da pirólise da madeira	20
Figura 2	Esquema da carbonização da madeira dividida em quatro etapas ...	21
Figura 3	Curva de aquecimento: (a) ausência de evento térmico; b) processo exotérmico; c) idem b, porém, para sistema diferencial térmico; d) processo endotérmico; e) idem, porém, para sistema diferencial térmico	25
Figura 4	Esquema ilustrativo das etapas da pirólise da madeira.....	26
Figura 5	Representação estrutural da molécula de celulose.....	36
Figura 6	Decomposição da celulose originando levoglucosana.....	37
Figura 7	Principais unidades constituintes das hemiceluloses.	40
Figura 8	Modelo da estrutura química da lignina de <i>Eucalyptus grandis</i>	42
Figura 9	Representação de estrutura das unidades precursoras da lignina: (a) álcool <i>trans</i> - <i>p</i> -cumárico (hidroxifenil), (b) álcool <i>trans</i> -coniferílico (guaiacil), (c) álcool <i>trans</i> -sinapílico (siringil).....	43
Figura 10	Principais ligações na macromolécula de lignina	43
Figura 11	Esquema global das análises realizadas em cada amostra	49
Figura 12	Preparo das amostras compostas para cada idade.....	50

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Curvas TG para a madeira e seus principais constituintes com temperatura final de 525° C.....	29
Gráfico 2	Curvas TG e DTG da decomposição da madeira.....	32
Gráfico 3	Curvas DSC para (a) madeira, (b) holocelulose, (c) celulose, (d) galactoglucomanas, (e) xilanas e (f) lignina.....	35
Gráfico 4	Curva DTA obtida em taxa de aquecimento 10°C min ⁻¹ para os principais constituintes da madeira.....	36
Gráfico 5	Densidade básica da madeira em função da idade da madeira	56
Gráfico 6	Relação entre os teores de holocelulose e a idade da madeira	57
Gráfico 7	Relação entre os teores de celulose e a idade da madeira	58
Gráfico 8	Relação entre os teores de hemiceluloses e a idade da madeira...	58
Gráfico 9	Relação entre os teores de extrativos e a idade da madeira	59
Gráfico 10	Relação entre os teores de cinzas e a idade da madeira	59
Gráfico 11	Relação siringil-guaiacil em função da idade da madeira.....	61
Gráfico 12	Relação entre o teor de oxigênio e a idade da madeira	62
Gráfico 13	Teores de nitrogênio em função da idade da madeira	62
Gráfico 14	Teores de enxofre em função da idade da madeira	63
Gráfico 15	Teores de carbono em função da idade da madeira.....	63
Gráfico 16	Relação carbono-hidrogênio em função da idade da madeira	64
Gráfico 17	Rendimento gravimétrico em carvão vegetal (RGC) em função da idade da madeira	66
Gráfico 18	Rendimento gravimétrico em gases não-condensáveis (RGNC) do carvão vegetal em função da idade da madeira.....	67
Gráfico 19	Rendimento gravimétrico em líquido pirolenhoso (RLP) do carvão vegetal em função da idade da madeira.....	67
Gráfico 20	Relação entre o teor de materiais voláteis (TMV) do carvão vegetal e a idade da madeira	68
Gráfico 21	Relação entre teor de carbono fixo (TCF) do carvão vegetal e a idade da madeira	69
Gráfico 22	Relação entre o teor de cinzas (TCZ) do carvão vegetal e a idade da madeira	69
Gráfico 23	Teor de carbono do carvão vegetal em função da idade da madeira.....	70
Gráfico 24	Teor de enxofre do carvão vegetal em função da idade da madeira.....	71
Gráfico 25	Teor de oxigênio do carvão vegetal em função da idade da madeira.....	71
Gráfico 26	Teor de hidrogênio do carvão vegetal em função da idade da madeira.....	72

Gráfico 27	Teor de nitrogênio do carvão vegetal em função da idade da madeira.....	72
Gráfico 28	Relação carbono-hidrogênio do carvão vegetal em função da idade da madeira	73
Gráfico 29	Poder calorífico superior da madeira em função da idade	74
Gráfico 30	Poder calorífico superior do carvão vegetal em função da idade.....	74
Gráfico 31	Curvas termogravimétricas da madeira em atmosferas (a) não - oxidante e (b) oxidante, para as três idades estudadas	85
Gráfico 32	Análise térmica diferencial da madeira em atmosferas (a) não oxidante e (b) oxidante.....	87
Gráfico 33	TG e DTA da combustão do carvão vegetal.....	91
Gráfico 34	DSC da madeira aos 3 anos de idade	93
Gráfico 35	DSC da madeira aos 5 anos de idade	94
Gráfico 36	DSC da madeira aos 7 anos de idade	94
Gráfico 37	Curva representativa de $\ln[g(\alpha)/T^2]$ versus $1/T$ para a amostra de 3 anos pirolisada em atmosfera de nitrogênio	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Normas utilizadas nas análises químicas e poder calorífico.....	51
Tabela 2	Valores médios da densidade básica e características químicas da madeira, rendimentos gravimétricos e características químicas do carvão vegetal.....	54
Tabela 3	Fração sólida obtida após pirólise em atmosfera de nitrogênio até 600 °C	86
Tabela 4	Temperaturas em que ocorre o valor máximo das curvas DTA, para as três diferentes idades	88
Tabela 5	Início e ponto máximo da variação de temperatura e estimativa da entalpia de combustão do carvão vegetal obtidos por meio das curvas DTA.....	92
Tabela 6	Temperaturas relacionadas aos picos máximos das curvas DSC e entalpia de combustão da madeira, para as três idades estudadas	95
Tabela 7	Resumo dos parâmetros cinéticos para a madeira e carvão vegetal ..	97

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 Correlação entre as propriedades da madeira	77
Quadro 2 Correlação entre as propriedades do carvão vegetal	79
Quadro 3 Correlação entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal.....	82

LISTA DE ABREVIATURAS

TG	Análise termogravimétrica
DTA	Análise térmica diferencial
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
PCS	Poder calorífico superior
C/H	Relação carbono-hidrogênio
S/G	Relação siringil-guaiacil
TCF	Teor de carbono fixo
TMV	Teor de materiais voláteis
RGC	Rendimento gravimétrico em carvão
CHNS-O	Análise elementar
TCZ	Teor de cinzas
RGNC	Rendimento em gases não-condensáveis
RLP	Rendimento em líquido pirolenhoso
d	Densidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivos gerais	18
2.2	Objetivos específicos	18
3	REFERENCIAL TEÓRICO	19
3.1	O carvão vegetal	19
3.2	Análise térmica	23
3.3	Pirólise da madeira	25
3.3.1	Pirólise da celulose	36
3.3.2	Pirólise das hemiceluloses	39
3.3.3	Pirólise da lignina	41
3.4	Influência da idade na madeira e carvão	44
4	MATERIAL E MÉTODOS	48
4.1	Material biológico e amostragem	48
4.2	Densidade básica da madeira	48
4.3	Análise química	50
4.4	Parâmetros de carbonização	51
4.5	Análise térmica	52
4.6	Análise dos dados	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	Densidade básica da madeira	55
5.2	Propriedades químicas da madeira: teor de cinzas, extrativos, holocelulose, celulose e hemiceluloses	56
5.3	Relação siringil/guaiacil (S/G) da lignina	60
5.4	Análise elementar da madeira	61
5.5	Rendimentos gravimétricos da pirólise	65
5.6	Análise imediata do carvão vegetal	68
5.7	Análise elementar do carvão vegetal	70
5.8	Poder calorífico da madeira e do carvão vegetal	73
5.9	Correlação entre as propriedades da madeira	75
5.10	Correlação entre as propriedades do carvão vegetal	78
5.11	Correlação entre as propriedades da madeira x carvão vegetal	81
5.12	Análise termogravimétrica (TG) da madeira	83
5.13	Análise térmica diferencial (DTA) da madeira	86
5.14	Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) do carvão vegetal	89
5.15	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) da madeira	92
5.16	Determinação da energia de ativação da madeira e do carvão vegetal	95

6	CONCLUSÃO	98
	REFERÊNCIAS	101

1 INTRODUÇÃO

A possibilidade de mudança climática devido ao aumento da concentração de CO₂ e CH₄ na atmosfera, causada pela queima de combustíveis fósseis, a limitação e a ampla dependência de países industrializados em combustíveis fósseis, bem como os altos preços de energia, têm resultado em aumento no interesse por energia proveniente de recursos renováveis. A biomassa, por exemplo, a madeira e os resíduos da agroindústria, se utilizada como recurso energético renovável, tem o potencial de contribuir para o futuro energético em muitos países, incluindo o Brasil.

No consumo de madeira para a produção de energia, destaca-se o carvão vegetal, em decorrência da demanda existente pelo produto junto ao setor siderúrgico. O Brasil, como grande produtor de ferro-gusa, tem alta demanda pelo carvão vegetal.

Um dos grandes problemas enfrentados pelas indústrias siderúrgicas é a heterogeneidade do carvão vegetal. Variações nas características do carvão vegetal são inerentes às condições do processo de carbonização e às características da madeira utilizada, tais como a espécie, as características químicas e a idade. Entretanto, existe a necessidade de um conhecimento mais aprofundado sobre a influência da madeira sobre as características do carvão vegetal. As características da madeira se alteram com a idade em função de alterações fisiológicas, podendo acarretar alteração na qualidade do carvão vegetal.

Além disso, as reações químicas que ocorrem na madeira, durante o processo de carbonização, não estão completamente elucidadas. Dessa forma, melhorias no processo de fabricação do carvão vegetal ficam prejudicadas pela falta de conhecimentos prévios sobre o comportamento da madeira frente ao aumento de temperatura em atmosfera inerte e, conseqüentemente, pela falta de

informação sobre a influência das características da madeira sobre as características do carvão vegetal.

A análise térmica, juntamente com resultados de análises químicas e instrumentais, facilita o entendimento e a identificação dos processos que ocorrem durante a degradação térmica da madeira. Assim, há a necessidade da realização de estudos que, por meio dessas ferramentas, colaborem para a elucidação dos mecanismos e reações que ocorrem durante a pirólise e a influência da madeira na produção do carvão vegetal.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Diante do exposto, este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o comportamento da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* em idades diferentes, mediante análise térmica e química e avaliar o carvão vegetal produzido, bem como verificar a relação existente entre as características da madeira e do carvão vegetal, sem levar em consideração os parâmetros da pirólise.

2.2 Objetivos específicos

O presente trabalho teve como objetivos específicos:

- a) verificar o efeito da idade do material genético nas características da madeira e do carvão vegetal;
- b) realizar a análise química e elementar (CHNS-O) da madeira;
- c) pirolisar a madeira para produzir o carvão vegetal, realizar a análise imediata e elementar (CHNS-O) do mesmo e verificar os rendimentos gravimétricos do processo de carbonização;
- d) realizar a análise térmica da madeira e do carvão vegetal por meio de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- e) analisar os dados obtidos em função da idade do material;
- f) obter as relações existentes entre as características da madeira e do carvão vegetal.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

A biomassa, como um recurso energético renovável, tem o potencial de contribuir para o futuro energético em muitos países (MÜLLER-HAGEDORN; BOCKHORN, 2007). Para um país tropical, como o Brasil, um substituto natural para o petróleo é a biomassa. Além de ser renovável ela reduz a poluição, pois é formada a partir de CO₂ e H₂O, aproveitando a energia solar (CORTEZ; LORA, 1997). Segundo McKendry (2002), biomassa é o termo utilizado para todos os materiais orgânicos oriundos de plantas, dentre os quais a madeira é o principal representante. Material homogêneo e anisotrópico, constituído basicamente por celulose, hemiceluloses e lignina, a madeira é a matéria-prima mais utilizada para a produção de carvão vegetal.

Porém, a composição do carvão vegetal é diferente da composição da biomassa, sendo a variação na composição dos variados tipos de biomassa maior que a variação observada em carvões oriundos de diferentes biomassas. A biomassa é normalmente rica em umidade, compostos voláteis, Ca, Cl, H, K, Mg, Mn, Na, O, e P e possui menores teores de cinzas, carbono fixo, Al, Fe, N, Si, S, e Ti, quando comparada ao carvão vegetal (VASSILEV et al., 2010).

3.1 O carvão vegetal

O carvão vegetal pode ser descrito como um material sólido de cor negra, com densidade entre 180 a 300 kg m⁻³, friável, resultante da carbonização da biomassa (TROMPOWSKY, 2006). A pirólise é um processo de degradação térmica em ambiente com atmosfera controlada ou isenta de oxigênio e tem como objetivo aumentar o rendimento em carbono fixo no material, por meio da volatilização e da remoção dos outros componentes da madeira.

A carbonização é a transformação térmica da madeira na presença de pequena quantidade de oxigênio no início do processo, visando à produção de carvão vegetal, enquanto a pirólise é o processo térmico no qual o material é submetido a altas temperaturas, em atmosfera isenta de oxigênio. A combustão é a transformação térmica em presença de oxigênio ou ar em quantidade suficiente para promover sua decomposição completa (VALENTE; LELLES, 1986). A fórmula geral teórica da pirólise pode ser descrita conforme apresentado na Figura 1 (TROMPOWSKY, 2006).

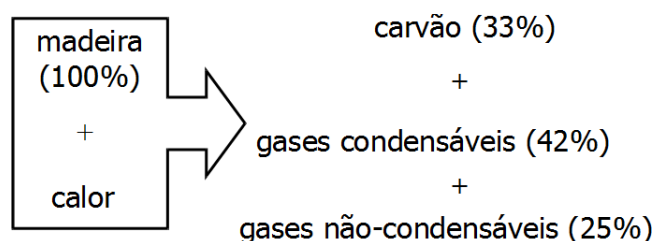


Figura 1 Rendimentos médios da pirólise da madeira

Quimicamente, o carvão vegetal não pode ser caracterizado por apenas um composto ou um grupo de compostos, mas sabe-se que é formado por um amplo espectro de compostos aromáticos e que depende da temperatura de pirólise, da matéria-prima (PONOMARENKO; ANDERSON, 2001) e da taxa de aquecimento. O carvão vegetal é uma matriz sólida em que a maior parte da lignina inicial ainda prevalece. De fato, embora a decomposição da lignina se inicie em temperaturas próximas a 200°C, apenas uma pequena fração se decompõe em temperatura inferior a 400°C (ELYOUNSSI; BLIN; HALIM, 2010).

Segundo Almeida e Rezende (1982), para aumentar o teor de carbono fixo é necessária a ocorrência de vários processos, tanto físicos como químicos. O processo de carbonização pode ser entendido ao se estudar o comportamento

dos três principais componentes da madeira (a celulose, as hemiceluloses e a lignina) frente à pirólise. Compreendendo o comportamento desses componentes é possível compreender como se realiza a carbonização (OLIVEIRA; GOMES; ALMEIDA, 1982). Entretanto, analisar o comportamento da madeira sob pirólise considerando apenas o comportamento dos seus componentes principais é apenas uma aproximação grosseira do fenômeno, uma vez que as interações entre esses componentes, as quais são de grande importância na reatividade e resistência do material, não são consideradas.

Segundo Medeiros e Rezende (1983), a carbonização pode ser dividida em quatro etapas, de acordo com a temperatura (Figura 2), que são:

- abaixo de 200° C: secagem e início da decomposição térmica da madeira;
- de 200° a 280° C: predominância de reações endotérmicas, com liberação de ácido acético, metanol, água, CO₂, etc.;
- de 280° a 500° C: predominância de reações exotérmicas que levam à liberação de gases combustíveis, como CO, CH₄, etc. e alcatrões;
- acima de 500° C: o carvão vegetal é mais estável e apenas pequenas quantidades de materiais voláteis, principalmente H₂, são liberadas.

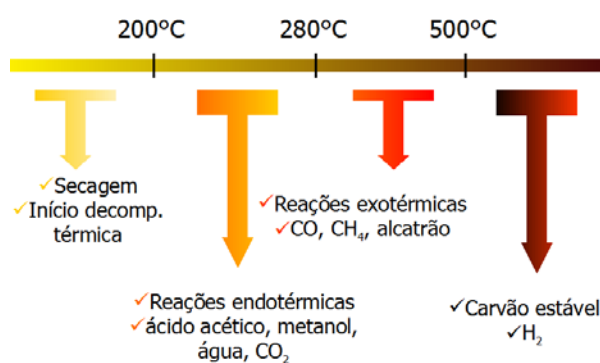


Figura 2 Esquema da carbonização da madeira dividida em quatro etapas

A pirólise da madeira pode resultar, principalmente, em um produto gasoso ou em outros produtos de valor energético, como é o caso do carvão vegetal, cuja menor umidade, assim como uma maior densidade energética e homogeneidade, é uma vantagem de particular interesse (ASSIS, 2007).

A composição elementar do carvão vegetal e suas propriedades também dependem da temperatura final de carbonização. Com o aumento da temperatura, o teor de carbono fixo aumenta significativamente e ocorre diminuição no rendimento e no teor de hidrogênio (DEMIRBAS, 2009). Variações no rendimento em carvão vegetal e carbono fixo são comuns e opostos. A perda de massa da fração sólida é, de certa maneira, compensada pelo aumento no teor de carbono fixo (ELYOUNSSI; BLIN; HALIM, 2010).

Elyounssi, Blin e Halim (2010) relataram que o rendimento em carbono fixo aumentou até certa temperatura e, após atingir o ponto máximo, começou a diminuir. O rendimento máximo em carbono fixo encontrado corresponde a rendimentos em carvão vegetal de aproximadamente 40%-50%.

Baseado no rendimento em carbono fixo, a pirólise pode ser dividida em duas fases distintas (ELYOUNSSI; BLIN; HALIM, 2010), que são:

- a) a primeira fase, a qual envolve a pirólise das hemiceluloses e celulose. Durante esta fase, o rendimento em carbono fixo aumenta conforme a pirólise prossegue, até atingir um valor máximo;
- b) a segunda fase, na qual se inicia a decomposição lenta da lignina, caracterizada pelo aumento no rendimento em carbono fixo de acordo com o tempo de residência.

Os mesmos autores ainda afirmam que dividir o processo de pirólise em duas fases é mais eficiente e econômico que conduzi-la em um único estágio. A primeira fase necessita de baixas temperaturas, ou seja, demanda pouca energia para decompor grande parte da celulose e as hemiceluloses. A perda de massa

atinge 50% a 60%. Na segunda fase ocorre a decomposição da lignina, que se manifesta de forma lenta se a temperatura do processo continuar constante. Esta etapa pode ser acelerada com um aumento brusco da temperatura para 600°C. O aumento da temperatura conduz a um maior rendimento em carbono fixo e reduz o tempo necessário para o fim do processo de pirólise. Dessa forma, podem-se alcançar duas metas básicas adotadas pela indústria carvoeira: máximo rendimento em carvão vegetal em menor intervalo de tempo.

3.2 Análise térmica

A análise térmica corresponde a um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e ou de seus produtos de reação é medida em função de temperatura e ou do tempo, enquanto a substância é submetida a um aumento (programação) controlado de temperatura (IONASHIRO; GIOLITO, 1980). Em análise térmica, as variações de massa são medidas através da termogravimetria (TG) enquanto as medidas de variações de energia formam as bases técnicas da análise térmica diferencial (DTA - do inglês “differential thermal analysis”) e da calorimetria exploratória diferencial (DSC - do inglês “differential scanning calorimetry”). A TG nos diz quando a amostra está perdendo massa e quanto é esta massa e o DTA e DSC nos informa se a reação é exotérmica (libera calor) ou endotérmica (absorve calor), sendo o DSC capaz de fornecer a quantidade de calor envolvido.

As análises termogravimétricas podem ocorrer de duas maneiras: (a) a termogravimetria dinâmica, em que as amostras são submetidas a um aumento de temperatura, geralmente a uma taxa de aquecimento constante e (b) a termogravimetria isotérmica, em que as amostras são submetidas à temperatura constante (BRANCA; DI BLASI, 2003; ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2001).

Na análise termogravimétrica isotérmica o aquecimento da amostra para atingir a temperatura de reação requer certo período. Assim, condições não isotérmicas podem estar envolvidas nos instantes iniciais (ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2001).

Por meio da análise térmica diferencial (DTA), obtém-se a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, quando ambos são submetidos a um programa controlado de temperatura. Na calorimetria exploratória diferencial (DSC) obtém-se a quantidade de energia absorvida ou liberada pela amostra, quando comparada a uma referência, em função da temperatura ou do tempo. Como consequência direta das medidas de energia, a temperatura precisa da amostra pode ser monitorada em qualquer ponto durante a experimentação (MOTHE; AZEVEDO, 2003)

Historicamente, as curvas de aquecimento de Le Chatelier acompanham a variação da temperatura de uma amostra em função do tempo, enquanto a mesma é aquecida. Caso não ocorra fenômeno físico ou químico com a amostra, observa-se uma reta para a variação de temperatura em relação ao tempo (Figura 3a). Havendo liberação de calor, o processo é denominado exotérmico e ocorre um aumento na temperatura da amostra durante o processo, representada, geralmente, por uma inflexão no perfil temperatura - tempo, por um pico para cima (Figura 3b e 3c). Para um processo endotérmico, com absorção de calor, observa-se diminuição na temperatura da amostra, sendo a inflexão na curva representada, geralmente, por um pico para baixo (Figura 3d e 3e) (BERNAL et al., 2002).

As análises de DSC permitem determinações quantitativas, estando a área dos picos relacionada à energia envolvida no processo, sendo utilizados padrões para calibração do equipamento (BERNAL et al., 2002).

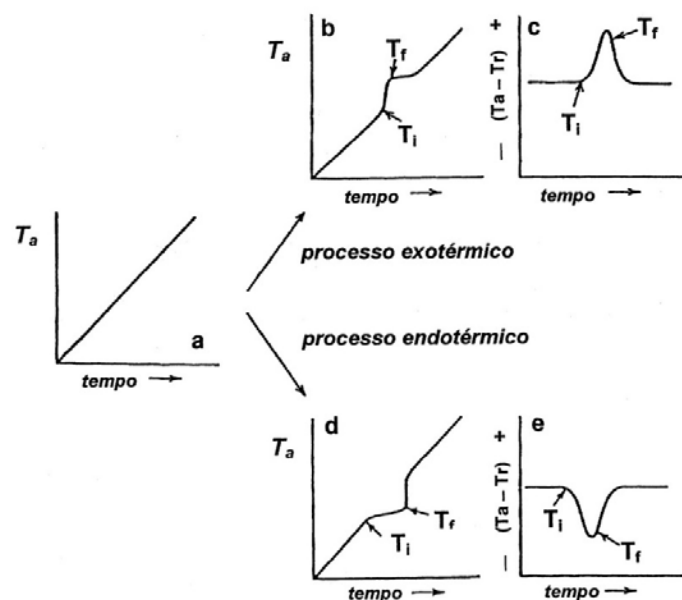


Figura 3 Curva de aquecimento: (a) ausência de evento térmico; b) processo exotérmico; c) idem b, porém, para sistema diferencial térmico; d) processo endotérmico; e) idem, porém, para sistema diferencial térmico

Fonte: Bernal et al. (2002)

3.3 Pirólise da madeira

Durante as últimas cinco décadas, inúmeros estudos teóricos e experimentais foram desenvolvidos com o objetivo de se entender os complexos mecanismos que ocorrem durante a pirólise da biomassa. Atualmente, existem inúmeros e complexos modelos que descrevem a pirólise da madeira baseados em um conjunto de reações que ocorrem paralela, consecutiva e competitivamente (TURNER et al., 2010).

As três reações primárias competitivas são: (a) a fragmentação e hidroxiacetaldeído e outros compostos carbonílicos, ácidos e álcoois, (b) a

despolimerização a levoglucosana e outros anidroaçúcares primários e (c) a desidratação que produz carvão vegetal, gases e água. Durante o processo de pirólise todas as reações mencionadas anteriormente podem ocorrer em extensões diferentes, em função da taxa de aquecimento da biomassa, transferência de calor e diâmetro da partícula. Reações secundárias podem ocorrer na fase gasosa ou entre a fase gasosa e sólida para formar gases. Duas reações secundárias são de grande importância na pirólise: craqueamento ($> 500^\circ \text{C}$) e a reação de deslocamento (substituição) água-gás ($< 800^\circ \text{C}$): $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ (VELDEN et al., 2010).

A pirólise da biomassa é provocada pela transferência de calor da atmosfera gasosa circundante para a partícula combustível, causando a decomposição térmica da mesma em um vasto número de produtos. O processo que ocorre após a introdução de uma partícula sólida de combustível em um ambiente que se encontra em alta temperatura está ilustrado na Figura 4 (NEVES et al., 2011).

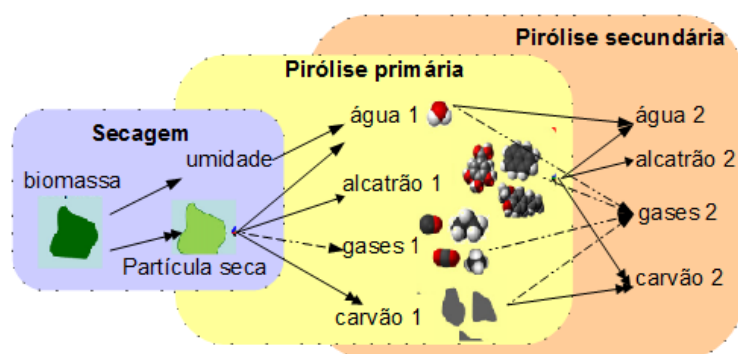


Figura 4 Esquema ilustrativo das etapas da pirólise da madeira

Fonte: Neves et al. (2011)

Durante a transferência de calor para a partícula, a temperatura local aumenta, ocasionando primeiro a evaporação de água (estágio de secagem) e, posteriormente, a liberação de voláteis (primeiro estágio da pirólise). Os voláteis

primários (designados por 1, na Figura 4) são produzidos pela cisão térmica de ligações químicas em constituintes individuais da biomassa, tais como celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos, e compreendem principalmente gases permanentes (CO_2 , CO , CH_4) e espécies condensáveis em temperatura ambiente (vários compostos orgânicos e água) (NEVES et al., 2011).

A decomposição dos componentes da biomassa ocorre em diferentes taxas de velocidade e faixas de temperatura. Apesar disso, o primeiro estágio global da pirólise se completa em temperaturas relativamente baixas (menores que 500°C), com a produção de um componente sólido não volátil rico em carbono, denominado carvão vegetal (designado por 1, na Figura 4). O carvão vegetal produzido contém, ainda, uma parte significativa dos minerais presentes na matéria-prima.

Todavia, se a biomassa for convertida em temperaturas mais altas, parte dos componentes voláteis liberados na primeira etapa pode participar de reações, chamadas reações secundárias, para formar os produtos do tipo 2 (Figura 4) (NEVES et al., 2011). As reações secundárias podem ocorrer durante o processo de carbonização, na combustão do carvão vegetal ou quando a carbonização é conduzida em temperaturas mais altas, conforme dito anteriormente.

Podem ocorrer reações tanto em série quanto paralelas, tais como reações de craqueamento, reforma, desidratação, condensação, polimerização, oxidação e gaseificação. Desse modo, as reações primárias e secundárias podem ocorrer simultaneamente em diferentes partes da partícula combustível. O carvão vegetal resultante da pirólise primária também pode participar das reações secundárias, como catalisador da conversão de vapores orgânicos em gases leves (reações de craqueamento) e carvão vegetal secundário (reações de polimerização). A fração volátil, incluindo os produtos da pirólise primária e secundária é composta de: H_2O , CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , hidrocarbonetos leves (não-condensáveis) e compostos orgânicos condensáveis (líquidos em temperatura

ambiente). Os compostos orgânicos condensáveis são uma mistura complexa contendo vários compostos químicos que possuem ampla faixa de ponto de ebulição e massa molar (NEVES et al., 2011).

A taxa de degradação da biomassa pode ser considerada como a soma da contribuição dos seus principais componentes, celulose, hemiceluloses e lignina. No Gráfico 1 apresentam-se curvas termogravimétricas para a madeira, celulose, lignina e xilanas. A extrapolação do comportamento térmico dos principais componentes da biomassa para descrever a cinética do material é, entretanto, somente uma aproximação grosseira, pois não é possível estabelecer correlações exatas entre os seus componentes (ANTAL; VARHEGYI, 1995). Este fato ocorre provavelmente devido: (a) à presença de matéria inorgânica na estrutura da biomassa, que age como catalisador ou inibidor da degradação da celulose; (b) pureza e propriedades físicas da celulose, que tem papel importante no processo de degradação, (c) diferenças notáveis em hemiceluloses e ligninas, dependendo do tipo de biomassa (DI BLASI, 1998) e (d) presença de reações secundárias entre os componentes principais. Como é impossível isolar os componentes da biomassa sem afetar consideravelmente sua estrutura e ou composição química, esperam-se diferenças nos mecanismos de degradação em função da técnica de separação utilizada.

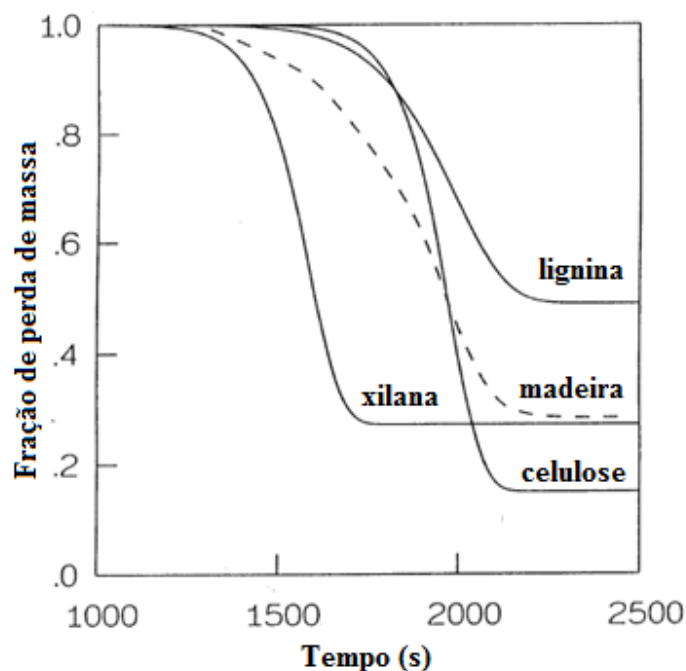


Gráfico 1 Curvas TG para a madeira e seus principais constituintes com temperatura final de 525° C
Fonte Di Blasi (1998)

Assumindo que celulose, hemiceluloses e lignina decompõem-se independentemente, um pré-tratamento em conjunto com a separação dos componentes majoritários pode permitir a investigação da decomposição desses componentes. Entretanto, as técnicas de separação comumente utilizadas para reduzir a estrutura complexa da madeira incluem grande despolimerização e mudanças estruturais que podem levar os parâmetros cinéticos a não representarem a decomposição da madeira (MÜLLER-HAGEDORN et al., 2002).

Muito tem se discutido sobre a relevância dos parâmetros cinéticos obtidos a partir de reações no estado sólido. O ponto crucial da discussão é proveniente da adoção indiscriminada de teorias cinéticas de reações e processos

homogêneos para descrever processos heterogêneos. De fato, é aceitável que parte da inconsistência de dados cinéticos da biomassa seja atribuída ao uso de expressões cinéticas que são meras aproximações daquelas usadas em reações homogêneas e não incorporam termos que dependem da natureza sólida da biomassa (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

Um dos estudos mais frequentemente citados (ANTAL; VARHEGYI; JAKAB, 1998) afirma que a pirólise de diferentes substratos celulósicos pode ser descrita como uma reação irreversível, endotérmica, de etapa única, primeira ordem, com energia de ativação da ordem de 238 kJ mol^{-1} . A utilidade de modelos globais de etapa única é limitada pelo fato de assumir uma taxa fixa entre os produtos da pirólise (voláteis, carvão vegetal, alcatrão), o que impede a predição da quantidade dos produtos que seria formada, baseada nas condições do processo. Além disso, em muitos processos de pirólise as rotas cinéticas são muito complexas para gerar uma energia de ativação global significativa (WHITE; CATALLO; LEGENDRE, 2011).

Se os dados experimentais forem oriundos de TG, não existe um consenso sobre qual região da curva TG deve ser considerada para cálculo dos parâmetros cinéticos (SADDAWI et al., 2010). De acordo com Wilson et al. (2011), a decomposição térmica da biomassa é dada pela seguinte expressão:

$$\frac{d(\alpha)}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

em que α é a fração de perda de massa; k é uma constante que obedece à equação de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

Na equação de Arrhenius, A é o fator pré-exponencial, E é a energia de ativação, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. Pela introdução da equação de Arrhenius, a equação (1) se torna:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

em que β é a taxa de aquecimento e a função $f(\alpha)$ representa o modelo hipotético do mecanismo da reação, o qual pode ser representado pela reação de ordem “n”:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

A integral da equação (3) é

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^n} \right] = \ln \frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

e

$$g(\alpha) = \begin{cases} -\ln(1 - \alpha) & n = 1 \\ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1-n} & n \neq 1 \end{cases} \quad (6)$$

O gráfico plotado por $\ln[g(\alpha)/T^2]$ versus $1/T$ é uma curva de primeiro grau com coeficiente angular E/R.

Para baixas taxas de aquecimento (10 K min^{-1}), modelos cinéticos de reações globais de primeira ordem funcionam bem para descrever os parâmetros cinéticos da decomposição da biomassa. Este método gera valores de energia de

ativação mais baixos, provavelmente devido ao grande número de reações secundárias que podem ocorrer durante a pirólise a taxas de aquecimento mais baixas (SADDAWI et al., 2010).

Vários autores (BRANCA; DI BLASI, 2003; ÓRFÃO; ANTUNES; FIGUEIREDO, 1999; ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2001), estudando a cinética de degradação global da madeira, mostraram que existem três zonas principais de reação (Gráfico 2). A primeira consiste na degradação da fração mais reativa de hemiceluloses e ocorre em temperaturas mais baixas (<250° C). Na segunda zona de reação (250°-300° C) ocorre a degradação principalmente de celulose e parte da lignina e hemiceluloses, considerando-se que as hemiceluloses reagem completamente durante o período de pré-aquecimento dessa fase. A terceira e última etapa (>300° C), que ocorre nas temperaturas mais elevadas, corresponde à degradação de lignina e pequenas frações de celulose, sendo a lignina dominante em altas conversões.

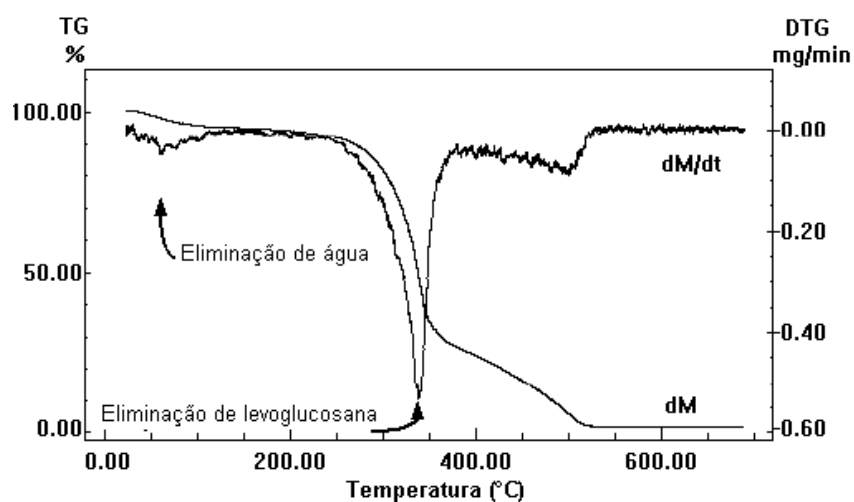


Gráfico 2 Curvas TG e DTG da decomposição da madeira
Fonte: Chamot e Porankiewicz (1999)

Branca e Di Blasi (2003) observaram que a primeira e terceira zonas são descritas por constantes cinéticas em acordo com análises conduzidas tanto sob condições isotérmicas quanto dinâmicas, enquanto a segunda zona de reação é descrita pela energia de ativação de aproximadamente 143 kJ mol^{-1} , valor compreendido entre os valores mais altos encontrados em análises isotérmicas, entretanto, mais baixo que os geralmente encontrados em análises dinâmicas.

As perdas de massa relacionadas às xilanas e à celulose são grandes e ocorrem em uma estreita faixa de temperatura (KHEZAMI et al., 2005). A degradação de xilanas é mais rápida que a dos outros dois componentes (celulose e lignina). A energia de ativação mais alta da celulose, comparada à da lignina, é responsável pela rápida conversão deste componente em taxas de aquecimento rápidas. Tanto para celulose quanto para lignina, a produção de carvão vegetal apresenta dependência significativa da temperatura, mas permanece quase constante para as hemiceluloses. As reações que conduzem à formação de voláteis e carvão vegetal para as hemiceluloses não são competitivas. Assim, as energias de ativação são praticamente as mesmas (DI BLASI, 1998).

Statheropoulos et al. (1997) atribuíram picos endotérmicos presentes em análise por DSC à desorção de compostos altamente voláteis, umidade e modificações nos constituintes graxos, bem como à degradação de celulose e hemiceluloses. Os picos exotérmicos foram atribuídos à pirólise da lignina e recombinação de carvão vegetal.

No Gráfico 3 são apresentadas curvas de DSC para a madeira e seus componentes principais. As duas exotermas principais observadas na análise da madeira por DSC, em 350 valores e 465°C , foram designadas a polissacarídeos amorfos e a misturas de lignina e polissacarídeos, respectivamente. Pelo modelo estrutural da parede celular da madeira, esta mistura pode ser atribuída à mistura de lignina e polissacarídeos, os quais formam uma matriz complexa envolvendo

ligações químicas entre a lignina e hemiceluloses. Entretanto, a possibilidade de a celulose participar da exoterma em temperaturas mais altas permanece, pois a celulose cristalina possui exotermas amplas entre 460 valores e 500°C. Na parede celular da madeira, a celulose se agrupa em feixes denominados microfibrilas e estes são revestidos com um complexo de hemiceluloses e celulose-hemiceluloses. A interação entre estes componentes não é desprezível em análise térmica e o complexo celulose-hemiceluloses seria similar à holocelulose, possuindo exotermas em temperaturas diferentes quando comparadas à celulose pura. Na formação da parede secundária, a deposição de lignina na matriz de celulose-hemiceluloses durante a lignificação resulta na produção de misturas complexas de lignina e polissacarídeos (TSUJIYAMA; MIYAMORI, 2000).

A análise do comportamento térmico dos componentes da madeira em DTA é bastante controversa. Khezami et al. (2005) concluíram que a pirólise das celuloses é endotérmica, nas xilanas é claramente exotérmica e a da lignina, levemente exotérmica (Gráfico 4).

As variações em madeiras de espécies diferentes ocorrem não somente devido à composição diferente em relação aos principais componentes da madeira (celulose, lignina e hemiceluloses), mas também devido à variação no comportamento termoquímico da degradação da lignina e no início do estágio de degradação das hemiceluloses, enquanto a degradação de celulose e de hemiceluloses que se decompõem em altas temperaturas é similar (MÜLLER-HAGEDORN et al., 2002, 2003).

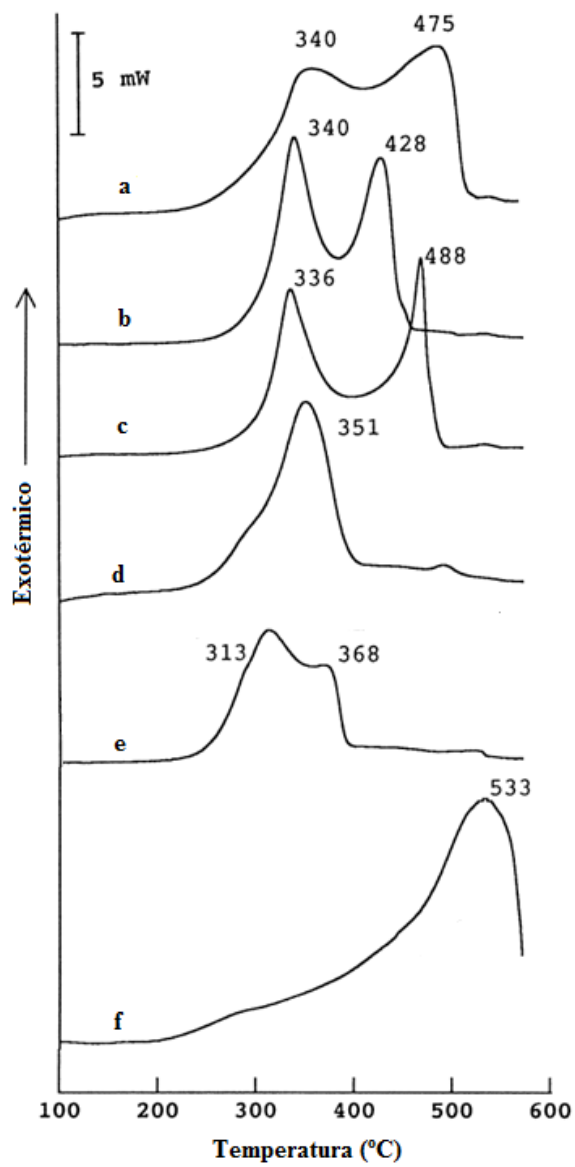


Gráfico 3 Curvas DSC para (a) madeira, (b) holocelulose, (c) celulose, (d) galactoglucomanas, (e) xilanas e (f) lignina
Fonte Adaptado de Tsujiyama e Miyamori (2000)

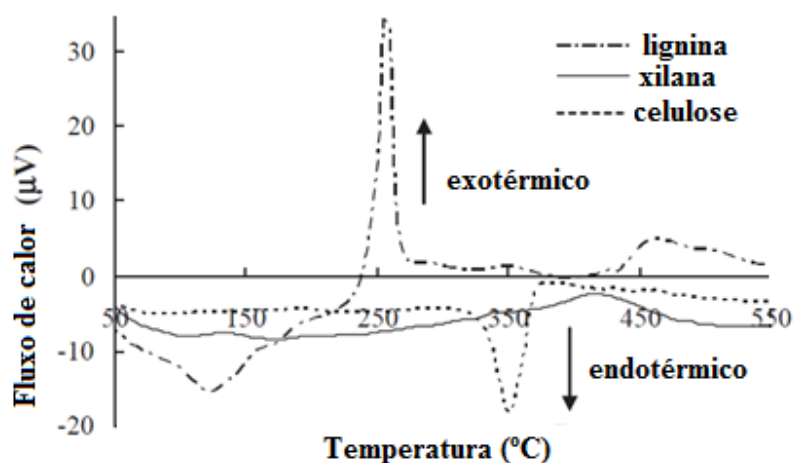


Gráfico 4 Curva DTA obtida em taxa de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para os principais constituintes da madeira
Fonte Khezami et al. (2005)

3.3.1 Pirólise da celulose

Dentre todos os componentes da madeira, a celulose (Figura 5) provoca e dissemina a combustão e tem um papel fundamental no processo devido à sua alta taxa de pirólise. Em outras palavras, a celulose é, provavelmente, o componente químico mais responsável pela degradação da madeira, o que é corroborado pela similaridade das curvas termoanalíticas (DTA/DG) entre a celulose e a madeira (GAO; SUN; ZHU, 2004).

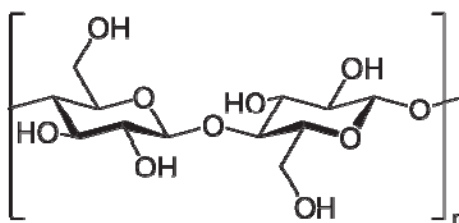


Figura 5 Representação estrutural da molécula de celulose

A celulose decompõe-se termicamente por meio de dois tipos de reação. Em baixas temperaturas ($< 300^{\circ}\text{C}$), ocorre uma degradação gradual (GAO; SUN; ZHU, 2004), com baixa perda de massa (MÜLLER-HAGEDORN et al., 2003), com predominância de reações de desidratação (VELDEN et al., 2010).

A celulose decompõe-se em uma mistura cujo constituinte majoritário é a levoglucosana (Figura 6), a qual se decompõe em produtos voláteis e inflamáveis (GAO; SUN; ZHU, 2004). A pirólise da celulose, em altas temperaturas, é interpretada em termos da competição entre dois tipos de reações de degradação: cisão do anel e despolimerização do grupo terminal, das quais a primeira conduz essencialmente à produção de carvão vegetal e gás, e a segunda, ao alcatrão (DI BLASI, 1998).

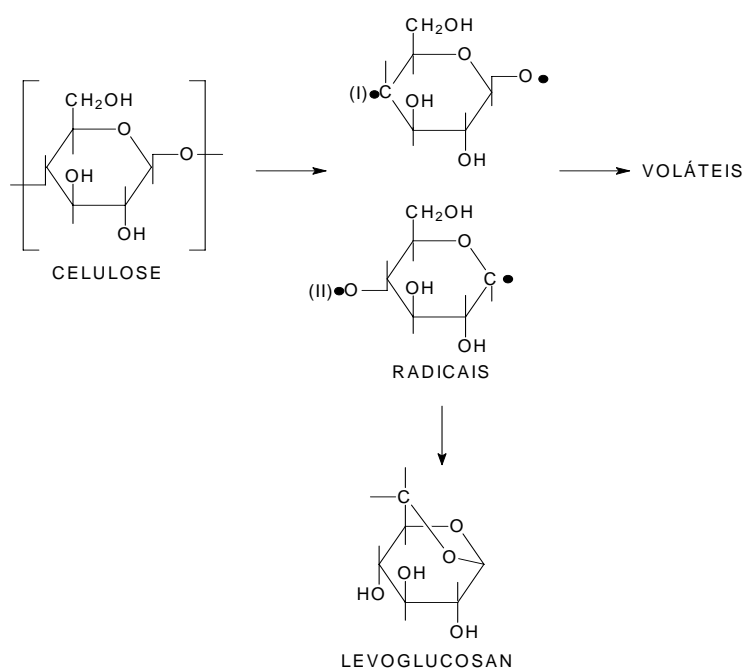


Figura 6 Decomposição da celulose originando levoglucosana.

A despolimerização ocorre predominantemente na faixa de 300°-450° C, enquanto a fragmentação atinge seu ponto máximo em 500° C. Entretanto, componentes inorgânicos, tais como cátions, bases, ácidos e sais, podem influenciar essas reações (VELDEN et al., 2010).

Geralmente, a celulose começa a perder massa em temperaturas acima de 300° C e a perda completa-se rapidamente para produzir a mínima quantidade de matéria carbonizada e a maior quantidade de voláteis de todos os componentes da madeira (GAO; SUN; ZHU, 2004; MÜLLER-HAGEDORN et al., 2003). Bartkowiak e Zakrzewski (2004) encontraram perda de massa em torno de 80% para a celulose em temperaturas acima de 600° C.

Di Blasi (1998), comparando cinco modelos do mecanismo de pirólise da celulose, observou que: (a) a produção de carvão vegetal se torna menor com o aumento da temperatura; (b) a produção de carvão vegetal e gás diminui enquanto a produção de alcatrão aumenta, assim que as condições de reação são realizadas de maneira mais severa; (c) para temperaturas suficientemente altas, são alcançados valores constantes, dado que o tempo necessário para a conversão da amostra se torna menor que o tempo de aquecimento e ou a taxa de reação se torna instantânea.

A dependência da formação de produtos na pirólise da celulose em relação à taxa de aquecimento é qualitativamente similar à relacionada à temperatura. A produção de alcatrão aumenta com a taxa de aquecimento, sobre o gasto de carvão vegetal e gás, aproximando-se de valor constante. Quando a taxa de aquecimento é realizada rapidamente, a temperatura média de reação se torna sucessivamente alta, favorecendo a formação de alcatrão. Entretanto, a dependência na taxa de aquecimento é menos pronunciada que a dependência na temperatura. As diferenças na formação do produto e tempos de conversão são resultados das diferentes energias de ativação, razão entre a taxa de formação das duas rotas competitivas principais (formação de anidrocélulose e ou carvão

vegetal e formação de alcatrão) e tempo de decadência da celulose ou anidrocelulose (DI BLASI, 1998).

De acordo com Milosavljevic, Oja e Suuberg (1996), a principal rota de degradação térmica da celulose é endotérmica se não houver limitações na transferência de massa a qual promoveria a formação de carvão e essa endotermicidade reflete o calor latente requerido para a vaporização dos produtos de decomposição primária do alcatrão. Se conduzida no sentido de produzir carvão, o qual compete com a produção de alcatrão, a pirólise da celulose é exotérmica. Baixas taxas de aquecimento associadas a limitações na transferência de massa conduzem a pirólise nesta direção.

3.3.2 Pirólise das hemiceluloses

A decomposição das hemiceluloses é similar à celulose, apesar de as hemiceluloses possuírem mais de um tipo de unidade formadora (Figura 7), ao contrário da celulose, que possui apenas o monômero β -D-glucopiranosose. Na decomposição das hemiceluloses ocorre desidratação em temperaturas mais baixas e despolimerização em altas temperaturas. A desidratação produz fragmentos de anidridos, ácidos solúveis em água, carvão vegetal, gases e água, enquanto a despolimerização produz componentes orgânicos voláteis, levoglucosana e outras anidroexoses, levoglucosanonas e furanos. Compostos inorgânicos também têm influência na decomposição das hemiceluloses, mas as xilanas são especificamente sensíveis a cátions, devido aos sítios de troca iônica presentes na sua estrutura (VELDEN et al., 2010).

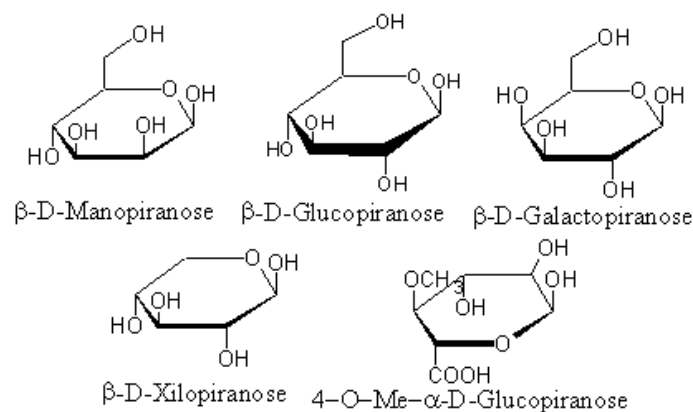


Figura 7 Principais unidades constituintes das hemiceluloses.

Órfão, Antunes e Figueiredo (1999) concluíram que, apesar de possuírem composições químicas diferentes, as hemiceluloses de coníferas e folhosas apresentam comportamento cinético muito semelhante. Müller-Hagedorn et al. (2003), estudando madeiras de duas espécies de folhosas e de uma espécie conífera, observaram que a degradação das hemiceluloses ocorreu em duas etapas. O primeiro passo da degradação das hemiceluloses é praticamente idêntico para as folhosas, entretanto, a conífera apresentou comportamento diferente quando comparada às folhosas. Esta variação pode ser atribuída à composição química da madeira, visto que as hemiceluloses de madeira de folhosas consistem principalmente de xilanas, enquanto a madeira de conífera contém maiores quantidades de mananas. A segunda etapa de degradação das hemiceluloses foi praticamente idêntica nas três espécies. Bartkowiak e Zakrzewski (2004) encontraram perda de massa em torno de 95% para as hemiceluloses em temperaturas acima de 600° C.

3.3.3 Pirólise da lignina

É bem conhecido que a decomposição térmica de ligninas ocorre em uma ampla faixa de temperatura (MÜLLER-HAGEDORN et al., 2002; VÁRHEGYI et al., 1997). A degradação pirolítica da lignina se inicia em cerca de 200°C e, em temperaturas maiores que 400°C, as ligações químicas presentes na lignina são rompidas. Dentre elas, a ligação éter α -O-4 é a mais fraca. A decomposição química se torna mais complexa com o aumento da temperatura, devido ao início da decomposição secundária, tal como a conversão de guaiacol em catecol (ALVES et al., 2009).

A lignina (Figura 8) é termicamente mais resistente que os carboidratos da madeira. De acordo com Bartkowiak e Zakrzewski (2004), perdas de massa para a lignina não ultrapassam 60% em temperaturas acima de 600°C. Portanto, é o componente da biomassa responsável pela maior parte da produção de carvão vegetal (BARTKOWIAK; ZAKRZEWSKI, 2004; ÓRFÃO et al., 1999; VÁRHEGYI et al., 1997) e por quantidade significativa de produtos voláteis de baixa massa molecular, em adição aos produtos monoméricos e oligoméricos (VÁRHEGYI et al., 1997).

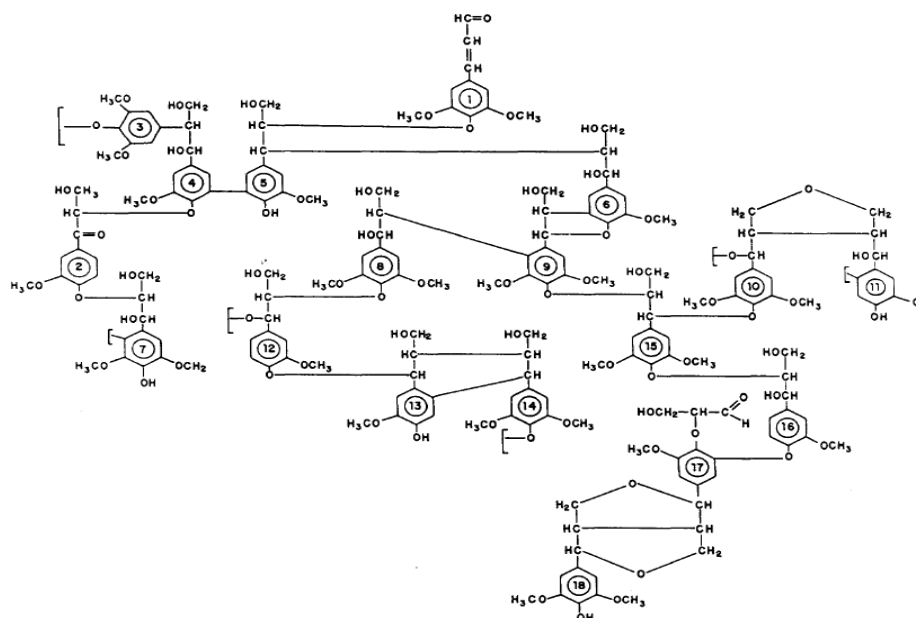


Figura 8 Modelo da estrutura química da lignina de *Eucalyptus grandis*

Fonte: Piló-Veloso, Nascimento e Morais (1993)

Em temperaturas abaixo de 500° C, a desidratação da lignina é predominante, enquanto em temperaturas mais altas ocorre a formação de diversos derivados da lignina. Acima de 700° C, os subprodutos da lignina se decompõem e passam para a fase de vapor. A lignina é termicamente mais estável que a celulose e as hemiceluloses e produz mais carvão vegetal e uma alta fração de compostos aromáticos (VELDEN et al., 2010).

Jiang, Nowakowski e Bridgwater (2010) encontraram energia de ativação de 144–159 kJ mol⁻¹ para lignina oriunda tanto de madeiras de coníferas quanto de folhosas. Estes autores atribuíram essa diferença às unidades formadoras da lignina (Figura 9). Müller-Hagedorn et al. (2003) encontraram energia de ativação de 93-99 kJ mol⁻¹ para lignina. A unidade precursora da lignina de coníferas é, principalmente, guaiacil e, para folhosas, guaiacil e siringil, em proporção variável.

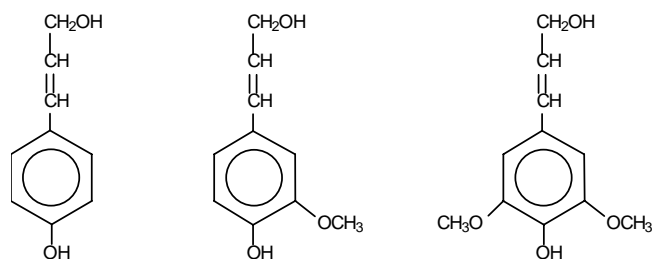


Figura 9 Representação de estrutura das unidades precursoras da lignina: (a) álcool *trans*-p-cumárico (hidroxifenil), (b) álcool *trans*-coniferílico (guaiacil), (c) álcool *trans*-sinapílico (siringil)

A variação na porcentagem dessas unidades determina os tipos de ligação presentes na lignina, as quais necessitam de energias diferentes para se romper (Figura 10).

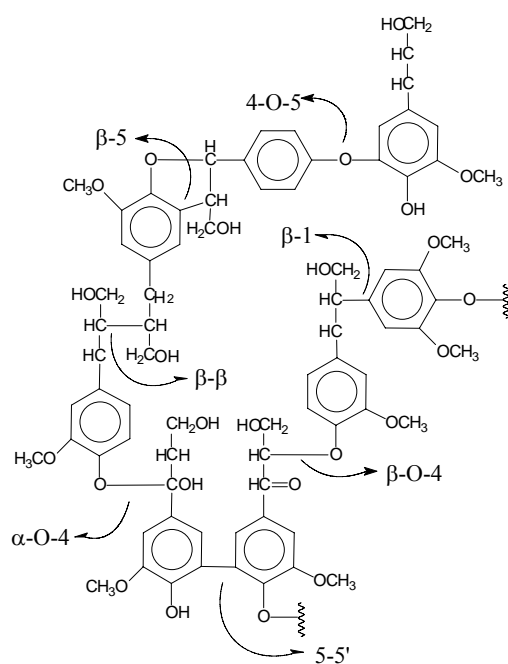


Figura 10 Principais ligações na macromolécula de lignina

Os produtos de baixa massa molecular são formados por meio da clivagem de grupos funcionais. Como a lignina possui moléculas de oxigênio em várias funções orgânicas, as quais possuem diferente estabilidade térmica, a cisão dos grupos funcionais ocorre em temperaturas distintas (VÁRHEGYI et al., 1997). A degradação de lignina de folhosas em temperaturas baixas (100° a 290°C) apresenta, principalmente, derivados de siringil de alta massa molecular (sinaldeído e 4-propenilsiringil) (MÜLLER-HAGEDORN et al., 2003), em que partes inteiras de fenilpropano são degradadas (BARTKOWIAK; ZAKRZEWSKI, 2004). Já em altas temperaturas, reações complexas de formação de carvão vegetal ocorrem, envolvendo um rearranjo completo do esqueleto de carbono, com liberação de gás (VÁRHEGYI et al., 1997), formação de grupos metóxi (BARTKOWIAK; ZAKRZEWSKI, 2004), catecol, 3-metoxicatecol, siringil, 4-metilsiringil, coniferaldeído e apenas uma quantidade muito pequena dos compostos citados anteriormente. A degradação de lignina pode, então, ser considerada como um conjunto de várias reações paralelas (MÜLLER-HAGEDORN et al., 2003).

3.4 Influência da idade na madeira e carvão

As características da madeira de um determinado material genético se alteram com a idade da árvore, em função de alterações fisiológicas. Em paralelo, a idade de corte é um importante componente do manejo florestal e representa um parâmetro importante no planejamento e na composição dos custos da madeira (SILVA, 2011).

O efeito da idade sobre algumas características da madeira é bastante claro, como no caso da densidade básica e das cinzas, a qual diminui com a idade da árvore (KUMAR; CHANDRASHEKAR; PANDEY, 2009; MORAIS, 2008; TRUGILHO; LIMA; MENDES, 1996).

Vários autores verificaram que a densidade básica aumenta com a idade (FOEKEL et al., 1976; KUMAR et al., 2010, 2011; LEMENIH; BEKELE, 2004; MORAIS, 2008; RAYMOND, 2000; SILVA, 2011; SILVA et al., 2005; STURION; PEREIRA; CHEMIN, 1988; TRUGILHO; LIMA; MENDES, 1996; VITAL, 1984). De acordo com Silva (2011), o tecido meristemático cambial passa por mudanças em função da idade da árvore, causando alterações na madeira produzida. Segundo Foelkel et al. (1976), com a maturidade da árvore a proporção lenho tardio e a espessura da parede celular aumentam, com consequente aumento da densidade básica. Vital (1984) afirma ainda que, além do aumento da espessura da parede celular, ocorre diminuição da largura das células em árvores mais maduras, ocasionando maior densidade. Espécies que possuem alta densidade são preferidas com finalidade combustível, devido ao maior teor de energia por unidade de volume (KUMAR et al., 2011).

O teor de lignina tende a diminuir com a idade da árvore (MORAIS, 2008; RAYMOND, 2000), pois as espécies mais jovens tendem a apresentar maior proporção de madeira juvenil, que é mais rica em lignina que a madeira madura (TRUGILHO; LIMA; MENDES, 1996). Entretanto, Silva et al. (2005), estudando *Eucalyptus grandis* com idades de 10, 14, 20 e 25 anos, encontraram aumento no teor de lignina com a idade.

Vários autores encontraram correlação positiva entre o teor de extrativos totais e a idade da árvore (MORAIS, 2008; RAYMOND, 2000; SILVA, 2011; SILVA et al., 2005) e atribuíram esse comportamento ao processo de cernificação, no qual os extrativos são incorporados ao cerne. Ainda, Morais (2008) observou que o processo de cernificação se intensificou a partir dos cinco anos de idade. Apesar de ter encontrado comportamento diferente, Trugilho, Lima e Mendes (1996) sugerem que o teor de extrativos tende a aumentar com a idade.

Ao contrário de Silva et al. (2005), alguns autores obtiveram como resultado o aumento do teor de holocelulose com a idade da árvore (RAYMOND, 2000; SILVA, 2011; TRUGILHO; LIMA; MENDES, 1996). Morais (2008), estudando madeira com idade de 1 a 8 anos, observou tendência de aumento do teor de glicanas, único açúcar componente da celulose, aumentar com a idade e daqueles componentes do esqueleto principal das hemiceluloses diminuírem com a idade. Uma possível explicação para esse fenômeno reside no fato de que como as árvores são predominantemente compostas por celulose, este componente aumenta com maior taxa que os demais. Uma das funções da celulose é a estrutural e, assim, para que a árvore cresça, é necessária grande quantidade de celulose.

Morais (2008) observou que o teor de xilanas, a principal hemicelulose dos eucaliptos, se correlacionou negativamente com a idade da madeira para ambos os clones avaliados. Também foi observada tendência de decréscimo dos teores de galactanas, arabinanas e mananas com a idade até os 5 anos, com posterior estabilização. Ainda, os teores de ácidos urônicos totais e grupos acetila, ambos componentes das hemiceluloses, também apresentaram correlação negativa com a idade da madeira, seguindo a mesma tendência das xilanas.

Lemenih e Bekele (2004) encontraram correlação negativa entre poder calorífico e idade, enquanto Kumar et al. (2010, 2011) constataram que o poder calorífico aumenta em função da idade da árvore. Kumar et al. (2011), estudando madeira de híbridos de eucalipto de 2 a 6 anos, encontraram correlação positiva para poder calorífico e o teor de materiais voláteis em função da idade da árvore. Em contrapartida, os teores de cinzas e carbono fixo diminuíram com a maturidade. Estes autores consideraram a presença de cinzas como fator redutor do poder calorífico. Os mesmos autores realizaram análise elementar da madeira

de híbridos de eucalipto aos 2 e 5 anos e não encontraram grandes variações para os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

Trugilho, Lima e Mendes (1996) afirmaram que existe tendência de estabilização nos valores do teor de cinzas, extrativos totais, lignina e holocelulose com o aumento da idade.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material biológico e amostragem

Foi utilizada madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* em três idades distintas (3, 5 e 7 anos), provenientes de plantio da empresa Suzano Papel e Celulose, localizada no estado de São Paulo. Foram retirados discos a 1,30 m em relação à base da árvore. Para cada idade foram amostradas nove árvores, classificadas em três classes diamétricas distintas, contendo três indivíduos cada.

As análises foram realizadas em duplicata, de acordo com o esquema global apresentado na Figura 11. Para a determinação da densidade básica foram utilizadas duas cunhas opostas de cada disco (denominadas “d”, na Figura 12). As outras duas cunhas foram utilizadas para as análises química, térmica (cunhas “q”) e produção do carvão vegetal (cunhas “c”). As cunhas foram separadas por idade e, em seguida, por classe diamétrica. Para as análises químicas e térmicas, foi feita uma amostra composta, com uma cunha de cada disco (cunhas “q”) de cada classe diamétrica, para as três idades, totalizando 9 amostras. O mesmo procedimento foi adotado após a produção do carvão vegetal, em que as cunhas carbonizadas (denominadas “c”) foram moídas e misturadas, gerando amostras compostas de cada classe diamétrica para cada idade, totalizando 9 amostras.

4.2 Densidade básica da madeira

Na determinação da densidade básica da madeira, as duas cunhas opostas de cada disco de madeira foram avaliadas utilizando-se o método de imersão segundo a Norma NBR 11941 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2003).

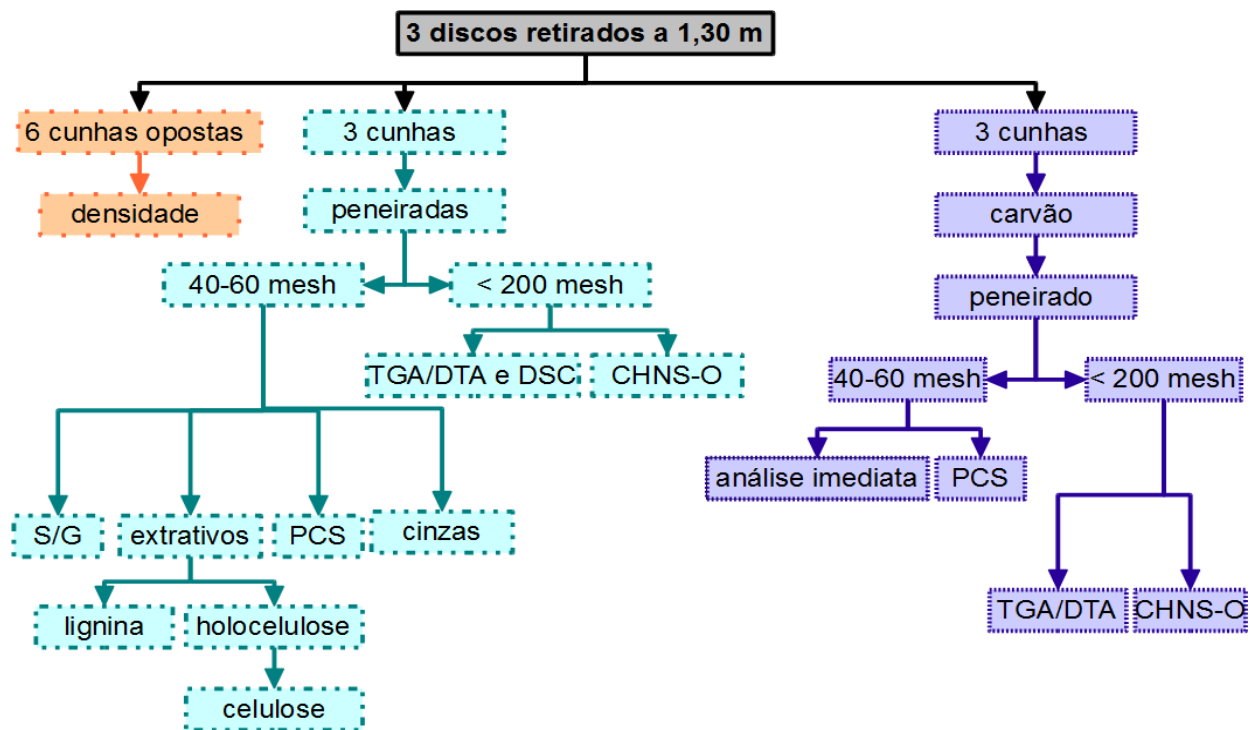


Figura 11 Esquema global das análises realizadas em cada amostra

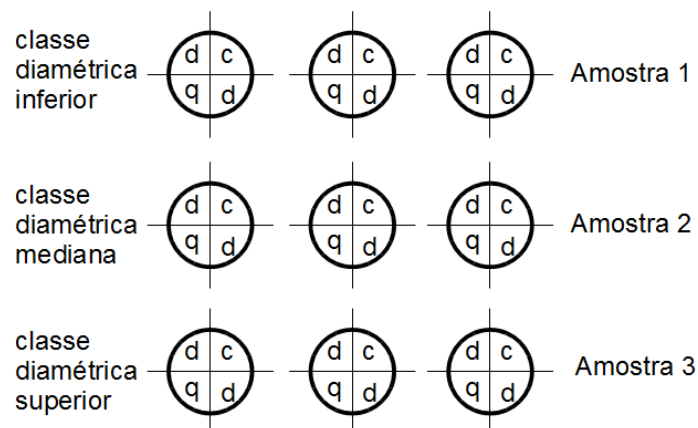


Figura 12 Preparo das amostras compostas para cada idade

4.3 Análise química

As cunhas foram transformadas em cavacos, moídas e classificadas nas peneiras de 40, 60 e 200 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.

Foi determinado o teor de umidade e realizadas as análises químicas e poder calorífico, de acordo com as normas descritas na Tabela 1. Na madeira foram realizadas as seguintes análises: extrativos, lignina Klason, holocelulose, celulose, cinzas, relação siringil-guaiacil (S/G) e poder calorífico superior (PCS). O teor de hemiceluloses foi obtido por diferença.

A análise elementar (CHNS-O) foi realizada com $2,5 \pm 0,5$ mg do material com granulometria menor que 200 mesh (madeira ou carvão vegetal), no equipamento CHNS-O Flash EA 1112 Series.

Tabela 1 Normas utilizadas nas análises químicas e poder calorífico

Análise química	Norma
Preparo da madeira livre de extrativos	ABCP M3/69 (ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL - ABCP, 1968)
Determinação de cinza na madeira	TAPPI T-15 wd-80 (TAPPI TECHNICAL DIVISIONS AND COMMITTEES - TAPPI, 1998)
Determinação de holocelulose	TAPPI T 9 wd-75 (TAPPI, 1998)
Determinação de celulose	TAPPI T 17 wd-70 (TAPPI, 1998)
Lignina insolúvel em ácido (Lignina Klason)	Gomide e Demuner (1986)
Grupos siringil e guaiacil	Lim e Dence (1992)
Poder calorífico superior	ABNT NBR 8633 (ABNT, 1983)

4.4 Parâmetros de carbonização

As carbonizações foram realizadas em forno elétrico adaptado com sistema de recuperação de gases. O dispositivo de entrada e saída de parâmetros foi informatizado.

O aparato de carbonização é constituído de um forno elétrico (mufla) conectado a um computador, que envia os parâmetros de carbonização para um *proportional integral derivative controller* e de um reator metálico cilíndrico com tampa de maciça rosqueável. As cunhas de massa e tamanhos variáveis

foram previamente secas em estufa, a 105° C e, então, pirolisadas com taxa de aquecimento de aproximadamente 1,67 °C min⁻¹ e temperatura final de 450° C.

Posterior à carbonização, foi determinado o rendimento gravimétrico em carvão (RGC), em líquido pirolenhoso (RLP) e, por diferença, em gases não-condensáveis (RGNC). A análise química imediata, com objetivo de determinar os teores de umidade, materiais voláteis (TMV), cinzas (TCZ) e, por diferença, o teor de carbono fixo (TCF), foi realizada de acordo com a norma NBR 8112 (ABNT, 1986). O poder calorífico superior do carvão vegetal foi determinado de acordo com a norma NBR 8633 (ABNT, 1983).

4.5 Análise térmica

As análises foram realizadas com aproximadamente 5 mg do material (madeira ou carvão vegetal), atmosfera de gás nitrogênio ou fluxo de ar (100 mL min⁻¹) com temperaturas inicial de 30° C e final de 600° C, taxa de aquecimento 10° C min⁻¹. Para a calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizado o equipamento DSC-60A da marca Shimadzu; para análise termogravimétrica (TG), o equipamento 2960 SDT V3.OF da marca TA Instruments e, para a análise térmica diferencial (DTA), o equipamento DTG-60AH da marca Shimadzu.

A partir da curva termogravimétrica foi determinada a energia de ativação da madeira e do carvão. Foi utilizada metodologia semelhante à descrita por Wilson et al. (2011), os quais, estudando os parâmetros cinéticos da pirólise de materiais lignocelulósicos, encontraram, para a maioria deles, que a reação de degradação térmica seria representada por uma reação de primeira ordem (apenas 1 material entre 5 apresentou reação de ordem zero). O gráfico obtido pelo $\ln[g(\alpha)/T^2]$ versus $1/T$ tem como resultado uma linha reta, cujo coeficiente da equação da reta é E_a/R , em que

$$g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$$

α = fração de perda de massa (massa perdida sobre massa total)

T = temperatura em Kelvin

E_a = energia de ativação

R = constante universal dos gases ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

4.6 Análise dos dados

Para a análise do experimento foi utilizado o delineamento inteiramente casualizado em três tratamentos (idades) e três repetições. Para verificar o efeito da idade nas características da madeira e carvão vegetal foi utilizada a análise de regressão, com intervalo de confiança de 95%. Foi ainda determinada a associação existente entre as características da madeira e do carvão vegetal. Foram utilizados os *softwares* SISVAR e SAEG.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados médios de densidade básica e características químicas da madeira e do carvão vegetal de híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* nas três idades diferentes encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 Valores médios da densidade básica e características químicas da madeira, rendimentos gravimétricos e características químicas do carvão vegetal

	Madeira			Carvão vegetal			
	3 anos	5 anos	7 anos	3 anos	5 anos	7 anos	
d (g cm ⁻³)	0,37	0,44	0,54	RGC (%)	31,61	30,55	33,06
Lig* (%)	21,52	21,52	21,97	RLP (%)	40,22	44,19	38,55
Extrativos (%)	8,26	9,44	9,43	RGNC (%)	28,18	25,26	28,39
Holo (%)	73,47	72,60	72,42	TMV (%)	20,08	18,85	22,82
Celulose (%)	43,58	42,30	42,70	TCF (%)	78,39	80,29	76,85
Hemi (%)	29,89	30,30	29,72				
TCZ (%)	0,41	0,31	0,18	TCZ (%)	1,53	0,87	0,33
PCS (kcal kg ⁻¹)	4454	4547	4385	PCS (kcal kg ⁻¹)	7062	7215	7193
C (%)	43,97	44,49	45,60	C (%)	81,28	81,60	79,81
H* (%)	6,18	6,18	6,17	H (%)	3,27	3,29	3,42
N (%)	0,27	0,22	0,19	N (%)	0,25	0,18	0,16
S (%)	0,38	0,36	0,29	S (%)	0,04	0,04	0,02
O (%)	49,22	48,75	47,75	O (%)	15,16	14,89	16,60
C/H	7,12	7,20	7,39	C/H	24,84	24,82	23,43
S/G	3,50	3,20	2,30				

*propriedades sem diferença significativa entre as idades d = densidade básica, Lig = lignina, Holo = holocelulose, Hemi = hemiceluloses, TCZ = teor de cinzas, PCS = poder calorífico superior, S/G = relação siringil-guaiacil, RGC = rendimento gravimétrico em carvão vegetal, RLP = rendimento gravimétrico em líquido pirolenhoso, RGNC = rendimento gravimétrico em gases não-condensáveis, TMV = teor de materiais voláteis, TCF = teor de carbono fixo.

Na madeira, observou-se que o efeito da idade não foi significativo para os teores de lignina e hidrogênio. Os teores médios de lignina estão próximos aos valores encontrados por outros autores para o gênero *Eucalyptus* (BRITO et al., 1983; TRUGILHO et al., 2007; TRUGILHO; LIMA; MENDES, 1996). Entretanto, Oliveira et al. (2010) encontraram valores superiores (29,5%) em madeiras destinadas à produção de carvão vegetal, assim como Trugilho et al. (2001), que encontraram valores entre 27,93% e 32,75%.

Para clones de híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* aos 5,8 anos, Trugilho et al. (2007) encontraram teores de lignina entre 26,09% e 29,18%, teores de holocelulose entre 73,78% e 77,41% e teores de celulose entre 51,6% e 56,61%. Os teores de holocelulose encontrados por estes autores são menores que os valores encontrados no presente trabalho, enquanto os de lignina e celulose são maiores. Conseqüentemente, os teores de hemiceluloses, que são obtidos pela diferença entre os teores de holocelulose e celulose, possuem valores mais elevados que os encontrados por Trugilho et al. (2007). A composição média em hidrogênio, na madeira, foi semelhante (6,43%) à encontrada por Oliveira et al. (2010).

5.1 Densidade básica da madeira

No Gráfico 5 apresenta-se a relação funcional observada entre a densidade básica e a idade da madeira. Valores semelhantes foram encontrados por outros autores (RIBEIRO; ZANI-FILHO, 1993) ao estudarem a densidade básica da madeira em diferentes espécies de eucalipto, aos 6 anos de idade. Com a maturidade da árvore observou-se um aumento na densidade básica da madeira. Segundo Vital (1984), esta tendência é consequência do aumento da espessura da parede celular e da diminuição da largura das células.

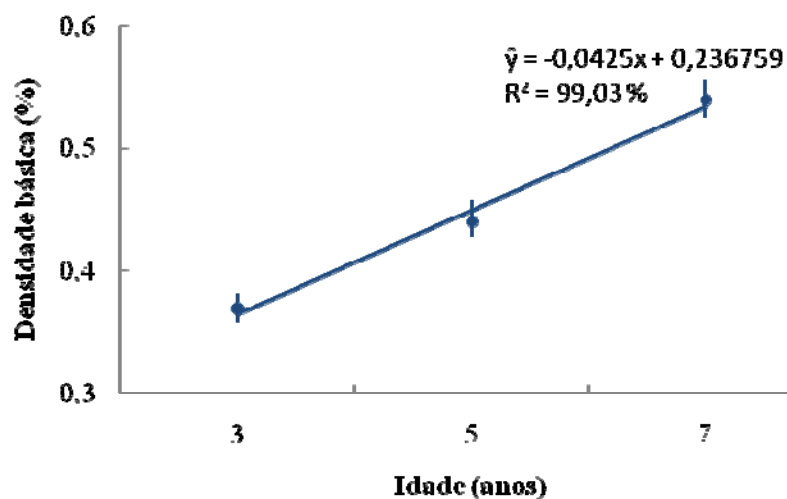


Gráfico 5 Densidade básica da madeira em função da idade da madeira

5.2 Propriedades químicas da madeira: teor de cinzas, extrativos, holocelulose, celulose e hemiceluloses

A relação entre o teor de holocelulose, hemiceluloses, celulose extrativos e cinzas em função da idade da madeira estão apresentados nos Gráficos 6, 7, 8, 9, 10, respectivamente. O teor de hemiceluloses foi obtido por diferença. O aumento no teor de extrativos em função da idade do material lenhoso pode ser justificado devido ao início do processo de cernificação, no qual ocorre a transformação do alburno em cerne. Este processo é caracterizado pela morte de células e alterações na constituição química das mesmas. Higuchi (1997) afirma que o aumento no conteúdo de extrativos, especialmente de polifenóis, se deve à alteração da atividade celular ou fisiológica. Moraes (2008) observou a mesma tendência para o teor de extrativos em função da idade da madeira de clones de eucalipto e afirmou, ainda, que o processo de cernificação se intensificou a partir dos cinco anos, para o material estudado.

O teor de cinzas diminuiu significativamente com a maturidade da árvore, provavelmente em decorrência da diminuição da atividade fisiológica da árvore com a idade, exigindo, portanto, menor presença de componentes minerais. Assim, a quantidade de componentes minerais em relação à massa seca da madeira diminui significativamente com a idade, apresentando, portanto, menores valores percentuais na madeira mais madura. A mesma tendência foi observada por Moraes (2008). A variação existente nos teores de holocelulose, celulose e hemiceluloses não pode ser explicada exclusivamente pela idade da madeira

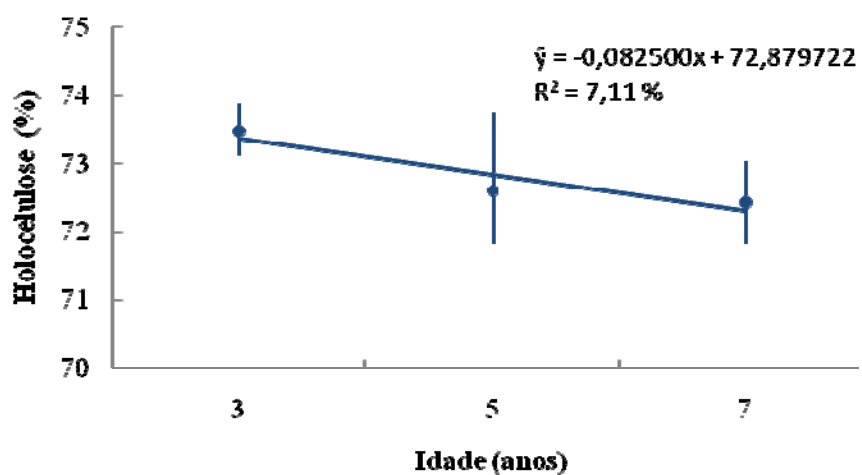


Gráfico 6 Relação entre os teores de holocelulose e a idade da madeira

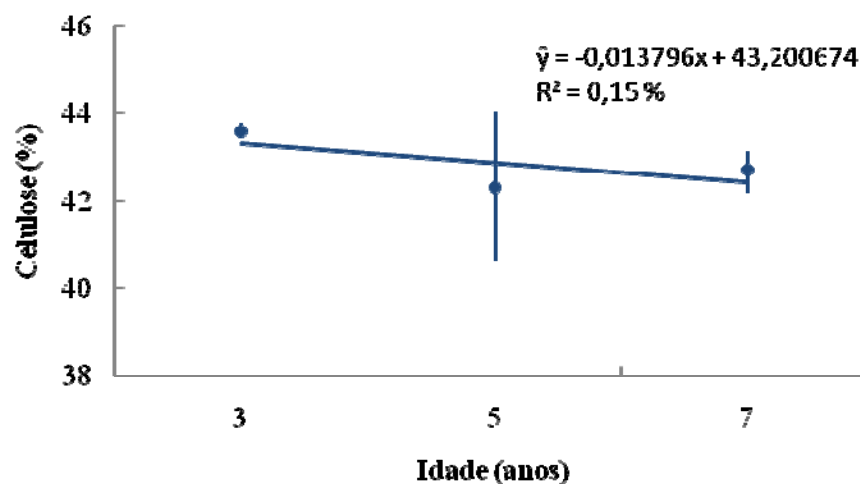


Gráfico 7 Relação entre os teores de celulose e a idade da madeira

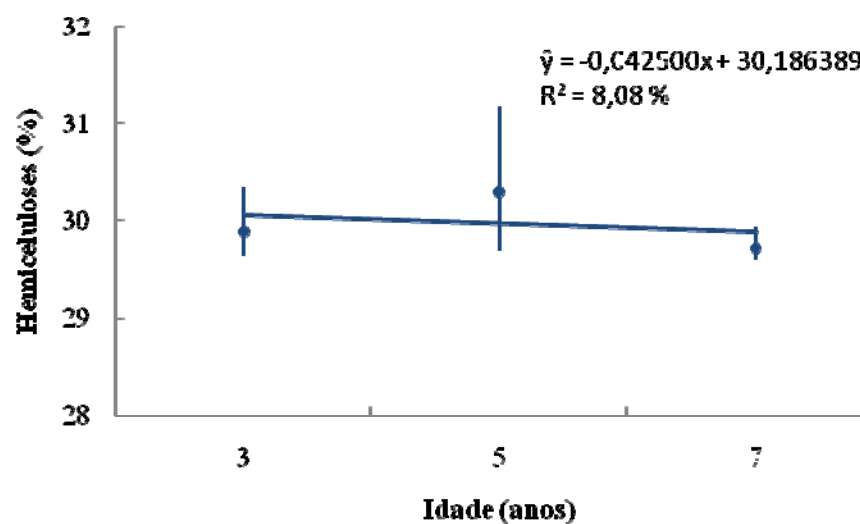


Gráfico 8 Relação entre os teores de hemiceluloses e a idade da madeira

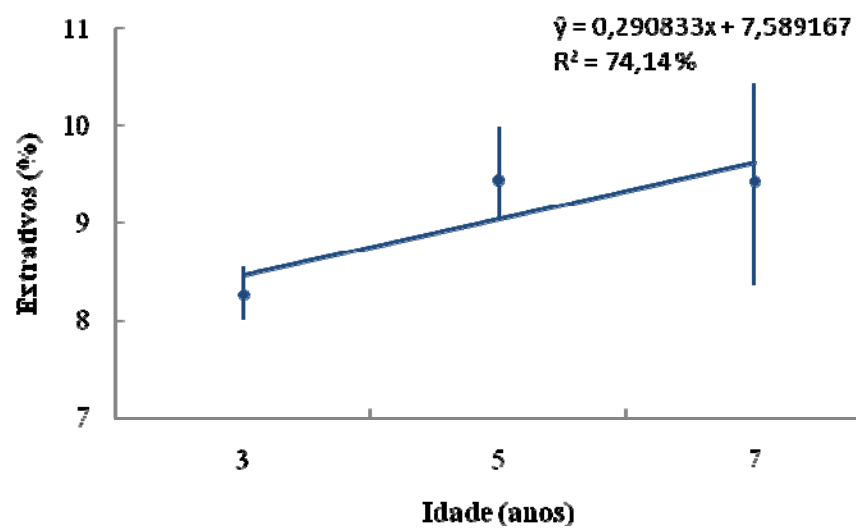


Gráfico 9 Relação entre os teores de extrativos e a idade da madeira

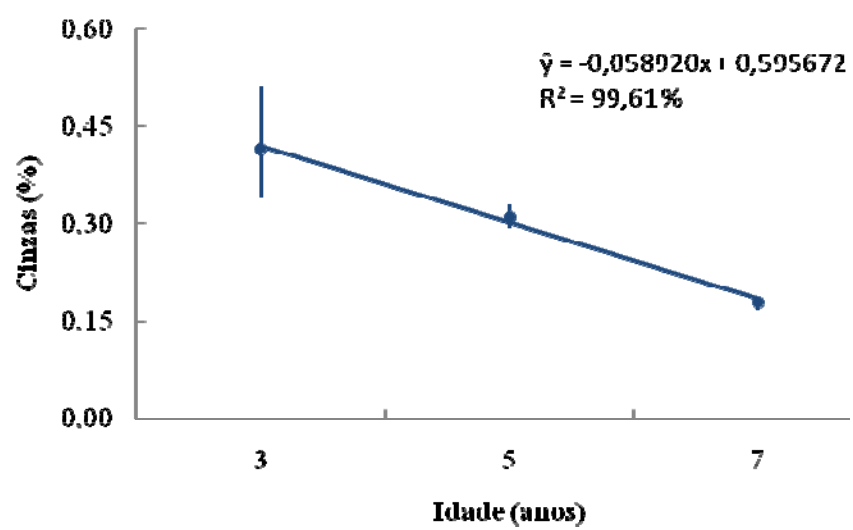


Gráfico 10 Relação entre os teores de cinzas e a idade da madeira

5.3 Relação siringil/guaiacil (S/G) da lignina

No Gráfico 11 está representada a relação S/G da lignina em função da idade da árvore. Apesar de não haver diferença quantitativa significativa entre os teores de lignina nas diferentes idades, o tipo de lignina presente no material mudou. Observou-se diminuição na relação S/G, o que significa um aumento na quantidade do grupo guaiacil na macromolécula, com o aumento da idade da árvore. A mesma tendência foi observada por Morais (2008). Para madeiras destinadas à produção de carvão vegetal, deve-se procurar por materiais genéticos com menores relações S/G, uma vez que o grupo guaiacil é mais preservado no processo de pirólise. O grupo siringil possui um grupo metoxila a mais do que o guaiacil, tornando-se mais reativo, ou seja, mais facilmente oxidado durante a pirólise.

Ainda, a ausência de um grupo metoxila na estrutura da lignina possibilita a formação de ligações C-C com outra unidade guaiacil, promovendo a condensação de anéis aromáticos. O processo de condensação é evidenciado em estudo realizado por Piló-Veloso, Nascimento e Morais (1993). A maior eletronegatividade dos átomos de oxigênio ocasiona uma carga parcial negativa ao redor deste átomo, tornando as ligações C-O-C mais reativas e, portanto, menos estáveis que as ligações C-C (SOLOMONS, 1996). Assim, supõe-se que as ligações C-C são mais resistentes à degradação química que as C-O-C, o que dificulta a quebra da molécula de lignina. Pode-se afirmar, portanto, que a lignina formada principalmente por grupo do tipo guaiacil será menos reativa que aquela formada pelo grupo siringil.

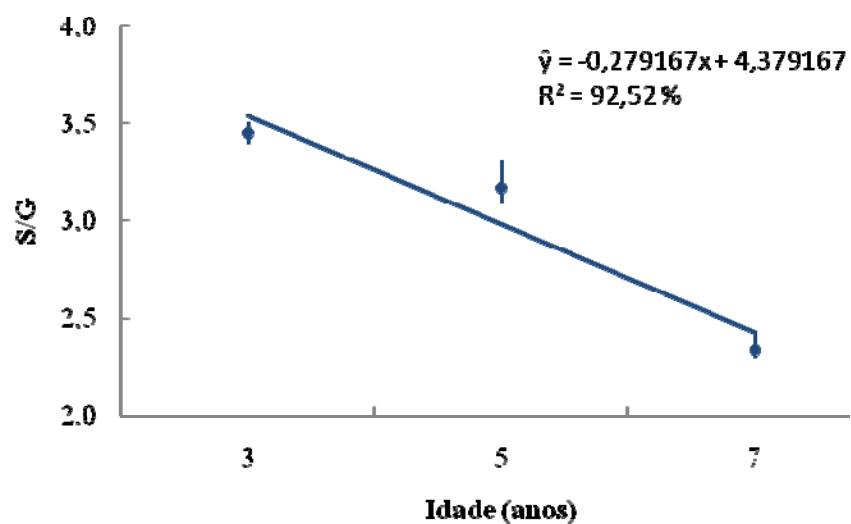


Gráfico 11 Relação siringil-guaiacil em função da idade da madeira

5.4 Análise elementar da madeira

Nos Gráficos 12 a 16 estão representados os resultados encontrados para a análise elementar da madeira (teores de oxigênio, nitrogênio, enxofre e carbono) em função da idade do lenho, bem como a relação carbono-hidrogênio (C/H) existente no material.

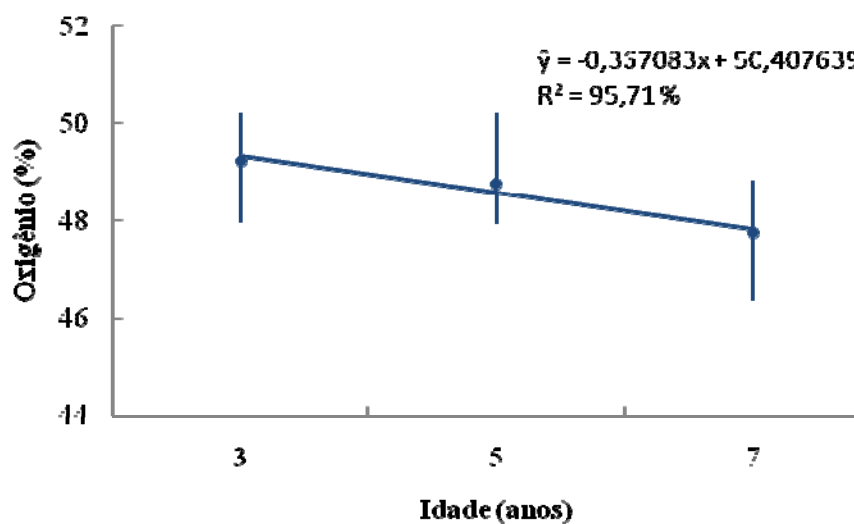


Gráfico 12 Relação entre o teor de oxigênio e a idade da madeira

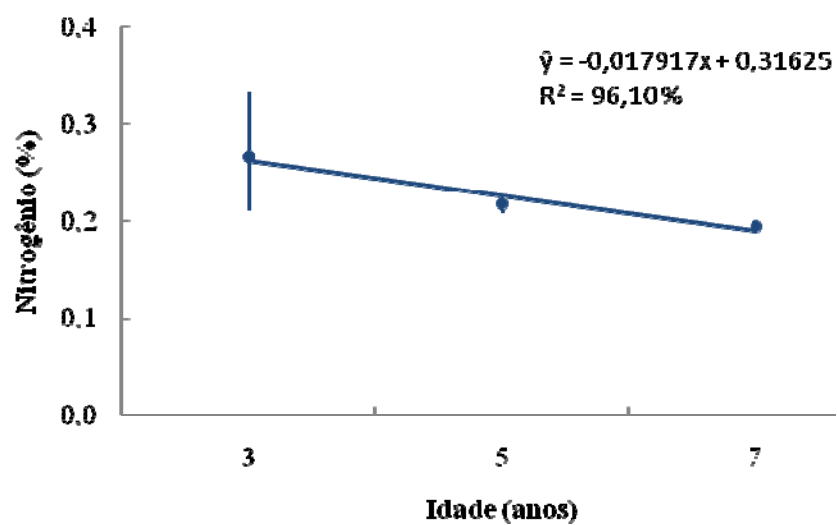


Gráfico 13 Teores de nitrogênio em função da idade da madeira

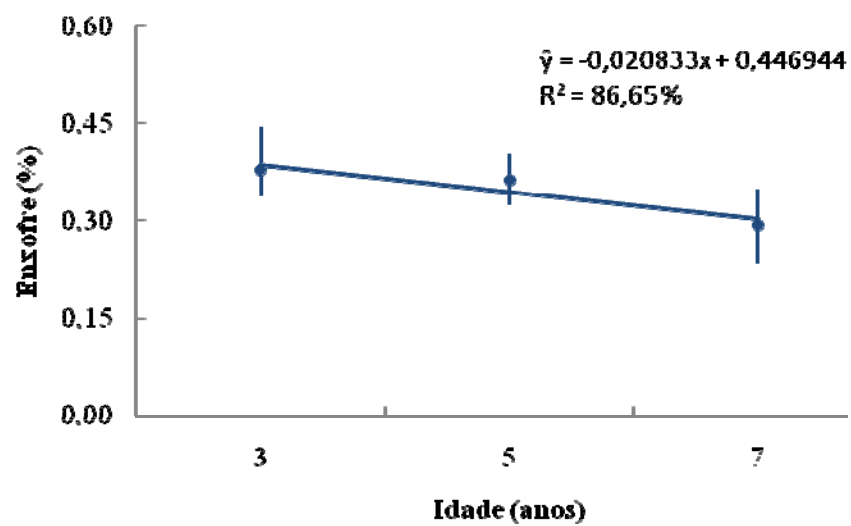


Gráfico 14 Teores de enxofre em função da idade da madeira

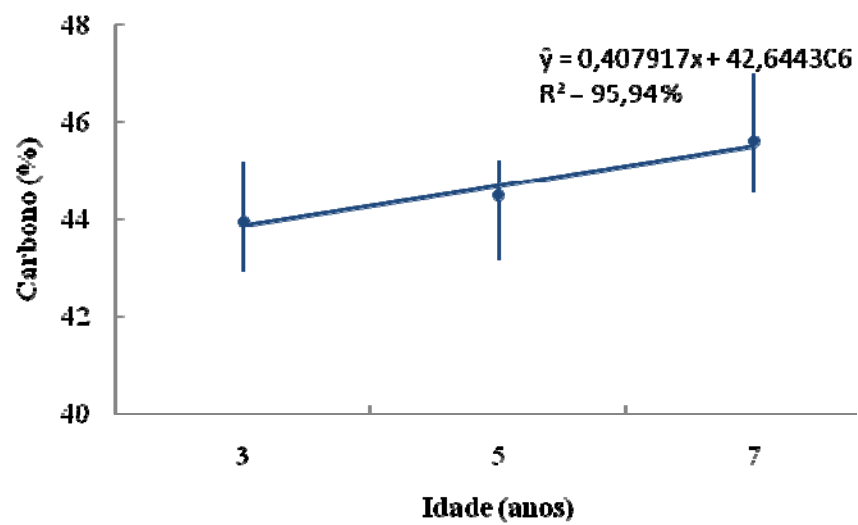


Gráfico 15 Teores de carbono em função da idade da madeira

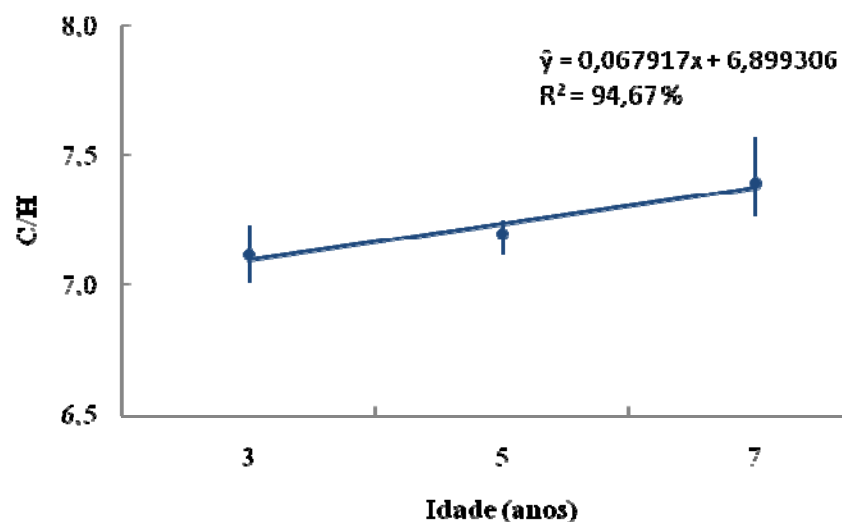


Gráfico 16 Relação carbono-hidrogênio em função da idade da madeira

Com a maturidade ocorre maior produção de extrativos e lignina (substâncias ricas em carbono) pela árvore (SILVA et al., 2005). De fato, o teor de extrativos aumentou com a idade da árvore (Gráfico 5), podendo causar o aumento do teor de carbono (Gráfico 11) com a maturidade. Apesar de não ter sido encontrada diferença significativa nos teores de lignina para as idades estudadas, houve alteração do tipo de lignina presente na madeira, podendo este fato estar relacionado ao aumento no teor de carbono na madeira.

O grupo siringil apresenta fórmula molecular $C_{11}H_{14}O_4$, que pode ser convertida na fórmula percentual $C_{62,9\%}H_{6,7\%}O_{30,5\%}$. A fórmula percentual expressa a proporção da massa de cada elemento em relação à massa total da molécula. O grupo guaiacil apresenta fórmulas molecular e percentual iguais a $C_{10}H_{12}O_3$ e $C_{66,7\%}H_{6,7\%}O_{26,7\%}$, respectivamente. Como a relação C/H é obtida a partir de valores percentuais de carbono e hidrogênio, pode-se presumir que a relação C/H seria, aproximadamente, 9,4 para uma molécula de siringil e 10,0

para uma molécula de guaiacil. Dessa forma, maior relação S/G possui menor relação C/H.

As plantas mais jovens apresentam metabolismo e atividade fisiológica mais intensos, exigindo a maior presença de componentes minerais (GONÇALEZ et al., 2009). O eucalipto possui um estágio inicial de formação da copa no qual a demanda de nitrogênio é muito elevada (GONÇALVES et al., 2000). Assim, observam-se teores mais altos de nitrogênio em materiais mais jovens, que diminuem com a maturidade da árvore. Assim como o nitrogênio, espera-se que o enxofre seja mais requisitado nos primeiros anos de vida da árvore e tenda a diminuir seu teor com a maturidade da mesma (MORAIS, 2008).

O aumento da relação C/H sugere maior aromaticidade do material, ou seja, com a maturação da árvore, compostos aromáticos seriam incorporados à madeira, na forma de extrativos ou lignina. A incorporação de compostos aromáticos também explica a diminuição do teor de oxigênio na madeira com aumento da idade

5.5 Rendimentos gravimétricos da pirólise

Nos Gráficos 17 a 19 apresentam-se os valores dos rendimentos gravimétricos em função da idade. O maior valor de rendimento gravimétrico em carvão vegetal (RGC) foi encontrado no material mais maduro.

A composição química e as demais propriedades do carvão vegetal são fortemente influenciadas pela temperatura final da carbonização e taxa de aquecimento. No presente estudo, estas duas variáveis foram as mesmas para todas as carbonizações. Dessa forma, variações no RGC, RGNC e RLP podem ser atribuídas somente às características químicas e físicas (tamanho da amostra) do material a ser carbonizado.

Em estudos realizados por diversos autores (BRITO; BARRICHELO, 1977; OLIVEIRA et al., 1989) constatou-se que o teor de lignina está intimamente relacionado ao rendimento gravimétrico em carvão vegetal. Entretanto, no presente estudo, não houve diferença significativa entre os teores de lignina nas três idades estudadas. Assim, o RGC pode ter sido influenciado pelo tipo de lignina presente na madeira, relação C/H. A variação existente nos rendimentos gravimétricos em carvão, gases não-condensáveis e líquido pirolenhoso não pode ser explicada exclusivamente pela idade da madeira

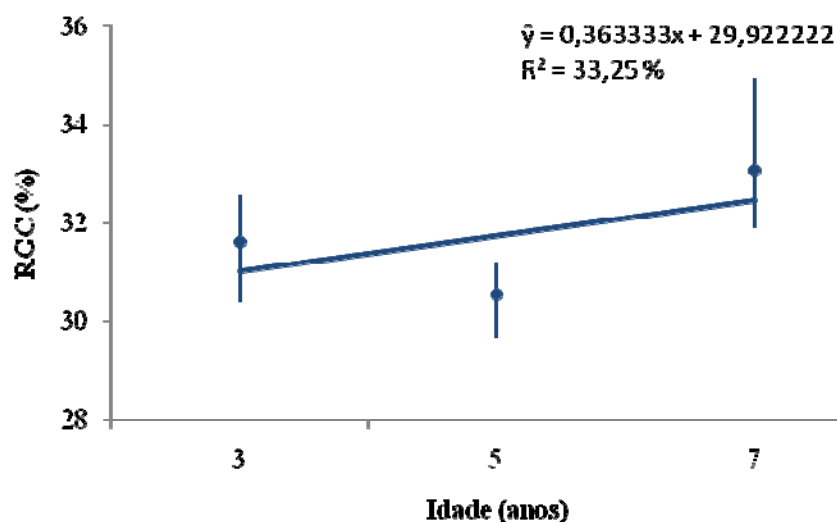


Gráfico 17 Rendimento gravimétrico em carvão vegetal (RGC) em função da idade da madeira

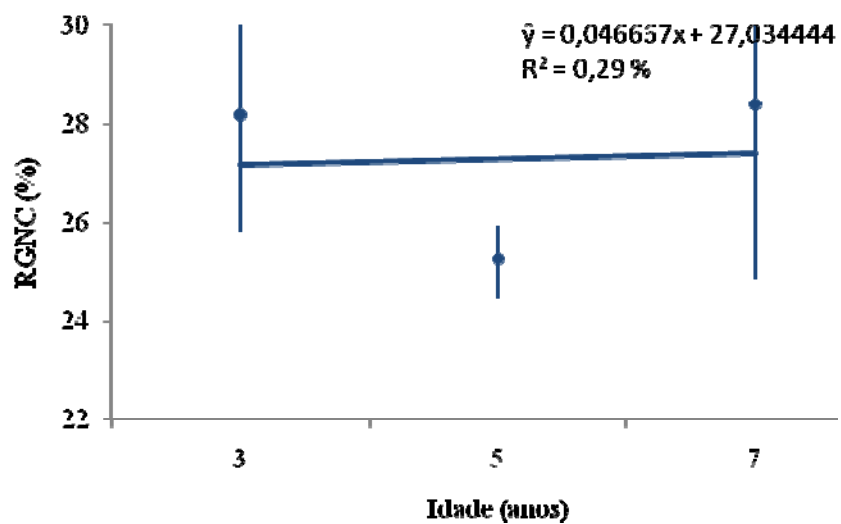


Gráfico 18 Rendimento gravimétrico em gases não-condensáveis (RGNC) do carvão vegetal em função da idade da madeira

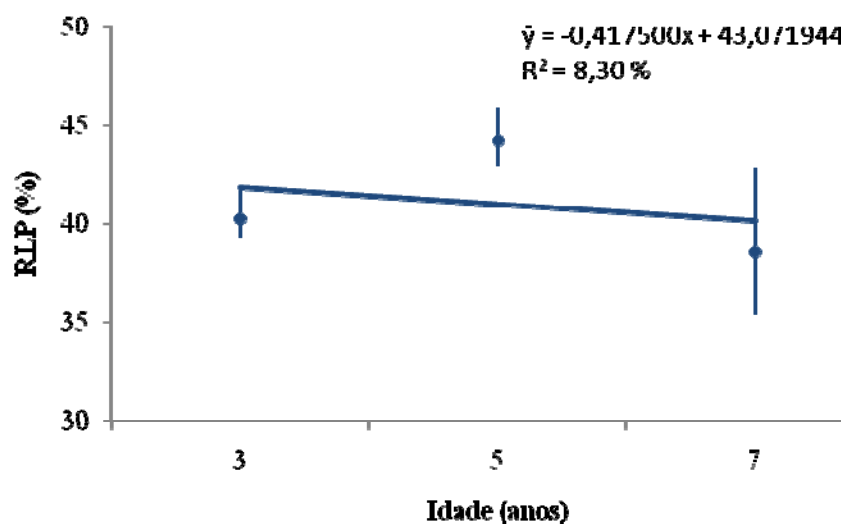


Gráfico 19 Rendimento gravimétrico em líquido pirolenhoso (RLP) do carvão vegetal em função da idade da madeira

5.6 Análise imediata do carvão vegetal

Nos Gráficos 20, 21 e 22 apresenta-se a relação entre os parâmetros analisados na análise imediata do carvão vegetal - teor de materiais voláteis (TMV), teor de carbono fixo (TCF) e teor de cinzas (TCZ) - e a idade do material vegetal. A variação existente nos teores de materiais voláteis e teores de carbono fixo não pode ser explicada exclusivamente pela idade da madeira. O teor de cinzas apresentou a mesma tendência observada na madeira, ou seja, de diminuir em função do aumento da idade da árvore.

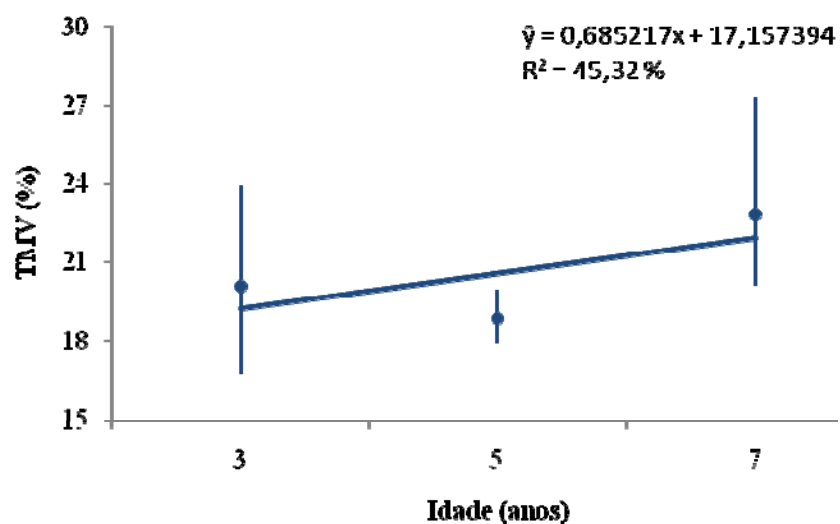


Gráfico 20 Relação entre o teor de materiais voláteis (TMV) do carvão vegetal e a idade da madeira

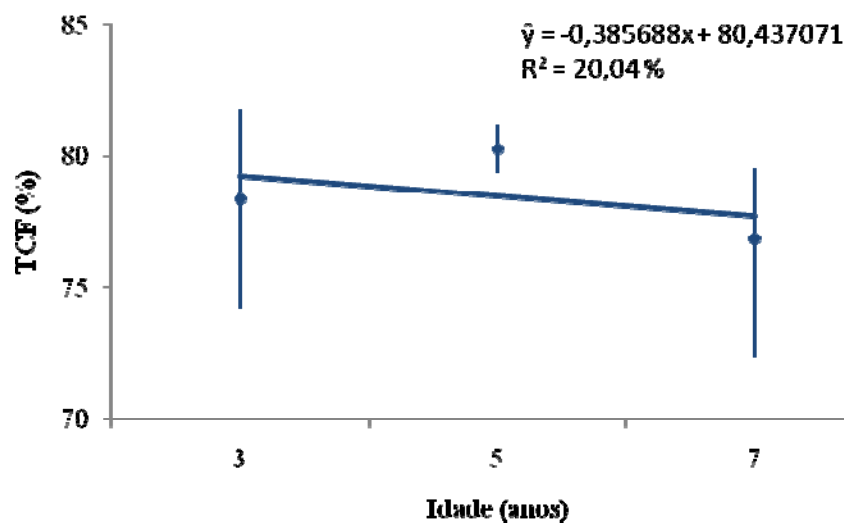


Gráfico 21 Relação entre teor de carbono fixo (TCF) do carvão vegetal e a idade da madeira

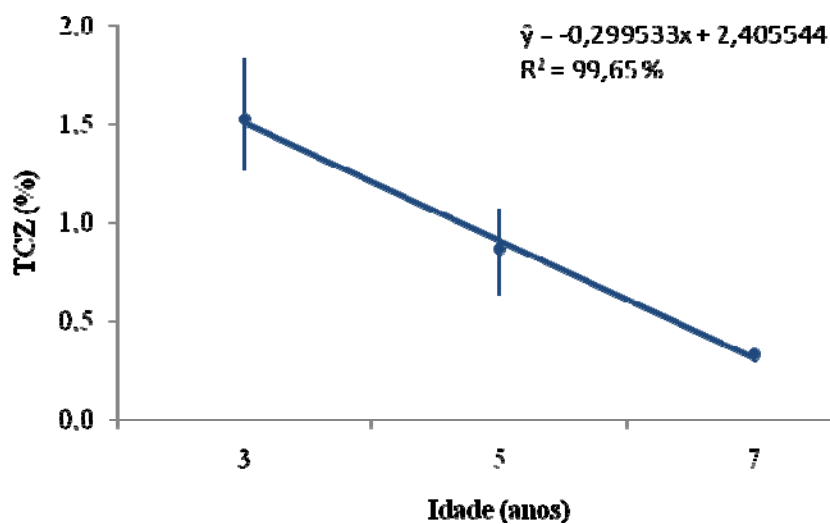


Gráfico 22 Relação entre o teor de cinzas (TCZ) do carvão vegetal e a idade da madeira

5.7 Análise elementar do carvão vegetal

Os resultados encontrados na análise elementar do carvão vegetal estão apresentados nos Gráficos 23 a 28. O teor de nitrogênio apresentou a mesma tendência tanto no carvão vegetal quanto na madeira, com diminuição do mesmo em função da idade. A variação existente nos teores de enxofre, enxofre e oxigênio não pode ser explicada exclusivamente pela idade da madeira

O carvão vegetal apresentou menores teores de enxofre que a madeira, o que sugere emissão de gases sulfurosos, como, por exemplo, dióxido de enxofre (SO₂) durante a pirólise da madeira. Os carvões produzidos apresentaram aumento no teor de hidrogênio em função da idade e, conseqüentemente, diminuição na relação C/H.

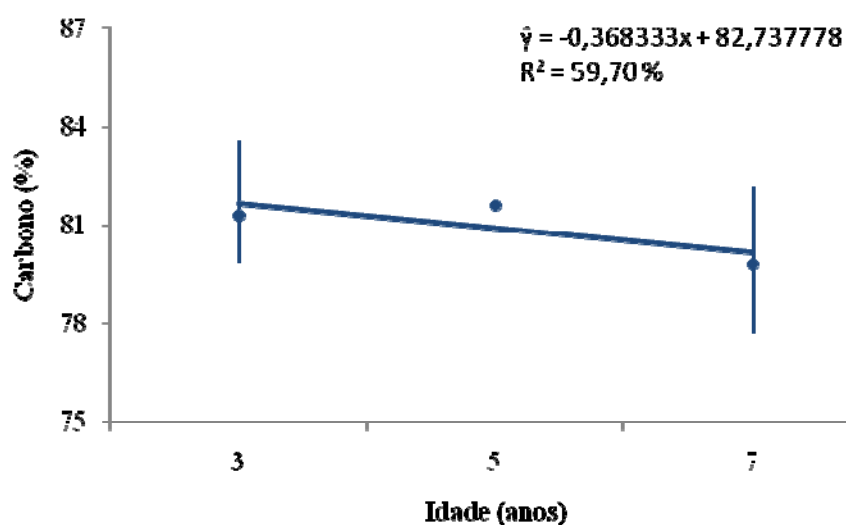


Gráfico 23 Teor de carbono do carvão vegetal em função da idade da madeira

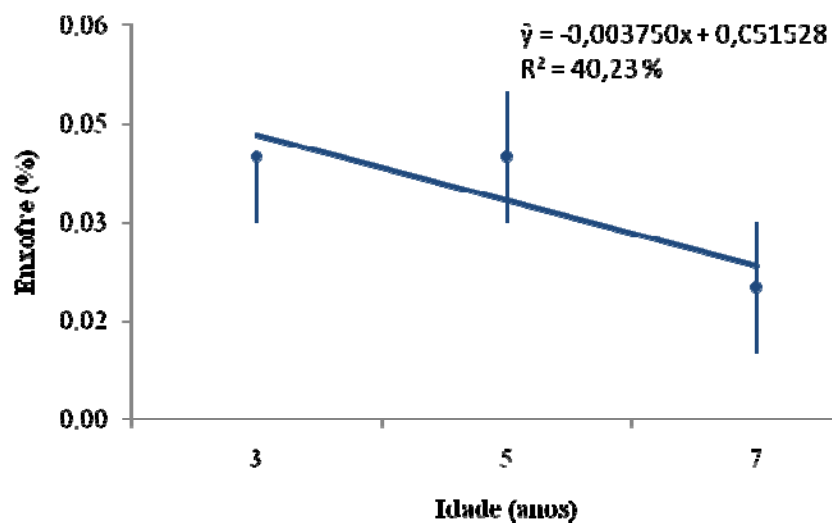


Gráfico 24 Teor de enxofre do carvão vegetal em função da idade da madeira

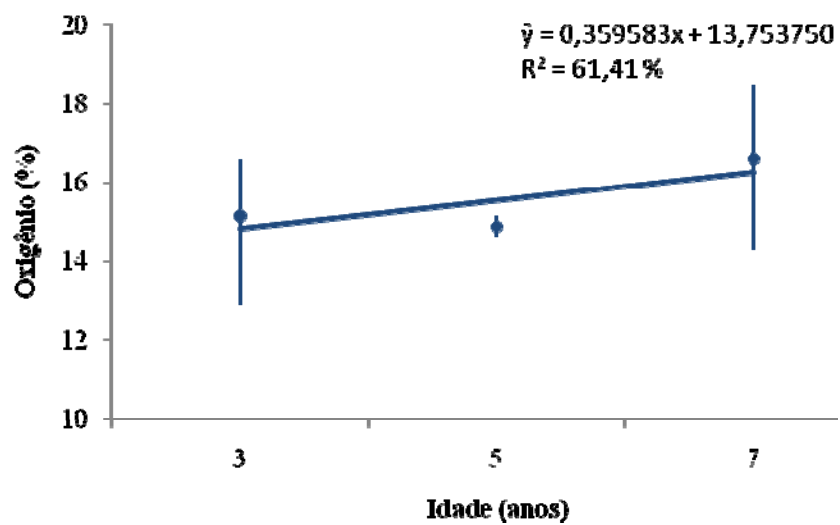


Gráfico 25 Teor de oxigênio do carvão vegetal em função da idade da madeira

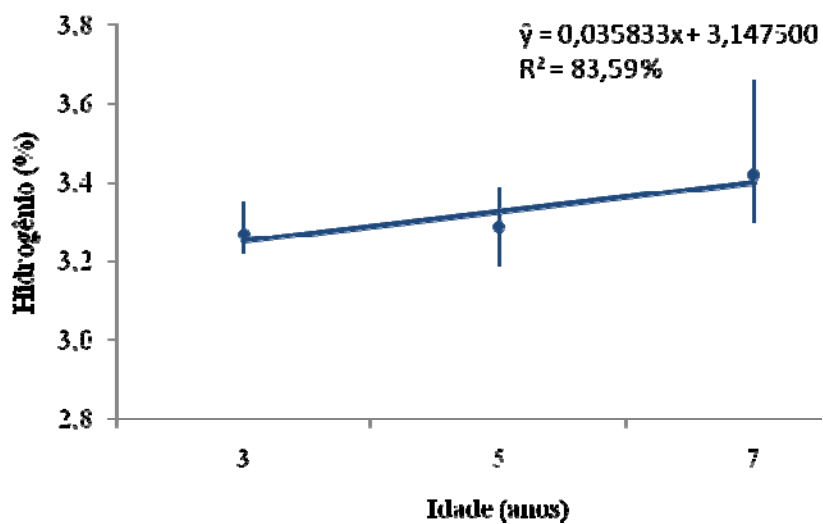


Gráfico 26 Teor de hidrogênio do carvão vegetal em função da idade da madeira

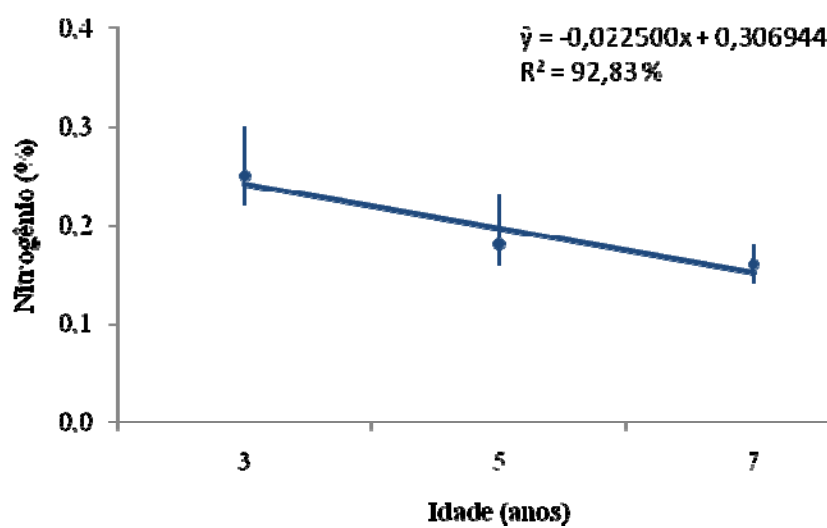


Gráfico 27 Teor de nitrogênio do carvão vegetal em função da idade da madeira

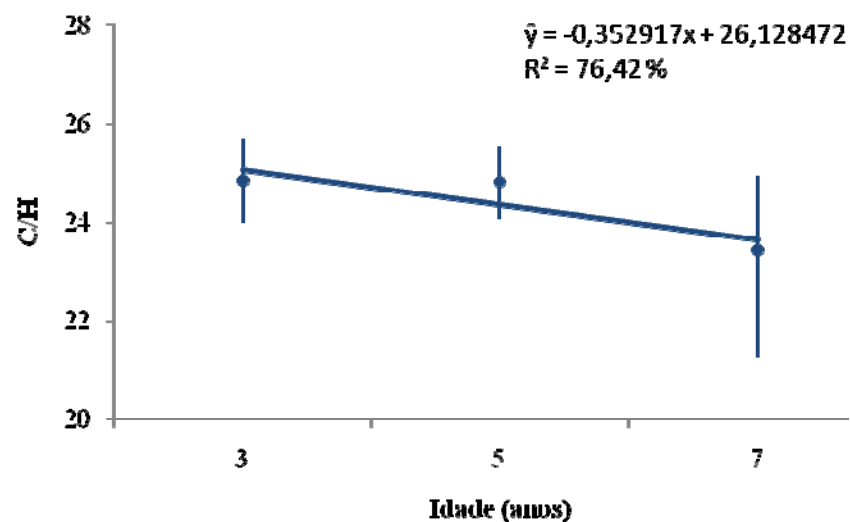


Gráfico 28 Relação carbono-hidrogênio do carvão vegetal em função da idade da madeira

5.8 Poder calorífico da madeira e do carvão vegetal

Os valores encontrados para o poder calorífico da madeira e do carvão vegetal estão apresentados nos Gráficos 29 e 30. As amostras de madeira estudadas apresentaram poder calorífico com valores entre 4.200 e 4.800 kcal kg⁻¹. Para o carvão vegetal, foram encontrados valores entre 6.684 e 7.501 kcal kg⁻¹. Observa-se, em função da idade, ligeira diminuição do PCS da madeira e ligeiro aumento no PCS do carvão.

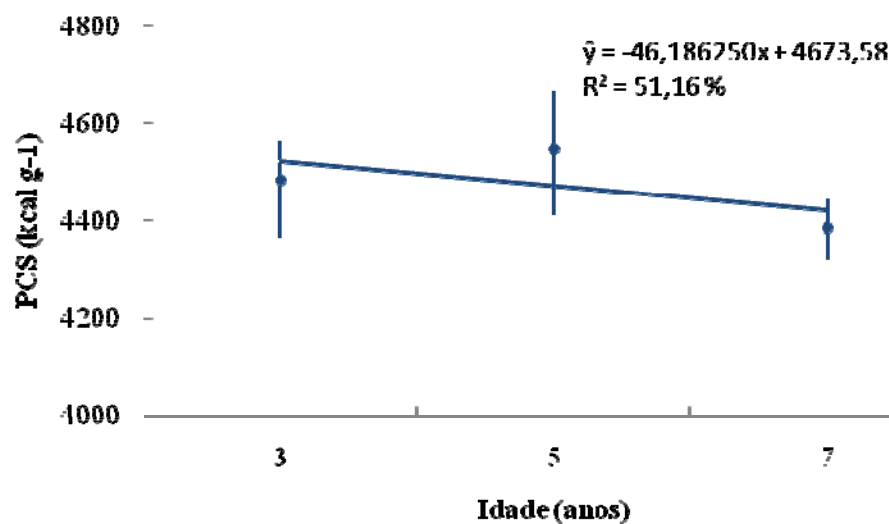


Gráfico 29 Poder calorífico superior da madeira em função da idade

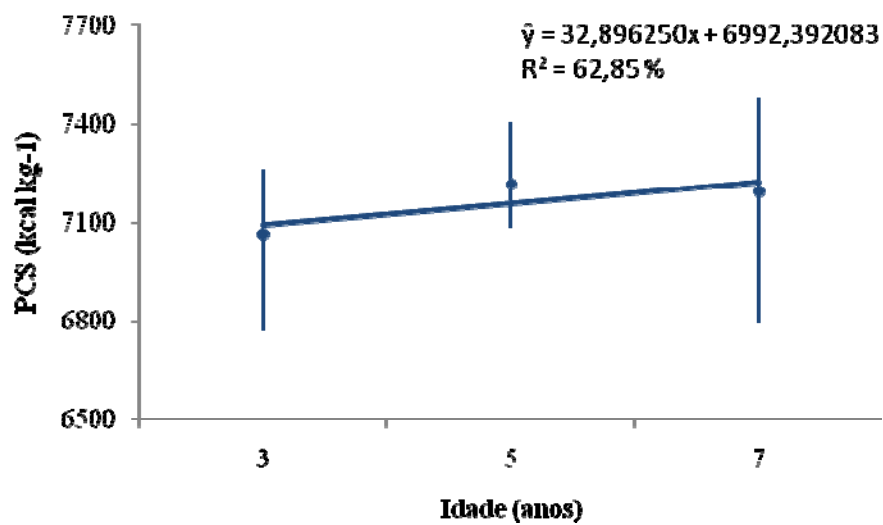


Gráfico 30 Poder calorífico superior do carvão vegetal em função da idade

O teor de oxigênio elementar se reduz para aproximadamente 30% do teor original após a pirólise. Dessa forma, ligações oxigenadas não estão presentes em grande quantidade no carvão. Na madeira, o oxigênio apresenta, principalmente, ligações simples com hidrogênio (H-O) ou carbono (C-O). As energias de ligação são, respectivamente, 463 kJ mol^{-1} e 360 kJ mol^{-1} . Durante a pirólise, compostos contendo carbonos saturados (ligação simples C-C), tais como celulose e hemiceluloses, são degradados. A energia de ligação entre dois carbonos é da ordem de 348 kJ mol^{-1} para ligações C-C e 518 kJ mol^{-1} para ligações C=C, em compostos aromáticos (ATKINS; JONES, 2006).

Na madeira existe maior quantidade de compostos contendo ligações simples e que possuem menor energia. No carvão vegetal, devido à presença de compostos aromáticos e, portanto, mais insaturados, a energia armazenada é maior. Assim, o poder calorífico do carvão vegetal é maior que o da madeira, pois, durante o processo de pirólise, parte dos componentes menos energéticos da madeira foi degradada, ficando preservadas as estruturas que contêm carbonos insaturados, tais como os anéis aromáticos presentes na estrutura da lignina.

5.9 Correlação entre as propriedades da madeira

As correlações entre as propriedades da madeira encontram-se no Quadro 1. A densidade básica da madeira correlacionou-se positivamente com a relação carbono-hidrogênio e negativamente com os teores de cinzas, nitrogênio, enxofre e relação siringil-guaiacil (S/G). Os teores de cinzas, nitrogênio, enxofre, e S/G correlacionaram-se positivamente entre si. Estas mesmas variáveis correlacionaram-se negativamente com a variável C/H.

As espécies químicas constituintes das cinzas, incluindo-se o enxofre, bem como o elemento nitrogênio, são requeridas em maior quantidade nos

estágios iniciais da vida da planta. Conforme foi observado na Tabela 2, a densidade básica do material lenhoso aumentou de acordo com a idade da árvore. Dessa forma, a madeira de maior densidade básica, por ser mais madura, apresentou menores teores de cinzas e nitrogênio. Outra variável que apresentou comportamento semelhante, quando correlacionada com a densidade básica, foi a relação S/G. O material mais jovem, de menor densidade básica, apresentou maior proporção de grupo siringil.

A correlação negativa entre as relações S/G e C/H pode ser explicada pela estrutura química das unidades siringil e guaiacil. Conforme descrito anteriormente, a relação C/H seria 9,4 para uma molécula de siringil e 10,0 para uma molécula de guaiacil. Dessa forma, maior relação S/G possui menor relação C/H.

A alta correlação positiva entre os teores de carbono e oxigênio ocorreu pelo fato de o teor de oxigênio ter sido obtido por diferença e o elemento presente em maior proporção ser o carbono.

Quadro 1 Correlação entre as propriedades da madeira

	TET	DB	Lig	Holo	TCZ	PCS	C	H	N	S	O	C/H
DB	0,54	1,00										
Lig	-0,07	0,32	1,00									
Holo	-0,72	-0,59	-0,01	1,00								
TCZ	-0,49	-0,95	-0,28	0,46	1,00							
PCS	-0,04	-0,53	-0,38	0,31	0,41	1,00						
C	0,50	0,55	0,16	-0,13	-0,56	-0,21	1,00					
H	0,21	-0,20	-0,31	0,25	0,17	0,47	0,62	1,00				
N	-0,44	-0,75	-0,16	0,31	0,91	0,11	-0,43	0,13	1,00			
S	-0,08	-0,71	-0,47	0,05	0,77	0,65	-0,53	0,26	0,66	1,00		
O	-0,49	-0,48	-0,12	0,11	0,49	0,15	-1,00	-0,69	0,35	0,44	1,00	
C/H	0,52	0,75	0,34	-0,24	-0,75	-0,44	0,94	0,33	-0,57	-0,74	-0,91	1,00
S/G	-0,51	-0,97	-0,30	0,53	0,94	0,59	-0,66	0,08	0,72	0,74	0,60	-0,83

TET = teor de extrativos totais DB = densidade básica, Lig = teor de lignina, Holo = teor de holocelulose, TCZ = teor de cinzas, PCS = poder calorífico superior, C = teor de carbono, H = teor de hidrogênio, N = teor de nitrogênio, S = teor de enxofre, O = teor de oxigênio, C/H = relação entre os teores de carbono e hidrogênio, S/G relação entre os teores de lignina siringil e guaiacil

5.10 Correlação entre as propriedades do carvão vegetal

As correlações entre as propriedades do carvão vegetal encontram-se no Quadro 2. O rendimento gravimétrico em carvão vegetal (RGC) correlacionou-se positivamente com o teor de materiais voláteis (TMV) e negativamente com o teor de carbono fixo (TCF) e o rendimento em líquido pirolenhoso (RLP). Resultados semelhantes foram encontrados por Oliveira et al. (2010) e Vale et al. (2001). Vale et al. (2001) sugerem, ainda, que a diminuição do teor de carbono fixo com o aumento do rendimento em carvão vegetal seria a presença de compostos oriundos dos extrativos, a ponto de aumentar, juntamente com a lignina, o rendimento em carvão vegetal causado pelo incremento dos teores de seu material volátil.

Silvério et al. (2006), ao analisar amostras de extrativos de híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, observaram a presença de compostos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos graxos, compostos fenólicos e alcoóis. No presente estudo, foi encontrada correlação positiva entre o teor de materiais voláteis e os teores de oxigênio e hidrogênio (0,89 e 0,74, respectivamente). Conforme explanação anterior, o TMV provém de componentes oriundos dos extrativos e, devido à presença de extrativos oxigenados, foi observado um aumento no teor de materiais voláteis com o aumento do teor de oxigênio do material.

Quadro 2 Correlação entre as propriedades do carvão vegetal

	RGC	RLP	RGNC	TMV	TCZ	TCF	PCS	C	H	N	S	O	C/H
RGC	1,00												
RLP	-0,71	1,00											
RGNC	0,34	-0,90	1,00										
TMV	0,95	-0,56	0,17	1,00									
TCZ	-0,34	0,16	0,00	-0,34	1,00								
TCF	-0,94	0,56	-0,18	-0,99	0,17	1,00							
PCS	-0,65	0,34	-0,05	-0,72	-0,26	0,80	1,00						
C	-0,82	0,23	0,20	-0,91	0,29	0,90	0,64	1,00					
H	0,80	-0,66	0,40	0,74	-0,39	-0,71	-0,60	-0,54	1,00				
N	-0,14	-0,01	0,11	-0,22	0,89	0,06	-0,24	0,22	-0,31	1,00			
S	-0,37	0,32	-0,21	-0,20	0,57	0,11	-0,19	0,15	-0,19	0,40	1,00		
O	0,79	-0,18	-0,24	0,89	-0,30	-0,87	-0,61	-1,00	0,49	-0,23	-0,16	1,00	
C/H	-0,91	0,56	-0,20	-0,90	0,40	0,87	0,69	0,80	-0,94	0,30	0,21	-0,76	1,00

RGC = rendimento gravimétrico em carvão vegetal, RLP = rendimento em líquido pirolenhoso, RGNC = rendimento em gases não-condensáveis, TMV = teor de materiais voláteis, TCZ = teor de cinzas, TCF = teor de carbono fixo, PCS = poder calorífico superior, C = teor de carbono, H = teor de hidrogênio, N = teor de nitrogênio, S = teor de enxofre, O = teor de oxigênio, C/H = relação entre os teores de carbono e hidrogênio

O teor de carbono fixo (TCF), o poder calorífico superior (PCS), o teor de carbono elementar e a relação carbono-hidrogênio (C/H) correlacionaram-se negativamente com o teor de materiais voláteis (TMV). Um maior teor de carbono leva, obviamente, a uma maior relação C/H. Parte do teor de carbono encontrado no carvão vegetal é atribuída aos materiais voláteis, que também possuem carbono em sua composição. Assim, o aumento do teor de carbono fixo com o aumento do teor de carbono elementar sugere uma quantidade maior de carbono elementar dificilmente pirolisável. Dentre os tipos de estruturas carbônicas dificilmente pirolisadas presentes na madeira e, portanto, no carvão vegetal, encontram-se as cadeias aromáticas. Portanto, um aumento de compostos aromáticos, ou seja, que possuem maior relação C/H, ocasiona aumento no teor de carbono fixo do carvão vegetal.

A relação existente entre o poder calorífico superior (PCS) e a relação C/H foi previamente discutida no tópico “poder calorífico da madeira e do carvão vegetal”. O aumento da relação C/H está diretamente ligado à maior aromaticidade do material e, portanto, a uma maior quantidade de ligações C=C. Estas ligações possuem maior energia de ligação que as ligações C-C e, quando rompidas, liberam mais energia e, conseqüentemente, caracterizam um material com maior poder calorífico.

Os teores de oxigênio, hidrogênio e rendimento gravimétrico em carvão vegetal (RGC) apresentaram correlação negativa com a relação C/H, conforme esperado, pois as mesmas variáveis apresentaram correlação positiva com o TMV.

5.11 Correlação entre as propriedades da madeira x carvão vegetal

As correlações entre as propriedades do carvão vegetal e da madeira estão apresentadas no Quadro 3. Conforme esperado, observa-se correlação positiva entre o teor de cinzas na madeira e no carvão vegetal, visto que este componente não é afetado significativamente durante a pirólise. A relação C/H no carvão vegetal correlacionou-se negativamente com a relação C/H da madeira. Portanto, supõe-se que a quantidade de carbono elementar presente no carvão vegetal não esteja relacionada com a quantidade de carbono elementar presente na madeira e sim com o tipo de estrutura química presente na madeira. Vale ressaltar que houve correlação negativa entre o teor de carbono elementar no carvão vegetal e os teores de carbono elementar e C/H da madeira.

O poder calorífico superior da madeira (PCS) apresentou correlação positiva (0,70) com o rendimento em líquido pirolenhoso (RLP) e correlação negativa (0,75) com o rendimento gravimétrico em carvão vegetal (RGC). Pode-se dizer, portanto, que parte das substâncias responsáveis pelo poder calorífico da madeira compõe o líquido pirolenhoso. No rol das substâncias constituintes do líquido pirolenhoso estão derivados da lignina e extrativos. Dessa forma, maior rendimento gravimétrico em carvão vegetal poderia ser alcançado pela presença em maior quantidade de componentes originários de lignina e extrativos, durante o processo de pirólise.

Quadro 3 Correlação entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal

		Madeira												
		TET	DB	Lig	Holo	TCZ	PCS	C	H	N	S	O	C/H	S/G
Carvão vegetal □	RGC	0,08	0,46	0,47	0,07	-0,34	-0,75	0,57	-0,01	-0,02	-0,64	-0,54	0,68	-0,55
	RLP	0,45	-0,29	-0,46	-0,32	0,31	0,70	-0,31	0,18	0,12	0,73	0,26	-0,45	0,41
	RGNC	-0,66	0,10	0,33	0,39	-0,20	-0,47	0,07	-0,23	-0,15	-0,59	-0,02	0,18	-0,21
	TMV	0,17	0,39	0,35	0,08	-0,25	-0,59	0,68	0,24	0,06	-0,52	-0,68	0,72	-0,47
	TCZ	-0,60	-0,93	-0,32	0,48	0,93	0,24	-0,69	-0,07	0,81	0,63	0,64	-0,80	0,91
	TCF	-0,07	-0,24	-0,31	-0,17	0,10	0,57	-0,59	-0,23	-0,21	0,44	0,59	-0,61	0,33
	PCS	0,14	0,26	-0,29	-0,52	-0,33	0,22	-0,26	-0,21	-0,45	0,17	0,28	-0,22	-0,20
	C	-0,46	-0,35	-0,12	0,15	0,17	0,49	-0,63	-0,29	-0,13	0,28	0,64	-0,63	0,42
	H	0,14	0,44	0,64	0,03	-0,44	-0,65	0,57	-0,10	-0,28	-0,82	-0,51	0,72	-0,49
	S	-0,23	-0,57	-0,59	0,13	0,59	0,28	-0,32	0,12	0,47	0,36	0,28	-0,44	0,63
	O	0,48	0,35	0,08	-0,16	-0,17	-0,46	0,63	0,32	0,13	-0,24	-0,64	0,62	-0,42
	C/H	-0,28	-0,47	-0,54	0,04	0,39	0,67	-0,64	-0,02	0,14	0,70	0,61	-0,76	0,52

TET = teor de extrativos totais, DB = densidade básica, Lig = teor de lignina, Holo = teor de holocelulose, TCZ = teor de cinzas, PCS = poder calorífico superior, C = teor de carbono, H = teor de hidrogênio, N = teor de nitrogênio, S = teor de enxofre, O = teor de oxigênio, C/H = relação entre os teores de carbono e hidrogênio, S/G relação entre os teores de lignina siringil e guaiacil, RGC = rendimento gravimétrico em carvão vegetal, RLP = rendimento em líquido pirolenhoso, RGNC = rendimento em gases não-condensáveis, TMV = teor de materiais voláteis, TCF = teor de carbono fixo, PCS = poder calorífico superior

5.12 Análise termogravimétrica (TG) da madeira

No Gráfico 31 está representada a termogravimetria da madeira em (a) atmosfera não-oxidante - nitrogênio e (b) oxidante - ar sintético, para as três idades estudadas, a partir da curva intermediária obtida para cada idade.

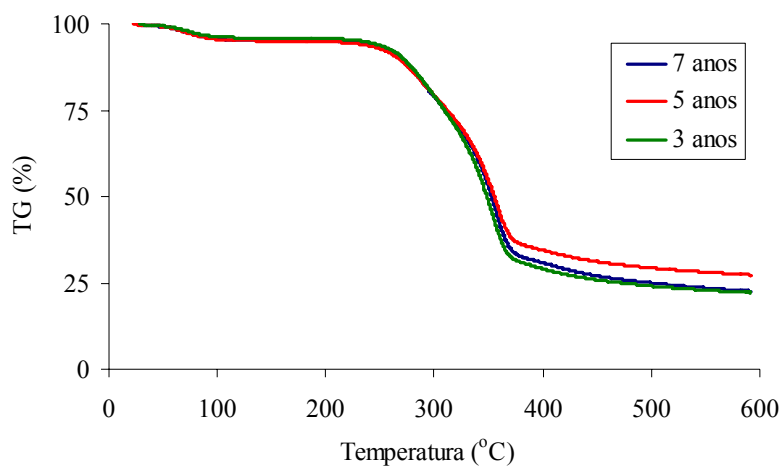
A perda de massa em atmosfera não-oxidante (Gráfico 31 a) iniciou-se em 225°C e a curva obtida mostra duas etapas de degradação. A primeira tem seu término em 327 °C, quando a segunda etapa se inicia, a qual se estende até 380°C, quando a decomposição é cessada. Para a curva obtida em atmosfera oxidante (Gráfico 31 b), podem-se observar três etapas de degradação. A perda de massa se inicia por volta dos 230 °C, caracterizando o final da primeira fase aos 304°C. A segunda fase se inicia aos 304 °C e vai até 345 °C, quando a terceira fase é iniciada. Esta fase termina entre 460-486 °C.

De acordo com vários autores (ÓRFÃO et al., 1999; ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2001; BRANCA; DI BLASI, 2003), podem-se distinguir três etapas de degradação da biomassa sob processo de pirólise. Na primeira etapa ocorre a perda da fração mais reativa, sendo composta, principalmente, por hemiceluloses. Na segunda etapa, ocorre a degradação de celulose e o início da degradação de lignina, sendo todas as hemiceluloses convertidas até o final desta etapa. Já na terceira etapa ocorre a finalização da conversão da celulose e continuidade da degradação da lignina. Alguns autores (MÜLLER-HAGEDORN et al., 2002; VÁRHEGYI et al., 1997) consideram que a lignina se decompõe em uma ampla faixa de temperatura, iniciando sua degradação em temperaturas baixas, juntamente com as hemiceluloses. Por ser mais resistente que os demais componentes da madeira, a sua degradação se estende para temperaturas mais elevadas. Dessa forma, pode-se dizer que a degradação da lignina se inicia na primeira fase, estendendo-se até a terceira fase de degradação.

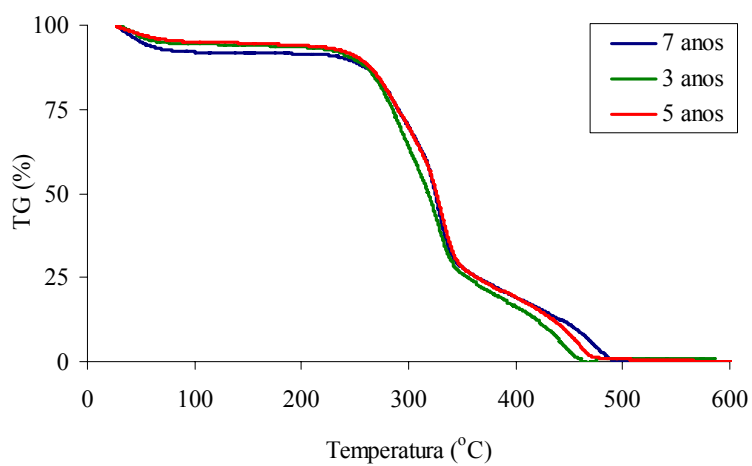
Conforme pode ser observado no Gráfico 31 a, visualmente, a degradação térmica da madeira em atmosfera não oxidante ocorreu em apenas duas fases. Provavelmente houve sobreposição dos eventos, impossibilitando a visualização das três etapas.

Na Tabela 3, encontram-se os valores da fração sólida obtida da pirólise da madeira a 600°C, em atmosfera de nitrogênio. Foram encontradas quantidades médias de resíduos de, aproximadamente, 20%, 24% e 22%, para as idades de 3, 5 e 7 anos. Conforme discutido anteriormente, a maior parte da fração sólida resultante da pirólise da madeira se deve ao teor de lignina da mesma. Estes valores estão próximos aos valores encontrados para o teor de lignina na madeira (21%).

A fração sólida gerada na degradação da madeira sob atmosfera de ar sintético não foi computada, uma vez que os únicos resíduos esperados são compostos inorgânicos, que estão presentes em pequenas quantidades na madeira analisada.



(a) termogravimetria em atmosfera de nitrogênio



(b) termogravimetria em atmosfera de ar sintético

Gráfico 31 Curvas termogravimétricas da madeira em atmosferas (a) não - oxidante e (b) oxidante, para as três idades estudadas

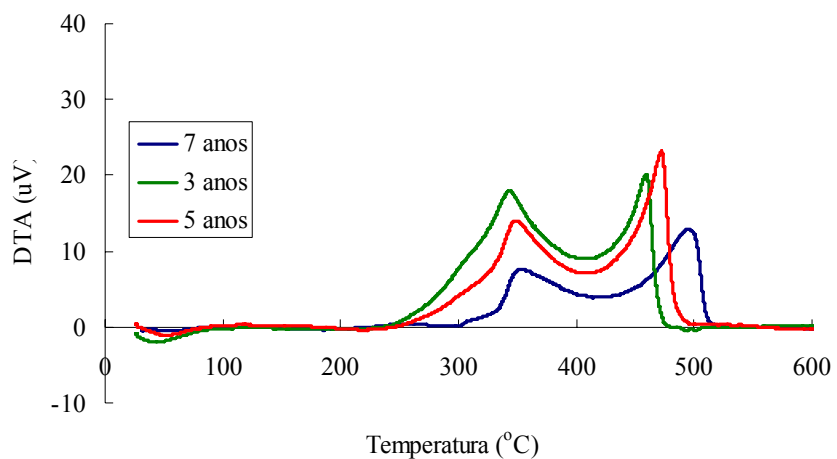
Tabela 3 Fração sólida obtida após pirólise em atmosfera de nitrogênio até 600 °C

Idade	Fração sólida (%)	Idade	Fração sólida (%)	Idade	Fração sólida (%)
	22,0		17,6		22,5
3 anos	16,5	5 anos	27,0	7 anos	15,0
	22,0		27,0		29,5
média	20,2		23,9		22,3

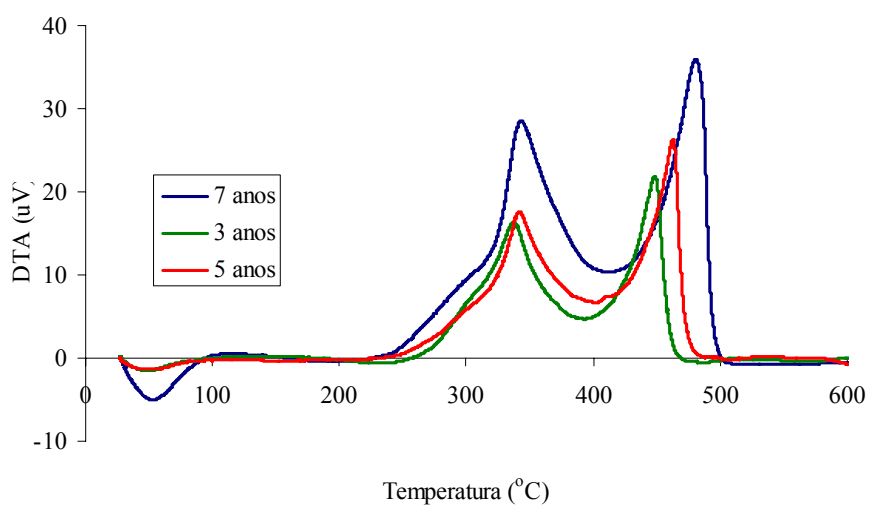
5.13 Análise térmica diferencial (DTA) da madeira

O Gráfico 32 representa a análise térmica diferencial da madeira na presença de nitrogênio (a) e ar sintético (b). Observa-se o mesmo comportamento para as curvas obtidas, com uma fase endotérmica por volta dos 50°C e uma fase exotérmica a partir dos 250°C, resultante da degradação da madeira. Assim, pode-se dizer que a pirólise da madeira apresentou comportamento exotérmico, no qual ocorreu liberação de energia.

Na fase exotérmica podem-se observar dois picos. Vale ressaltar que a DTA é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a um aumento controlado de temperatura. Assim, a análise térmica diferencial não se correlaciona diretamente com as três fases de degradação da biomassa, uma vez que o processo de decomposição da madeira (e de seus componentes) é exotérmico. Dessa forma, espera-se grande sobreposição na diferença de temperatura das três fases.



(a) DTA em atmosfera de nitrogênio



(b) DTA em atmosfera de ar sintético

Gráfico 32 Análise térmica diferencial da madeira em atmosferas (a) não oxidante e (b) oxidante

A diferença de temperatura entre a amostra e a referência caracteriza a presença de reação. Nas análises realizadas sob atmosfera de nitrogênio (Gráfico 32 a), o início da reação ocorreu em temperaturas diferentes. A degradação da madeira aos 3 anos de idade teve início em temperatura menor que as demais, seguida do material aos 5 anos e, por fim, do material aos 7 anos de idade. Dessa forma, pode-se dizer que o material aos 7 anos de idade é mais resistente à temperatura que os demais. Sob atmosfera oxidante, o início da reação de degradação ocorreu na mesma faixa de temperatura, para as três idades (aproximadamente 230°C).

Na Tabela 4 estão apresentadas as temperaturas em que ocorreram as maiores diferenças entre a temperatura da amostra e da referência, para os dois picos presentes na curva DTA. Observou-se que as menores temperaturas são encontradas para a madeira de três anos de idade e as maiores temperaturas para a madeira de 7 anos. Por ter o ápice das reações em temperaturas mais altas, a madeira aos 7 anos apresentou-se mais estável, termicamente.

Tabela 4 Temperaturas em que ocorre o valor máximo das curvas DTA, para as três diferentes idades

Idade (anos)	N ₂		Ar	
	1º pico	2º pico	1º pico	2º pico
3	343°C	459°C	340°C	450°C
5	348°C	472°C	343°C	463°C
7	353°C	494°C	346°C	482°C

5.14 Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) do carvão vegetal

O Gráfico 33 representa as curvas TG e DTA para o carvão vegetal sob atmosfera oxidante. Na Tabela 5 são apresentadas as temperaturas de início de reação e da maior diferença de temperatura encontrada entre a amostra e a referência, na curva DTA do carvão vegetal.

De acordo com a curva TG, a degradação do carvão vegetal ocorre em uma única fase. Quando comparada à curva TG da madeira, observa-se a ausência da fase correspondente à degradação de hemiceluloses, o que significa que a degradação térmica das hemiceluloses já ocorreu durante a pirólise. O início da perda de massa do carvão vegetal ocorre em temperatura próxima ao início da segunda fase da pirólise da madeira, caracterizando derivados de celulose e lignina.

Hosoya, Kawamoto e Saka (2008) afirmaram que a reatividade da celulose aumenta em temperaturas maiores que 300°C, originando, seletivamente, mais alcatrão. Grande parte desse alcatrão seria constituído por levoglucosanas, as quais são consideradas estruturas intermediárias de grande importância na pirólise da celulose. Os mesmos autores ainda afirmam que reações secundárias das levoglucosanas afetam a continuação da pirólise e características do produto final e sua gaseificação é inibida por outros produtos da pirólise. Dessa forma, pode-se pressupor que parte do carvão vegetal obtido possui levoglucosanas em sua composição, oriundas de polimerização térmica.

De acordo com a termogravimetria, a perda de massa do carvão vegetal iniciou-se em 313°, 330° e 314° C, para as idades de 3, 5 e 7 anos, respectivamente. Na análise térmica diferencial observa-se início de reação próximo aos 200° C para o carvão vegetal aos 7 anos e próximo a 280° C para os carvões de 3 e 5 anos. Tem-se, portanto, uma não coincidência entre o início

da reação e da perda de massa, como foi encontrado na madeira. As reações se iniciaram entre 200° C e 280° C, enquanto a perda de massa apenas foi observada a partir de aproximadamente 310° C. Os pontos de máxima diferença de temperatura (Tabela 5) são muito próximos nas três idades (454°, 460° e 457° C para 3, 5 e 7 anos, respectivamente).

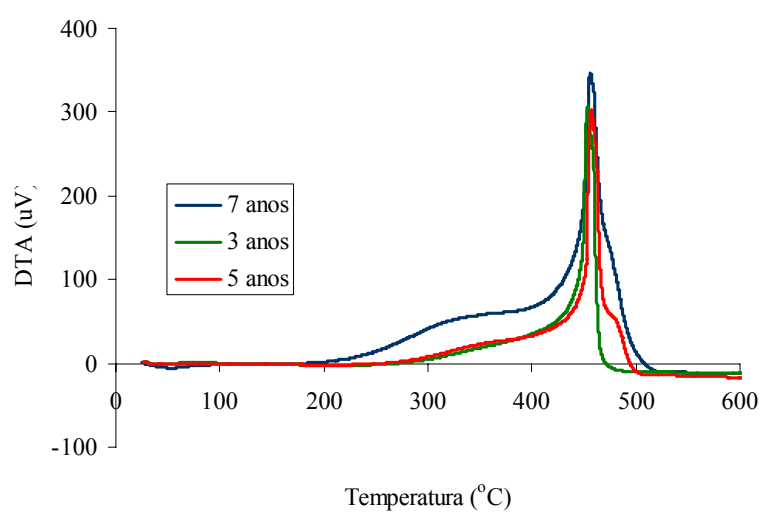
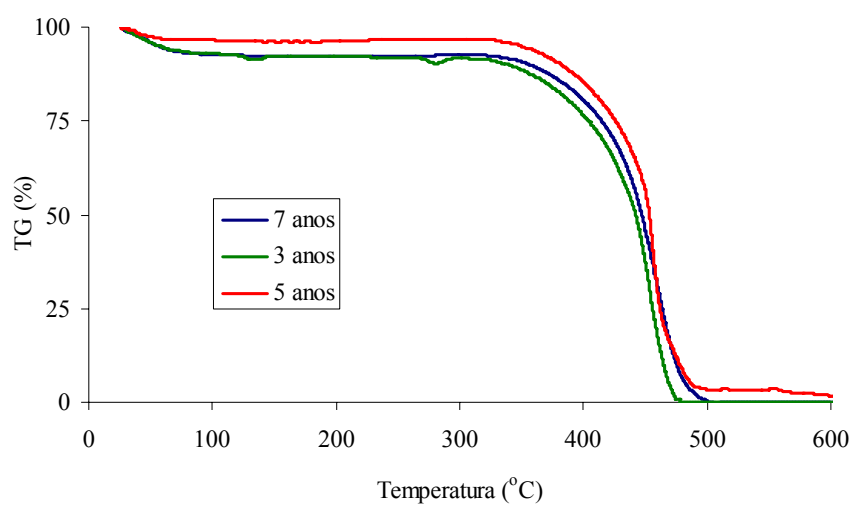


Gráfico 33 TG e DTA da combustão do carvão vegetal

No início da combustão, tanto as levoglucosanas como os subprodutos da lignina possivelmente passaram por algum tipo de reação exotérmica de rearranjo em que não ocorreu a perda de massa, justificando o início das reações, entre 200° C e 280° C, observadas nas curvas DTA. Somente após o rearranjo dessas estruturas ocorreriam reações no carvão vegetal com consequente perda de massa, a partir de 310° C. Além disso, parte do oxigênio presente na atmosfera oxidante pode ser incorporado ao material. Vale ressaltar que as reações que ocorrem durante a pirólise e combustão dos materiais lignocelulósicos não estão completamente elucidadas.

Tabela 5 Início e ponto máximo da variação de temperatura e estimativa da entalpia de combustão do carvão vegetal obtidos por meio das curvas DTA

	3 anos	5 anos	7 anos
Início (°C)	290	282	205
Pico (°C)	454	460	457
ΔH (kJ g ⁻¹)	20,45	20,70	21,24

Pode-se obter uma aproximação da entalpia de combustão por meio da integração da curva DTA (MOTHE; AZEVEDO, 2003). Foi realizada esta estimativa como método de comparação das entalpias de combustão da madeira e, posteriormente, do carvão vegetal. Os valores médios encontrados para o carvão vegetal para as idades de 3, 5 e 7 anos foram, respectivamente, de 20,45; 20,70 e 21,24 kJ g⁻¹.

5.15 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) da madeira

Nos Gráficos 34, 35 e 36 apresentam-se as curvas DSC da madeira, nas três idades estudadas. A partir delas foram obtidos os picos presentes nas curvas

e a entalpia de combustão, calculada pela área abaixo da curva (Tabela 6). As entalpias médias encontradas para a madeira aos 3, 5 e 7 anos foram, respectivamente, 9,32; 8,28 e 8,38 kJ g^{-1} . A principal diferença entre as técnicas DTA e DSC é que na DTA a amostra analisada é comparada à referência e como resultado tem-se a diferença de temperatura entre elas, enquanto na DSC o resultado obtido é a variação de calor durante o processo. Pode-se notar que os pontos máximos de diferença de calor (picos das curvas DSC, Tabela 6) seguem a mesma tendência dos pontos máximos de diferença de temperatura (picos das curvas DTA, Tabela 4), sendo menores aos 3 anos e maiores aos 7 anos.

Assim como na DTA, o primeiro pico da curva DSC pode ser atribuído à combustão de hemiceluloses e celulose, e o segundo pico, à combustão da celulose residual e lignina. Observa-se, em todas as curvas, que o segundo pico é sempre maior que o primeiro, provavelmente devido ao maior poder energético da lignina, justificado pela presença de ligações mais fortes na mesma (ligações duplas C=C e ligações entre carbonos aromáticos).

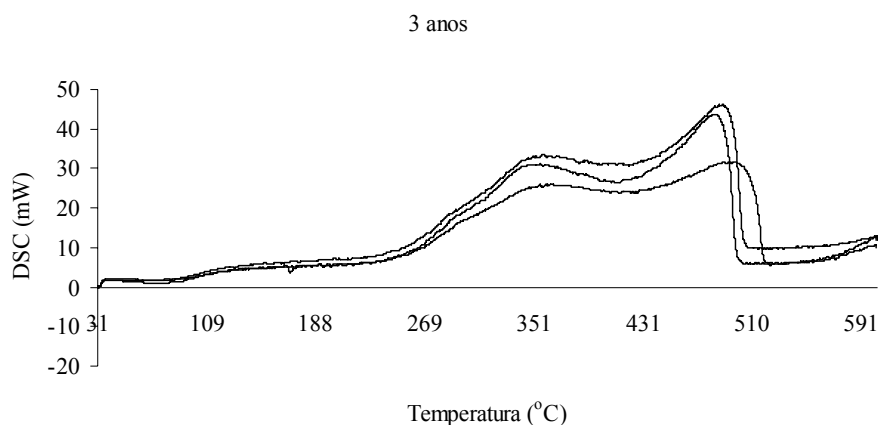


Gráfico 34 DSC da madeira aos 3 anos de idade

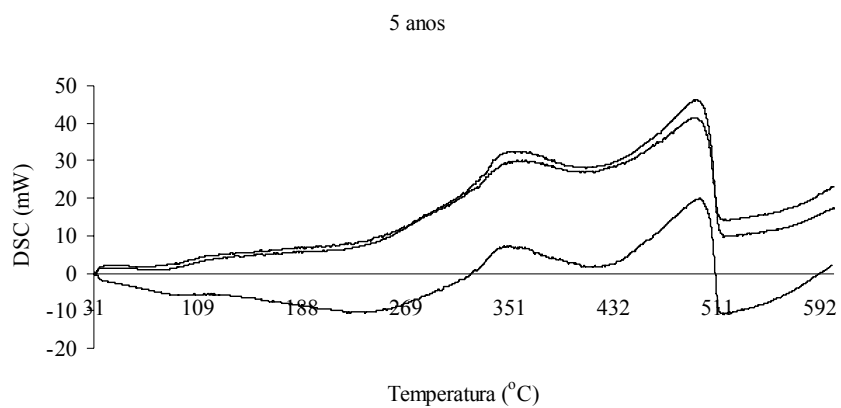


Gráfico 35 DSC da madeira aos 5 anos de idade

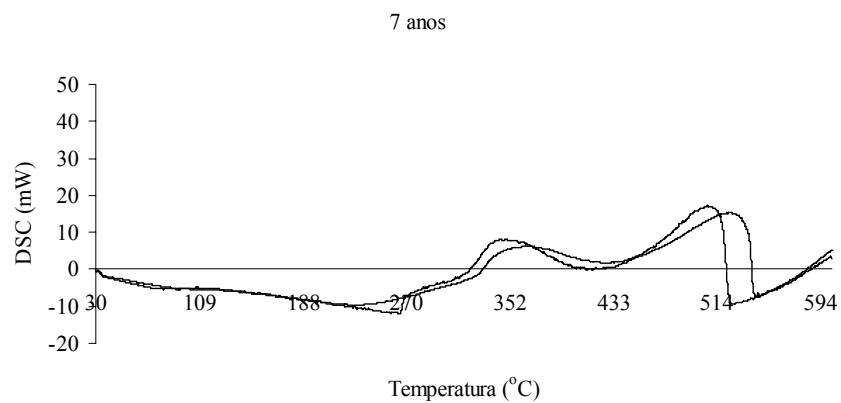


Gráfico 36 DSC da madeira aos 7 anos de idade

Como era esperado, observa-se aumento em mais de 50% na entalpia de combustão do carvão vegetal, quando comparada à da madeira (Tabela 5 e 6), caracterizando-o como material de maior poder energético.

Tabela 6 Temperaturas relacionadas aos picos máximos das curvas DSC e entalpia de combustão da madeira, para as três idades estudadas

Idade	1º pico	média	2º pico	média	ΔH (kJ g ⁻¹)	média
3 anos	363,54		494,92		9,99	
	356,62	358,17	489,69	489,45	8,66	9,32
	354,35		483,75		9,31	
5 anos	357,28		492,98		8,86	
	354,94	354,46	495,52	495,56	8,91	8,28
	351,17		498,19		7,07	
7 anos	367,76	373,23	520,65	523,34	7,54	8,38
	378,71		526,02		9,21	

5.16 Determinação da energia de ativação da madeira e do carvão vegetal

O Gráfico 37 representa a curva de $\ln[g(\alpha)/T^2]$ versus $1/T$ para amostra de madeira aos 3 anos, pirolisada em atmosfera de nitrogênio. Os parâmetros cinéticos da madeira em atmosfera oxidante e não-oxidante e do carvão vegetal encontram-se na Tabela 7.

Uma menor energia de ativação implica em menor quantidade de energia requerida para que a reação de combustão/pirólise se inicie. Dessa forma, a energia de ativação pode ser um parâmetro de desempate na escolha de materiais com fins energéticos que apresentam características semelhantes de rendimento e poder calorífico. A madeira pirolisada em atmosfera de nitrogênio apresentou maior energia de ativação que a madeira analisada em ar sintético. A ausência de oxigênio dificulta a reação de combustão/pirólise da madeira e requer maior quantidade de energia para que a mesma se inicie. O carvão vegetal, por ser um material com maior poder energético, tem menor energia de ativação, ou seja, necessita de menor quantidade de energia para o início da combustão do mesmo. Vale ressaltar, ainda, que não foi observada uma relação entre a energia de

ativação do carvão vegetal e da madeira, ou seja, a madeira que possui menor energia de ativação não gerou, necessariamente, carvão vegetal com menor energia de ativação.

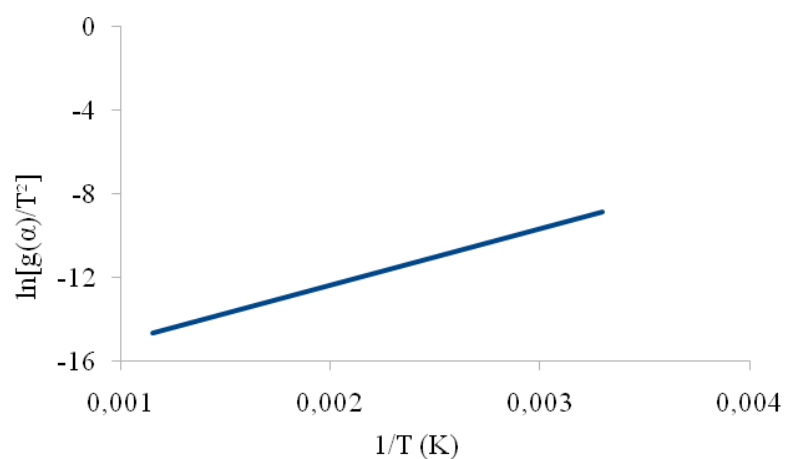


Gráfico 37 Curva representativa de $\ln[g(\alpha)/T^2]$ versus $1/T$ para a amostra de 3 anos pirolisada em atmosfera de nitrogênio

Tabela 7 Resumo dos parâmetros cinéticos para a madeira e carvão vegetal

Idade	Amostra	Madeira (N ₂)		Madeira (Ar)		Carvão vegetal (Ar)	
		R ²	Ea (kJ mol ⁻¹)	R ²	Ea (kJ mol ⁻¹)	R ²	Ea (kJ mol ⁻¹)
3 anos	1	0,90	169,04	0,95	109,27	0,91	147,15
	2	0,88	182,20	0,94	112,25	0,88	100,17
	3	0,89	175,33	0,95	108,17	0,88	102,56
	média		175,52		109,90		116,63
5 anos	4	0,89	175,69	0,95	107,56	0,85	98,99
	5	0,93	378,36	0,94	116,76	0,86	101,35
	6	0,90	168,91	0,95	101,24	0,86	102,42
	média		240,90		108,52		100,92
7 anos	7	0,89	170,98	0,94	114,03	0,83	113,04
	8	0,89	199,74	0,94	112,96	0,86	111,25
	9	0,91	155,23	0,95	102,72	0,90	80,52
	média		175,32		109,90		101,60

6 CONCLUSÃO

Pelos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- a) densidade básica, teor de extrativos, teor de carbono e relação C/H da madeira aumentaram com a maturidade da árvore, bem como o teor de hidrogênio do carvão vegetal;
- b) teor de cinzas, relação S/G, teor de nitrogênio e enxofre da madeira, teor de cinzas, nitrogênio e relação C/H do carvão vegetal diminuíram com a idade da árvore;
- c) os maiores valores de RGC e RGNC foram encontrados no material mais maduro;
- d) a densidade básica da madeira correlacionou-se positivamente com a relação C/H e negativamente com os teores de cinzas, nitrogênio, oxigênio, enxofre e relação S/G;
- e) os teores de cinzas, nitrogênio, enxofre e S/G da madeira correlacionaram-se positivamente entre si e negativamente com a variável C/H da madeira;
- f) o RGC correlacionou-se positivamente com o TMV e negativamente com o TCF e RLP;
- g) TCF, poder calorífico do carvão vegetal, teor de carbono e relação C/H correlacionaram-se positivamente e negativamente com o TMV;
- h) os teores de oxigênio, hidrogênio e RGC apresentaram correlação negativa com a relação C/H;
- i) houve correlação positiva entre os teores de cinzas da madeira e carvão vegetal;
- j) a relação C/H do carvão vegetal correlacionou-se negativamente com a relação C/H da madeira o teor de lignina;

- k) houve correlação negativa entre o teor de carbono do carvão vegetal e os teores de lignina, carbono e C/H da madeira;
- l) a curva termogravimétrica da madeira em atmosfera inerte aponta duas etapas de degradação, enquanto para atmosfera oxidante, podem-se distinguir três etapas;
- m) a análise térmica diferencial caracterizou a pirólise da madeira como exotérmica, com presença de dois picos, tendo a degradação se iniciado em temperaturas mais baixas para o material mais jovem;
- n) a combustão do carvão vegetal ocorre em uma etapa, observando-se a ausência da fase correspondente à degradação das hemiceluloses. O início da perda de massa do carvão vegetal ocorre em temperatura próxima ao início da segunda fase da degradação da madeira;
- o) observaram-se dois picos na análise de DSC, com entalpia entre 7,07 e 9,31 kJ g⁻¹.

RECOMENDAÇÕES

Diante dos resultados obtidos, observa-se a necessidade de estudos mais aprofundados sobre a diminuição da relação S/G com a maturidade da árvore, visto que nenhuma explicação plausível é encontrada na literatura. Além disso, tem-se necessidade de conhecimento sobre o efeito, no rendimento gravimétrico em carvão, da preservação de produtos originados da lignina e extrativos no processo de pirólise, visto que, no presente trabalho, observou-se a possibilidade de uma tênue influência dos extrativos no rendimento gravimétrico em carvão.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, M. R.; REZENDE, M. E. A. **O processo de carbonização contínua da madeira**: produção e utilização do carvão vegetal. Belo Horizonte: CETEC, 1982. 156 p.

ALVES, A. et al. Analytical pyrolysis as a direct method to determine the lignin content in wood part 3: evaluation of species-specific and tissue-specific differences in softwood lignin composition using principal component analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 85, n. 1, p. 30-37, May 2009.

ANTAL, M. J.; VARHEGYI, G. Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 34, n. 3, p. 703-717, Mar. 1995.

ANTAL, M. J.; VARHEGYI, G.; JAKAB, E. Cellulose pyrolysis kinetics: revisited. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 37, n. 4, p. 1267-1275, Apr. 1998.

ASSIS, C. O. **Sistema alternativo para carbonização de madeira**. 2007. 49 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

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

_____. **NBR 8633**: carvão vegetal: determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro, 1983. 13 p.

_____. **BR 11941**: madeira, determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003. 6 p.

ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Normas de ensaio**. São Paulo, 1968. 6 p.

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

BARTKOWIAK, M.; ZAKRZEWSKI, R. Thermal degradation of lignins isolated from wood. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Oxford, v. 77, n. 1, p. 296-304, July 2004.

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

BRANCA, C.; DI BLASI, C. D. Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528-708 K. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 67, n. 1, p. 207-219, Mar. 2003.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira a produção de carvão vegetal: 1., densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto. **Boletim do Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, Piracicaba, n. 14, p. 9-20, 1977.

BRITO, J. O. et al. Análise da produção energética e de carvão vegetal de espécies de eucalipto. **Boletim do Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, Piracicaba, n. 23, p. 53-56, abr. 1983.

CHAMOT, E.; PORANKIEWICZ, B. **An IMOMO approach to calculate the thermal stability of polymers**: application of quantum mechanics to a "wear" problem. Quincy: Chamotlabs, 1999. Disponível em: <<http://www.chamotlabs.com/ApplicationNotes/HTC/HTC34thMidwest.html>>. Acesso em: 31 jul. 2008.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S. **Tecnologia de conversão de biomassa**. Manaus: Universidade do Amazonas, 1997. 527 p.

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

DI BLASI, C. D. Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 47, n. 1, p. 43-64, Sept. 1998.

ELYOUNSSI, K.; BLIN, J. L.; HALIM, M. High-yield charcoal production by two-step pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 87, n. 1, p. 138-143, Jan. 2010.

FOELKEL, C. E. B. et al. Celulose kraft de madeiras juvenil e adulta de *Pinus elliottii*. **Boletim do Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, Piracicaba, n. 12, p. 127-142, 1976.

GAO, M.; SUN, C.; ZHU, K. Thermal degradation of wood treated with guanidine compounds in air. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Oxford, v. 75, n. 1, p. 221-232, Jan. 2004.

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, ago. 1986.

GONÇALEZ, J. C. et al. Influência do sítio nas propriedades da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*. **Revista Cerne**, Lavras, v. 15, n. 2, p. 251-255, abr./jun. 2009.

GONÇALVES, J. L. M. et al. Reflexos do cultivo mínimo e intensidade do solo em sua fertilidade e na nutrição das árvores. In: GONÇALVES, J. L. M.; BENEDETTI, V. (Ed.). **Nutrição e fertilização florestal**. Piracicaba: IPEF, 2000. p. 3-57.

HIGUCHI, T. **Biochemistry and molecular biology of wood**. Berlin: Springer-Verlag, 1997. 362 p.

HOSOYA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. Different pyrolytic pathways of levoglucosan in vapor- and liquid/solid-phases. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 83, n. 1, p. 64-70, Sept. 2008.

IONASHIRO, M.; GIOLITO, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, São Paulo, v. 26, n. 121, p. 17-24, jan. 1980.

JIANG, G.; NOWAKOWSKI, D. J.; BRIDGWATER, A. V. A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, n. 498, p. 61-66, 2010.

KHEZAMI, L. et al. Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: cellulose, lignin, xylan. **Powder Technology**, Lausanne, v. 157, n. 1, p. 48-56, Jan. 2005.

KUMAR, R.; CHANDRASHEKAR, N.; PANDEY, K. K. Fuel properties and combustion characteristic of Lantana Camara and Eupatorium spp. **Current Science**, Columbus, v. 97, n. 6, p. 930-934, Dec. 2009.

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

_____. Study of age and height wise variability on calorific value and other fuel properties of Eucalyptus hybrid, Acacia auriculaeformis and Casuarina equisetifolia. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 35, n. 3, p. 1339-1344, Mar. 2011.

LEMENIH, M.; BEKELE, T. Effect of age on calorific value and some mechanical properties of three *Eucalyptus* species grown in Ethiopia. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 27, n. 3, p. 223-232, Sept. 2004.

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

MCKENDRY, P. Energy production from biomass: part I, overview of biomass. **Bioresource Technology**, Essex, v. 83, n. 1, p. 37-46, May 2002.

MEDEIROS, C. A.; REZENDE, M. E. A. Alcatrão vegetal: perspectivas de produção e utilização. **Revista da Fundação João Pinheiro**, Belo Horizonte, v. 13, n. 9/12, p. 42-48, set./dez. 1983.

MILOSAVLJEVIC, I.; OJA, V.; SUUBERG, E. M. Thermal effects in cellulose pyrolysis: relationship to char formation processes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 35, n. 3, p. 653-662, Mar. 1996.

MORAIS, P. H. D. **Efeito da idade da madeira de eucalipto na sua química e polpabilidade, e branqueabilidade e propriedades físicas da polpa**. 2008. 79 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2008.

MOTHE, C.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Ieditora, 2003. 300 p.

MÜLLER-HAGEDORN, M.; BOCKHORN, H. Pyrolytic behaviour of different biomasses (angiosperms) (maize plants, straws, and wood) in low temperature pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 79, n. 1, p. 136-146, May 2007.

MÜLLER-HAGEDORN, M. et al. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 68, n. 1, p. 231-249, Aug. 2003.

_____. Investigation of thermal degradation of three wood species as initial step in combustion of biomass. **Proceedings of the Combustion Institute**, Berlin, v. 29, n. 1, p. 399-406, 2002.

NEVES, D. et al. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. **Progress in Energy and Combustion Science**, Oxford, 2011. In press.

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

OLIVEIRA, E. de et al. Efeito da qualidade da madeira sobre o rendimento e qualidade do carvão vegetal de *Eucalyptus grandis*. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 13, n. 1, p. 85-97, jan./fev. 1989.

OLIVEIRA, J. B.; GOMES, P. A.; ALMEIDA, M. R. Caracterização e otimização do processo de fabricação de carvão vegetal em fornos de alvenaria. In: FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. **Carvão vegetal: destilação, carvoejamento, propriedades, controle de qualidade**. Belo Horizonte, 1982. p. 62-102. (Série de Publicações Técnicas).

ÓRFÃO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials: three independent reactions model. **Fuel**, London, v. 78, n. 3, p. 349-358, Feb. 1999.

ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 380, n. 1, p. 67-78, Nov. 2001.

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

- PONOMARENKO, E. V.; ANDERSON, D. W. Importance of charred organic matter in Black Chernozem soils of Saskatchewan. **Canadian Journal of Soil Science**, Ottawa, v. 81, n. 3, p. 285-297, Aug. 2001.
- RAYMOND, C. A. Tree breeding issues for solid wood products. In: THE FUTURE OF EUCALYPTUS FOR WOOD PRODUCTS, 1., 2000, Launceston. **Proceedings...** Launceston: IUFRO, 2000. p. 265-270.
- RIBEIRO, F. A.; ZANI-FILHO, J. Variação da densidade básica da madeira em espécies procedências de *Eucalyptus* spp. **Boletim do Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, Piracicaba, n. 46, p. 76-85, jan./dez. 1993.
- SADDAWI, A. et al. Kinetics of the thermal decomposition of biomass. **Energy & Fuels**, Washington, v. 24, n. 2, p. 1272-1282, Feb. 2010.
- SILVA, J. C. et al. Influência da idade e da posição ao longo do tronco na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 3, p. 455-460, maio/jun. 2005.
- SILVA, M. G. S. **Produtividade, idade e qualidade de madeira de Eucalyptus destinada à produção de polpa celulósica branqueada**. 2011. 94 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Produtos Florestais) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2011.
- SILVÉRIO, F. O. et al. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 30, n. 6, p. 1009-1016, nov./dez. 2006.
- SOLOMONS, T. W. G. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 1777 p.
- STATHEROPOULOS, M. et al. Thermal degradation of *Pinus halepensis* pine-needles using various analytical methods. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 43, n. 2, p. 115-123, Oct. 1997.
- STURION, J. A.; PEREIRA, J. C. D.; CHEMIN, M. S. Qualidade da madeira de *Eucalyptus viminalis* para fins energéticos em função do espaçamento e idade de corte. **Boletim de Pesquisa Florestal**, Colombo, n. 16, p. 55-59, 1988.
- TAPPI TECHNICAL DIVISIONS AND COMMITTEES. **TAPPI test methods**. Atlanta, 1998. 460 p.

TROMPOWSKY, P. M. **Síntese e caracterização de substâncias semelhantes aos ácidos húmicos de carvão vegetal de eucalipto, e sua interação com diclorofenol, cálcio, manganês e alumínio.** 2006. 107 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2006.

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

_____. Qualidade da madeira de clones de espécies e híbridos naturais de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 73, p. 55-62, mar. 2007.

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

TSUJIYAMA, D. S.; MIYAMORI, A. Assignment os DCS thermograms of wood and its components. **Termochimica Acta**, Amsterdam, v. 351, n. 1/2, p. 177-181, June 2000.

TURNER, I. et al. An experimental and theoretical investigation of the thermal treatment of wood (*Fagus sylvatica* L.) in the range 200-260 °C. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, Oxford, v. 53, n. 4, p. 715-725, Jan. 2010.

VALENTE, A. F.; LELLES, J. G. Carbonização da madeira de Eucalyptus. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 12, n. 141, p. 74-79, set. 1986.

VALE, A. T. et al. Relações entre a densidade básica da madeira, o rendimento e a qualidade do carvão vegetal de espécies do cerrado. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 25, n. 1, p. 89-95, jan./fev. 2001.

VÁRHEGYI, G. et al. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 42, n. 1, p. 73-87, June 1997.

VASSILEV, S. V. et al. An overview of the chemical composition of biomass. **Fuel**, London, v. 89, n. 5, p. 913-933, May 2010.

VELDEN, M. V. et al. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. **Renewable Energy**, Oxford, v. 35, n. 1, p. 232-242, Jan. 2010.

VITAL, B. R. **Métodos de determinação de densidade da madeira.** Viçosa, MG: SIF, 1984. 21 p. (Boletim Técnico, 1).

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, New York, v. 91, n. 1, p. 1-33, May 2011.

WILSON, L. et al. Thermal characterization of tropical biomass feedstocks. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 52, n. 1, p. 191-198, Jan. 2011.