

CAMYL A HECKLER PUPO

**RELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES DA MADEIRA E AS CARACTERÍSTICAS
DOS PRODUTOS FINAIS PARA ENERGIA E CELULOSE**

BOTUCATU

2019

CAMYLEA HECKLER PUPO

**RELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES DA MADEIRA E AS CARACTERÍSTICAS
DOS PRODUTOS FINAIS PARA ENERGIA E CELULOSE**

Tese apresentada à Faculdade de
Ciências Agronômicas da Unesp Câmpus
de Botucatu, para obtenção do título de
Doutor em Ciência Florestal.

Orientador: Cláudio Angeli Sansígolo

Botucatu

2019

P984r Pupo, Camyla Heckler
Relação entre as propriedades da madeira e as características dos produtos finais para energia e celulose / Camyla Heckler Pupo. -- Botucatu, 2019
124 p. : il., tabs., fotos, mapas

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu
Orientador: Cláudio Angeli Sansígolo

1. Poder calorífico. 2. Análise termogravimétrica. 3. Polpação Kraft. 4. Eucalyptus saligna. 5. Eucalyptus grandis. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

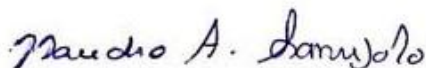
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: RELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES DA MADEIRA E AS CARACTERÍSTICAS DOS PRODUTOS FINAIS PARA ENERGIA E CELULOSE

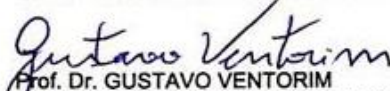
AUTORA: CAMYLA HECKLER PUPO

ORIENTADOR: CLAUDIO ANGELI SANSIGOLO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em CIÊNCIA FLORESTAL,
pela Comissão Examinadora:



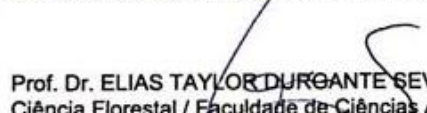
Prof. Dr. CLAUDIO ANGELI SANSIGOLO
Ciência Florestal / Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu - UNESP



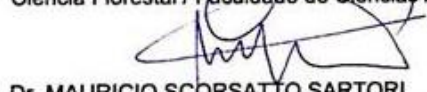
Prof. Dr. GUSTAVO VENTORIM
Câmpus Experimental de Itapeva / UNESP


Prof. Dr. MARIO DE OLIVEIRA NETO

Física e Biofísica / Instituto de Biociências de Botucatu - UNESP


Prof. Dr. ELIAS TAYLOR DURGANTE SEVERO

Ciência Florestal / Faculdade de Ciências Agrônômicas de Botucatu - UNESP


Dr. MAURICIO SCORSATTO SARTORI

. / Caacatu Engenharia, Soluções Ambientais e Agroflorestais Ltda

Botucatu, 30 de janeiro de 2019

DEDICO ESTE TRABALHO

Ao meu maravilhoso Deus;

Aos meus pais Hilário Heckler e Geanini Salete Heckler;

Aos meus irmãos Rodrigo Heckler e Crislaine H. Baumgratz;

E ao meu querido esposo Humberto F. de Figueiredo Pupo.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, pelas grandes bênçãos derramadas, sempre me dando oportunidades valiosas na vida. Por ser meu amigo, meu mestre, meu Deus, meu tudo! A Ele agradeço por tudo que tenho e tudo que sou.

Aos meus pais Hilário Heckler e Geanini S. Heckler que incrivelmente sempre me apoiaram, de todas as formas possíveis, para que eu chegasse onde estou. Pela educação, formação de caráter e um lar repleto de amor.

A minha irmã Crislaine Heckler Baumgratz por sempre cuidar de mim, longe ou perto, sendo mais que uma irmã, uma segunda mãe, que cuida, incentiva, dá força, também grande responsável pela minha formação.

A toda minha família que sempre me apoiou ao longo desses anos de formação.

Ao meu querido esposo Humberto Fabrizzi de Figueiredo Pupo, por todo apoio, carinho, ajuda e compreensão ao longo desses anos de aperfeiçoamento.

A Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” UNESP/Botucatu, pela oportunidade de participar do Programa de Pós-graduação (Mestrado e Doutorado) em Ciência Florestal.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro, durante esses anos de formação.

Ao meu orientador, Professor Cláudio Angeli Sansígolo por toda orientação, apoio, amizade e conhecimentos transmitidos para a realização deste trabalho ao longo desses anos.

A Liliane Catarina Pereira, funcionária do Departamento de Ciência Florestal e técnica do laboratório de Papel e Celulose e Química da Madeira, por toda ajuda na realização das análises.

Ao Prof. Gilbert Bannach da UNESP/Campus Bauru, e seus alunos Carol, Rafael e Bruno por nos ajudarem com as análises termogravimétricas, sendo muito gentis e prestativos.

A CAPES (proc. 024/2012 Proequipment) por oferecer infraestrutura para realização de análises.

Aos Professores do Departamento de Ciência Florestal, por todo apoio prestado; em especial aos Professores Elias Taylor Durgante Severo e Valdemir Antônio Rodrigues pelo carinho e ajuda.

Ao Prof. Saulo Philipe Sebastião Guerra, do Departamento de Economia, Sociologia e Tecnologia, por disponibilizar o Laboratório Agroflorestal de Biomassa e Bioenergia – LAAB da Faculdade de Ciências Agronômicas – FCA/ UNESP, para as análises de poder energético; e aos alunos do LAAB, que muito atenciosos me ajudaram com as análises, em especial: Humberto de Jesus Eufrade, Samara e Carol.

Ao Prof. Paulo Roberto de Lima Meirelles, do Departamento de Melhoramento e Nutrição Animal da Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia - FMVZ - UNESP –Botucatu, Fazenda Lageado. Por disponibilizar o Laboratório de Bromatologia para realização das análises de poder calorífico.

A Prof. Maria Márcia Pereira Sartori, do Departamento de Agricultura (FCA/Botucatu), pelo suporte estatístico.

Os meus sinceros agradecimentos a todos que acreditaram em mim e neste trabalho e que me ajudaram de alguma forma, direta ou indiretamente.

Meu muito obrigada!!

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo avaliar a relação que há entre as propriedades da madeira e as características dos produtos finais para celulose e energia. O material consistiu de árvores de *Eucalyptus grandis* (7 anos) e *Eucalyptus saligna* (nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos). Foram realizadas as seguintes análises: parâmetros dendrométricos, densidade básica e composição química da madeira, carbono fixo e teor de voláteis, poder calorífico, Análise Termogravimétrica (TGA) e polpação kraft. Os resultados mostraram que as características que diferem o *E. saligna* nas idades de 5,5 e 6 anos (tipo de plantio e procedência), tiveram influência na propriedade física da madeira, no processo de polpação e no Poder Calorífico Superior (PCS) das árvores. O material genético que apresentou maior potencial para produção de celulose, foi o *E. saligna* (5,5 anos), com alto rendimento depurado e baixos rejeitos. Para uso energético, os dois materiais apresentaram resultados satisfatórios. Porém, o material genético com maior potencial foi o *E. saligna* (6 anos). A espécie apresentou maior densidade básica, maiores teores de extrativos e lignina e menor teor de umidade, com maior PCS em Kcal/m³ e maior % Carbono fixo. Na comparação entre *E. saligna* e *E. grandis*, observou-se que embora essas duas espécies tenham sido plantadas sobre as mesmas condições (solo, adubação, clima), fica evidente a influência da espécie, dada as diferenças em suas propriedades da madeira e em seus potenciais para uso energético e de celulose. Na polpação a espécie *E. grandis* apresentou resultados mais satisfatórios, com menos rejeitos e maior rendimento depurado. Para uso energético a espécie que mais se destaca pelas propriedades químicas da madeira e elevados valores de PCS, carbono fixo e densidade básica é o *E. saligna* (7 anos). Na terceira condição analisada, a idade foi um fator influenciador, afetando as propriedades químicas e físicas da madeira. Onde, o *E. saligna* de 17 anos se difere estatisticamente em quase todos os parâmetros de qualidade. Na análise de Correlação de Pearson, as correlações entre as propriedades da madeira e a polpação Kraft foram muito baixas, a variável que melhor se correlacionou foi a densidade básica, com correlação negativa para o consumo específico de madeira. Nas propriedades energéticas, as únicas propriedades da madeira que apresentaram influência significativa foram a densidade básica e o teor de cinzas, que se correlacionaram com o carbono fixo e a taxa de degradação, respectivamente. Posto isto, pode-se concluir que as propriedades da madeira podem afetar diretamente nos resultados da polpação e nas características energéticas do material. Nas condições analisadas, fica evidenciada a influência da espécie, tipo de plantio, procedência e idade, com maior ou menor influência. Para polpação kraft se restringe o uso de algumas procedências, mas para uso energético, os cinco materiais avaliados podem ser utilizados. Sendo assim, é indispensável uma análise criteriosa das propriedades da madeira na escolha de um material genético lenhoso, onde se deve primeiramente estabelecer o uso final que se destinará a madeira.

Palavras-chave: Poder calorífico, análise termogravimétrica, polpação kraft, *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus grandis*.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the relationship between the properties of wood and the characteristics of the final products for cellulose and energy. The material consisted of *Eucalyptus grandis* (7 years) and *Eucalyptus saligna* trees (ages 5.5, 6, 7 and 17 years). The following analyzes were performed: dendrometric parameters, basic density and chemical composition of wood, fixed carbon and volatile content, Calorific Value (CV), Thermogravimetric Analysis (TGA) and Kraft Pulping. The results showed that the characteristics that differ from *E. saligna* at the ages of 5.5 and 6 years (type of planting and provenance) had an influence on the physical property of the wood, the pulping process and the Calorific Value. The genetic material that presented the greatest potential for cellulose production was *E. saligna* (5.5 years), with high yield and low rejects. For energy use, both materials presented satisfactory results. However, the genetic material with the greatest potential was *E. saligna* (6 years). The species presented higher basic density, higher extractive and lignin contents and lower moisture content, with higher CV in Kcal/m³ and higher % Fixed Carbon. In the comparison between *E. saligna* and *E. grandis*, it was observed that although these two species were planted under the same conditions (soil, fertilization, climate), the influence of the species is evident given, the differences in their properties of wood and in their potential for energy and cellulose use. In the pulping the *E. grandis* species presented more satisfactory results, with fewer rejects and higher yield. For energy use the specie that stand out most for the chemical properties of wood and high values of CV, fixed carbon and basic density is *E. saligna* (7 years old). In the third analyzed condition, age was an influencing factor, affecting the chemical and physical properties of the wood. Where 17-year-old *E. saligna* differs statistically from almost all quality parameters. In the Pearson correlation analysis, the correlations between wood properties and Kraft pulping were very low, the variable that correlated best was the basic density, with negative correlation for the specific wood consumption. In the energetic properties, the only wood properties that had a significant influence were the basic density and the ash content, which correlated with the fixed carbon and the rate of degradation, respectively. Thus, it can be concluded that the properties of wood can directly affect the pulping results and the energetic characteristics of the material. In the conditions analyzed, the influence of the species, type of planting, provenance and age, with greater or less influence, is evidenced. Kraft pulping restricts the use of some species, but for energy use, the five evaluated materials can be used. Therefore, a careful analysis of the properties of wood in the choice of a woody genetic material is indispensable, in which the final use for wood must first be established.

Keywords: Calorific value, thermogravimetric analysis, kraft pulping, *Eucalyptus saligna* and *Eucalyptus grandis*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Imagem de satélite da área onde estão localizados o Sítio Boa Vista e a Fazenda Santa Marta no município de Itu/SP	42
Figura 2. Imagem de satélite do Sítio Boa Vista, em destaque os talhões de <i>E. saligna</i> nas idades de 5,5 e 6 anos.	42
Figura 3. Imagem de satélite da Fazenda Santa Marta, em destaque os talhões de <i>E. saligna</i> (7 anos) e <i>E. grandis</i> (7 anos).....	43
Figura 4. Posição de retirada dos discos na altura comercial do tronco da árvore e corte das cunhas em um ângulo de 90°	44
Figura 5. Discos das árvores cortadas em cunhas com ângulo de 90° com suas respectivas utilizações	45
Figura 6. Balança hidrostática para determinação da densidade básica	48
Figura 7. Preparo de amostras para determinação da composição química das árvores; a) madeira reduzida a palitos; b) macro-moinho Wiley para redução dos palitos em serragem; c) agitador vibratório e peneiras granulométricas; d) serragem classificada <60 Mesh; e) serragem 40-60 Mesh (esta foi utilizada para a análise química); f) serragem > 40 Mesh	49
Figura 8. Cozimento Kraft; a) digestor rotativo com cápsulas preenchidas de cavacos; b) retirada do licor negro do digestor após cozimento; c) lavagem dos cavacos nas cápsulas para retirada do licor negro; d) equipamento desintegrador Regmed D-3000; e) celulose desintegrada em fôrma com peneira; f) celulose desintegrada em forminhas para verificação do teor a seco em estufa	51
Figura 9. Análise do poder calorífico; a) calorímetro; b) bomba calorimétrica.....	54
Figura 10. Balança determinadora de umidade.....	55
Figura 11. Determinação do teor de cinzas; a) cadinhos de porcelana com serragem à seco dentro da mufla antes da queima; b) mufla a 575 °C; c) cadinhos após queima	56
Figura 12. Determinação do carbono fixo e teor de voláteis. a) mufla a 900 °C; b) cadinho após queima	58
Figura 13. Análises termoanalíticas. a) amostras enviadas ao laboratório de análises; b e c) equipamento Netzsch modelo STA 449F3	59
Figura 14. PCS e PCI em Kcal/m ³ das árvores de <i>E. saligna</i> nas idades de 5,5 e 6 anos e Testemunha (<i>E. saligna</i> - 17 anos).....	85

Figura 15. PCS e PCI em Kcal/m ³ das árvores de <i>E. saligna</i> (7 anos), <i>E. grandis</i> (7 anos) e Testemunha (<i>E. saligna</i> - 17 anos)	87
Figura 16. PCS e PCI em Kcal/m ³ das árvores de <i>E. saligna</i> nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos.	90
Figura 17. Resultado do Teor de Voláteis e Carbono Fixo da espécie <i>E. saligna</i> (5,5 e 6 anos) e Testemunha	91
Figura 18. Resultado do Teor de Voláteis e Carbono Fixo das espécies <i>E. saligna</i> (7 anos), <i>E. grandis</i> (7 anos) e Testemunha.....	92
Figura 19. Resultados do Teor de Voláteis e Carbono Fixo das espécies <i>E. saligna</i> nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos.....	94
Figura 20. Curvas TG-DTA/DTG. TG = Análise Termogravimétrica; DTG = Derivada primeira da curva TG; DTA = Análise Térmica Diferencial	96
Figura 21. Curvas TG-DTA/DTG. TG = Análise Termogravimétrica; DTG = Derivada primeira da curva TG; DTA = Análise Térmica Diferencial	97
Figura 22. Curvas TG-DTA/DTG. TG = Análise Termogravimétrica; DTG = Derivada primeira da curva TG; DTA = Análise Térmica Diferencial.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resultado médio do crescimento das árvores de <i>E. saligna</i> de 5,5 e 6 anos de idade	61
Tabela 2. Resultado médio do crescimento das árvores de <i>E. saligna</i> (7 anos) e <i>E. grandis</i> (7 anos)	62
Tabela 3. Médias do incremento das árvores de <i>E. saligna</i> nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos	63
Tabela 4. Densidade básica da casca das árvores e percentagem de casca em volume e em massa das espécies de <i>E. saligna</i> (5,5 anos) e o <i>E. saligna</i> (6 anos)	64
Tabela 5. Densidade básica da casca das árvores e percentagem de casca em volume e em massa das árvores de <i>E. saligna</i> (7anos) e <i>E. grandis</i> (7 anos)	64
Tabela 6. Densidade básica da casca das árvores e percentagem de casca em volume e em massa das árvores de <i>E. saligna</i> nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos.....	66
Tabela 7. Densidade básica média das árvores e massa seca comercial sem casca dos materiais genéticos de <i>E. saligna</i> de 5,5 e 6 anos de idade.....	67
Tabela 8. Densidade básica média das árvores e massa seca comercial sem casca dos materiais genéticos <i>E. saligna</i> (7 anos) e <i>E. grandis</i> (7 anos).....	68
Tabela 9. Resultados médio da densidade básica da madeira e massa seca das árvores de <i>E. saligna</i> nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos.....	69
Tabela 10. Resultado médio da composição química das árvores de <i>E. saligna</i> de 5,5 e 6 anos de idade.....	72
Tabela 11. Resultado médio da composição química das árvores de <i>E. saligna</i> (7 anos) e <i>E. grandis</i> (7 anos)	74
Tabela 12. Composição química das árvores de <i>E. saligna</i> nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos	76
Tabela 13. Resultados médios do cozimento Kraft dos materiais genéticos de <i>E. saligna</i> nas idades de 5,5 e 6 anos	79
Tabela 14. Resultados médios do cozimento Kraft das árvores de <i>E. saligna</i> (7 anos) e <i>E. grandis</i> (7 anos)	81
Tabela 15. Média dos valores do Poder Calorífico Superior (PCS), Poder Calorífico Inferior (PCI), Poder Calorífico Útil (PCU) e teor de umidade das árvores de <i>E. saligna</i> (5,5 anos), <i>E. saligna</i> (6 anos) e Testemunha.....	83

Tabela 16. Média dos valores do Poder Calorífico Superior (PCS), Poder Calorífico Inferior (PCI), Poder Calorífico Útil (PCU) e teor de umidade das árvores de <i>E. saligna</i> (7 anos), <i>E. grandis</i> (7 anos) e Testemunha.....	86
Tabela 17. Média dos valores do Poder Calorífico Superior (PCS), Poder Calorífico Inferior (PCI), Poder Calorífico Útil (PCU) e teor de umidade das árvores de <i>E. saligna</i> (5,5; 6; 7 e 17 anos).....	89
Tabela 18. Média dos intervalos de temperaturas dos eventos térmicos ($\theta/^{\circ}\text{C}$), em cada etapa da curva TG das árvores de <i>E. saligna</i> (5,5 anos), <i>E. saligna</i> (6 anos) e <i>E. saligna</i> (17 anos)	99
Tabela 19. Média dos intervalos de temperaturas dos eventos térmicos ($\theta/^{\circ}\text{C}$) em cada etapa da curva TG das árvores de <i>E. saligna</i> (7 anos) e <i>E. grandis</i> (7 anos).....	100
Tabela 20. Médias das perdas de massa (m/%) observadas em cada etapa da curva TG.....	101
Tabela 21. Valores médios de temperatura no pico DTG, Tempo de degradação e Taxa de Degradação Máxima (TDM) no pico DTG.....	103
Tabela 22. Temperaturas de pico ($^{\circ}\text{C}$) em cada etapa da curva TG-DTA.....	105
Tabela 23. Correlações de Pearson entre as médias das variáveis das propriedades dendrométricas, químicas e física da madeira com as características da Polpação Kraft	108
Tabela 24. Correlações de Pearson entre as médias das variáveis das propriedades dendrométricas, químicas e física com as características energéticas da madeira.....	109

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	21
3. REVISÃO DE LITERATURA	23
3.1 <i>Eucalyptus</i> sp.	23
3.1.1 <i>Eucalyptus grandis</i>	23
3.1.2 <i>Eucalyptus saligna</i>	24
3.2 Densidade básica da madeira	24
3.3 Propriedades químicas da madeira	28
3.4 Produção de celulose e papel	31
3.4.1 Processo de Polpação Kraft	32
3.5 Potencial energético da matéria prima madeira	33
3.5.1 Poder calorífico	34
3.5.1.1 Poder Calorífico Superior (PCS)	35
3.5.1.2 Poder calorífico inferior (PCI)	35
3.5.1.3 Poder calorífico líquido ou útil (PCU).....	36
3.5.2 Carbono fixo, teor de voláteis e cinzas.....	37
3.6 Técnicas termoanalíticas	38
3.6.1 Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)	39
3.6.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)	40
4. MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1 Material utilizado.....	41
4.2 Amostragem das árvores	43
4.3 Determinação dos parâmetros dendrométricos das árvores	45
4.4 Densidade básica da madeira	47
4.5 Análise da composição química da madeira	48
4.6 Deslignificação Kraft da madeira	50
4.7 Poder Calorífico.....	53
4.7.1 Método para determinação do poder calorífico superior (PCS).....	53
4.7.2 Método para determinação do poder calorífico inferior (PCI) e poder calorífico útil (PCU).....	54
4.8 Determinação do teor de cinzas	55

4.9 Carbono fixo e teor de voláteis	56
4.10 Análises termoanalíticas: Análise Termogravimétrica (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	58
4.11 Análise estatística	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 Parâmetros dendrométricos.....	61
5.1.1 Incremento das árvores.....	61
5.1.2 Densidade básica e dados dendrométricos da casca das árvores	63
5.2 Densidade básica da madeira e massa seca comercial sem casca	67
5.3 Análise química.....	71
5.4 Polpação Kraft	78
5.5 Análise do poder calorífico.....	83
5.6 Análise de Carbono fixo e teor de voláteis.....	90
5.7 Análise Termogravimétrica (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Termogravimetria Diferencial (DTG)	95
5.8 Correlação de Pearson	106
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	111
7 CONCLUSÃO	113
REFERÊNCIAS	115

1. INTRODUÇÃO

O adequado uso de qualquer material requer o conhecimento de suas características, principalmente aqueles relacionados à sua aplicabilidade. Com a biomassa florestal não é diferente, sendo necessária a caracterização de suas propriedades para se determinar o melhor uso final. Sabendo-se que cada espécie florestal apresenta características diferentes umas das outras, é recomendável a verificação de diferentes fatores que podem afetar intrinsecamente sua qualidade (ELOY et al., 2017).

Na biomassa florestal, as árvores do gênero *Eucalyptus* são as mais plantadas no mundo, isso devido a sua extraordinária diversidade, adaptabilidade e crescimento, que tornou essa espécie um recurso global renovável de fibra e energia (MYBURG, 2014).

A madeira quando utilizada como matéria prima para um determinado produto, seja celulose e papel, carvão, lenha, madeira serrada e outros, esses exigem propriedades físicas, mecânicas, químicas e anatômicas diferentes para um satisfatório e adequado uso dos produtos finais.

Santos et al. (2012a) enfatizam sobre a importância que a matéria prima tem sobre as características e propriedades do carvão vegetal ou lenha para produção de energia, o conceito atual de produtividade florestal se encontra atrelado a um componente fundamental, a qualidade da madeira.

Porém, devido a métodos de melhoramento genético das árvores e dos plantios florestais de eucalipto, existe uma constante mudança de suas propriedades. Sette et al. (2012) ressaltam que o rápido crescimento e aumento da produtividade das florestas plantadas, podem acarretar alterações na qualidade do lenho, sendo fundamental uma constante avaliação.

Os estudos que visam à seleção de espécies em florestas energéticas de eucalipto, por exemplo, propõem homogeneizar as propriedades da madeira e melhorar, além da eficiência de queima direta, rendimentos em carvão, teor de carbono e outras propriedades desejadas na sua utilização como termo redutor (SANTOS et al., 2012a). Segundo Almeida et al. (2010) para que haja a homogeneização das propriedades da madeira, é necessário a modificação da biomassa, melhorando assim, a concentração de energia e garantindo que a sua

utilização como fonte de energia seja favorável ao meio ambiente e economicamente eficiente.

Portanto, considerando a grande variedade de espécies e clones de *Eucalyptus* cultivados no Brasil, torna-se necessária a busca por novas informações sobre as propriedades da madeira, para que a seleção de materiais genéticos superiores para produção de carvão vegetal seja bem-sucedida (PEREIRA et al., 2013a).

Para a produção de celulose e papel, esse contexto não é divergente, Foelkel (2009b) ressalta a importância da qualidade da madeira na fabricação de polpa celulósica, o autor dá ênfase nos conhecimentos das propriedades físicas e composição química da madeira, sendo esses fundamentais e com grande influência na produção, desde o rendimento até a qualidade final do papel.

Sendo assim, visto que a busca por melhorias da matéria prima madeira é algo constante, e ressaltado a importância das propriedades da madeira para seus determinados fins, o presente trabalho buscou avaliar a relação que há entre as propriedades da madeira e as características dos produtos finais para celulose e para uso energético.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a relação entre as propriedades da madeira e as características dos produtos finais para celulose e uso energético.

Os objetivos específicos foram:

1. Comparar o *E. saligna* (5,5 anos) com o *E. saligna* (6 anos), que foram plantados no mesmo sítio, em talhões vizinhos, porém, são de procedências diferentes e tipos de cultivo diferente (plantio de sementes e talhadia de 3° rotação, respectivamente). Identificando a influência da procedência e sistema de cultivo;
2. Comparar o *E. saligna* (7 anos) com o *E. grandis* (7 anos), plantados em mesmo sítio, com as mesmas condições de solo, adubação e tipo de cultivo. Identificando a influência da espécie.
3. Verificar se as árvores de *E. saligna* mais jovens (5,5; 6 e 7 anos) e melhoradas geneticamente, apresentam melhor potencial energético que o *E. saligna* (17 anos – 2° rotação) plantado sem melhoramento genético a mais de 30 anos. Identificando a influência da idade.
4. Correlacionar as propriedades da madeira com as características dos produtos finais para celulose e energia.

De acordo com os objetivos acima, esse estudo busca responder aos seguintes questionamentos:

1. Árvores de mesma espécie plantadas no mesmo sítio, porém com sistema de plantio e procedência diferentes, com diferença de idade de apenas 6 meses. Essas características que os diferem causaram diferenças significativas nas propriedades da madeira e no desempenho energético e de polpação desses materiais?
2. Para uso energético, qual espécie é mais vantajosa plantar, o *E. grandis* ou o *E. saligna*? Já que essas foram plantadas juntas, em talhões vizinhos, nas mesmas condições de solo, adubação e com as mesmas condições climáticas. Qual espécie desenvolveu melhor suas propriedades da madeira e apresentou maior potencial energético? O mesmo é questionável para produção de celulose e papel. Nessas condições qual espécie apresentou melhor desempenho no cozimento?

3. Como a idade das árvores afeta nas propriedades da madeira? Árvores plantadas a mais de 30 anos, porém com idade de 17 anos em um ciclo de 2º rotação, apresentam maior ou menor desempenho energético que árvores mais jovens que são geneticamente melhoradas?

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 *Eucalyptus spp.*

As mais de 700 espécies de *Eucalyptus*, popularmente conhecidas como eucaliptos, são nativas da Austrália e suas ilhas do norte. Os eucaliptos são bem sucedidos como exóticos devido à sua capacidade de crescimento rápido e tolerância a ambientes agressivos, envolvendo muitas adaptações efetivas como: crescimento indeterminado, resistência a seca, fogo, resistência a insetos, e tolerância à acidez do solo e a baixa fertilidade (ROCKWOOD et al., 2008).

De toda área de floresta plantada no Brasil, os plantios de eucaliptos ocupam 5,7 milhões de hectares de árvores plantadas, o que representa 72% do total, e estão localizados principalmente nos Estados de Minas Gerais (24%), São Paulo (17%) e do Mato Grosso do Sul (15%) (IBÁ, 2017). É, portanto, um gênero de grande importância para o setor florestal brasileiro, sendo sua madeira usada para diversos fins, como produção de bioenergia, celulose e papel, madeira sólida, móveis, dentre outros (HSING et al., 2016).

3.1.1 *Eucalyptus grandis*

Das espécies de eucaliptos cultivadas no Brasil, o *Eucalyptus grandis* é uma das mais cultivadas, devido à sua produtividade e qualidade da madeira (BARREIROS et al., 2007).

De acordo com Rockwood et al. (2008) o *Eucalyptus grandis* está entre as quatro espécies mais plantadas do mundo, que contabilizam 80% das plantações de eucalipto. É a espécie mais utilizada na silvicultura das áreas tropicais e subtropicais, não só como uma espécie pura, mas também na reprodução híbrida. Tem o crescimento mais rápido e a maior adaptabilidade de todas as espécies de eucaliptos. A maior área de florestas plantadas de *Eucalyptus grandis* e seus híbridos com outras espécies, está no Brasil e nos vários outros países da América Central e do Sul.

A espécie apresenta alta produtividade com elevado incremento volumétrico por hectare, ramificações finas, uma boa desrama natural, baixos teores de casca e características muito boas de polpação. Estudos comparativos com outras espécies de eucalipto no Brasil, sempre apontam para o *Eucalyptus grandis* como uma espécie

com características tecnológicas muito boas para obtenção de polpa (OLIVETTI NETO, 2002).

Em geral, a espécie apresenta densidade básica entre 0,40 a 0,48 g/cm³, sendo as fibras consideradas curtas e em grande quantidade, os teores de lignina são maiores que 25% e os teores de hemiceluloses são considerados médios (FOELKEL, 2009a). Morais et al. (2016) observaram na composição química da madeira de *E. grandis* teor de extrativos de 2.91%, lignina de 21,94%, celulose 40,85% e hemicelulose 39,98%.

Segundo Sansígolo e Ramos (2011), no Brasil o *Eucalyptus grandis* é uma das espécies popularmente mais usadas na produção de polpa, sendo que, os fatores contribuintes para escolher esta espécie incluem suas excelentes características silviculturais para plantação comercial e altas taxas de rendimento no processo de polpação. Além disso, fornece excelentes resultados de deslignificação, branqueamento e fabricação de papel.

Em operações de usinagem, de acordo com Alzate (2004), a madeira dessa espécie é considerada medianamente leve e fácil de trabalhar, sendo considerada de baixa estabilidade dimensional e de elevada permeabilidade. É uma das espécies mais versáteis e indicadas para usos múltiplos apresentando, no entanto, problemas de empenamento, contrações e rachaduras nas operações de desdobro e de secagem.

3.1.2 *Eucalyptus saligna*

A espécie *E. saligna* é considerada uma espécie muito versátil, que se adapta a solos hidromórficos ou arenosos, a diferentes altitudes, tolerante ao fogo baixo e possui alta capacidade de regeneração por brotação, sendo apta para regiões onde não ocorrem geadas e situações de déficit hídricos severos. Sua madeira é considerada medianamente leve e de fácil trabalhabilidade nas operações de usinagem, com elevada permeabilidade e baixa estabilidade dimensional (ALZATE, 2004).

De acordo com Foelkel (2009a), a espécie apresenta teores de lignina acima de 25% e população fibrosa alta. Devido sua densidade não ser tão elevada, sem um adequado melhoramento genético, acabarão demandando altos volumes de madeira como consumo específico para produção de uma tonelada de celulose. As polpas

produzidas terão altas populações fibrosas, o que pode prejudicar a drenabilidade e desaguamento da massa nas fabricas de papel. Porém, isso favorece opacidade e ligação entre fibras.

Neiva et al. (2015) ao estudarem a composição química da madeira e o potencial para polpação de 12 espécies de eucaliptos, encontraram para as árvores de *E. saligna* 48,6% de celulose, 5% de extrativos totais e 38,4% de lignina. No processo de polpação os autores observaram rendimento de 47-49% e Kappa de 15-19. Os autores sugerem a espécie para produção de polpa celulósica.

A espécie também é utilizada para fins energéticos, como lenha e na produção de carvão vegetal. De acordo com Pereira et al. (2000) a madeira de *Eucalyptus saligna* é considerada de alta qualidade, e os mesmos ao estudarem a espécie, encontraram rendimento em carvão de aproximadamente 32%, rendimento em licor pirolenhoso de $43,7 \pm 2,6\%$, rendimento em gases não condensáveis $\pm 26\%$, carbono fixo aproximado de 82%, teor de voláteis $17,5 \pm 2,8\%$ e teor de cinzas de $0,9 \pm 0,07\%$.

O poder calorífico disponível no material também é um parâmetro de qualidade na escolha de uma espécie para uso energético. Lemenih e Bekele (2004), ao estudarem espécies de *Eucalyptus* da Etiópia, encontraram elevados valores de poder calorífico superior que variaram de 4.536 a 4.599 kcal kg⁻¹ para *E. saligna* e de 4.513 a 4.641 kcal kg⁻¹ para árvores de *E. grandis*.

Quanto a densidade básica, segundo Foelkel (2009a), a espécie é considerada como madeira de baixa a média densidade. Batista et al. (2010) encontraram para o *Eucalyptus saligna* densidade básica maior do que no *Eucalyptus grandis*, sendo de 0,560 g/cm³. Outros autores na literatura também encontraram valores semelhantes. Trugilho et al. (1996) observaram densidade de 0,518 g/cm³. E Passarini e Hernández (2016) encontraram valor de densidade igual a 0,515 g/cm³.

Para produção de madeira serrada o rendimento da espécie encontrado por Serpa et al. (2003), foi de 66,83%. No estudo a madeira de *Eucalyptus saligna* foi a que apresentou maior percentual de contração volumétrica, maior resistência a flexão e a compressão e maior densidade básica.

3.2 Densidade básica da madeira

Dentre as diversas propriedades físicas da madeira a densidade básica é a mais utilizada, pela facilidade de ser determinada e por se correlacionar diretamente com outras propriedades físicas e mecânicas da madeira. Para a utilização industrial é desejável que a madeira, tenha sua densidade uniforme (BATISTA, 2010).

Além de ser a propriedade física mais utilizada, a densidade básica é também uma das mais importantes para a determinação da qualidade da madeira. Segundo Santos (2005), a densidade básica é a relação entre a massa da madeira completamente seca em estufa, com o seu respectivo volume saturado.

O aumento da densidade na madeira ocorre em função das alterações do meristema cambial e das exigências mecânico-fisiológicas, que resultam do processo de desenvolvimento das árvores, representadas pelo aumento da espessura da parede das fibras e redução da frequência e do número de vasos, à medida que é formado o lenho adulto no tronco das árvores de eucalipto (SETTE JR. et al, 2012).

Segundo Vital et al. (2006), no gênero *Eucalyptus*, a densidade pode variar entre espécies, entre árvores de uma mesma espécie e dentro de uma mesma árvore em função, principalmente, do ciclo de vida da árvore e das condições edafoclimáticas do povoamento.

A espécie de *Eucalyptus grandis*, em geral, nas plantações florestais, produz madeiras de baixa densidade básica (0,40 a 0,48 g/cm³) (FOELKEL, 2009b).

Para a indústria de celulose e papel, uma avaliação adequada da densidade básica fornece indicações bastante precisas acerca da impregnação dos cavacos e rendimento do processo e geralmente está associada às características de qualidade e de resistências físico-mecânicas da polpa (QUEIROZ et al., 2004).

De acordo com Pupo (2015) são várias as influências da densidade básica da madeira no processo de polpação kraft, que se segue no Quadro 1.

Quadro 1. Influência da densidade básica da madeira no processo de polpação, segundo Pupo (2015)

Tipos de densidade	Influência na polpação Kraft
Madeiras de alta densidade	Maior dificuldade de picagem dos cavacos Maior desgaste das facas picadoras Cavacos de maiores dimensões Dificuldade na impregnação do licor Menor produção de polpa depurada Maiores teores de rejeitos Menor consumo específico de madeira Maior consumo de álcali
Madeiras de baixa densidade	Maior facilidade de picagem dos cavacos Menor desgaste das facas picadoras Menor custo de picagem dos toretes Menores rendimentos volumétricos do digestor Cavacos de menores dimensões Facilidade de impregnação do licor Maior consumo específico de madeira Menor consumo de álcali Menor tempo de refino da celulose Maior peso específico aparente da folha de celulose Papéis com maior resistência físico-mecânica

Santos e Sansígolo (2007), ao estudarem a influência da densidade básica de dois clones do híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* (440 kg/m³ e 508 kg/m³) na qualidade da polpa branqueada, observaram que o clone de maior densidade básica apresentou valores mais elevados de volume específico aparente e menor índice de retenção de água quando analisada sem refino, sendo suas características mais favoráveis para a fabricação de papéis para fins sanitários. Enquanto o clone de menor densidade foi indicado para a fabricação de papéis de imprimir e escrever.

Na produção de madeira para fins energéticos a densidade também tem sua importante influência, de acordo com Oliveira et al. (2010), quando o objetivo é a produção de carvão vegetal com alto rendimento, baixo custo e elevada qualidade, a qualidade da madeira é de extrema importância, sendo a densidade básica, uma das características que se destacam entre os principais critérios de seleção da madeira.

Neves (2012) afirma que o desejável é que a madeira apresente elevada densidade básica, pois quanto maior a densidade da madeira maior será a densidade relativa aparente do carvão vegetal produzido para um determinado volume.

Enfatizado por Santos (2010), alta densidade básica da madeira é desejável, também, no planejamento dos custos de produção de carvão, visto que madeiras com baixa densidade elevam o custo de transporte e acarretam menor rendimento por fornada, comprometendo dessa forma, a massa total de carvão produzida por forno. O oposto disso, é observado para o carvão oriundo de madeira que tem alta densidade, pois o mesmo tende a apresentar uma densidade também elevada, o que acarreta redução nos custos do frete em função do volume transportado, além de aumento de produtividade dos altos fornos.

De modo geral, independente do produto final, a densidade da biomassa pode ser um importante dado em certos cálculos econômicos, já que condiciona os custos de transporte, sendo que, quanto menor a densidade do material maior será o custo do transporte, pois para grandes pesos são necessários grandes volumes (BRAND, 2010).

3.3 Propriedades químicas da madeira

A qualidade da madeira resulta da combinação de suas propriedades que podem ser definidas como características de resistência e elasticidade, as quais variam conforme a espécie, a idade e também as composições físicas, anatômicas e químicas (SANTOS et al., 2016).

A parede celular da madeira possui uma estrutura compósita reforçada com fibras resistentes e relativamente rígidas, atuando como um vaso de pressão, que oferece proteção contra o stress mecânico. A estrutura da parede celular secundária pode ser imaginada como um concreto armado, em que as microfibrilas de celulose atuam como arma de reforço e a matriz de hemiceluloses e lignina atuam como concreto. A celulose, hemiceluloses e a lignina são os três principais componentes químicos da madeira (ZHANG et al., 2015).

Estes componentes constituem a parede celular de todas as madeiras e cuja remoção implica a utilização de processos químicos ou mecânicos com elevada quantidade de energia que alteram fundamentalmente suas propriedades. Já os componentes não estruturais, (substâncias de massa molecular pequena, como os

extrativos e substâncias minerais, chamados de cinzas) encontram-se no lúme das células e nos espaços vazios existentes na estrutura da madeira, podendo ser removidos pela utilização de solventes de polaridade adequada (SILVA, 2010).

O Quadro 2 apresenta uma média da constituição química da madeira, segundo Toucini (2013).

Quadro 2. Constituição química da madeira segundo Toucini (2013)

Componente da madeira	(%)
Celulose	40 – 50
Hemiceluloses	25 – 35
Lignina	10 – 30
Extrativos	0,5 – 5

A celulose e as hemiceluloses são chamadas de holocelulose. Estes são polímeros polissacarídeos compostos de açúcares simples, principalmente, D-glucose, D-manose, D-galactose, D-xilose, L-arabinose, ácido D-glucurônico e menores quantidades de outros açúcares, tais como L-ramnose e D-fucose. Estes polímeros são ricos em grupos hidroxilas que são responsáveis pela absorção de umidade através da ligação de pontes de hidrogênio (ROWELL et al., 2005).

A celulose é o principal componente da parede celular dos vegetais, e o mais abundante composto orgânico da natureza. Nos vegetais superiores aparece, principalmente, sob a forma de fibras, ao lado de outros componentes fundamentais e acidentais. As hemiceluloses são os principais polissacarídeos não-celulósicos da madeira, estando sempre associados à lignina e à celulose. Ocorrem ao longo de toda a parede celular desde a lamela média, até a camada S3 da parede secundária. Entretanto, o seu teor é maior nas camadas S1 e S3 e menor em S2 (TRUGILHO et al., 1996).

As hemiceluloses, mesmo não sendo tão abundantes como a celulose, são responsáveis por propriedades muito importantes do papel, como, por exemplo, resistência à tração e ao arrebentamento e ganhos de rendimento no processo de extração (TOUCINI, 2013).

A lignina, por sua vez, não é uma única unidade de repetição como as hemiceluloses e a celulose, mas consiste em uma disposição complexa de unidades fenólicas substituídas, sendo moléculas amorfas, altamente complexas, onde os

polímeros são formados principalmente por unidades aromáticas de fenilpropano, que são considerados uma substância incrustante (ROWELL et al., 2005).

Em estudos realizados há mais de 150 anos, foi possível verificar o interesse científico e econômico sobre a lignina, concluindo-se que a lignina é uma substância amorfa, de natureza aromática e muito complexa, e faz parte da parede celular e da lamela média dos vegetais (SALIBA et al., 2001).

Segundo Carocha et al. (2015), a lignina é um dos principais componentes da parede celular secundária, que dificulta um bom processamento da madeira para usos industriais. Porém, de acordo com Santos et al. (2016) na produção para fins energéticos, a porcentagem e o tipo de lignina presente na madeira, é um dos principais componentes químicos a serem estudados como uma alternativa tecnológica com potencial para aumentar o rendimento e a qualidade do carvão.

De acordo com Brand (2010), a lignina é rica em carbono e hidrogênio, que são os elementos que produzem calor e, portanto têm maior poder calorífico que os polissacarídeos (celulose e hemicelulose). Segundo o mesmo autor, a quantidade de extrativos também é importante, apesar da quantidade ser pequena, quando comparada com outros constituintes da madeira, estes compostos têm poder calorífico superior maior.

Os extrativos da madeira se acumulam nas paredes das células e nos lumes, são normalmente formados durante a transformação do alburno em cerne, sendo de caráter fenólico e polifenólico, resultando, na maioria das vezes, numa coloração escura do cerne e conferem durabilidade à madeira. A quantidade e a qualidade dos extrativos são bastante variáveis de espécie para espécie. As variações nos teores dessas substâncias são evidentes entre indivíduos dentro de uma mesma espécie, variando do cerne mais interno para o recém-formado, sendo mais efetivo neste último (OLIVEIRA et al., 2005).

De acordo com Rowell et al. (2005) os extrativos consistem principalmente de gorduras, ácidos graxos, álcoois graxos, fenóis, terpenos, ácidos resinosos, breu, ceras e muitos outros compostos orgânicos menores.

O teor de extrativos tem sido considerado como um parâmetro importante na seleção da madeira para produção de polpa celulósica. Algumas empresas têm considerado o teor de extrativos solúveis como um indicador de qualidade da madeira, embora a sua herdabilidade ainda seja estudada (MOREIRA et al., 2016). Segundo

Toucini (2013), o processo de cozimento visa preservar a celulose e as hemiceluloses e dissolver a lignina e os extrativos da madeira.

Os extrativos e a lignina são constituintes químicos da madeira indesejados na produção de celulose e papel, já que estes provocam a queda no rendimento, aumento do consumo de álcali ativo, trazem danos aos equipamentos (como a formação de “pitch”), aumentam o consumo específico de madeira e outros.

No uso da biomassa como produto energético, estes mesmos componentes químicos são desejados, já que aumentam o poder calorífico da madeira. Segundo Furtado et al. (2012) as variações na proporção de holocelulose, lignina, extrativos e cinzas, assim como, as mudanças na formação anatômica e nas características físicas, especialmente na densidade, também influenciam sobremaneira as propriedades energéticas.

3.4 Produção de celulose e papel

O papel é um dos materiais mais importantes utilizados em nosso cotidiano. O mercado de papéis disponibiliza papéis das mais variadas utilidades, tipos e performances, num processo constante de evolução e aprimoramento (PUPO, 2015).

O aumento da produção da celulose no Brasil pode ser vista de forma bastante acentuada, na última década (2006-2016), o aumento foi de 7,6 milhões de toneladas, o que representa uma taxa anual de crescimento de 5,3%. Enquanto a produção de papel registrou alta de 1,7% ao ano. (IBÁ, 2017).

No panorama internacional, o Brasil tem se destacado como o maior produtor de celulose de fibra curta para mercado e como maior produtor de papéis da América do Sul, em especial nos segmentos de papel para embalagem e de fins sanitários, por apresentarem as maiores expectativas de crescimento para a próxima década (ABTCP, 2018).

Visto crescente aumento na produção de celulose e papel e o avanço que o Brasil tem apresentado no mercado, se acentua a importância dos estudos e pesquisas relacionadas aos processos de produção, metodologias aplicadas, e principalmente as características das espécies utilizadas pelas indústrias.

Segundo Silva (2011), os processos químicos de produção de celulose se baseiam em reações de dissolução dos agentes que mantêm as fibras unidas, presentes principalmente na lamela média. Em processos alcalinos de polpação, a

carga de reagentes utilizada no processo é dependente de vários parâmetros, entre eles pode se destacar: a constituição química e anatômica da madeira; a densidade básica; as dimensões e qualidade da impregnação dos cavacos; tempo e temperatura utilizados no cozimento; e grau de deslignificação desejado.

3.4.1 Processo de Polpação Kraft

O processo Kraft, entre todos os processos de obtenção de celulose é o mais difundido no mundo, devido sua versatilidade em termos de matéria prima, qualidade da polpa e principalmente à possibilidade de recuperação dos reagentes utilizados (FRINHANI; DALTOÉ, 2012).

O processo consiste no aquecimento de cavacos em um digestor de alta pressão. Os cavacos são submetidos ao processo de remoção da lignina por meio do licor de cozimento, que consiste em uma solução aquosa de hidróxido de sódio e de sulfeto de sódio. A concentração do licor de cozimento, sua quantidade, a umidade dos cavacos, a temperatura e a pressão de trabalho no digestor devem ser cuidadosamente controladas (TOUCINI, 2013).

Segundo Gomide et al. (2005), o uso de altas quantidades de álcali no processo de cozimento é algo indesejável no processo de produção, pois resultam em maiores perdas de rendimento, degradação mais intensa das cadeias de polissacarídeos (celulose e hemiceluloses), sobrecarga da caldeira de recuperação e aumento dos custos de produção.

No estudo da qualidade da polpa celulósica proveniente do processo kraft, é de grande importância e devem ser avaliados alguns parâmetros, como: rendimento bruto, rendimento depurado, teor de rejeitos, número kappa e consumo específico da madeira. Sendo que, essas variáveis podem ser afetadas pela composição química e física da madeira, espécie, idade, procedência, condições do processo de cozimento, e outros.

Foelkel (2009b) destaca que o sucesso do processo kraft se deve a alguns fatores imbatíveis para sua aplicação, como: sua versatilidade no uso de espécies, altíssima recuperação dos reagentes químicos do processo, etapa de recuperação também é tida como fonte de geração térmica, excelente qualidade da polpa produzida, fácil degradação dos extrativos da madeira e rápida dissolução alcalina da

lignina. Como desvantagens o autor destaca: o odor gerado no processo, o rendimento da conversão da madeira em celulose, que não é alta e outros.

3.5 Potencial energético da matéria prima madeira

O aumento da utilização de combustíveis fósseis, causou diminuição do uso da madeira como biomassa para produção de energia. No entanto, devido à pressão de órgãos ambientais e de organizações não governamentais para que ocorra diminuição na emissão de poluentes, a busca por combustíveis provenientes de fontes renováveis vem aumentando consideravelmente (CARNEIRO et al., 2014).

Nos últimos 30 anos, os governos do mundo todo têm se concentrado na utilização de fontes de energia renováveis. O uso de culturas ou resíduos como um meio eficiente, fonte de energia econômica, localmente disponível e sustentável, aumentou, trazendo oportunidades para agricultores e para o governo, ao mesmo tempo que beneficiam o meio ambiente (DEVAN e MAHALAKSHMI, 2009).

A biomassa tem sido cada vez mais considerada como um recurso importante para combustíveis alternativos com importantes vantagens ambientais (GUERRERO et al., 2005). Segundo Eloy et al. (2014), inegavelmente, a madeira apresenta papel fundamental em termos de estratégias ligadas à produção e ao uso de energia, sendo evidente a retomada do seu consumo para tal finalidade, atividade que vem crescendo continuamente ao longo da última década no Brasil.

O carvão vegetal, por exemplo, considerado um dos insumos mais importantes da indústria siderúrgica nacional, registrou consumo de 4,5 milhões de toneladas no Brasil em 2016. Desse total de carvão consumido, 84% foram produzidos a partir de madeira oriunda de árvores plantadas (IBÁ, 2017).

Nas florestas plantadas do Brasil, os plantios de eucalipto são visivelmente predominantes, ocupando 5,7 milhões de hectares de árvores plantadas em 2016, o que representa em média 72% de toda área plantada do país (IBÁ 2017). As diferentes espécies de eucaliptos são aptas para os mais diversos usos, sendo sua madeira uma importante matéria prima na geração de energia, a partir da sua queima direta na forma de lenha ou da sua conversão em subprodutos de maior valor energético como o carvão vegetal. Além das propriedades da madeira, informações a respeito da estimativa de massa, carbono fixado e quantidade de energia disponível por área de

plantio são importantes para a previsão da quantidade de produtos a serem gerados por material genético em dado local (SANTOS et al., 2012a).

De acordo com Mckendry (2002) as principais propriedades a serem estudadas na biomassa como fonte de energia, são: teor de umidade, poder calorífico, carbono fixo, teor de voláteis e relação celulose/lignina.

3.5.1 Poder calorífico

Com relação a materiais combustíveis, em que se enquadra a biomassa florestal, esses devem basear-se, no conhecimento do seu potencial para produção, densidade, capacidade de queima, taxa de combustão e do seu poder calorífico, sendo essa, uma das propriedades energéticas mais importantes (ELOY et al., 2015).

Se define o poder calorífico de um energético qualquer, como a quantidade de energia liberada na forma de calor durante a combustão completa de uma unidade de massa do combustível (CORTEZ et al., 2008). Que de acordo com Nogueira et al. (2000), pode ser medido em kcal.kg^{-1} ou Kcal.m^{-3} .

Nas análises do poder calorífico de um material, podem ser realizado três tipos de avaliações, sendo: Poder Calorífico Superior (PCS), Poder Calorífico Inferior (PCI) e Poder Calorífico Útil (PCU).

Que segundo Oliveira et al. (2014) o resultado de um poder calorífico é subsequente ao outro, ou seja, para o cálculo do poder calorífico inferior, é necessário o valor de poder calorífico superior e para calcular o poder calorífico útil, necessita-se do valor do poder calorífico inferior – $\text{PCS} \rightarrow \text{PCI} \rightarrow \text{PCU}$.

Algumas propriedades da madeira podem influenciar no valor do poder calorífico, a massa específica, por exemplo, tem grande influência nesse caráter quando o mesmo é expresso em unidades de volume (kcal/m^3) e o outro fator refere-se ao teor de umidade, pois quanto maior a umidade, maior será a quantidade de energia necessária para evaporação da água, ou seja, menor é a produção de calor por unidade de massa (GATTO et al., 2003).

A idade das árvores também interfere consideravelmente, pois diversas transformações ocorrem na madeira à medida que envelhece, podendo-se citar variações nas suas composições químicas, físicas e anatômicas. A idade de uma floresta é fator muito importante para uma empresa, uma vez que há mudança nas propriedades da madeira com o aumento da sua idade (CARNEIRO et al., 2014).

3.5.1.1 Poder Calorífico Superior (PCS)

Segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR 11956 (1990), conceitua-se poder calorífico superior (PCS) como “Calor produzido pela combustão da quantidade unitária de um sólido ou líquido combustível, quando queimado a volume constante em uma bomba calorimétrica, sob condições específicas tais, que toda água resultante esteja no estado líquido”.

Para Santos (2010), o poder calorífico da madeira está relacionado à quantidade de energia liberada (kcal) por unidade de massa (kg) da matéria, quando submetida ao processo de combustão. No caso da madeira, esta é constituída por hidrogênio, que no processo de combustão resulta, além de outros compostos, na formação de água na forma gasosa, a qual, se for condensada, irá liberar o calor de condensação. Quando se incluir o calor de condensação da água, o chamado calor latente de vapor d'água, esse será chamado de poder calorífico superior

O PCS é obtido em uma bomba calorimétrica a partir do combustível seco, em que a combustão se efetua em volume constante e no qual a água formada é condensada e o calor resultante, recuperado (CINTRA, 2009).

Quando a madeira é utilizada para geração de energia, a umidade influencia negativamente na quantidade de calor liberado durante a queima, diminuindo a eficiência energética. Durante a queima da madeira, parte da energia liberada é utilizada para evaporar a água relativa ao teor de umidade, diminuindo o poder calorífico superior (LIMA, 2008).

O rendimento energético de um processo de combustão da madeira não depende somente do teor de umidade nela presente, segundo Quirino et al. (2005) a constituição química, onde os teores de celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e substâncias minerais variam com a espécie, é de grande importância para a escolha adequada da madeira a ser utilizada.

3.5.1.2 Poder calorífico inferior (PCI)

Para o poder calorífico inferior (PCI), a Associação Brasileira de Normas Técnicas – NBR 11956 (1990) traz a seguinte definição: “Calor produzido pela combustão da quantidade unitária de um sólido ou líquido combustível, quando queimado a volume constante em uma bomba calorimétrica, sob condições específicas tais, que toda água resultante esteja no estado de vapor”.

O PCI é aquele calculado a partir do PCS, sendo a energia efetivamente disponível por unidade de massa de combustível após deduzir as perdas com a evaporação da água, ou seja, considera o teor de umidade a que se encontra o material combustível. Em termos de pesquisa e comparação de combustíveis, o PCS é mais usual (CINTRA, 2009).

A diferença entre PCS e PCI é a energia requerida para evaporar a umidade presente no combustível e a água de formação obtida a partir da oxidação do hidrogênio do combustível. Sendo assim, o valor quantitativo do poder calorífico pode variar muito, de acordo com o teor de umidade da biomassa (CORTEZ et al., 2008).

3.5.1.3 Poder calorífico líquido ou útil (PCU)

Na relação da umidade com o poder calorífico, define-se poder calorífico líquido ou útil como a quantidade de calor liberado pela queima, de modo que a água proveniente da queima esteja em estado gasoso (volume variável). De acordo com Santos (2010), o poder calorífico útil é obtido por meio de equações nas quais se leva em consideração o teor de umidade do combustível.

De acordo com Oliveira et al. (2014) quanto maior o teor de umidade, menor será o poder calorífico útil. Pérez et al. (2011) ressaltam que o teor de umidade é uma variável chave no estudo da energia de uma determinada biomassa, sendo que o poder calorífico do combustível depende largamente da porcentagem de umidade da amostra.

Quanto maior a umidade, maior será a quantidade de energia necessária para evaporação da água, ou seja, menor é a produção de calor por unidade de massa (GATTO et al., 2003). Segundo Lima (2008), essa energia utilizada para evaporação da água, diminui o poder calorífico superior do combustível.

O fato de a umidade ser colocada como uma característica técnica na produção de madeira para energia é porque, na maioria das vezes, é necessário que a madeira seja pelo menos parcialmente seca, antes de ser usada como fonte energética (Barcellos et al., 2005).

Existem dois tipos de água na madeira, que devem ser considerados por ocasião da secagem para fins energéticos, a água de capilaridade (água livre ou água capilar) localizada nos vasos, meatos, canais e lúme das células, podendo ser facilmente retirada. E a água de adesão ou higroscópica (água presa), que é ligada às fibras da madeira. Quando toda a água de capilaridade é retirada da madeira,

remanescendo apenas a água de adesão, diz-se que a madeira atinge o seu ponto de saturação das fibras (PSF). Normalmente, o PSF varia de 22 % e 30 % de umidade, dependendo da espécie. A retirada da água higroscópica é mais difícil e mais lenta, sendo necessária a utilização de energia no processo de secagem (LIMA, 2008).

3.5.2 Carbono fixo, teor de voláteis e cinzas

A determinação do carbono fixo é feita por diferença, material volátil e cinzas de 100%. O combustível pode ser considerado como sendo constituído, em termos de análise química imediata, de três partes: carbono fixo, materiais voláteis e cinzas (MACHADO et al., 2014).

Mckendry (2002), define o teor de carbono fixo como sendo toda massa restante após a liberação dos voláteis, excluindo as cinzas e teor de umidade. Enquanto o teor de voláteis ou material volátil de um combustível sólido, é aquela porção conduzida como gás, incluindo a umidade. De acordo com Demirbas (2004), os voláteis são subdivididos em gases como: os hidrocarbonetos leves, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e umidade, e alcatrões.

A massa volátil e o carbono fixo são inversamente proporcionais. O índice de materiais voláteis (a parte do combustível que se volatiliza quando o mesmo é aquecido a elevadas temperaturas) tem um importante papel na combustão. Com exceção do carvão (vegetal e mineral), todos os combustíveis (inclusive a biomassa) sofrem evaporação da maior parte de seus componentes químicos antes de se queimarem. Após a volatilização destes constituintes, na forma gasosa, estes se misturam com o oxigênio do ar, promovendo as reações de combustão (BRAND, 2010).

Quanto ao teor de cinzas, estes são substâncias inorgânicas que aparecem como materiais residuais na carbonização da biomassa, onde algumas biomassas podem conter maior quantidade de materiais inorgânicos presentes na sua composição ou estarem presentes na forma de contaminantes (NAKASHIMA, 2017).

O conteúdo de cinza na biomassa pode se originar de duas formas. Natural e/ou por contaminação. O conteúdo por forma natural é derivado das substâncias inorgânicas que participa da nutrição do vegetal, enquanto ele está vivo, já o teor de cinzas derivado da contaminação da biomassa consiste na incrustação de materiais inorgânicos, terra, areia e pedras que se agregam na biomassa durante as atividades de colheita ou coleta, transporte e manuseio desta entre o local de produção até seu uso na geração final. Essas cinzas, natural ou por contaminação, tem um significado

importante por duas razões: (1) as cinzas não se queimam, permanecendo no local de processo e exigindo um sistema próprio para sua retirada; (2) por ser material abrasivo, causa problemas de corrosão em equipamentos metálicos (BRAND, 2010).

O conteúdo e a composição das cinzas na madeira é indesejável já que este pode trazer grandes prejuízos ao processo de sua utilização. De acordo com Martínez-Pérez et al. (2015) as cinzas afetam o processamento mecânico de madeira, onde seu alto teor pode causar deterioração das ferramentas de corte. Demirbas (2004) ressalta que, o alto teor de cinzas em combustíveis de biomassa pode causar sérios problemas de ignição e combustão. Onde o ponto de fusão da cinza dissolvida também pode ser baixo, o que provoca problemas de incrustação e escória.

Sendo assim, para a geração de bioenergia, um dos fatores imprescindíveis a ser considerado é o teor de cinzas, que quanto menor, mais favorável a amostra se torna para tal fim (OLIVEIRA et al., 2014).

Como visto, baseado no que se encontra na literatura, o carbono fixo, teor de voláteis e teor de cinza, são de fundamental importância no estudo da biomassa para uso energético. Segundo Brand (2010) a biomassa com maior teor de voláteis e menor teor de cinzas apresenta, normalmente, maior poder calorífico. No entanto, a composição química elementar e a proporção de cada constituinte da parede celular também influenciam o potencial energético do combustível.

3.6 Técnicas termoanalíticas

Análise térmica de uma massa ou material, se define como um conjunto de técnicas, cada uma com a habilidade de acompanhar uma propriedade física específica (DENARI E CAVALHEIRO, 2012). O Quadro 3 ilustra as técnicas termoanalíticas utilizadas no presente estudo e suas respectivas propriedades físicas.

Quadro 3. Propriedades físicas medidas e técnicas termoanalíticas segundo Denari e Cavalheiro (2012)

Técnica	Abreviatura	Propriedade	Usos
Análise Termogravimétrica	TG	Massa	Decomposição
Termogravimetria Derivada	DTG		Desidratação e oxidação
Análise Térmica Diferencial	DTA	Temperatura	Mudança de fase das reações

3.6.1 Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A análise termogravimétrica (TG) fornece dados sobre a perda de massa em função da temperatura, o que é especialmente interessante quando se quer observar o comportamento térmico da biomassa durante seu processamento ou uso energético (VAZ JÚNIOR, 2015).

De acordo com Ionashiro (2004) a Análise Termogravimétrica (TG) permite estabelecer a faixa de temperatura em que a massa de uma substância começa a se decompor, assim como, as reações e desidratação, oxidação decomposição, e outros. Onde as curvas de variação de massa (geralmente perda, e raramente ganho) em função da temperatura, permite tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários e sobre a composição de resíduo.

Sendo assim, a TG pode ser utilizada como uma ferramenta eficiente para fins de definição de valores econômico, ecológico e uso potencial de diferentes materiais genéticos, especialmente, relacionada à resistência térmica da madeira, aos rendimentos gravimétricos e a qualidade do carvão vegetal produzido. Com base nessa técnica, é possível fornecer informações sobre em quais faixas de temperatura ou tempo, a decomposição é mais pronunciada (SANTOS et al., 2012).

Quanto a Termogravimetria Derivada (DTG), de acordo com Denari e Cavalheiro (2012), é um arranjo matemático, no qual a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou tempo, ou seja, a Termogravimetria Derivada (DTG) é a derivada primeira da Análise Termogravimétrica (TG).

Neste método, as curvas obtidas correspondem à derivada primeira da curva TG, nas quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra. A grande vantagem dessa análise termoanalítica, é que as mesmas indicam com exatidão, as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade de reação é máxima. Os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG. As áreas dos picos correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas, etc. (IONASHIRO, 2004).

3.6.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica que determina continuamente a diferença entre a temperatura da amostra e a temperatura de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos em um forno (DENARI E CAVALHEIRO, 2012).

Estas medições de temperatura são diferenciais, pois registra-se a diferença entre a temperatura da referência T_r , e a da amostra T_a , ou seja ($T_r - T_a = \Delta T$), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear. A Análise Térmica Diferencial se baseia na interpretação adequada dos picos endo e exotérmico que aparecem nas curvas DTA, onde o número, a forma e a posição destes picos permitem interpretações qualitativas da amostra (IONASHIRO, 2004).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material utilizado

O material consistiu de árvores de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus grandis*, provenientes de uma Empresa do Município de Itu-SP. Os plantios estão localizados na Fazenda Santa Marta nas coordenadas 47°23'51"W e 23°36'96"S e no Sítio Boa Vista nas coordenadas 47°26'08"W e 23°32'82"S. As árvores foram plantadas com a finalidade de produção de biomassa para uso energético.

O Quadro 4 apresenta as características dos materiais genéticos que foram utilizadas no presente estudo.

Quadro 4. Características dos materiais genéticos

Cultivo	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>	<i>E. grandis</i>	<i>E. saligna</i>
Procedência	Avaré-IPEF	HF-SP	Avaré-IPEF	Anhembi-IPEF	HF-SP
Local	Sítio Boa Vista	Sítio Boa Vista	Faz. Sta. Marta - Gleba 5 /Talhão Santana	Faz. Sta. Marta Gleba 5 /Talhão Santana	Faz. Sta. Marta Gleba 3
Idade	5,5 anos	6,0 anos	7,0 anos	7,0 anos	17,0 anos
Rotação	1º	3º	1º	1º	2º
Cultivo	Plantio	Talhadia	Plantio	Plantio	Talhadia

Em que: HF = Horto Florestal; IPEF = Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais

A Figura 1 apresenta a imagem de satélite da área onde as árvores foram plantadas, localizadas no município de Itu – SP. Em destaque o Sítio Boa Vista e a Fazenda Santa Marta. As Figuras 2 e 3 destacam os talhões dos materiais genéticos em cada localidade.



Figura 1. Imagem de satélite da área onde estão localizados o Sítio Boa Vista e a Fazenda Santa Marta no município de Itu/SP



Figura 2. Imagem de satélite do Sítio Boa Vista, em destaque os talhões de *E. saligna* nas idades de 5,5 e 6 anos.

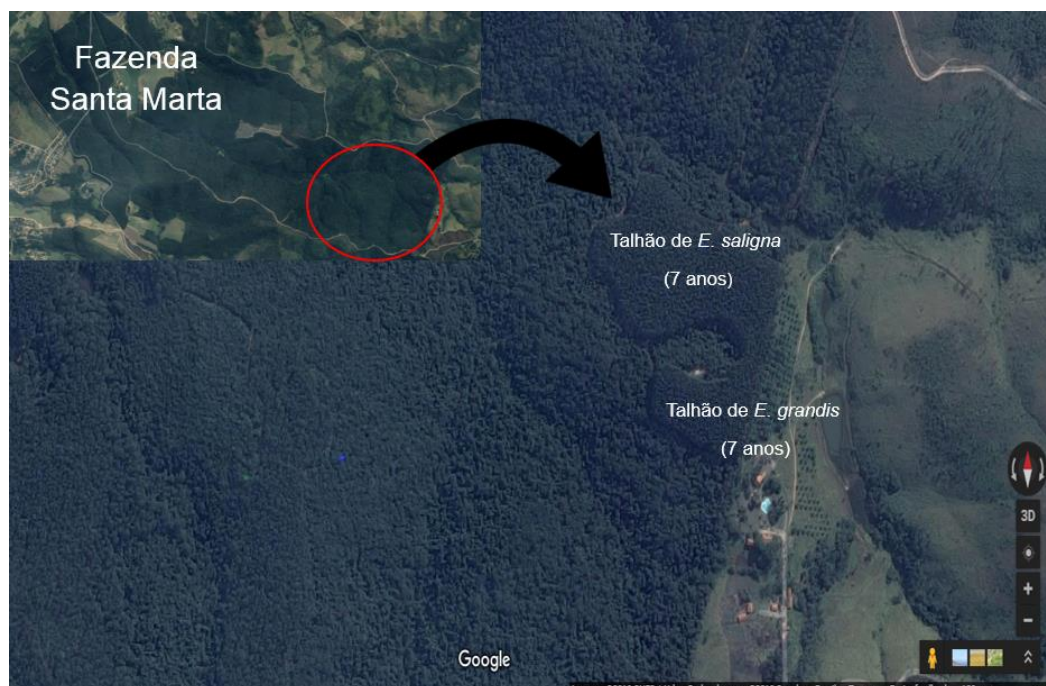


Figura 3. Imagem de satélite da Fazenda Santa Marta, em destaque os talhões de *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos).

Fonte: Google Maps.

4.2 Amostragem das árvores

A amostragem consistiu na colheita de 10 árvores de cada procedência (Quadro 4), totalizando 50 árvores. Foi estabelecido como critério de seleção das árvores um diâmetro médio (DAP – Diâmetro a altura do peito) de 15 a 20 cm, para que não houvesse influência do incremento das árvores nos resultados, já que existe uma diferença significativa na idade entre os materiais genéticos.

Após o desbaste das árvores, discos de aproximadamente 3 cm de espessura foram retirados na base, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial (totalizando 5 discos por árvore), considerando diâmetro mínimo de 8 cm com casca (Figura 4).

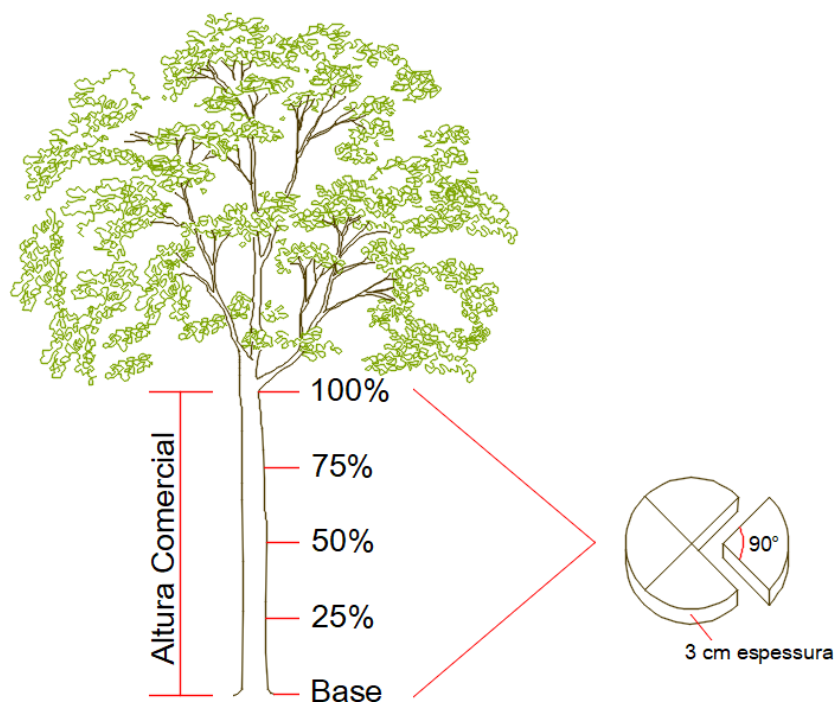


Figura 4. Posição de retirada dos discos na altura comercial do tronco da árvore e corte das cunhas em um ângulo de 90°

Fonte: Arquivo pessoal.

Os discos coletados foram cortados em quatro cunhas em um ângulo de 90° (Figura 4), onde a primeira cunha foi utilizada para a determinação da densidade básica; a segunda cunha para a avaliação da composição química da madeira; a terceira cunha para deslignificação Kraft e a quarta cunha para as análises de poder energético da madeira (Figura 5). As análises de densidade básica, composição química da madeira, cozimento e determinação do teor de cinzas, foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas e Papel e Celulose, localizados na Faculdade de Ciências Agronômicas / Unesp – Botucatu.

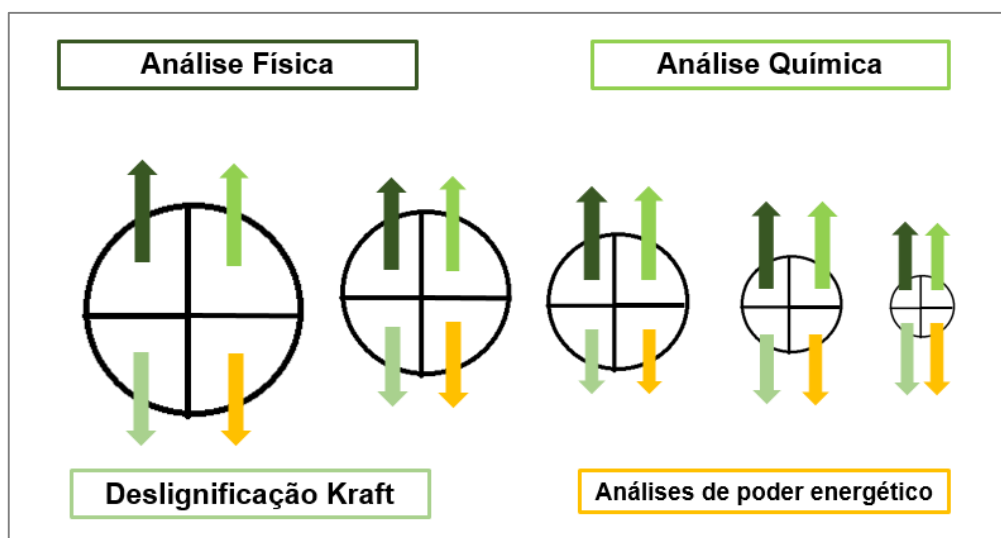


Figura 5. Discos das árvores cortadas em cunhas com ângulo de 90° com suas respectivas utilizações

4.3 Determinação dos parâmetros dendrométricos das árvores

Para determinação dos parâmetros dendrométricos das árvores, nos discos coletados foram efetuadas medições de seus respectivos diâmetros com e sem casca e sua altura total e comercial. Foi determinado volume comercial com e sem casca, massa comercial da árvore, percentagem de casca em volume e percentagem de casca em massa, como se segue:

Volume comercial

O volume comercial de cada árvore com e sem casca foi determinado por meio da Equação 1.

$$V_c = \frac{\pi}{8} L [D_B^2 + D_{100}^2 + 2(D_{25}^2 + \dots + D_{75}^2)] \quad (1)$$

Onde:

V_c = volume comercial da árvore, m^3

L = comprimento de cada seguimento da árvore, m

D = diâmetro dos discos com/sem casca a diferentes alturas da árvore, m

Massa comercial

A massa comercial da árvore foi determinada através da multiplicação do volume sem casca da madeira pela sua densidade básica, por meio da Equação 2:

$$Mc = Da \times Vc \quad (2)$$

Onde:

Mc = massa comercial da árvore, kg

Da = densidade básica média da árvore, kg/m³

Vc = volume comercial da árvore, m³

Percentagem de casca em volume

A percentagem de casca em volume foi determinada por meio da diferença entre o volume da árvore com casca e o volume da árvore sem casca, representada pela Equação 3:

$$\%CV = \frac{(V_{cc} - V_{sc})}{V_{cc}} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

% Cv= percentagem de casca em volume, %

V_{cc}= volume da árvore com casca, m³

V_{sc} = volume da árvore sem casca, m³

Percentagem de casca em massa

A percentagem de casca em massa foi determinada pela Equação 4:

$$\%CM = \frac{Mc}{Mc + Ma} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

%Cm= percentagem de casca em massa, %

Mc= massa da casca, kg

Ma= massa da árvore, kg

4.4 Densidade básica da madeira

O método da balança hidrostática (Figura 6) foi utilizado para determinação da densidade básica da madeira, seguindo o prescrito na Norma ABCP M14/70. A densidade básica média de cada árvore foi determinada por meio da densidade básica de cada cunha e respectivo diâmetro sem casca, conforme a Equação 5:

$$D_a = \frac{1}{2} \frac{(D_B^2 + D_{25}^2)(d_B + d_{25}) + \dots + (D_{75}^2 + D_{100}^2)(d_{75} + d_{100})}{D_B^2 + D_{100}^2 + 2(D_{25}^2 + \dots + D_{75}^2)} \quad (5)$$

Onde:

D_a = densidade básica média da árvore, g/cm³

D = diâmetro dos discos sem casca a diferentes alturas da árvore, cm

d = densidade básica das cunhas a diferentes alturas da árvore, g/cm³

A densidade básica de cada cunha foi determinada conforme a Equação 6:

$$D_b = \frac{PS}{PU - PI} \quad (6)$$

Onde:

D_b = densidade básica da cunha de madeira, g/cm³

PS = peso seco da cunha de madeira, g

PU = peso úmido da cunha de madeira, g

PI = peso imerso da cunha de madeira, g

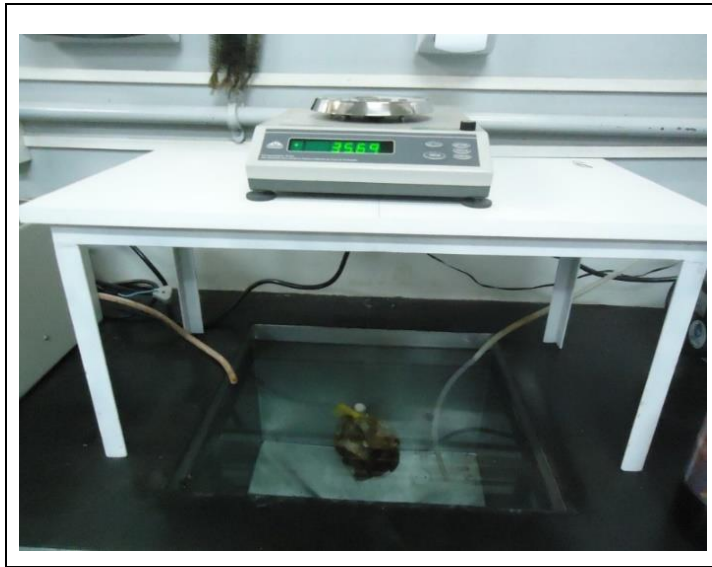


Figura 6. Balança hidrostática para determinação da densidade básica

4.5 Análise da composição química da madeira

A determinação da composição química foi realizada com amostra composta de madeira, sendo estas em forma de palitos obtidos manualmente das cunhas dos discos das árvores a diferentes alturas. Esses palitos foram reduzidos à serragem em macro-moinho Wiley. Posteriormente, a serragem obtida passou por um agitador vibratório com peneiras classificatórias/granulométricas de 0,35 mm (>40 Mesh), 0,25 mm (40-60 Mesh) e o fundo que retêm serragem abaixo de 0,25mm (<60 Mesh) (Figura 7). O tempo no agitador foi de 10 minutos para cada amostra e a fração 40/60 Mesh corresponde a serragem utilizada para a análise da composição química, seguindo a norma TAPPI T 257 cm-85.

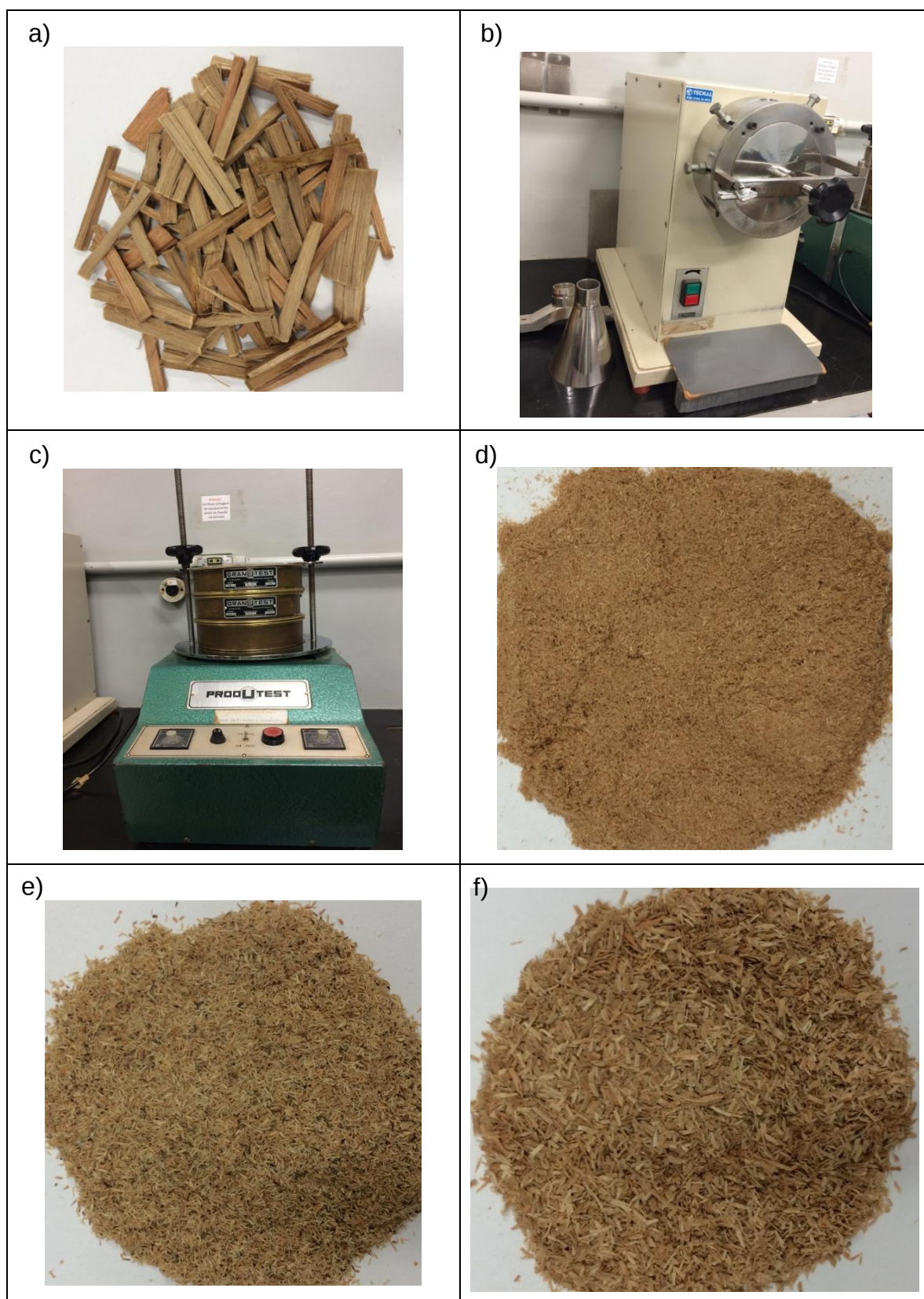


Figura 7. Preparo de amostras para determinação da composição química das árvores; a) madeira reduzida a palitos; b) macro-moinho Wiley para redução dos palitos em serragem; c) agitador vibratório e peneiras granulométricas; d) serragem classificada <60 Mesh; e) serragem 40-60 Mesh (esta foi utilizada para a análise química); f) serragem > 40 Mesh

Com a serragem obtida foram efetuadas as seguintes análises para cada árvore:

- Lignina Klason utilizando a norma TAPPI T 13 wd-74, onde o cálculo foi realizado por meio da Equação 7:

$$\%L = \text{Peso} \frac{\text{Resíduo}}{1,0000} \times 100 \quad (7)$$

- Holocelulose utilizando o método de deslignificação com clorito de sódio (NaClO_2) (ASTM D-1104, 1978), por meio da Equação 8:

$$\%H = \text{Peso} \frac{\text{Resíduo}}{2,0000} \times 100 \quad (8)$$

- Extrativos totais seguindo a norma TAPPI T 12 wd-82, por meio da Equação 9:

$$\%E = \frac{1,000 - \text{Peso resíduo}}{1,0000} \times 100 \quad (9)$$

4.6 Deslignificação Kraft da madeira

A deslignificação Kraft da madeira foi realizada em digestor rotativo, com 20 litros de capacidade. Os cavacos foram colocados em cápsulas com capacidade para aproximadamente 50g de cavacos secos. Posteriormente as cápsulas foram amarradas com arame, para evitar misturas de amostras (Figura 8: a). As condições de deslignificação Kraft estão dispostas no Quadro 5:

Quadro 5. Condições do cozimento Kraft

Álcali ativo base madeira seca como Na_2O	16%
Sulfidez do licor, %	25
Temperatura máxima, °C	170
Tempo até temperatura máxima, min	90
Tempo na temperatura máxima, min	30



Figura 8. Cozimento Kraft; a) digestor rotativo com cápsulas preenchidas de cavacos; b) retirada do licor negro do digestor após cozimento; c) lavagem dos cavacos nas cápsulas para retirada do licor negro; d) equipamento desintegrador Regmed D-3000; e) celulose desintegrada em fôrma com peneira; f) celulose desintegrada em forminhas para verificação do teor a seco em estufa

Posterior à deslignificação Kraft, os cavacos foram desintegrados em equipamento desintegrador Regmed D-3000 com 2000 revoluções, para individualização das fibras (Figura 8: d).

Com a celulose desintegrada foi determinado o rendimento bruto (Equação 10), o teor de rejeitos base madeira (Equação 11), o teor de rejeitos base celulose (Equação 12), o rendimento depurado (Equação 13), o número Kappa e o consumo específico de madeira (Equação 14).

$$Rb = \frac{m_{sc}}{m_{sm}} \times 100 \quad (10)$$

Onde:

Rb = rendimento bruto, %

m.s.c. = massa seca de celulose, g

m.s.m. = massa seca de madeira, g

$$\%Rej_{bm} = \frac{m.s.r}{m.s.c} \times Rb \quad (11)$$

Onde:

%Rej_{bm} = percentagem de rejeitos base madeira

m.s.r. = massa seca de rejeitos, g

m.s.c. = massa seca de celulose, g

Rb = rendimento bruto, %

$$\%Rej_{bc} = \frac{m.s.r}{m.s.c} \times 100 \quad (12)$$

Onde:

%Rej_{bc} = percentagem de rejeitos base celulose

m.s.r. = massa seca de rejeitos, g

m.s.c. = massa seca de celulose, g

$$R_d = R_b - \%Rej_{bm} \quad (13)$$

Onde:

R_d = rendimento depurado, %

R_b = rendimento bruto, %

$\%Rej_{bm}$ = percentagem de rejeitos base madeira

$$CEM = \frac{1}{R_b \times db} \quad (14)$$

Onde:

CEM = consumo específico, m^3 de madeira/t de celulose seca

R_b = rendimento bruto, %

db = densidade básica, t/m^3

Por fim, o número Kappa foi determinado por meio da norma TAPPI T 236 om-85. De acordo com a norma, o número Kappa é o volume (em mililitro) de solução de permanganato de potássio consumido por um grama de celulose seca, em outras palavras, o número Kappa é o que determina o grau de deslignificação do processo Kraft. Esta foi efetuada em amostras de polpas depuradas.

4.7 Poder Calorífico

4.7.1 Método para determinação do poder calorífico superior (PCS)

Para análise do PCS foi pesado aproximadamente 0,5g da amostra (moída e seca) em balança analítica, de cada material genético. As amostras foram queimadas em uma bomba calorimétrica de alta precisão, equipamento importado de marca IKA, modelo C 2000 (Figura 9). A metodologia para obtenção do poder calorífico superior foi baseada no Manual de Instruções do Calorímetro. Foi utilizado 30 bar de pressão de oxigênio, em temperatura de 25°C.

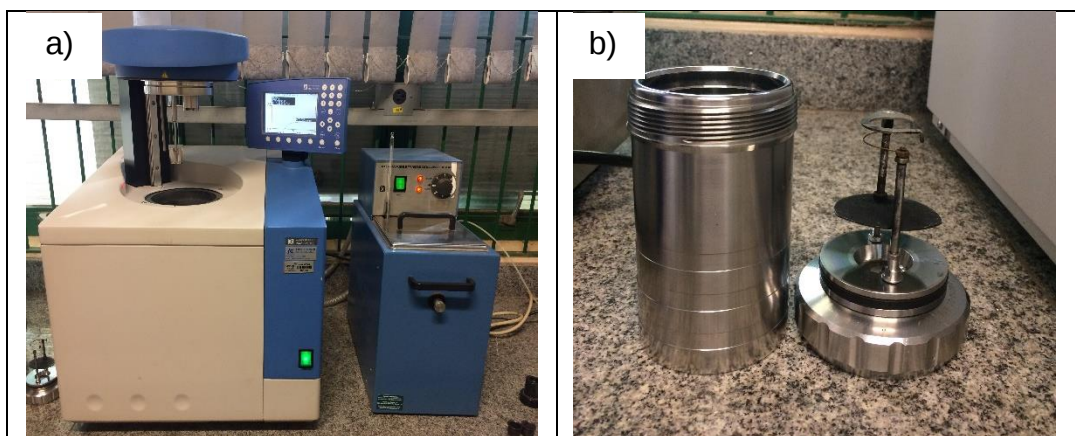


Figura 9. Análise do poder calorífico; a) calorímetro; b) bomba calorimétrica.

As análises de poder calorífico foram realizadas no Laboratório de Bromatologia da Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia - FMVZ - UNESP – Botucatu, Fazenda Lageado, no Departamento de Melhoramento e Nutrição Animal.

4.7.2 Método para determinação do poder calorífico inferior (PCI) e poder calorífico útil (PCU)

O poder calorífico inferior (PCI) e o poder calorífico útil (PCU), foram definidos, segundo Brito (1993) atendendo às fórmulas descritas a seguir.

$$PCI = PCS - 600 \times \frac{9H}{100} \quad (16)$$

$$PCU = PCI \times \frac{100 - u}{100} - 6u \quad (17)$$

Onde:

PCI = poder calorífico inferior (Kcal.kg⁻¹);

PCS = poder calorífico superior (Kcal.kg⁻¹);

PCU = poder calorífico útil (Kcal.kg⁻¹);

H = teor de hidrogênio (%)

u = teor de umidade do material (%)

Para verificação do teor de umidade da serragem para determinação do poder calorífico inferior, foi utilizada uma balança determinadora de umidade UniBloc Moisture Analyzer, modelo MOC63u, da marca Shimadzu (Figura 10), onde as amostras são aquecidas utilizando calor por infravermelhos para liberar umidade. Uma balança de precisão eletrônica integrada pesa a amostra antes e depois do aquecimento e calcula a umidade do material.



Figura 10. Balança determinadora de umidade

4.8 Determinação do teor de cinzas

A determinação do teor de cinzas foi realizada seguindo as normas da TAPPI T211 om-93. As amostras de madeira foram levadas a uma mufla (Figura 11) e inflamadas numa temperatura de 575 °C por no mínimo 3 horas. Os pesos resultantes de cinzas e teor de umidade das amostras foram utilizados para calcular a percentagem de cinzas presente a 575 °C, com base numa amostra livre de umidade. O cálculo do teor de cinzas é expresso pela Equação 18.

$$\% \text{ Cinzas} = \frac{\text{Peso a.s. cinzas}}{\text{Peso a.s. serragem}} \times 100 \quad (18)$$

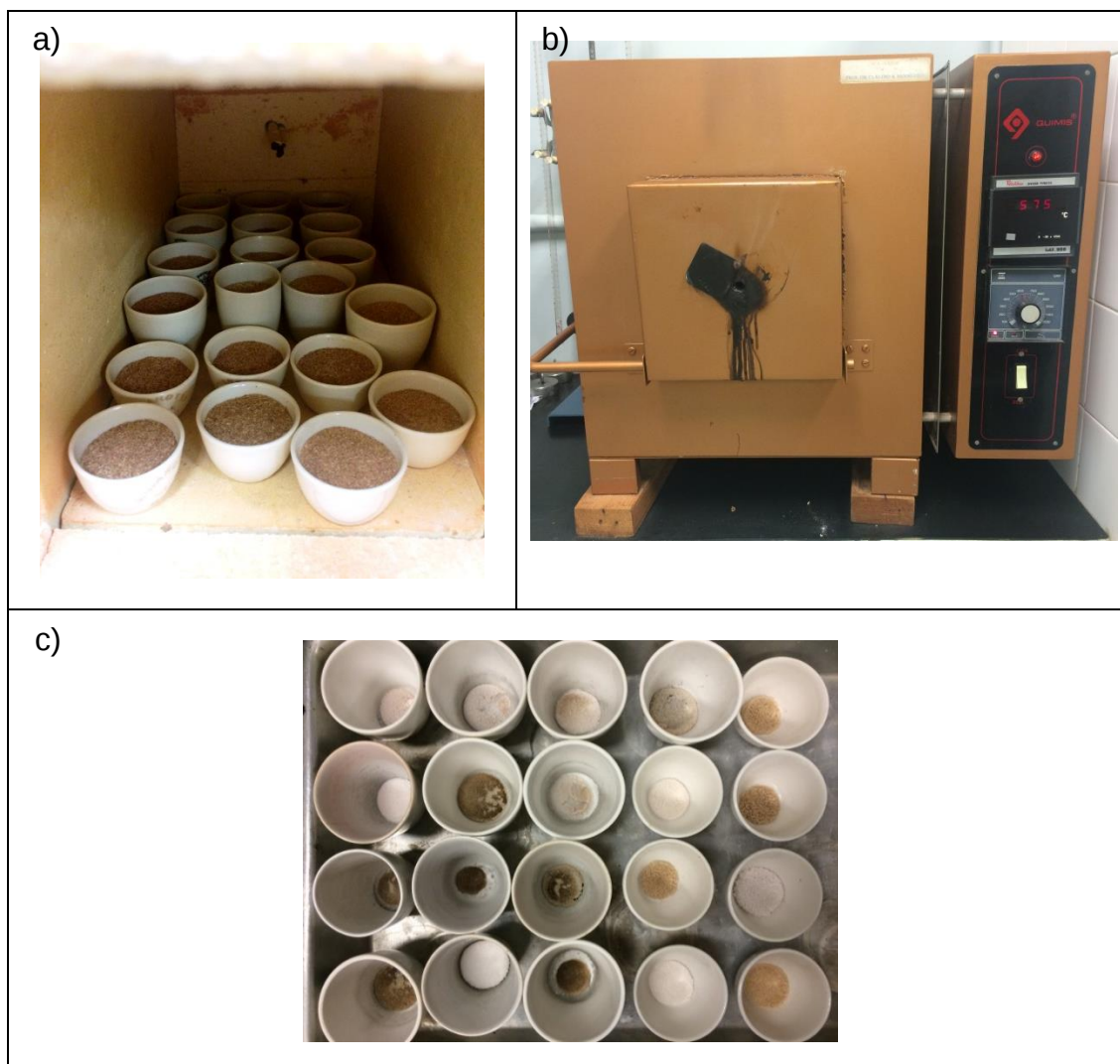


Figura 11. Determinação do teor de cinzas; a) cadinhos de porcelana com serragem à seco dentro da mufla antes da queima; b) mufla a 575 °C; c) cadinhos após queima

4.9 Carbono fixo e teor de voláteis

O conteúdo de voláteis expressa a facilidade de se queimar um material e se determina como a fração em massa do combustível que volatiliza durante o aquecimento de uma amostra padronizada, em atmosfera inerte, até temperaturas de aproximadamente 850°C, por 7 minutos. Enquanto que a fração de carvão que permanece na amostra logo após este aquecimento é chamado de carbono fixo ou coque (BRAND, 2010).

Os teores de carbono fixo e materiais voláteis foram realizados no Laboratório Agroflorestal de Biomassa e Bioenergia – LAAB da Faculdade de Ciências Agronômicas – FCA/ UNESP, Campus de Botucatu.

As análises do carbono fixo foram realizadas de acordo com a norma ASTM E870-82 (2006) e para a análise do material volátil utilizou-se a norma ASTM E872 – 82 (2006). Foi necessário 1g de serragem para cada amostra, a 0% de umidade, seca em estufa a 103 ± 2 °C. As amostras foram levadas para uma mufla, a uma temperatura de 900 °C por 10 min, 3 minutos na tampa do forno e 7 minutos dentro do forno fechado (Figura 12).

Seguem as equações (19 e 20) para os cálculos do teor de carbono fixo e do índice de materiais voláteis:

$$Mv = \frac{[(Pc+Ps) - Pm]}{Ps} \times 100 \quad (19)$$

Onde:

Mv = Massa volátil

Pc = Peso do cadinho

Ps = Peso seco da amostra

Pm = Peso da massa

$$Cf = (100 - Mv) - C \quad (20)$$

Onde:

Cf = Carbono fixo

Mv = Massa volátil

C = Cinzas

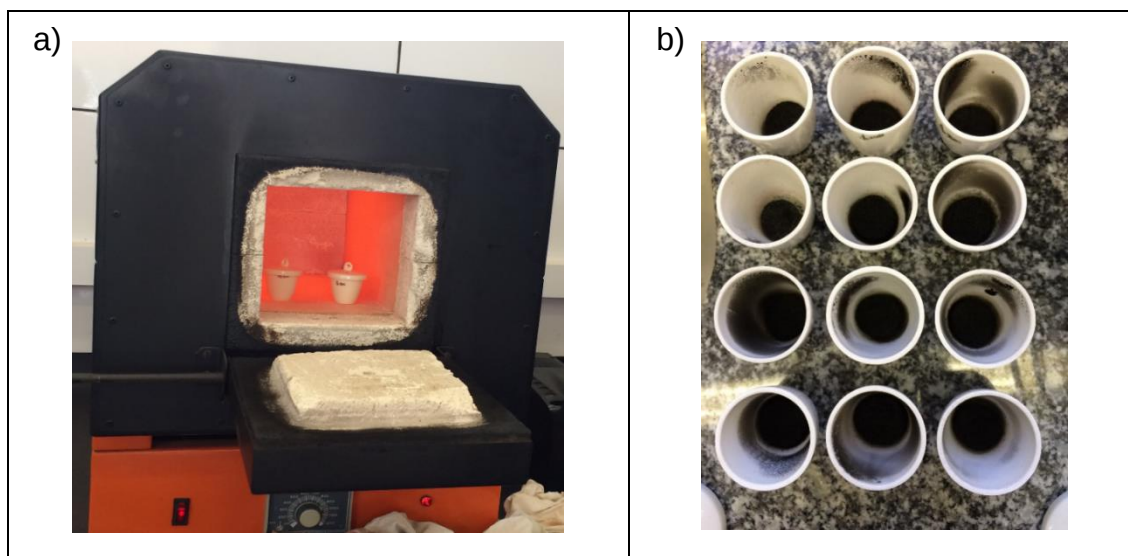


Figura 12. Determinação do carbono fixo e teor de voláteis. a) mufla a 900 °C; b) cadinho após queima

4.10 Análises termooanalíticas: Análise Termogravimétrica (TG), Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As análises termogravimétricas foram realizadas na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”/ Faculdade de Ciências de Bauru, no Departamento de Química.

Se procederam as análises em equipamento Netzsch modelo STA 449F3 (Figura 13:b e c), utilizando cadinhos de 70 μL de α -alumina abertos, com massa de amostra próximas de 11 mg e atmosfera de ar seco com uma vazão de 50,0 mL min^{-1} . A razão de aquecimento utilizada foi de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ no intervalo de temperatura entre 30,0 e 650,0 $^{\circ}\text{C}$.

Os gráficos foram gerados utilizando o software Origin 8.0.

Por serem cinco materiais genéticos utilizados nesse estudo, com 10 árvores em cada, seria inviável realizar a análise termogravimétrica das 50 árvores, devido ao tempo de cada análise e ao alto custo para realização das mesmas. Sendo assim, foram selecionados duas árvores por tratamento, baseado no critério do valor do poder calorífico superior, escolhendo a árvore de maior e menor valor. As análises foram realizadas em duplicata (Figura 13: a).

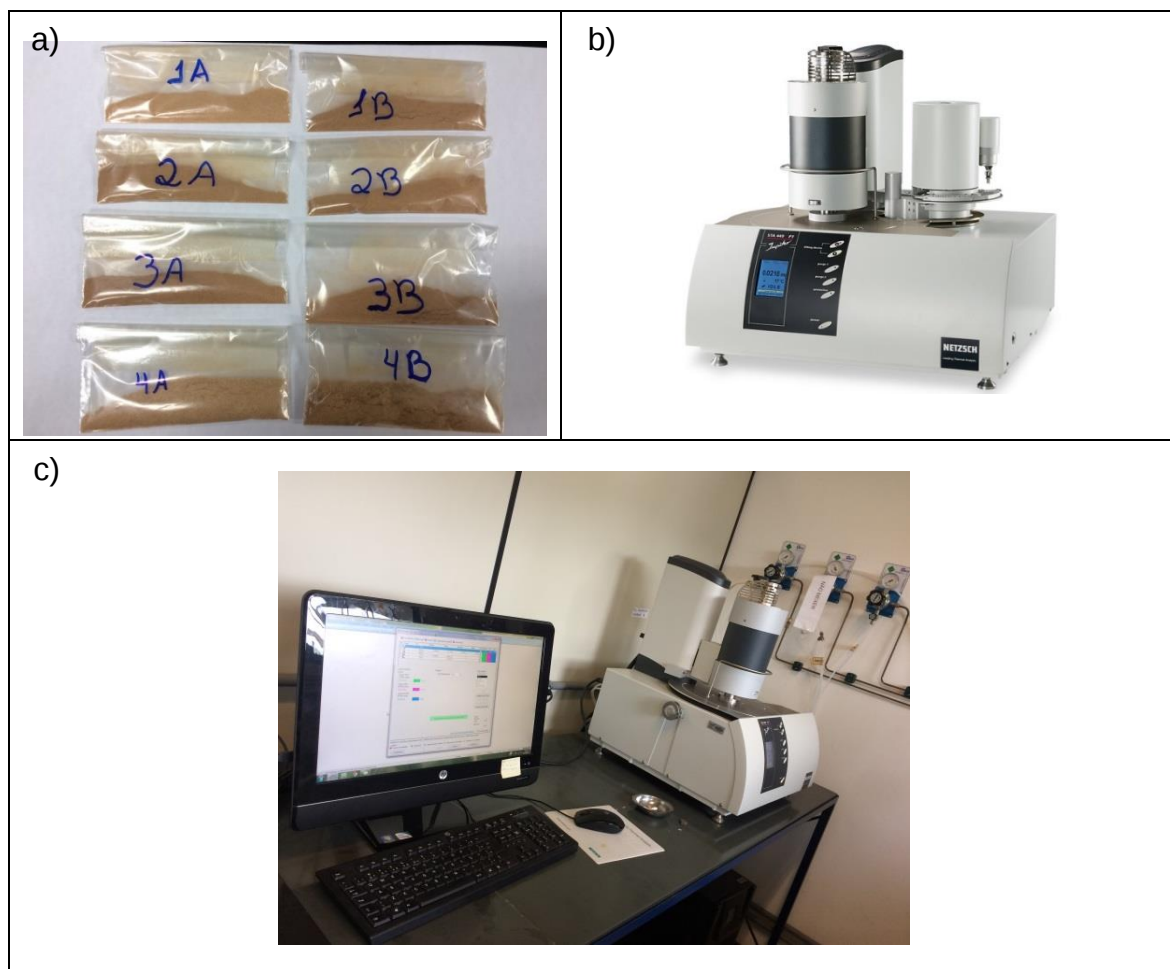


Figura 13. Análises termoanalíticas. a) amostras enviadas ao laboratório de análises; b e c) equipamento Netzsch modelo STA 449F3

4.11 Análise estatística

O teste de comparação de médias Tukey ao nível de 5% de significância e a Análise de Variância (ANOVA) foram realizados com a utilização do programa Statistic 7.

Para plotar os gráficos da Análise Termogravimétrica (TG-DTA/DTA) e coleta dos dados, utilizou-se o programa Origin 8.1.

As análises de correlação entre as propriedades da madeira e as características dos produtos finais para celulose e energia, foram realizadas utilizando o programa estatístico Minitab 16. As correlações das variáveis das propriedades químicas, físicas e energéticas da madeira foram efetuadas com os valores das árvores dos cinco materiais genéticos avaliados neste estudo, enquanto que para as variáveis da polpação Kraft, as correlações foram efetuadas somente para as árvores

dos quatro materiais genéticos que participaram do cozimento (*E. saligna* nas idades de 5,5; 6 e 7 anos e *E. grandis*).

4.12 Forma de avaliação

As discussões dos resultados foram realizadas separadamente de acordo com os objetivos do trabalho. Sendo divididos em 3 condições:

1. Comparação do *E. saligna* (5,5 anos) com o *E. saligna* (6 anos), verificando a influência da procedência e sistema de plantio; com posterior comparação dos dois materiais genéticos com a testemunha (*E. saligna* - 17 anos);
2. Comparação do *E. saligna* (7 anos) com o *E. grandis* (7 anos), verificando a influência da espécie; com posterior comparação das duas espécies com a testemunha;
3. Comparação dos *E. saligna* (nas idades de 5,5; 6 e 7 anos) com a testemunha, observando a influência da idade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Parâmetros dendrométricos

5.1.1 Incremento das árvores

Os resultados médios do incremento das árvores estão apresentados nas Tabelas 1, 2 e 3.

Observa-se na Tabela 1, que não houve diferença significativa pelo teste de Tukey ao nível de 5%, em todos os resultados dendrométricos para os materiais genéticos de *E. saligna* (5,5 anos) e *E. saligna* (6 anos). Isso se deve ao critério estabelecido nesse trabalho para a coleta das árvores (seleção de árvores com Diâmetro a Altura do Peito – DAP, entre 15 a 20 cm). Que resultou em baixa variação entre as médias, com CV= 7,12 e 5,25%, respectivamente.

Ao comparar as duas espécies com a testemunha, percebe-se que há diferença estatística nas médias das alturas (total e comercial).

Tabela 1. Resultado médio do crescimento das árvores de *E. saligna* de 5,5 e 6 anos de idade

Parâmetros	Materiais genéticos		
	<i>E. saligna</i> Avaré-IPEF 5,5 anos	<i>E. saligna</i> HF -SP 6 anos	<i>E. saligna</i> (Testemunha) HF-SP / 17 anos
DAP, cm	17,7 ^{aA}	17,7 ^{aA}	17,8 ^A
Altura Total (m)	22,5 ^{aA}	23,5 ^{aA}	27 ^B
Altura Comercial (m)	20,6 ^{aA}	21,6 ^{aA}	25 ^B
Volume com casca (m ³)	0,2713 ^{aA}	0,3013 ^{aA}	0,3259 ^A
Volume sem casca (m ³)	0,2362 ^{aA}	0,2577 ^{aA}	0,2663 ^A

Em que: DAP = diâmetro na altura do peito. Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5%. Letras minúsculas se referem a estatística da comparação dos *E. saligna* (5,5 e 6 anos). Letras maiúsculas referem-se a comparação dos *E. saligna* (5,5 e 6 anos) com a testemunha.

Na segunda condição analisada neste estudo, comparando o *E. saligna* (7 anos) com o *E. grandis* (7 anos), observa-se que houve diferença estatística somente para as alturas (total e comercial) (Tabela 2). Em que as árvores de *E. grandis* se mostraram mais produtivas.

Tabela 2. Resultado médio do crescimento das árvores de *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos)

Parâmetros	Materiais genéticos		
	<i>E. saligna</i> Avaré-IPEF 7 anos	<i>E. grandis</i> Anhembi-IPEF 7 anos	<i>E. saligna</i> (Testemunha) HF-SP / 17 anos
DAP, cm	18,0 ^{aA}	17,6 ^{aA}	17,8 ^A
Altura Total (m)	22,4 ^{aA}	26,3 ^{bB}	27 ^B
Altura Comercial (m)	21,0 ^{aA}	24,3 ^{bB}	25 ^B
Volume com casca (m ³)	0,2898 ^{aA}	0,3280 ^{aA}	0,3259 ^A
Volume sem casca (m ³)	0,2441 ^{aA}	0,2787 ^{aA}	0,2663 ^A

Em que: DAP = diâmetro na altura do peito. Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5%. Letras minúsculas se referem a estatística da comparação do *E. saligna* (7 anos) com o *E. grandis* (7 anos). Letras maiúsculas referem-se a comparação dos dois materiais genéticos com a testemunha.

Com o estudo do incremento de uma árvore, verifica-se que diversos fatores podem afetar seu crescimento, como: água, solo, luminosidade, nível de competição, clima e outros. Porém, características intrínsecas de cada espécie interferem na forma como ela irá responder e desenvolver-se ao longo de sua vida.

A espécie *E. grandis* é muito conhecida por seu rápido crescimento e é uma das espécies mais utilizadas em plantios florestais do mundo. Segundo Rockwood et al. (2008) esta tem o crescimento mais rápido e a maior adaptabilidade de todas as espécies de eucaliptos. Seu rápido crescimento, observado neste estudo, torna essa espécie mais vantajosa. As indústrias em geral, buscam espécies mais produtivas, que tenham melhores resultados silviculturais, pois representam maior rendimento de madeira em menos tempo.

De acordo com Encinas et al. (2005), as árvores em geral, primeiro crescem em altura e depois em diâmetro. Isso explica os resultados observados nas Tabelas 1 e 2, onde os materiais genéticos de maiores alturas apresentaram menores diâmetros e vice-versa (com exceção a testemunha).

Espécies de rápido crescimento, tendem a apresentar maior volume e menor densidade básica. Pois na madeira, quando a árvore ainda é jovem, há uma rápida formação das células, que apresentam lumes maiores e paredes menos espessas.

O volume de madeira é um parâmetro de grande importância na seleção de espécies no setor industrial. Na produção de celulose e papel, por exemplo, as árvores

menos produtivas em volume e massa exigem maior área de floresta plantada para cada tonelada de polpa produzida, consequentemente provocam maiores custos no plantio e no transporte e exigem mais espaço na fábrica para o armazenamento ou empilhamento das toras (PUPO, 2015).

A Tabela 3, apresenta a comparação de todos os materiais genéticos de *E. saligna* (5,5; 6 e 7 anos), com a testemunha.

Tabela 3. Médias do incremento das árvores de *E. saligna* nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos

Parâmetros	Materiais genéticos			
	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>
	Avaré-IPEF 5,5 anos	HF-SP 6 anos	Avaré-IPEF 7 anos	(Testemunha) HF-SP / 17 anos
DAP, cm	17,7 ^a	17,7 ^a	18,0 ^a	17,8 ^a
Altura Total (m)	22,5 ^a	23,5 ^a	22,4 ^a	27 ^b
Altura Comercial (m)	20,6 ^a	21,6 ^a	21,0 ^a	25 ^b
Volume com casca (m ³)	0,2713 ^a	0,3013 ^a	0,2898 ^a	0,3259 ^a
Volume sem casca (m ³)	0,2362 ^a	0,2577 ^a	0,2441 ^a	0,2663 ^a

Em que: DAP = diâmetro na altura do peito. Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5%.

Como citado anteriormente, a coleta do material deste estudo foi realizada utilizando o critério de escolha pelo DAP das árvores (15 a 20 cm). Sendo assim, não foi possível observar a influência da idade nesses parâmetros. Como pode ser observado na Tabela 3, não houve diferença significativa pelo teste de Tukey para o DAP e volume (com e sem casca). A testemunha se difere estatisticamente somente nas alturas (total e comercial).

5.1.2 Densidade básica e dados dendrométricos da casca das árvores

As Tabelas 4, 5 e 6 apresentam os valores da densidade básica da casca das árvores, o percentual de casca em volume e percentual em massa.

Observa-se na Tabela 4, que não houve diferenças significativas pelo teste de Tukey nos parâmetros dendrométricos da casca entre o *E. saligna* (5,5 anos) e o *E. saligna* (6 anos), não havendo influência da procedência ou tipo de plantio nesses parâmetros analisados. Esses materiais genéticos se diferem estatisticamente da

testemunha, apenas no percentual de casca em volume, onde a testemunha apresenta valor mais elevado.

Tabela 4. Densidade básica da casca das árvores e percentagem de casca em volume e em massa das espécies de *E. saligna* (5,5 anos) e o *E. saligna* (6 anos)

Parâmetros	Materiais genéticos		
	<i>E. saligna</i> Avaré-IPEF	<i>E. saligna</i> HF-SP	<i>E. saligna</i> (Testemunha)
	5,5 anos	6 anos	HF-SP - 17 anos
Densidade básica da casca (g/cm ³)	0,279 ^{aA}	0,275 ^{aA}	0,268 ^A
Casca em Volume (%)	12,9 ^{aA}	14,2 ^{aA}	18,5 ^B
Casca em Massa (%)	7,5 ^{aA}	7,7 ^{aA}	8,6 ^A

Em que: Letras iguais na linha não diferem pelo teste de Tukey no nível de 5%. Letras minúsculas se referem a estatística da comparação do *E. saligna* (5,5 e 6 anos). Letras maiúsculas referem-se a comparação dos dois materiais genéticos com a testemunha.

Na segunda condição analisada (Tabela 5), onde se compara o *E. saligna* (7 anos) com o *E. grandis* (7 anos), observa-se que as árvores de *E. grandis* foram as que apresentaram maiores médias de densidade básica da casca e percentagem de casca em massa, porém, não houve diferenças significativas pelo teste de Tukey a nível de 5% entre as procedências. Quanto a testemunha, esta apresentou percentagem de casca em volume mais elevada, porém não difere estatisticamente.

Tabela 5. Densidade básica da casca das árvores e percentagem de casca em volume e em massa das árvores de *E. saligna* (7anos) e *E. grandis* (7 anos)

Parâmetros	Materiais genéticos		
	<i>E. saligna</i> Avaré-IPEF	<i>E. grandis</i> Anhembí-IPEF	<i>E. saligna</i> (Testemunha)
	7 anos	7 anos	HF-SP/ 17 anos
Densidade básica da casca (g/cm ³)	0,270 ^{aA}	0,287 ^{aA}	0,268 ^A
Casca em Volume (%)	15,7 ^{aA}	14,7 ^{aA}	18,5 ^A
Casca em Massa (%)	8,7 ^{aA}	9,5 ^{aA}	8,6 ^A

Em que: Letras iguais na linha não diferem pelo teste de Tukey no nível de 5%. Letras minúsculas se referem a estatística da comparação do *E. saligna* (7 anos) com o *E. grandis* (7 anos). Letras maiúsculas referem-se a comparação dos dois materiais genéticos com a testemunha.

De acordo com Foelkel (2005), as espécies comerciais de eucaliptos de reflorestamento possuem entre 10 a 18% de seu tronco comercial como sendo de casca (em volume). Quanto a densidade básica da casca, esta varia entre 0,240 até 0,400 g/cm³, sendo menor que a densidade da madeira. Isso porque as células são

porosas, destinadas a reservas de extrativos e transporte de seiva, e o conteúdo de fibras é menor. Devido a essas características da casca, a proporção dela em peso (massa) é menor que a proporção em volume, como foi observado nos resultados das Tabelas 4 e 5 deste estudo.

A casca é um constituinte da madeira muito importante para a indústria que utiliza a madeira como sua principal matéria prima. Suas influências nas características dos produtos finais podem ser vistas de forma bastante acentuada, podendo essa ser desejável ou até mesmo descartada pela indústria. Seu uso ou descarte dependerá da finalidade que o produto terá.

Para produção de celulose e papel, a casca é indesejável e traz prejuízos ao processo de produção, pois além de causar danos aos equipamentos devido à grande quantidade de extrativos e cinzas, afeta no rendimento da polpa, já que este consome álcali ativo no processo de cozimento.

Segundo Camargo et al. (2015) as fábricas de celulose e papel costumam descascar as toras de eucalipto. Um descascamento eficiente na fábrica pode conduzir a uma polpa de melhor qualidade e a uma performance superior de toda a operação industrial. Porém, há maior perda de madeira e dificuldades em se dispor os resíduos de casca, madeira e sujeiras associadas, como terra, pedras, folhas, etc.

Porém, para uso energético, as cascas são consideradas uma fonte energética primária de biomassa, sendo muito seu uso, não apenas como lenha combustível, mas como matéria prima para fabricação de carvão vegetal. Nas fabricas de celulose e papel, a casca está entre os principais resíduos consumidos nas caldeiras de força para geração de vapor e eletricidade. A casca queima e carboniza da mesma forma que a madeira, porém, com menos eficiência e resultados (FOELKEL, 2007a; FOELKEL, 2016).

Vissotto et al. (2012), ao estudarem a casca de *Eucalyptus* para fins energéticos, concluíram que, devido ao seu alto Poder Calorífico Superior (PCS) ($3.898 \text{ Kcal/kg}^{-1}$), podem apresentar bom desempenho energético nas diversas aplicações de conversão termoquímicas existentes. Semelhantemente, Rocha (2011), ao estudar o potencial energético da casca de *E. grandis* x *E. camaldulensis*, observou PCS elevado, na faixa de 3.978 a $4.091 \text{ kcal/kg}^{-1}$.

Na Tabela 6, estão dispostos os resultados dos materiais genéticos de *E. saligna* nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos (testemunha).

Tabela 6. Densidade básica da casca das árvores e percentagem de casca em volume e em massa das árvores de *E. saligna* nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos

Parâmetros	Materiais genéticos			
	<i>E. saligna</i> Avaré-IPEF	<i>E. saligna</i> HF-SP	<i>E. saligna</i> Avaré-IPEF	<i>E. saligna</i> (Testemunha)
	5,5 anos	6 anos	7 anos	HF-SP - 17 anos
Dbcas, g/cm ³	0,279 ^a	0,275 ^a	0,270 ^a	0,268 ^a
Casca em Volume (%)	12,9 ^a	14,2 ^a	15,7 ^{ab}	18,5 ^b
Casca em Massa (%)	7,5 ^a	7,7 ^a	8,7 ^a	8,6 ^a

Em que: Dbcas = densidade básica da casca. Letras iguais na linha não diferem pelo teste de Tukey no nível de 5%.

As médias de densidade básica da casca e percentual de casca em massa para os quatro materiais genéticos, não apresentaram valores que se diferem estatisticamente. No entanto, o percentual de casca em volume da testemunha foi superior e significativamente diferente do *E. saligna* nas idades de 5,5 e 6 anos.

Houve um decréscimo nas médias da densidade básica da casca dos quatro materiais genéticos em relação a idade e um acréscimo na percentagem de casca em volume. Na literatura, os resultados encontrados são inversos, quando há influência da idade.

Mendes (1993), em estudo da influência da idade sobre a qualidade da madeira, observou que, o percentual de casca teve um decréscimo conforme o aumento da idade e a densidade básica da casca teve um aumento gradativo até os 14 anos, seguida de uma queda pouco acentuada.

O objetivo de se avaliar separadamente os materiais genéticos de *E. saligna* nas diferentes idades, busca saber se houve ou não a influência da idade nas propriedades da madeira. No entanto, mais do que isso, levar em consideração a diferença de procedência, tipo de plantio e principalmente ao fato de que, as árvores de *E. saligna* de 17 anos (testemunha), foram plantadas com mudas sem nenhum melhoramento genético, enquanto os materiais genéticos mais atuais foram plantados com sementes selecionadas e melhoradas geneticamente. O que pode explicar resultados diferentes aos de outros estudos encontrados na literatura.

5.2 Densidade básica da madeira e massa seca comercial sem casca

Os valores médios para a densidade básica da madeira e massa seca comercial das árvores, estão apresentados nas Tabelas 7, 8 e 9.

Tabela 7. Densidade básica média das árvores e massa seca comercial sem casca dos materiais genéticos de *E. saligna* de 5,5 e 6 anos de idade

Parâmetros	Materiais genéticos		
	<i>E. saligna</i> Avaré-IPEF 5,5 anos	<i>E. saligna</i> HF-SP 6 anos	<i>E. saligna</i> (Testemunha) HF-SP / 17 anos
Densidade básica da madeira (g/cm ³)	0,508 ^{aA} (s = 0,02)	0,547 ^{bB} (s = 0,03)	0,641 ^C (s = 0,05)
Massa seca da árvore sem casca (Kg)	120,1 ^{aA} (s = 24,79)	140,9 ^{aAB} (s = 29,56)	170 ^B (s = 28,55)

Em que: s = desvio padrão. Letras iguais na linha não diferem pelo teste de Tukey no nível de 5%. Letras minúsculas se referem a estatística da comparação do *E. saligna* (5,5 e 6 anos). Letras maiúsculas referem-se a comparação dos dois materiais genéticos com a testemunha.

Na primeira condição analisada nesse estudo (Tabela 7), observa-se que o *E. saligna* (5,5 anos) obteve menor densidade que o *E. saligna* (6 anos), com médias que se diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. Essa diferença significativa na média, entre os materiais genéticos, pode ter sido influenciada pelo tipo de cultivo e/ou pela procedência.

Carpim & Barrichelo (1984), ao estudarem a influência da procedência sobre as características da madeira de *E. grandis*, observaram um comportamento diferencial entre as procedências e relatam sobre a importância da mesma ser levada em consideração como uma variável nos estudos dos parâmetros tecnológicos da madeira. Bamber e Humpheys (1963) apud Alzate (2004), ressaltam a influência comprovada que há na variação da densidade básica da madeira ao nível de procedência.

Quando esses dois materiais genéticos foram comparados com a testemunha, observou-se que a testemunha apresentou densidade mais elevada e se diferiu estatisticamente dos mesmos. Resultado este, já esperado, considerando a idade da testemunha, já que de acordo com a literatura, árvores mais velhas tendem a apresentar densidade mais elevada, como visto e ressaltado por Moraes et al. (2017).

Quanto a massa seca da árvore (kg) não houve diferença significativa entre as médias das árvores de *E. saligna* de 5,5 e 6 anos de idade (Tabela 7). A testemunha se difere somente do material genético mais jovem (5,5 anos).

A massa seca da árvore (kg), está diretamente relacionada com o volume sem casca da árvore e sua densidade básica. Desse modo, observa-se que os materiais genéticos de maior volume (Tabela 1 e 2), também apresentaram as maiores médias de massa seca, sendo esses o *E. saligna* (6 anos) e *E. grandis* (7 anos), dentro de cada condição analisada (Tabelas 7 e 8).

Na Tabela 8, em relação a segunda condição analisada, pelo qual se avalia a influência da espécie, verifica-se que o *E. grandis* (7 anos), apresentou menor densidade básica que o *E. saligna* (7 anos). Esse resultado se dá pela própria característica da espécie, que já muito é conhecida por sua baixa densidade básica.

Tabela 8. Densidade básica média das árvores e massa seca comercial sem casca dos materiais genéticos *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos)

Parâmetros	Materiais genéticos		
	<i>E. saligna</i> Avaré-IPEF 7 anos	<i>E. grandis</i> Anhembí-IPEF 7 anos	<i>E. saligna</i> (Testemunha) HF-SP / 17 anos
Densidade básica da madeira (g/cm ³)	0,528 ^{aA} (s = 0,03)	0,472 ^{bB} (s = 0,02)	0,641 ^C (s = 0,05)
Massa seca da árvore sem casca (Kg)	129,0 ^{aA} (s = 24,21)	131,3 ^{aA} (s = 15,09)	170 ^B (s = 28,55)

Em que: s = desvio padrão. Letras iguais na linha não diferem pelo teste de Tukey no nível de 5%. Letras minúsculas se referem a estatística da comparação do *E. saligna* (7 anos) com o *E. grandis* (7 anos). Letras maiúsculas referem-se a comparação dos dois materiais genéticos com a testemunha.

Segundo Foelkel (2009a), a densidade básica das árvores de *E. grandis* variam entre 0,400 a 0,480 g/cm³. O resultado do presente trabalho se mostra coerente a essa faixa de variação e a outros estudos com idades semelhantes. Santana et al. (2012) para clones de *E. grandis* e *urophylla* na idade de 7 anos, observaram média de 0,452 (g/cm³) e Alzate et al. (2005) para *E. grandis* de 8 anos encontraram densidade de 0,460 (g/cm³). Ferreira (2004), ressalta ainda, que as árvores de *E. saligna* apresentam densidade básica maior quando comparada com o *E. grandis*.

Assim, fica confirmado a influência do material genético na densidade básica da madeira. Que de igual modo, o mesmo efeito foi observado por Carneiro et al. (2014) em árvores de *Eucalyptus* sp.

De acordo com Ferreira (2004), a qualidade da madeira pode ser influenciada por diversos fatores, sendo a espécie arbórea um dos principais deles, além das técnicas de manejo silvicultural adotadas.

Ainda na Tabela 8, se tratando da massa seca da árvore (kg), as médias para as espécies de *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos), não se diferem estatisticamente. No entanto, a testemunha que apresentou valor elevado, se difere dos mesmos. Como já visto, a massa seca da árvore está diretamente relacionada com o volume e a densidade básica da madeira. Considerando que o *E. grandis* apresentou maior volume de madeira, era esperado que este também apresentasse maior massa seca que a testemunha. Porém, a densidade básica da espécie é significativamente inferior a densidade da testemunha, o que possivelmente afetou nesse resultado. O coeficiente de variação das árvores de *E. grandis* (7 anos) e da testemunha foi de 11,49% e 18,80%, respectivamente (Tabela 8).

Na Tabela 9, estão apresentados os resultados médios da densidade básica da madeira e massa seca sem casca dos quatro materiais genéticos de *E. saligna* (nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos).

Para a densidade básica da madeira, observa-se que, o material genético mais antigo apresentou densidade básica superior, onde se difere significativamente das árvores mais jovens. Esse resultado já era esperado, já que as árvores possuem idade de 17 anos, num ciclo de 2 rotação.

Observa-se também, um acréscimo nas médias da densidade básica e massa seca em relação a idade das árvore, com exceção ao *E. saligna* (7 anos).

Tabela 9. Resultados médio da densidade básica da madeira e massa seca das árvores de *E. saligna* nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos

Parâmetros	Materiais genéticos			
	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>
	Avaré-IPEF	HF-SP	Avaré-IPEF	(Testemunha)
	5,5 anos	6 anos	7 anos	HF-SP / 17 anos
Densidade básica da madeira (g/cm ³)	0,508 ^a	0,547 ^a	0,528 ^a	0,641 ^b
Massa seca da árvore sem casca(Kg)	120,1 ^a	140,9 ^{ab}	129,0 ^a	170 ^b

Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5%.

Muitos são os trabalhos científicos que mostram o aumento da densidade básica da madeira com o aumento da idade das árvores. Santana et al. (2012) ao analisarem as características físicas e térmicas da madeira de *E. grandis* e *E. urophylla* em função da idade, verificaram essa influência para a densidade e para a massa seca da árvore. O mesmo foi relatado na literatura, ao que se refere a densidade básica, por Kumar et al. (2011), Sette Jr. et al. (2012), Carneiro et al. (2014), Canal (2017) e Eloy et al. (2017).

As árvores procedentes do Horto Florestal de São Paulo, foram as que apresentaram as maiores médias de densidade básica e massa seca sem casca (kg), sendo esses, o *E. saligna* com 6 e 17 anos, respectivamente. Esses mesmos materiais genéticos, foram cultivados pelo sistema de talhadia. Sendo assim, tais resultados, podem ter sido influenciados pela procedência e tipo de cultivo.

No uso da madeira para fins de geração de energia, características como densidade básica e massa seca da árvore, exercem grande influência no potencial produtivo e energético do material e, portanto, podem ajudar na seleção das melhores espécies para esse fim (SANTANA, et al., 2012).

Para Foelkel (2015), tanto o carvão vegetal como a lenha, são afetados pela densidade, onde o principal efeito da densidade da madeira está na densidade energética do combustível, ou seja, na quantidade de energia primária disponível por metro cúbico do biocombustível florestal. Quanto maior o peso de material orgânico presente por volume de combustível, maior a possibilidade desse material conter maior valor energético. O autor sugere maiores valores possíveis de densidade básica da madeira para fins energéticos. A grande vantagem da maior densidade energética do carvão vegetal ou da lenha do eucalipto é a menor necessidade de carga desses combustíveis na alimentação dos fornos de carbonização ou fornalhas de queima.

Na produção de celulose e papel, o uso de madeiras com densidades mais baixas, promove um processo de polpação relativamente fácil, devido a maior facilidade de impregnação do licor de cozimento, baixos teores de rejeitos, boa resistência da polpa, menor custo de picagem dos toretes, menor tempo de refino da celulose e papéis com maior resistência físico-mecânica. Porém, como desvantagem, exigem maior consumo específico de madeira, por proporcionar menores rendimentos volumétricos do digestor (RESQUIN et al., 2006; PUPO, 2015).

Em contrapartida, madeiras de densidades mais elevadas exigem menor consumo específico de madeira e proporcionam maior volume específico aparente do

papel, porém, exigem carga de álcali ativo mais elevada no cozimento kraft, isso porque a densidade básica mais alta proporciona maior resistência ao corte e resulta em maior espessura dos cavacos, o que dificulta a impregnação do licor de cozimento, com isso ocorre menor rendimento de polpa celulósica (SANTOS E SANSÍGOLO, 2007; QUEROZ et al., 2004).

De acordo com a classificação adotada pelo Forest Products Laboratory (1973), a densidade básica encontrada na espécie de *E. saligna* para os três materiais genéticos (nas idades de 5,5; 6 e 7 anos) é considerada pesada; enquanto no *E. grandis* é considerada moderadamente pesada, e para a testemunha classifica-se como muito pesada.

Sendo assim, baseando na densidade básica da madeira, poderíamos dizer que o *E. saligna* (5,5 anos) e o *E. grandis* (7 anos) são as melhores procedências a serem indicados para produção de celulose, por possuírem densidades menores. O que se espera desses materiais genéticos, é que os mesmos apresentem maior rendimento no processo de cozimento, porém, também se espera maior consumo específico de madeira.

Na produção de biomassa para energia, os materiais genéticos indicados são os de densidades mais elevadas, no caso, o *E. saligna* (6 anos) (da primeira condição analisada) e o *E. saligna* (7 anos) (da segunda condição analisada) com médias de 0,547 e 0,528 g/cm³ respectivamente, e a testemunha que possui densidade de 0,641 g/cm³.

No entanto, não é recomendado selecionar uma espécie para um determinado fim, baseando-se apenas nas características físicas da madeiras. A composição química é também, um parâmetro de qualidade de grande importância, tanto na produção de celulose e papel, quanto na geração de biomassa para energia, já que afetam diretamente na qualidade do produto final.

5.3 Análise química

As Tabelas 10, 11 e 12 apresentam as médias dos resultados da análise química das árvores.

Na Tabela 10, comparando o material genético *E. saligna* (5,5 anos) com o *E. saligna* (6 anos), observa-se que não houve diferença estatística significativa para

todos os resultados na composição química das árvores. Porém, o material genético de 5,5 anos apresentou valor muito inferior em seu teor de extrativos (1,61%).

O teor de extrativos no *E. saligna* de 6 anos (2,28%), pode ser considerada moderado, já que, de acordo com Toucini (2013), a faixa de variação de extrativos na madeira varia de 0,5 a 5 %. Esse resultado está de acordo com o encontrado por Arantes et al. (2011), que observaram em árvores clone de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, com idade de 6 anos, teor médio de extrativos, nas três classes de diâmetros avaliadas, de 2,91%.

Tabela 10. Resultado médio da composição química das árvores de *E. saligna* de 5,5 e 6 anos de idade

Parâmetros	Materiais genéticos		
	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>
	Avaré-IPEF 5,5 anos	HF-SP 6 anos	(Testemunha) HF-SP / 17 anos
Extrativos Totais (%)	1,61 ^{aA} (s = 0,33)	2,28 ^{aA} (s = 1,31)	4,07 ^B (s = 1,49)
Lignina (%)	24,48 ^{aA} (s = 2,98)	24,74 ^{aA} (s = 3,51)	23,37 ^A (s = 4,40)
Holocelulose (%)	77,13 ^{aA} (s = 1,08)	76,57 ^{aA} (s = 2,25)	69,75 ^B (s = 5,15)
Cinzas (%)	0,41 ^{aA} (s = 0,11)	0,30 ^{aA} (s = 0,12)	0,13 ^B (s = 0,07)

Em que: s = desvio padrão. Letras iguais na linha não diferem pelo teste de Tukey no nível de 5%. Letras minúsculas se referem a estatística da comparação dos *E. saligna* (5,5 e 6 anos). Letras maiúsculas referem-se a comparação dos *E. saligna* (5,5 e 6 anos) com a testemunha.

A espécie de *E. saligna*, segundo Alzate (2004), possui alta capacidade de regeneração por brotação. O *E. saligna* (6 anos) do presente estudo, é procedente do Horto Florestal de São Paulo e foi cultivado pelo sistema de talhadia – 3° rotação. É possível que devido as características da espécie e do cultivo, as árvores tenham tido um melhor desenvolvimento, afetando nas propriedades químicas da madeira. Outra hipótese, é que o processo de cernificação tenha ocorrido mais cedo do que no *E. saligna* (5,5 anos), cultivado pelo sistema de plantio de sementes.

O processo de cernificação é caracterizado pela morte de células (transformação de alburno em cerne), alterando assim, a constituição química das mesmas (SOARES et al.,2015).

A testemunha se difere estatisticamente dos dois materiais genéticos, no que diz respeito ao teor de extrativos e holocelulose, com percentual de extrativos muito mais elevado, o que já era esperado, devido à idade e densidade básica da mesma (17 e 0,641 g/cm³, respectivamente). Seu material genético também tem procedência do Horto Florestal de São Paulo e possui o mesmo tipo de sistema de cultivo que o *E. saligna* de 6 anos de idade.

Quanto a percentagem de cinzas, essas não apresentaram médias que se diferem pelo teste de Tukey. Como observado na Tabela 10, seus valores são baixos para os dois materiais genéticos (0,41 e 0,30%), estando em concordância com a literatura, que segundo Klock & Andrade (2013), as madeiras em geral, que crescem naturalmente em zonas temperadas contém de 0,20 a 0,90% de cinzas, onde quase sempre esse valor é menor que 0,50%. Ao compará-las com a testemunha, observa-se que essas se diferem estatisticamente da mesma, onde a testemunha apresenta uma média inferior a essas (0,13%).

O baixo teor de cinzas encontrado para os três materiais genéticos é um bom indicativo para uso dessas madeiras tanto para fins energéticos como para produção de celulose e papel.

Na Tabela 11, são mostradas as médias da composição química das árvores de *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos), para verificação da influência da espécie nas propriedades da madeira. Na qual foi constatado uma diferença significativa pelo teste de Tukey somente no percentual de holocelulose, onde o *E. grandis* (7 anos) apresentou média mais elevada (77,11%).

Tabela 11. Resultado médio da composição química das árvores de *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos)

Parâmetros	Materiais genéticos		
	<i>E. saligna</i>	<i>E. grandis</i>	<i>E. saligna</i>
	Avaré-IPEF 7 anos	Anhembi-IPEF 7 anos	(Testemunha) HF-SP / 17 anos
Extrativos Totais (%)	2,45 ^{aA} (s = 1,46)	2,33 ^{aA} (s = 0,79)	4,07 ^B (s = 1,49)
Lignina (%)	26,31 ^{aA} (s = 1,93)	24,69 ^{aA} (s = 2,34)	23,37 ^A (s = 4,40)
Holocelulose (%)	74,58 ^{aA} (s = 1,88)	77,11 ^{bA} (s = 0,97)	69,75 ^B (s = 5,15)
Cinzas (%)	0,49 ^{aA} (s = 0,25)	0,45 ^{aA} (s = 0,04)	0,13 ^B (s = 0,07)

Em que: s = desvio padrão. Letras iguais na linha não diferem pelo teste de Tukey no nível de 5%. Letras minúsculas se referem a estatística da comparação do *E. saligna* (7 anos) com o *E. grandis* (7 anos). Letras maiúsculas referem-se a comparação dos dois materiais genéticos com a testemunha.

A testemunha, assim como na condição analisada anteriormente, apresentou médias de holocelulose, extrativos e cinzas diferente estatisticamente do *E. saligna* (7 anos) e do *E. grandis* (7anos).

É interessante notar que, as espécies com os maiores percentuais de teor de extrativos e lignina, nas duas condições avaliadas, Tabelas 10 e 11 (*E. saligna* de 6 e 7 anos, respectivamente), também foram as que apresentaram maiores médias de densidade básica da madeira, Tabelas 7 e 8 (0,547 e 0,528 g/cm³, resp.). Segundo Rocha (2011), a presença de extrativos em maiores quantidades na madeira causa reflexo direto nos valores da densidade básica da mesma.

Quanto ao teor de lignina, pôde-se verificar que a espécie de *E. saligna* (7 anos), obteve maior valor (26,31%) (Tabela 11). De acordo com Foelkel (2009b), nas madeiras de Eucaliptos, principalmente as plantadas no Brasil, é abundante a quantidade de lignina na madeira, com uma ampla faixa de variação (de 20 a 30%). Um elevado teor de lignina é uma notável vantagem para uso energético/combustível. Porém, para a produção de celulose e papel, interessa madeiras com menores teores de lignina, já que esta afeta diretamente no processo de polpação.

Segundo Bassa (2002), o processo de polpação é fortemente influenciado pela composição química da madeira, a qual é de grande importância para a eficiência do processo, influenciando no consumo de reagentes, no rendimento em celulose e na quantidade de sólidos gerados. Os extrativos e a lignina são constituintes

considerados como indesejáveis no processo de produção de polpas celulósicas químicas, sendo suas corretas determinações indicativos que podem propiciar, indiretamente, estimativas sobre rendimento de processo e consumo de reagentes durante a polpação.

Para geração de energia, há interesse em mais altos teores de lignina, de extrativos e mais alta densidade básica da madeira. Maiores porcentagens de lignina na madeira proporcionam, entre outras, a vantagem de se utilizar a madeira para carbonização com a possibilidade de se obter carvão com maiores teores de carbono fixo em virtude de a lignina possuir porcentagens consideráveis de carbono elementar em sua composição. Este também aumenta o poder calorífico dos materiais ricos em seu teor, tornando-a um componente desejável na biomassa energética (FOELKEL, 2007a; SANTOS et al., 2016).

Quanto as cinzas, essas podem apresentar alta variação, muito em função de espécie, posição da biomassa no vegetal, idade, além de ser influenciado pelo local de crescimento (BRAND, 2010).

As cinzas afetam tanto o manuseio quanto os custos do processamento de conversão da biomassa em energia. Dependendo da magnitude do teor de cinzas, a energia disponível do combustível é reduzida proporcionalmente. Num processo de conversão termoquímica, a composição química da cinza pode apresentar problemas operacionais significativos, especialmente para os processos de combustão, onde a cinza pode reagir para formar uma "escória", uma fase líquida formada a temperaturas elevadas, o que pode reduzir o rendimento da biomassa e resultar em custos operacionais elevados (MCKENDRY, 2002).

As cinzas são sempre indesejáveis no uso dos resíduos, tanto para celulose, lenha ou carvão vegetal. Elas só serão interessantes como resíduo fertilizante após a combustão da madeira, podendo retornar às florestas para melhoria da fertilidade do solo (FOELKEL, 2007a).

Sendo assim, baseando-se na composição química da madeira, poderíamos dizer que na primeira condição analisada (Tabela 10), a espécie de *E. saligna* (5,5) é melhor indicada para produção de polpa celulósica, já que possui baixo teor de extrativos e elevada percentagem de holocelulose. Enquanto o *E. saligna* (6,0 anos), por obter um teor de extrativos moderado e baixo teor de cinzas, poderia ser utilizado como biomassa para uso energético.

Na segunda condição analisada (Tabela 11), o *E. saligna* (7 anos) que apresentou maiores médias de extrativos (2,45%) e lignina (26,31%), e baixo percentual de cinzas (0,49%), o torna indicado para uso energético. Já o *E. grandis* (7 anos), apresentou elevada percentagem de holocelulose (77,11%), baixo teor de cinzas (0,45%) e moderado teor de extrativos (2,33%), sendo indicada para produção de celulose e papel.

A Tabela 12 apresenta os valores médios da composição química do *E. saligna* nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos. Ao avaliar a influência da idade na composição química da madeira, observa-se que houve um acréscimo no teor de extrativos com o avanço da idade das árvores, pelo qual, o material genético de 17 anos se difere significativamente das outras procedências.

Tabela 12. Composição química das árvores de *E. saligna* nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos

Parâmetros	Materiais genéticos			
	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>
	Avaré-IPEF 5,5 anos	HF-SP 6 anos	Avaré-IPEF 7 anos	(Testemunha) HF-SP / 17 anos
Extrativos Totais (%)	1,61 ^a	2,28 ^a	2,45 ^a	4,07 ^b
Lignina (%)	24,48 ^a	24,74 ^a	26,31 ^a	23,37 ^b
Holocelulose (%)	77,13 ^a	76,57 ^a	74,58 ^a	69,75 ^b
Cinzas (%)	0,41 ^a	0,30 ^{ab}	0,49 ^a	0,13 ^b

Em que: Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5%.

Soares et al. (2015), também observaram aumento no teor de extrativo na madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* em relação a idade, segundo os autores, esse fenômeno pode ser justificado, em razão do início do processo de cernificação, no qual ocorre a transformação do alburno em cerne.

À medida que uma planta lenhosa envelhece, o alburno (madeira periférica e ativa no transporte de água) perde suas principais funções de fluxo de água, bem como transporte e armazenamento de carboidratos, sendo convertido em cerne (madeira central, muitas vezes de coloração escura), cujo suas principais funções são resistência e suporte mecânico. Essa transição do alburno em cerne pode ser gradual ou abrupta e é marcado por vários fenômenos incluindo a senescência e a morte do parênquima, bem como a oclusão do vaso (MICCO et al., 2016). Segundo Rowell et

al. (2005), a maioria dos extrativos tanto em coníferas quanto em folhosas, estão localizados no cerne.

Foelkel (2015) ressalta que a idade da árvore afeta o teor de extrativos da madeira, assim como, suas dimensões, densidade básica, percentual de casca e muitas outras propriedades fundamentais da madeira. Onde florestas mais velhas de um mesmo clone tendem a possuir proporcionalmente mais tronco e mais madeira, maiores densidades, maiores volumes por árvore, maiores densidades energéticas e menores custos de colheita.

Para a holocelulose, se observa um decréscimo nas médias com o aumento da idade das árvores, esse resultado é consequente ao aumento nos teores de extrativos e lignina que ocorrem na madeira. A holocelulose é um componente químico muito desejável na produção de celulose e papel, pois constitui as hemiceluloses e a celulose. Maiores proporções de holocelulose resultam em maiores rendimentos no processo de polpação e menor consumo específico de madeira.

A elevada percentagem de extrativos e densidade básica da testemunha (4,07% e 0,641 g/cm³, respectivamente), e a queda no percentual de holocelulose com aumento da idade, sugere essa espécie com grande potencial para uso combustível.

Quanto ao teor de cinzas não foi observado nenhum acréscimo ou decréscimo contínuo com o aumento da idade. O que se observa é que a testemunha se difere estatisticamente das árvores de *E. saligna* nas idades de 5,5 e 7 anos, com um valor muito inferior (0,13%).

Na literatura trabalhos mostram que o teor de cinzas tende a diminuir com o avanço da idade. Morais et al. (2017), verificaram em árvores clone de *Eucalyptus urograndis* com idade de 1 a 8 anos, que o teor de cinzas diminuiu com o avanço da idade, onde valores de 0,50% foram encontrados em árvores com apenas 1 ano e um mínimo de 0,12% foi atingido aos 8 anos de idade. Segundo os autores, as árvores mais jovens requerem maiores quantidades de minerais, por estarem em uma fase de crescimento onde o metabolismo é acelerado, justificando assim o maior teor de cinzas.

5.4 Polpação Kraft

Os valores encontrados para o rendimento bruto e depurado, teor de rejeitos base madeira e base celulose, número Kappa e consumo específico de madeira, obtidos no cozimento kraft, estão apresentados nas Tabelas 13 e 14.

A testemunha (*E. saligna* -17 anos), não participou do processo de polpação. Isso se deve ao fato que, os parâmetros de qualidade da madeira desse material genético estão fora dos parâmetros exigidos para produção de celulose e papel. A densidade básica, por exemplo, por ser muito elevada ($0,641 \text{ g/cm}^3$), dificulta a picagem de cavacos, podendo ocasionar problemas no picador, além de exigir cargas muito elevadas do licor de cozimento, para que ocorra a deslignificação da madeira.

Segundo Foelkel (2009b), quanto mais densa a madeira, maior é a quantidade de paredes celulares e de substâncias em um mesmo volume de madeira, ou seja, menor volume de vazios (porosidade). Isso traz enorme efeito na acessibilidade e na capilaridade de retenção do licor de cozimento pelos cavacos. As madeiras mais densas também resultam em geral, a cavacos mais espessos, que inevitavelmente aumentam o teor de rejeitos, o consumo de álcali e reduzem o rendimento. O autor ainda ressalta que para se trabalhar com madeiras de densidades elevadas, deveriam as fábricas utilizar picadores com ajustes de facas especiais para elas.

Sendo assim, visto que a densidade básica da testemunha é classificada como muito pesada e devido a algumas propriedades químicas da madeira não estarem dentro dos parâmetros de qualidade para produção de celulose (como o elevado teor de extrativo e baixo teor de holocelulose), não foi determinado a qualidade da celulose para a mesma.

Tabela 13. Resultados médios do cozimento Kraft dos materiais genéticos de *E. saligna* nas idades de 5,5 e 6 anos

Materiais Genéticos	<i>E. saligna</i>		<i>E. saligna</i>		<i>E. saligna</i>
	Avaré-IPEF	Desvio	HF - SP	Desvio	(Testemunha)
	5,5 anos	Padrão	6 anos	Padrão	HF-SP / 17 anos
Rendimento bruto (%)	51,26 ^a	1,37	50,04 ^b	1,07	Nd
Rendimento depurado (%)	50,54 ^a	1,34	47,85 ^b	1,95	--
Rej.bm (%)	0,72 ^a	0,48	2,19 ^b	1,19	--
Rej.bcel (%)	1,39 ^a	0,91	4,40 ^b	2,41	--
Número kappa	16,41 ^a	1,64	17,94 ^a	2,64	--
CEM (m ³ /t cel. as.)	3,9 ^a	0,19	3,8 ^a	0,2	--

Em que: Rej.bm = Rejeito base madeira; Rej.bcel = Rejeito base celulose; CEM = Consumo Específico de Madeira. Nd = não determinado. Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5%.

Analisando a Tabela 13, verifica-se que houve diferença significativa nas médias do rendimento bruto, rendimento depurado e nos teores de rejeitos (base madeira e base celulose), entre os dois materiais genéticos analisados.

O material genético de 6 anos apresentou teor de rejeitos muito elevado, diminuindo bruscamente seu rendimento depurado. Comparando-o com o *E. saligna* de 5,5 anos, observa-se que este último obteve melhores resultados na polpação kraft, com maiores rendimentos, menores teores de rejeitos e menor kappa.

De acordo com Gomide et al. (2005), o rendimento estabelecido no Brasil como limite mínimo para seleção de clones, é de 50%. Segundo os autores, o rendimento da polpa como parâmetro de qualidade global é perfeitamente válido, uma vez que esta característica tecnológica é consequência de vários fatores, abrangendo características anatômicas e químicas da madeira, bem como a demanda alcalina por produção de celulose.

A diferença significativa nas médias dos teores de rejeitos e rendimentos entre as duas idades, podem ter sido influenciadas pelas características físicas e químicas da madeira.

Observa-se que o *E. saligna* (6 anos), que apresentou menor rendimento depurado (47,85%) e maiores teores de rejeitos (2,19 e 4,40%), também possui densidade básica, teores de extrativos e lignina mais elevados que o *E. saligna* (5,5 anos). Esse resultado está de acordo com o encontrado por Santos e Sansígolo (2007), que ao estudarem clones de alta e baixa densidade para polpa branqueada,

observaram um decréscimo no rendimento de polpa e aumento no teor de rejeitos e kappa, quando a densidade aumenta de 0,440 a 0,508 g/cm³.

Quanto as propriedades químicas, os teores de extrativo e de lignina diminuem significativamente o rendimento em polpa, por consumirem grande parte do licor branco nos primeiros minutos de cozimento. Quando a polpação alcança a temperatura máxima, onde normalmente deve ocorrer maior deslignificação da celulose, esta não se deslignifica com tanta eficácia por falta de licor e resulta em baixos rendimentos e altos teores de rejeitos.

Para Klock & Andrade (2013), uma deslignificação ideal deveria resultar na remoção total da lignina sem ataque químico dos polissacarídeos (celulose e hemiceluloses), porém não há procedimento de deslignificação que satisfaça este requerimento.

O número kappa também é de grande importância na produção de celulose, sendo um indicativo do grau de deslignificação da madeira, ou seja, é a quantidade de lignina residual encontrada na polpa. Onde, menor número kappa significa melhor dissociação da lignina nas fibras.

Observa-se na Tabela 13, que o número kappa aumenta conforme o acréscimo do teor de rejeitos, pois estes, são pedaços de cavacos que não foram deslignificados no cozimento, com quantidades significativas de lignina residual.

Segundo Foelkel (2007b), o número Kappa normalmente utilizado pelas indústrias na polpação Kraft, está entre 16 a 19. O autor ressalta ainda, que o Kappa tem sua influência direta sobre os rejeitos, de modo que, se o cozimento for para números kappa 14 a 16, o teor de rejeitos será muito mais baixo do que se o cozimento almejar números kappa 17 a 19, como observado nesse estudo.

Santos et al. (2012b), ao estudarem a madeira de *Acacia melanoxylon* para produção de celulose, observaram que as amostras que apresentavam menor número kappa, também resultaram em maior produção de polpa, sendo consistente com a composição química da madeira, que apresentou-se vantajosa, em termos de menores teores de lignina e extrativos.

Quanto ao CEM, este está relacionado com a densidade básica da madeira e o rendimento depurado da polpação. Apesar de haver diferença estatística no rendimento e na densidade básica da madeira dos dois materiais genéticos, não houve diferença significativa no Consumo Específico de Madeira (CEM). Sendo seu valores muito aproximados (3,9 e 3,8 resp.).

Era de se esperar, que o *E. saligna* (6 anos), por apresentar densidade básica mais elevada (0,547g/cm³ contra 0,508g/cm³ para a espécie de 5,5 anos), exigisse menor CEM. Porém, a queda no rendimento depurado aumentou seu CEM. A composição química desse material genético pode ter sido um fator influenciador decisivo, já que apresenta maiores teores de extrativos e lignina na madeira. Esses constituintes químicos, como já discutido, dificultam ainda mais o processo de separação das fibras, proporcionando menores rendimento em polpa.

Também deve-se levar em consideração que, densidades mais altas exigem menor CEM até certo ponto. Pois se a densidade básica for muito elevada, o efeito inverte, já que madeiras muito densas tem dificuldade de se deslignificar, gerando alta percentagem de rejeitos e menor rendimento em polpa.

Na Tabela 14, comparando o *E. saligna* (7 anos) com o *E. grandis* (7 anos), analisando a influência da espécie nos resultados da polpação kraft, observa-se que não houve diferença significativa nas médias de rendimentos, teores de rejeitos e número kappa.

No entanto, a espécie de *E. grandis* (7 anos), obteve melhores resultados de polpação, com maiores rendimentos e menores teores de rejeitos. O número kappa é muito semelhante para as duas espécies, mesmo com teores de rejeitos mais elevado para o *E. saligna* (7 anos).

Tabela 14. Resultados médios do cozimento Kraft das árvores de *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos)

Materiais Genéticos	<i>E. saligna</i>		<i>E. grandis</i>		<i>E. saligna</i> (Testemunha) HF-SP / 17 anos
	Avaré-IPEF 7 anos	Desvio Padrão	Anhembi-IPEF 7 anos	Desvio Padrão	
Rendimento bruto (%)	50,10 ^a	1,69	51,51 ^a	2,81	Nd
Rendimento depurado (%)	49,00 ^a	1,39	50,81 ^a	2,61	--
Rej.bm (%)	1,10 ^a	1,33	0,70 ^a	0,87	--
Rej.bcel (%)	2,15 ^a	2,50	1,34 ^a	1,66	--
Número kappa	15,77 ^a	1,10	15,51 ^a	1,71	--
CEM (m ³ /t cel. as.)	3,9 ^a	0,22	4,2 ^b	0,22	--

Em que: Rej.bm = Rejeito base madeira; Rej.bcel = Rejeito base celulose; CEM = Consumo Específico de Madeira. Nd = não determinado. Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5%.

O rendimento depurado do *E. grandis* está dentro da faixa estabelecida pelas indústrias, 50 % segundo Gomide et al. (2005). O *E. grandis* (7 anos) como já visto, apresenta menor densidade básica que a madeira de *E. saligna* (7 anos) (0,472 e

0,528 g/cm³, respectivamente). A densidade é um dos parâmetros mais importantes no estudo da madeira para produção de celulose e papel, pois esta tem efeito direto sobre o rendimento, consumo de álcali, teores de rejeitos, CEM e outros.

Queiroz et al. (2004), ao avaliarem a influência da densidade básica da madeira na qualidade da polpa kraft, recomendaram o uso de madeiras de baixa densidade para a produção de celulose, por apresentarem maior rendimento depurado, viscosidade da polpa mais elevada, menor carga de álcali no cozimento, menor teor de sólidos no licor residual e menor consumo de reagentes químicos no branqueamento.

Quanto ao Consumo Específico de Madeira (CEM), houve diferença significativa nos resultados dos dois materiais genéticos (Tabela 14). Onde, o *E. grandis* que embora tenha apresentado maiores rendimentos e menores teores de rejeitos, apresentou maior CEM, ou seja, essas exigem maior consumo de madeira para cada tonelada de polpa produzida.

Esse resultado já era esperado, considerando que o *E. grandis* (7 anos) apresenta densidade básica significativamente menor que *E. saligna* (7 anos). O mesmo pôde ser observado por Gomide et al. (2005), que ao estudarem clones de *Eucalyptus* para produção de celulose kraft, notaram que a densidade básica relativamente baixa do clone B (0,465 g/cm³) resultou em alto consumo específico de madeira, mesmo com o alto rendimento de celulose.

O CEM é muito representativo para a indústria de celulose e papel, pois madeiras de densidades baixas exigem maior consumo de madeira no digestor para produzir a mesma quantidade de polpa que uma madeira de densidade alta produziria.

Quanto a influência do teor de extrativos na qualidade da polpa celulósica, comparando o *E. saligna* (7 anos) com o *E. grandis* (7 anos), esses tiveram seus valores muito aproximados (2,45 e 2,33%, respectivamente). Quantitativamente, essa pequena diferença de 0,12% possivelmente não mudaria o comportamento entre as duas madeiras no processo de polpação.

Destaca-se nessa condição analisada, a influência da espécie, principalmente por suas propriedades físicas, como a densidade básica da madeira. O *E. grandis* além de apresentar melhores resultados no processo de polpação, esta se mostra mais produtiva em termos de crescimento das árvores, como já observado na Tabela 2. Tornando esse material genético ainda mais vantajoso de ser utilizado.

5.5 Análise do poder calorífico

O Poder Calorífico Superior (PCS), Poder Calorífico Inferior (PCI), Poder Calorífico Útil (PCU) e teor de umidade da madeira tem seus valores apresentados nas Tabelas 15 e 16 e nas Figuras 14 e 15.

De acordo com os resultados da Tabela 15, analisando as árvores de *E. saligna* nas idades de 5,5 e 6 anos, percebe-se que não houve diferença significativa na média dos resultados do PCS, PCI e PCU entre os materiais genéticos avaliados.

Tabela 15. Média dos valores do Poder Calorífico Superior (PCS), Poder Calorífico Inferior (PCI), Poder Calorífico Útil (PCU) e teor de umidade das árvores de *E. saligna* (5,5 anos), *E. saligna* (6 anos) e Testemunha

Espécie	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>
	Avaré-IPEF (5,5 anos)	HF-SP (6 anos)	Testemunha HF-SP (17 anos)
PCS (kcal kg ⁻¹)	4.281 ^{aA}	4.248 ^{aA}	4.323 ^A
PCI (kcal kg ⁻¹)	3.957 ^{aA}	3.924 ^{aA}	3.999 ^A
PCU (kcal kg ⁻¹)	3.489 ^{aA}	3.545 ^{aA}	3.541 ^A
Umidade (%)	10,27 ^{aA}	8,37 ^{bB}	9,96 ^A

Em que: Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5%. Letras minúsculas se referem a estatística da comparação do *E. saligna* (5,5 anos) com o *E. saligna* (6 anos). Letras maiúsculas referem-se a comparação dos dois materiais genéticos com a testemunha.

Segundo Barcellos et al. (2005), a madeira em geral, possui em média, 4.400 kcal kg⁻¹. No entanto, é grande a faixa de variação do PCS encontrado nas madeiras. De acordo com Brito (1993), essa variação vai de 3.500 a 5.000 Kcal kg⁻¹. Isso porque o rendimento energético de um processo de combustão da madeira, depende de vários fatores, como teor de umidade, constituição química da madeira, substâncias minerais que variam com a espécie, densidade básica e outros (QUIRINO et al., 2005; BARCELLOS et al., 2005).

Na literatura, trabalhos mostram que os valores encontrados nesse estudo, estão dentro do encontrado para espécies do gênero. Nones et al. (2015), observaram para *Eucalyptus benthamii* na idade de 5 anos PCS de 4.067 kcal kg⁻¹ e para árvores de 13 anos PCS de 4.194 kcal kg⁻¹. Soares et al. (2014) encontraram em híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* com idade de 7 anos, PCS de 4.385 kcal kg⁻¹. Já Kumar et al. (2010), em híbridos de *Eucalyptus* nas idades de 2 a 6 anos, observaram PCS variando de 4.562 a 4.657 kcal kg⁻¹.

O PCS em termos de pesquisa, é o mais usual. Pois durante a queima da madeira, esta produz água em forma de vapor, obtida a partir da oxidação do hidrogênio do combustível. Essa água de formação condensa, liberando calor. O PCS leva em consideração esse calor liberado pela condensação da água de formação, é por isso que o valor do PCS será sempre mais elevado que o PCI e PCU.

Como observado na Tabela 15, as árvores que apresentaram maiores médias do poder calorífico, foram da espécie *E. saligna* (5,5 anos). Essas também tiveram maior percentagem de umidade em relação as árvores de *E. saligna* (6 anos), com diferença significativa entre elas.

As árvores de *E. saligna* (5,5 anos), apresentaram neste estudo, menor densidade básica, menores teores de extrativos e de lignina, já citados anteriormente. Com isso, era esperado que as árvores de *E. saligna* (6 anos) apresentassem maiores valores de poder calorífico. Já que segundo Barcellos et al. (2005), a madeira, em geral, seja ela para produção de carvão ou uso em caldeiras, deve possuir as seguintes qualidades: elevada densidade; alto teor de lignina; baixa umidade (qualidade não da madeira mas do produto energético); e baixo teor de minerais. No entanto, os resultados para os dois materiais genéticos não apresentaram diferenças significativas pelo teste de Tukey ao nível de 5%.

Embora a literatura muito ressalte a influência da densidade básica e da composição química da madeira sobre o poder calorífico, nela é encontrada também outros trabalhos com comportamentos semelhantes ao deste estudo.

Carneiro et al. (2014), perceberam que os clones de *E. urophylla* × *E. grandis*, que apresentaram maior densidade básica (variando de 0,49 a 0,56 g/cm³) também apresentaram menor média de PCS, sendo este igual a 4.542 em kcal kg⁻¹.

Dessa mesma forma, Santana et al. (2012), em clones de *E. grandis* × *E. urophylla*, encontraram para clone mais jovem (aprox. 3 anos), de menor densidade e teor de extrativos, PCS de 4.650 kcal kg⁻¹, sendo este mais elevado que o clone de 7 anos com densidade e teor de extrativos mais elevados, seu PCS foi igual a 4.613 kcal kg⁻¹.

Pensando no que pode ser mais usual em uma indústria que utiliza a madeira como combustível, a Figura 14 traz os resultados do PCS e PCI em kcal por m³ de madeira seca, que é perfeitamente aceito, já que segundo Nogueira et al. (2000), o poder calorífico de um material, pode ser medido tanto em kcal kg⁻¹ quanto em Kcal m⁻³.

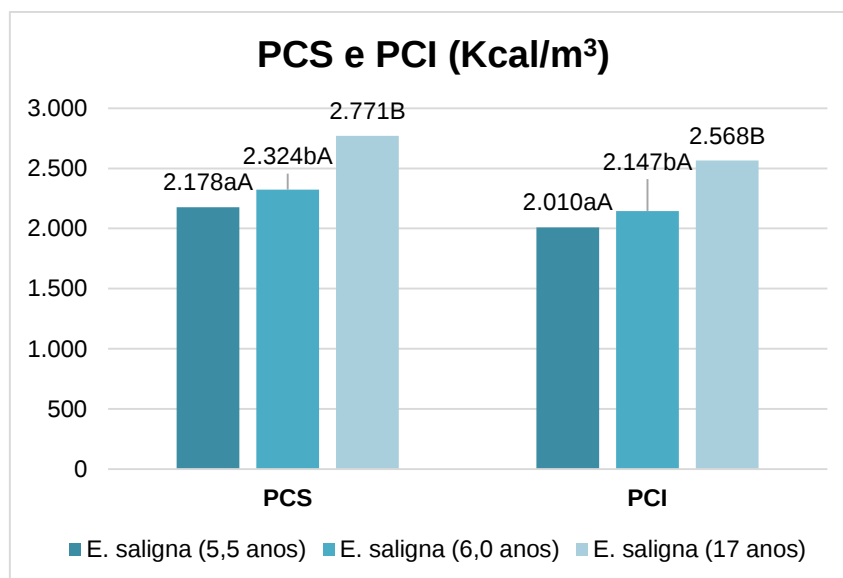


Figura 14. PCS e PCI em Kcal/m³ das árvores de *E. saligna* nas idades de 5,5 e 6 anos e Testemunha (*E. saligna* - 17 anos)

NOTA: Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5%. Letras minúsculas se referem a estatística da comparação do *E. saligna* (5,5 anos) com o *E. saligna* (6 anos). Letras maiúsculas referem-se a comparação dos dois materiais genéticos com a testemunha.

Analisando a Figura 14, percebe-se que a quantidade de energia armazenada por m³ de madeira seca foi maior em madeiras de densidades mais elevadas (Tabela 7). Houve diferença significativa entre as duas espécies e dessas com a testemunha. Nota-se que os resultados são inversos a Tabela 15, onde as árvores de *E. saligna* (6 anos) que antes apresentaram menor PC em Kcal kg⁻¹ agora apresentam média mais elevada em Kcal m³. Com exceção da testemunha, que permanece com maior poder energético, efeito de sua densidade que é bastante elevada.

O mesmo pôde ser observado por Carneiro et al. (2014) e Rocha (2011), que ao transformarem o poder calorífico para energia em m³, perceberam que as madeiras que apresentaram menores médias de PC em kcal/kg⁻¹, passaram a ter médias mais elevadas em energia por m³, semelhantemente, essas mesmas árvores apresentaram as maiores médias de densidade básica da madeira.

A Tabela 16 mostra os resultados do poder calorífico e umidade das árvores de *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos), onde foi analisado a influência da espécie nos resultados, lembrando que os dois materiais genéticos foram plantados sobre as mesmas condições de plantios, adubação e sistema de cultivo.

Tabela 16. Média dos valores do Poder Calorífico Superior (PCS), Poder Calorífico Inferior (PCI), Poder Calorífico Útil (PCU) e teor de umidade das árvores de *E. saligna* (7 anos), *E. grandis* (7 anos) e Testemunha

Espécie	<i>E. saligna</i> Avaré-IPEF (7 anos)	<i>E. grandis</i> Anhembí-IPEF (7 anos)	<i>E. saligna</i> Testemunha HF-SP (17 anos)
PCS (kcal kg ⁻¹)	4.285 ^{aA}	4.209 ^{bB}	4.323 ^A
PCI (kcal kg ⁻¹)	3.961 ^{aA}	3.884 ^{bB}	3.999 ^A
PCU (kcal kg ⁻¹)	3.458 ^{aA}	3.452 ^{aA}	3.541 ^B
Umidade (%)	11,02 ^{aA}	9,65 ^{bB}	9,96 ^B

Em que: Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5%. Letras minúsculas se referem a estatística da comparação do *E. saligna* (7 anos) com o *E. grandis* (7 anos). Letras maiúsculas referem-se a comparação dos dois materiais genéticos com a testemunha.

Os resultados mostraram diferença estatística nas médias do PCS e PCI entre as duas espécies, mostrando a influência da espécie nessa propriedade energética. O *E. saligna* (7 anos) que apresentou média mais elevada, é também a espécie de maior densidade, teor de extrativos e lignina.

As médias do PCS para o *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos), estão dentro da faixa de variação da biomassa madeira. Porém, esses valores estão abaixo do encontrado por alguns autores. Vale et al. (2000) observaram para árvores de *E. grandis* de 7 anos, PCS igual a 4.641 kcal/kg⁻¹. Santana et al. (2012) relataram para clones de *E. grandis* x *E. urophylla* de 7 anos, PCS de 4.613 kcal/kg⁻¹. Da mesma forma, Lemenih e Bekele (2004), ao estudarem espécies de *Eucalyptus* da Etiópia, relataram PCS que variaram de 4.536 a 4.599 kcal kg⁻¹ para *E. saligna* e de 4.513 a 4.641 kcal kg⁻¹ para árvores de *E. grandis*.

Quanto ao PCU as duas espécies não se diferem estatisticamente. Esse resultado é consequente do alto percentual de umidade da espécie de *E. saligna* (7 anos), que se difere do *E. grandis*.

De acordo com Gatto et al. (2003), o teor de umidade da madeira é um fator de grande importância, pois quanto maior a umidade, maior será a quantidade de energia necessária para evaporação da água e menor a produção de calor por unidade de massa. Que segundo Lima (2008), essa energia utilizada para evaporação da água, diminui o poder calorífico do combustível.

Sendo assim, fica evidenciado que a alta umidade das árvores de *E. saligna* (7 anos), provocaram uma queda elevada na média, quase se igualando ao *E. grandis*.

Quando comparado as duas espécies com a testemunha, verifica-se novamente a influência da espécie, já que esta apresenta valor mais elevado e se difere do *E. grandis* nos três parâmetros analisados (PCS, PCI e PCU). Do *E. saligna* (7 anos) a testemunha se difere somente no PCU, diferença possivelmente afetada pela elevada umidade da espécie mais jovem.

Os valores encontrados para o PCS e PCI em Kcal/m³ das árvores de *E. saligna* e *E. grandis* na idade de 7 anos, podem ser visualizados na Figura 15.

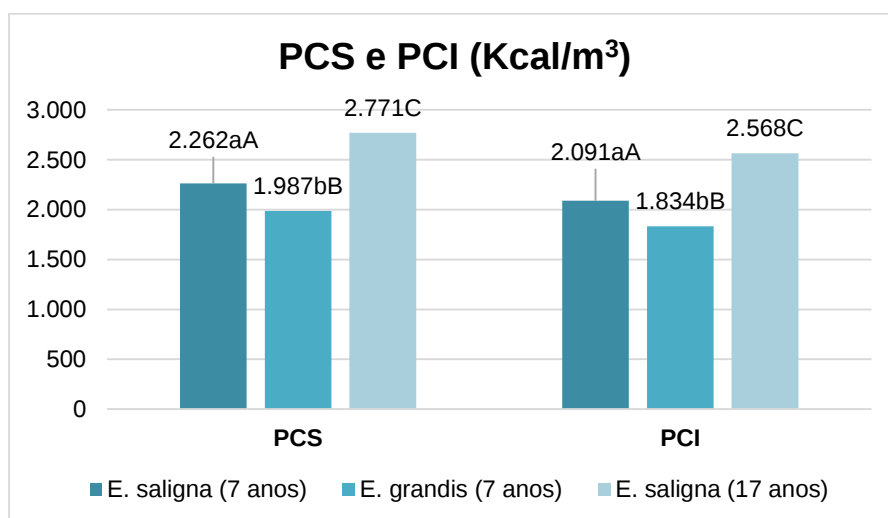


Figura 15. PCS e PCI em Kcal/m³ das árvores de *E. saligna* (7 anos), *E. grandis* (7 anos) e Testemunha (*E. saligna* - 17 anos)

NOTA: Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5%. Letras minúsculas se referem a estatística da comparação do *E. saligna* (7 anos) com o *E. grandis* (7 anos). Letras maiúsculas referem-se a comparação dos dois materiais genéticos com a testemunha.

Analisando a Figura 15, observou-se o mesmo comportamento que ocorreu na Figura 14 entre as espécies de *E. saligna* de 5,5 e 6 anos de idade. Pelo qual, a conversão de energia em kcal/kg⁻¹ para kcal/m³ permitiu que a espécie de maior densidade básica da madeira apresentasse maior poder calorífico. Isso porque quando se trabalha com volume de madeira seca, a densidade básica tem total influência, onde madeiras mais densas proporcionam maior Kcal de energia por m³ de madeira verde.

A diferença é que na primeira condição analisada, a espécie que apresentou menor PC em Kcal/kg⁻¹ apresentou média mais elevada em Kcal/m³. Esse comportamento não foi visto na Figura 15, pois as árvores que apresentaram as

maiores médias em Kcal/kg^{-1} são também as que apresentam maior densidade básica da madeira, por isso sua média permanece mais elevada em Kcal/m^3 .

Por haver diferenças significativas do poder calorífico entre as duas espécies (*E. saligna* 7 anos e *E. grandis* 7 anos), nas duas unidades de medida (Kcal/kg^{-1} e Kcal/m^3), observou-se que houve influência da espécie para esse parâmetro de qualidade energética. Semelhantemente, Carneiro et al. (2017) concluíram para clones de *Eucalyptus* influência do material genético e do sítio na qualidade da madeira para fins energéticos.

Continuando a analisar a Figura 15, observa-se que a testemunha se difere das duas espécies nos dois parâmetros analisados. Na Tabela 16 a testemunha se difere somente do *E. grandis*. Mas como na Figura 15 o resultado é influenciado pela densidade da madeira, o *E. saligna* de 7 anos se difere da testemunha por apresentar densidade inferior e estatisticamente diferente desta.

Em geral, o poder calorífico da madeira também é influenciado pelo teor de cinzas. Altos teores de cinzas contribuem para a redução do poder calorífico por unidade de massa, visto que os materiais minerais (cinzas) não participam do processo de combustão, mas são contabilizados na massa do combustível submetido ao processo de queima (BRAND, 2010).

O teor de cinzas dos materiais genéticos avaliados neste estudo, são considerados baixos, o que possivelmente não mudaria o comportamento das madeiras dos materiais genéticos avaliados nas duas condições.

Sendo assim, baseando-se nos resultados do poder calorífico, dentro de cada condição avaliada, é recomendado os seguintes materiais genéticos para uso energético:

- Condição 1: *E. saligna* (6 anos);
- Condição 2: *E. saligna* (7 anos).

As duas procedências, dentro de cada condição, são as que apresentaram maior poder calorífico (na primeira condição está sendo considerado o poder calorífico dado em Kcal/m^3 , onde foi observado diferença estatística nas médias). Considerando as características químicas e físicas da madeira, essas também são as espécies de maior densidade básica, maiores teores de extrativos e lignina e menor teor de umidade (com exceção do *E. saligna* - 7 anos para teor de umidade).

A Tabela 17, apresenta os resultados do poder calorífico e umidade das árvores de *E. saligna* nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos. Pelo qual, teve por objetivo avaliar a influência da idade nas propriedades energéticas dos materiais.

Tabela 17. Média dos valores do Poder Calorífico Superior (PCS), Poder Calorífico Inferior (PCI), Poder Calorífico Útil (PCU) e teor de umidade das árvores de *E. saligna* (5,5; 6; 7 e 17 anos)

Parâmetros	Materiais genéticos			
	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>	<i>E. saligna</i>
	Avaré-IPEF	HF-SP	Avaré-IPEF	(Testemunha)
	5,5 anos	6 anos	7 anos	HF-SP / 17 anos
PCS	4281 ^a	4248 ^a	4285 ^a	4323 ^a
PCI	3.957 ^a	3.924 ^a	3.961 ^a	3.999 ^a
PCU	3.489 ^a	3.545 ^a	3.458 ^a	3.541 ^a
Umidade %	10,27 ^{ab}	8,37 ^c	11,02 ^b	9,96 ^a

Em que: Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5%.

Para o poder calorífico (PCS, PCI e PCU) não foi observado diferença significativa nas médias dos diferentes materiais genéticos. Houve um acréscimo com o aumento da idade (com exceção as árvores de 6 anos de idade), porém não significativo estatisticamente. O que mostra que para esse parâmetro de qualidade energética, não houve influência da idade.

Embora o percentual de umidade tenha se apresentado com diferenças significativas entre os materiais, este não afetou no PCU de forma significante, já que suas médias não se diferem estatisticamente.

Os valores encontrados para o PCS e PCI em Kcal/m³ das árvores de *E. saligna* nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos, podem ser visualizados na Figura 16.

Observa-se que a testemunha é o único material genético que difere estatisticamente das outras procedências, com valor superior. No geral, fica evidente a influência da densidade básica da madeira, onde as espécies de maior densidade apresentaram maior poder calorífico (superior e inferior), mas quanto a idade, não percebe-se um acréscimo ou decréscimo em relação ao mesmo.

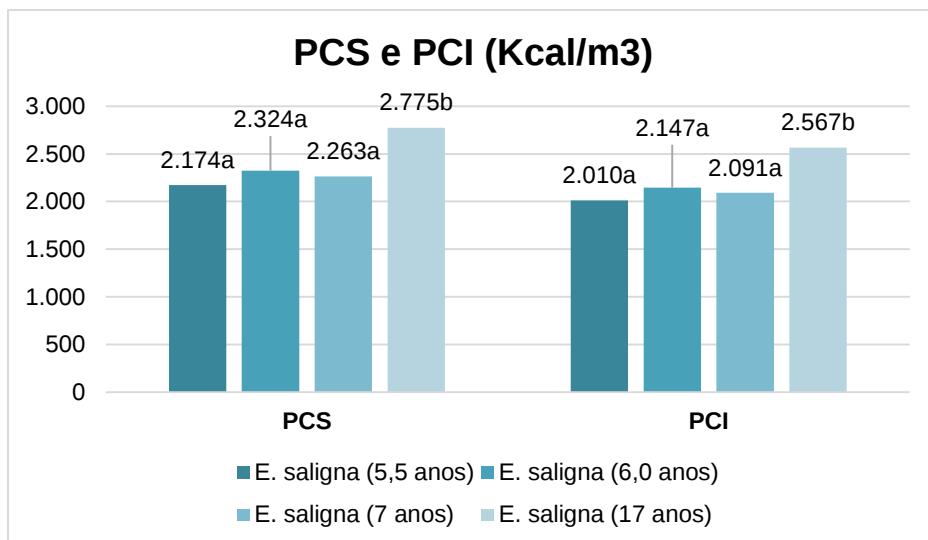


Figura 16. PCS e PCI em Kcal/m³ das árvores de *E. saligna* nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos.

NOTA: Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem significativamente pelo teste de Tukey no nível de 5%.

5.6 Análise de Carbono fixo e teor de voláteis

Nas Figuras 17 e 18, são apresentadas as médias do Teor de Voláteis (TV) e Carbono Fixo (CF) das procedências de *E. saligna* nas idade de 5,5 e 6 anos, avaliando a influência da procedência e sistema de plantio. Com posterior comparação dos dois materiais genéticos com a testemunha.

Observa-se na Figura 17, que não houve variação estatística nas médias de teor de voláteis e carbono fixo entre os materiais genéticos de *E. saligna* nas idades de 5,5 e 6 anos.

O percentual de TV e CF variam de acordo com cada procedência, mas em geral, o índice de materiais voláteis presentes na madeira segundo Brand (2010), está entre 75 e 85% e o índice de carbono fixo entre 15 e 25%.

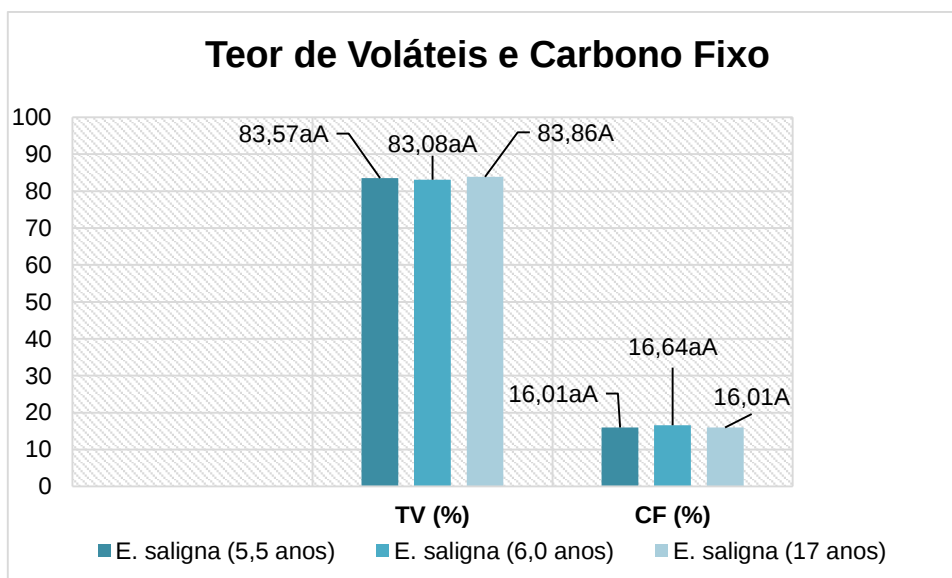


Figura 17. Resultado do Teor de Voláteis e Carbono Fixo da espécie *E. saligna* (5,5 e 6 anos) e Testemunha

NOTA: Letras iguais na linha não diferem pelo teste de Tukey no nível de 5%. Letras minúsculas se referem a estatística da comparação do *E. saligna* (5,5 anos) com o *E. saligna* (6 anos). Letras maiúsculas referem-se a comparação dos dois materiais genéticos com a testemunha.

As médias dos teores de materiais voláteis e carbono fixo visualizados na Figura 17, se encontram dentro dessa faixa de variação, sendo TV de 83,57% e CF igual a 16,01% para árvores de *E. saligna* com 5,5 anos e TV de 83,08% e CF de 16,64% para árvores de *E. saligna* de 6 anos. Kumar et al. (2011) encontraram valores de carbono fixo inferior para híbridos de *Eucalyptus* com as mesmas idades. Onde árvores com idades de 5 e 6 anos apresentaram carbono fixo de 15,38% e 14,98%, respectivamente.

De acordo com Foelkel (2007a), o melhor na madeira para uso energético, seria que a percentagem de voláteis fossem baixos. Isso porque os voláteis tendem a se liberar e a se perder nos processos de carbonização da madeira.

Combustíveis com altos índices de carbono fixo (baixo teor de voláteis), deverão queimar-se mais lentamente. Portanto, eles poderão requerer longo tempo de residência na fornalha para queima total, quando comparados com combustíveis que possuem baixo índice de carbono fixo (BRAND, 2010).

Na Figura 18 são apresentados os valores médios de Teor de Voláteis e Carbono Fixo das árvores de *E. saligna* (7anos) e *E. grandis* (7 anos).

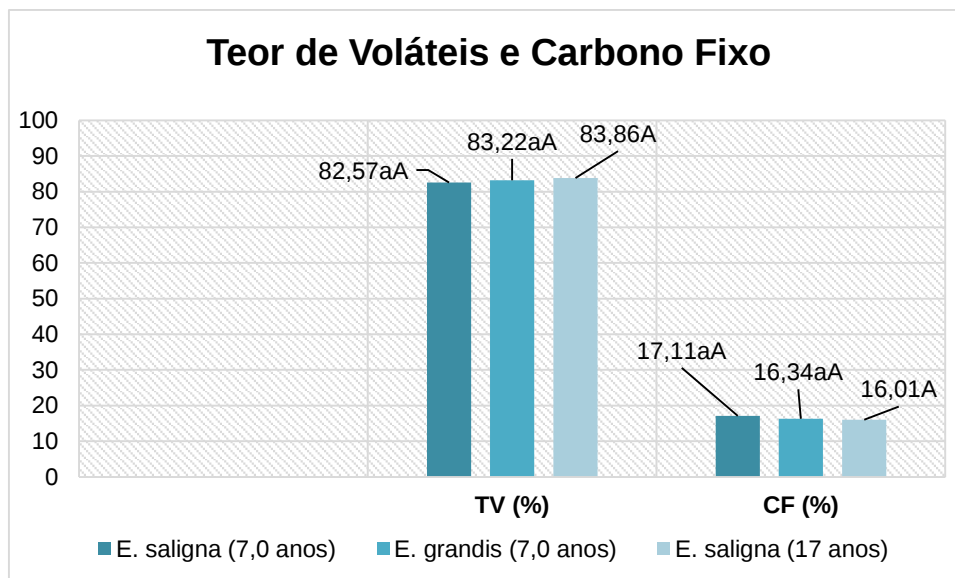


Figura 18. Resultado do Teor de Voláteis e Carbono Fixo das espécies *E. saligna* (7 anos), *E. grandis* (7 anos) e Testemunha

NOTA: Letras iguais na linha não diferem pelo teste de Tukey no nível de 5%. Letras minúsculas se referem a estatística da comparação do *E. saligna* (7 anos) com o *E. grandis* (7 anos). Letras maiúsculas referem-se a comparação dos dois materiais genéticos com a testemunha.

Ao avaliar estatisticamente as árvores de *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos), observando a influência da espécie sobre as características energéticas da madeira, nota-se que não houve diferença significativa nas médias de TV e CF. Porém, o *E. saligna* (7 anos) obteve menor média de TV e a maior média de CF.

É interessante notar, nas Figuras 17 e 18, que as árvores que apresentaram as maiores percentagens de carbono fixo (*E. saligna* - 6 anos; *E. saligna* - 7 anos), são as que apresentam maiores percentuais de lignina e densidade básica da madeira.

A testemunha semelhantemente nas Tabelas 17 e 18, apresentou menor carbono fixo que os outros materiais genéticos avaliados, porém sem diferença significativa pelo teste de Tukey. Baseando-se na densidade básica da madeira, esperava-se que a testemunha apresentasse valor mais elevado de carbono fixo, já que sua densidade se difere dos outros materiais genéticos, sendo este superior ($0,641 \text{ g/cm}^3$). No entanto, como já visto anteriormente, existem outros fatores que afetam o teor de voláteis e carbono fixo de um material, como a lignina, que de acordo com Machado et al. (2014), o carbono fixo é definido como a quantidade de carbono presente na madeira, na qual, a quantidade de carbono fixo fornecido por unidade de madeira é função do teor de lignina.

Neste estudo a testemunha apresentou o menor percentual de lignina entre todos os materiais genéticos (23,37%). Sendo assim, é possível que essa propriedade química do material tenha provocado baixo percentual de carbono fixo e consequentemente teor de voláteis elevado.

A análise de teor de voláteis e carbono fixo são de extrema importância quando o estudo da madeira é para fins energéticos. De acordo com Brand (2010), é possível estimar o grau de combustão de um combustível, pelo conhecimento do índice percentual de materiais voláteis e carbono fixo.

Sendo assim, baseando-se na análise de Carbono Fixo e Teor de Voláteis, visto que não houve diferença estatística entre os materiais genéticos nas duas condições analisadas, considerando que todos os valores de Carbono Fixo foram elevados, todas as espécies apresentam potencial para uso combustível, destacando-se as árvores de *E. saligna* (6 anos) na primeira condição e *E. saligna* (7 anos) para a segunda.

É importante ressaltar, como já citado, que um único parâmetro de qualidade da madeira não é unicamente suficiente para determinar seu uso final, a madeira por ser um material muito heterogêneo, exige que outras propriedades sejam avaliadas.

Na Figura 19 são apresentadas as médias de Teor de Voláteis e Carbono Fixo da espécie *E. saligna* nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos, com o intuito de avaliar a influência da idade nessa propriedade energética.

Os resultados apresentados na Figura 19 mostram que não houve diferença significativa entre as médias das quatro procedências, o que indica que não houve influência da idade sobre estes dois parâmetros de qualidade energética avaliados (TV e CF).

Mesmo que seus resultados não sejam estatisticamente diferentes, é interessante notar que houve um decréscimo do teor de voláteis e um acréscimo do carbono fixo com o aumento da idade, com exceção da testemunha.

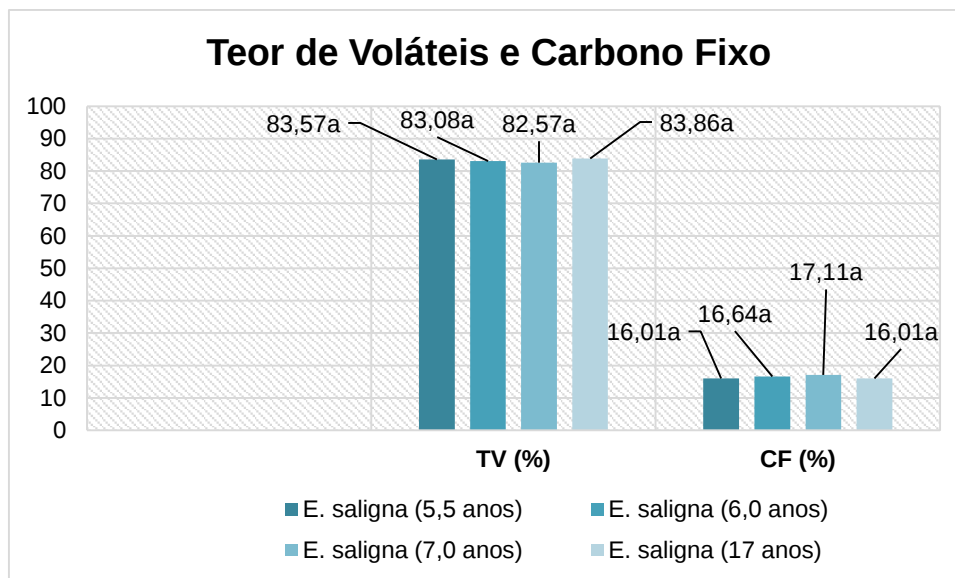


Figura 19. Resultados do Teor de Voláteis e Carbono Fixo das espécies *E. saligna* nas idades de 5,5; 6; 7 e 17 anos

NOTA: Letras iguais na linha não diferem pelo teste de Tukey ao nível de 5%.

Quando observado a composição química da madeira desses materiais (Tabela 12), verifica-se que os mesmos também tiveram um aumento no teor de lignina com o aumento da idade, com percentuais de 24,48%, 24,74% e 26,31% para *E. saligna* nas idades de 5,5; 6 e 7 anos respectivamente.

Com exceção da testemunha que apresentou valor inferior que se difere estatisticamente dos outros materiais genéticos (23,37%). Ou seja, as árvores que apresentaram aumento do teor de lignina consequentemente apresentaram aumento de seu carbono fixo, e a espécie que apresentou o menor percentual de lignina também mostrou menor carbono fixo (testemunha).

5.7 Análise Termogravimétrica (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Termogravimetria Diferencial (DTG)

Os gráficos das curvas da Análise Termogravimétrica (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Termogravimetria Diferencial (DTG), podem ser visualizados nas Figuras 20, 21 e 22.

A Análise Termogravimétrica (TG) permite o conhecimento da perda de massa em função do aumento da temperatura, estabelecendo a faixa de temperatura em que a massa de uma substância começa a se decompor, assim como, as reações de desidratação e decomposição da madeira (IONASHIRO, 2004).

Nos gráficos das Figuras 20, 21 e 22 podem ser visualizados dois estágios no processo de combustão, o primeiro de desidratação (perda de água) e o segundo de decomposição (perda de massa).

Nas curvas TG é possível a visualização de duas etapas de decomposição. A Amostra 1A da Figura 20, para melhor visualização das etapas nas curvas, mostra por meio de linhas verticais em cinza, o início e o término de cada etapa de desidratação e decomposição. Em que: a) etapa de desidratação; b) 1º etapa de decomposição; e c) 2º etapa de decomposição.

Na primeira etapa de decomposição da madeira, as hemiceluloses são primeiramente decompostas, já que estas são degradadas mais facilmente que a celulose e lignina, por possuírem baixo peso molecular. De acordo com Kim et al. (2006), as hemiceluloses são degradadas em temperaturas de 180 a 350°C.

A degradação da celulose se inicia no fim da 1º etapa de decomposição e termina na 2º etapa. Isso porque a celulose é mais difícil de se degradar do que as hemiceluloses, exigindo temperaturas mais elevadas. Para Yang et al. (2007), a celulose se decompõe em temperaturas entre 315 e 400 °C.

A lignina por possuir uma estrutura altamente complexa e rígida, se decompõe em uma faixa ampla de variação, onde a maior parte de sua degradação ocorre nas mais elevadas temperaturas, que de acordo com Carneiro et al. (2013), sua degradação se inicia a temperaturas próximas de 150°C com maior degradação em temperaturas acima de 450°C. Para Yang et al. (2007), a faixa de temperatura na degradação da lignina pode se estender de 160 a 900°C.

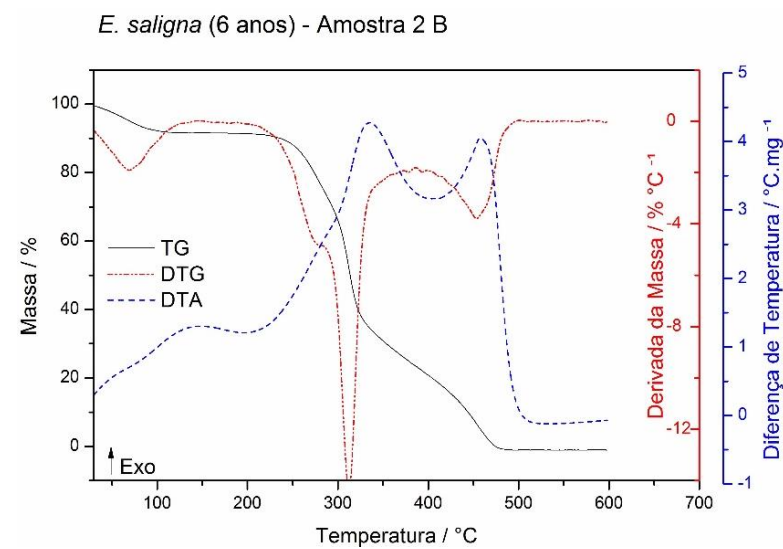
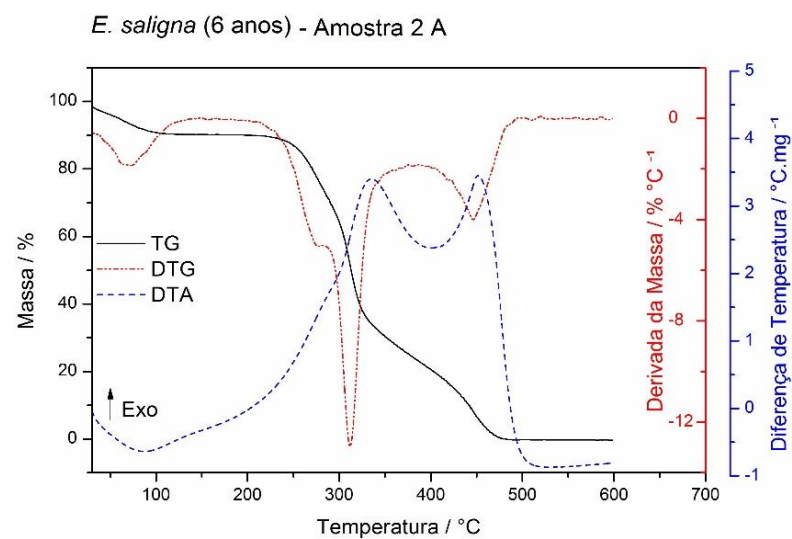
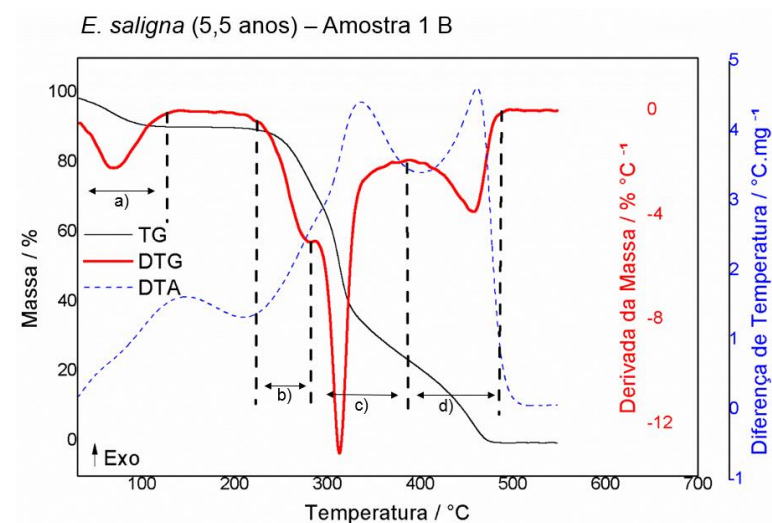
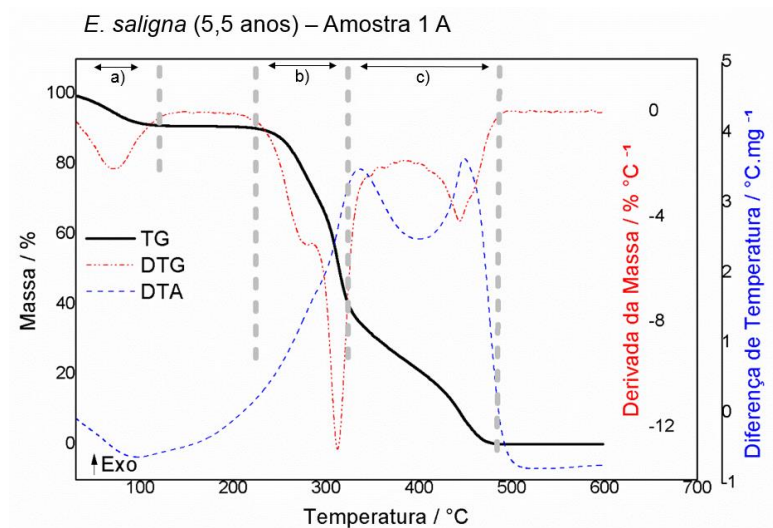


Figura 20. Curvas TG-DTA/DTG. TG = Análise Termogravimétrica; DTG = Derivada primeira da curva TG; DTA = Análise Térmica Diferencial

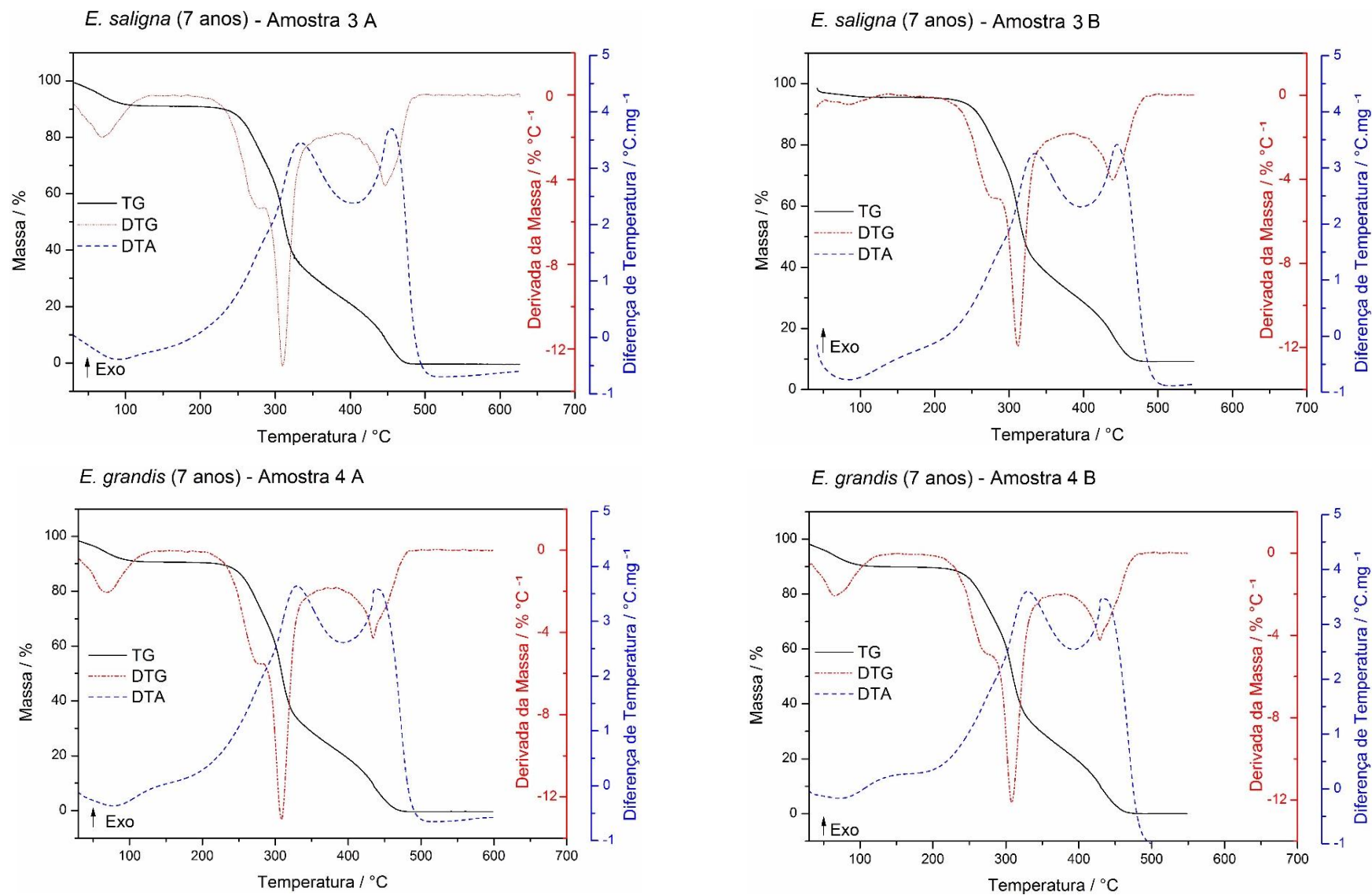


Figura 21. Curvas TG-DTA/DTG. TG = Análise Termogravimétrica; DTG = Derivada primeira da curva TG; DTA = Análise Térmica Diferencial

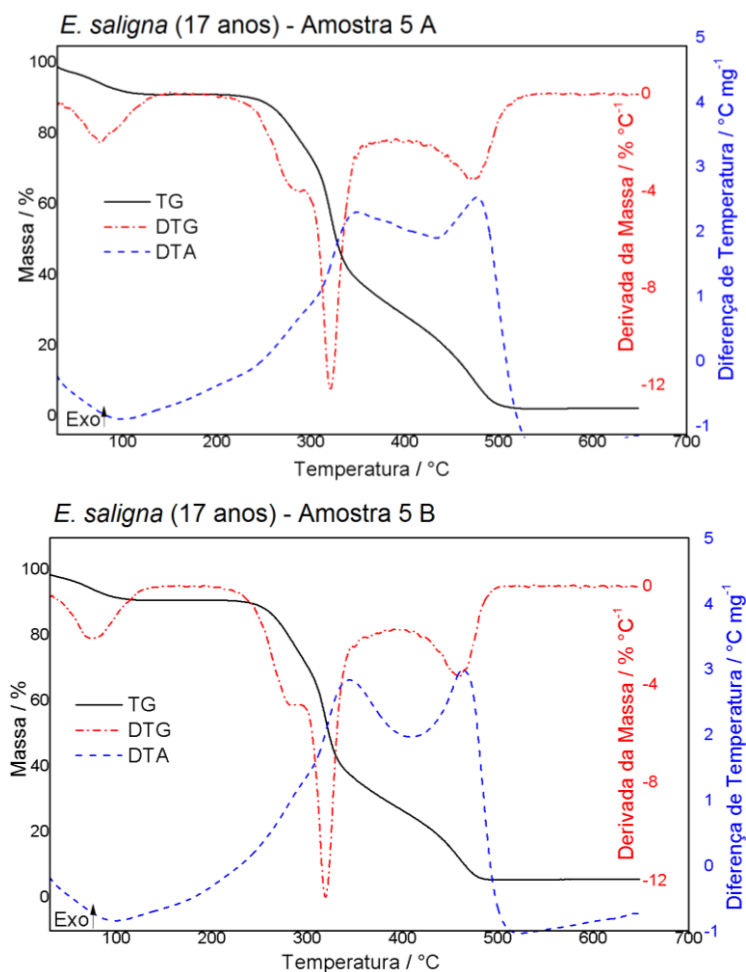


Figura 22. Curvas TG-DTA/DTG. TG = Análise Termogravimétrica; DTG = Derivada primeira da curva TG; DTA = Análise Térmica Diferencial.

Nas curvas TG de todos os gráficos das Figuras 20, 21 e 22 é possível observar apenas duas etapas de perdas de massa depois da desidratação, como já visto. Porém, a madeira é constituída principalmente pelas hemiceluloses, celulosas e lignina, e quando esta é exposta a elevadas temperaturas, sofre decomposição térmica desses três componentes. No entanto, na curva TG não foi possível a visualização da degradação da lignina.

A curva exata da decomposição da lignina foi possível visualizar na curva DTG (derivada primeira das curvas TG). A derivada da massa (DTG) tem a grande vantagem de mostrar curvas que ficam sobrepostas e com isso não são possíveis de serem visualizadas nas curvas TG.

De acordo com Ionashiro (2004), as curvas obtidas pela derivada da massa (DTG), permite a obtenção de informações adicionais, nas quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa.

sofridas pela amostra. Os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente distinguidas nas curvas TG.

A Amostra 1B da Figura 20, destaca a linha DTG em vermelho e por meio das linhas verticais em preto é possível visualizar todas as etapas de degradação. Em que: a) etapa de desidratação; b) degradação das hemiceluloses; c) degradação da celulose; e d) degradação da lignina.

Como observado nos gráficos, houve um comportamento muito parecido na degradação térmica da madeira, ocasionando grande similaridade nas curvas. Sendo assim, para melhor visualização, os resultados estão dispostos nas Tabelas que se seguem. As Tabelas 18 e 19 trazem os intervalos de temperatura em cada etapa da curva TG.

Na Figura 20 e mais precisamente na Tabela 18, ao avaliar as árvores de *E. saligna* nas idades de 5,5 e 6 anos, observa-se que a etapa de desidratação, começa, em geral, em 30°C e termina em ≈ 108 °C.

Tabela 18. Média dos intervalos de temperaturas dos eventos térmicos ($\theta/^\circ\text{C}$), em cada etapa da curva TG das árvores de *E. saligna* (5,5 anos), *E. saligna* (6 anos) e *E. saligna* (17 anos)

Espécie	Amostra		Etapa de desidratação	1º Etapa de decomposição	2º Etapa de decomposição
<i>E. saligna</i> (5,5 anos)	1 A	$\theta / ^\circ\text{C}$	30 - 109,05	223,85 - 327,37	327,37 - 477,57
	1 B		30 - 106,58	227,66 - 323,54	323,54 - 477,57
	Média	$\theta / ^\circ\text{C}$	30 - 107,82	225,76 - 325,46	325,46 - 477,57
<i>E. saligna</i> (6 anos)	2 A	$\theta / ^\circ\text{C}$	30 - 111,66	227,66 - 326,34	326,34 - 483,86
	2 B		30 - 103,95	221,35 - 323,55	323,55 - 480,03
	Média	$\theta / ^\circ\text{C}$	30 - 107,81	224,51 - 324,95	324,95 - 481,95
<i>E. saligna</i> (17 anos) <i>Testemunha</i>	5 A	$\theta / ^\circ\text{C}$	30 - 116,80	229,82 - 340,67	340,68 - 525,00
	5 B		30 - 114,61	234,56 - 335,93	335,93 - 489,31
	Média	$\theta / ^\circ\text{C}$	30 - 115,70	232,19 - 338,32	338,32 - 507,15

O *E. saligna* (5,5 anos) foi o que apresentou maior resistência a combustão em comparação com as árvores de 6 anos, já que a sua degradação teve início a temperaturas mais elevadas (média de 225,76 °C), dando início a primeira etapa de decomposição.

A segunda etapa de decomposição foi encerrada em temperaturas mais elevadas no *E. saligna* (6 anos), com média de 481,95°C. Isso ocorreu porque esse material genético possui maior percentagem de lignina em sua composição química, e como visto anteriormente, a lignina por ser mais rígida, composta por cadeias ramificadas, exige temperaturas mais elevadas para se degradar.

Campos (2008), observou pirólise da lignina em árvores de *Eucalyptus*, num intervalo de temperatura entre $\approx 200^{\circ}$ - 500°C . No entanto, de acordo com a autora, a decomposição é mais rápida entre 310° e 420°C .

A testemunha embora tenha um baixo teor de lignina, foi a espécie que apresentou maior resistência a combustão, como observado na Tabela 18, já que cessou sua decomposição em temperaturas bem mais elevadas na primeira e na segunda etapa de decomposição ($338,32$ e $507,15^{\circ}\text{C}$ respectivamente). A elevada densidade foi a propriedade da madeira que possivelmente afetou esse resultado, já que de acordo com a literatura, madeiras de maior densidade proporcionam maiores rendimentos no forno, demoram mais tempo para se decompor e exigem temperaturas mais elevadas por serem mais resistentes do que árvores de baixa densidade (SANTOS, 2010; BARCELLOS et al., 2005; FOELKEL, 2015).

Na Tabela 19, são apresentados os intervalos de temperatura em cada etapa da curva TG das árvores de *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos).

Tabela 19. Média dos intervalos de temperaturas dos eventos térmicos ($\theta/^{\circ}\text{C}$) em cada etapa da curva TG das árvores de *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos)

Espécie	Amostra		Etapa de desidratação	1° Etapa de decomposição	2° Etapa de decomposição
<i>E. saligna</i> (7 anos)	3 A	$\theta / ^{\circ}\text{C}$	30 - 115,81	220,88 - 325,01	325,01 - 479,95
	3 B		30-103,06	225,33 - 325,24	325,24 - 476,35
	Média	$\theta / ^{\circ}\text{C}$	30 - 109,44	223,11 - 325,13	325,13 - 478,15
<i>E. grandis</i> (7 anos)	4 A	$\theta / ^{\circ}\text{C}$	30 - 114,09	223,85 - 321,10	321,10 - 472,49
	4 B		30 - 112,88	225,20 - 322,33	322,33 - 471,25
	Média	$\theta / ^{\circ}\text{C}$	30 - 113,49	224,53 - 321,72	321,71 - 471,87

O *E. grandis* (7 anos) apresentou maior resistência a combustão, iniciando a primeira etapa de decomposição em $224,53^{\circ}\text{C}$ (média). Enquanto o *E. saligna* (7 anos) iniciou sua decomposição em temperaturas inferiores, que em contrapartida, cessa sua degradação com mais elevada temperatura ($478,15^{\circ}\text{C}$). Assim, mais uma vez foi

observado o efeito da composição química da madeira, como na condição anterior, já que o *E. saligna* (7 anos) apresentou maior teor de lignina e menor de holocelulose.

Soares (2011), encontrou resultados muito semelhantes ao deste estudo, para árvores de *Eucalyptus urophylla* X *Eucalyptus grandis* em três diferentes idades, observando perda de massa com início em 225°C e terminando em 327°C, quando a segunda etapa de degradação se inicia.

As curvas de variação de massa em função da temperatura, permite tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra (IONASHIRO, 2004).

Os valores médios das perdas de massa (m/%) observadas em cada etapa da curva TG, estão apresentadas na Tabela 20, para as duas condições analisadas neste estudo.

Avaliando as perdas de massa (%), verificou-se que não houve diferença significativa nas médias das duas condições avaliadas.

Em geral, as árvores tiveram maior percentagem de perda de massa na 1ª etapa de decomposição (Tabela 20), em temperaturas de 220° a ≈330°C (Tabela 18 e 19). Esse resultado está de acordo com o encontrado por Campos (2008), que para híbridos de *Eucalyptus* observou que as maiores perdas de massa ocorreram entre as temperaturas de 220° a 300°C.

Tabela 20. Médias das perdas de massa (m/%) observadas em cada etapa da curva TG

Espécie	Etapa de desidratação (%)	1ª Etapa de decomposição	2ª Etapa de decomposição
<i>E. saligna</i> (5,5 anos)	9,1 ^a	52,1 ^a	38,9 ^a
<i>E. saligna</i> (6 anos)	8,9 ^a	52,7 ^a	38,4 ^a
<i>E. saligna</i> (7 anos)	6,6 ^A	51,4 ^A	42,0 ^A
<i>E. grandis</i> (7 anos)	9,5 ^A	52,7 ^A	37,8 ^A
<i>E. saligna</i> (17 anos) - Testemunha	8,8 ^{NS}	57 ^{NS}	34,2 ^{NS}

Em que: Médias seguidas de letras iguais na mesma linha não diferem significativamente. Letras minúsculas se referem a comparação entre *E. saligna* (5,5 anos) e *E. saligna* (6 anos). Letras maiúsculas se referem a comparação entre *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos). NS – diferença não significativa da Testemunha em relação aos outros quatro materiais genéticos.

Embora a degradação da lignina ocorra em temperaturas mais elevadas, seu percentual de perda de massa é inferior aos outros componentes químicos da madeira. A degradação na 1ª etapa de decomposição foi acima de 50% da massa

inicial da madeira, onde as hemiceluloses e grande parte da celulose já foram degradadas.

Santos et al. (2012), ao estudarem clones de Eucalipto para produção de carvão vegetal, observaram resultados semelhantes na perda de massa, segundo os autores a maior degradação térmica em uma única etapa, foi acima de 50% da massa inicial da madeira, correspondente principalmente a degradação da celulose.

Pereira et al. (2013b), afirmam que a partir de temperaturas próximas a 400 °C, a degradação térmica da madeira se torna menor, correspondendo, principalmente, à degradação de lignina. Nessa temperatura, a celulose e as hemiceluloses, componentes químicos em maior proporção na madeira, já foram degradadas.

As espécies de *E. saligna* de 5,5 e 6 anos de idade, foram as que tiveram seus resultados mais aproximados, percebendo-se que não houve nenhuma influência do sistema de cultivo ou procedência sobre os resultados da combustão. Já para as árvores de *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos), o percentual de perda de água e de massa não apresentaram tanta similaridade, porém, não diferem estatisticamente.

O *E. grandis* obteve maior percentual de desidratação e a decomposição em massa foi mais elevada em termos de hemicelulose e celulose na 1ª etapa de decomposição, 52,7% da massa total da madeira. O *E. saligna* (7 anos) que em sua composição química apresentou maior teor de lignina e menor percentagem de holocelulose que o *E. grandis*, teve perda de 4,2% a mais de massa na segunda etapa de decomposição, que é onde ocorre a maior degradação da lignina.

Santos et al. (2012), ressaltam que a lignina é um componente desejável na conversão da madeira em carvão e seu teor e tipo são parâmetros importantes, do ponto de vista industrial. Isso porque, de modo geral, espera-se que quanto maior a proporção de lignina total maior será a conversão em carvão vegetal em função da maior resistência à degradação térmica, promovida pela presença de estruturas mais condensadas.

Por fim, a testemunha não apresentou diferença significativa nas médias em nenhuma das etapas de perda de massa. Porém, é interessante notar que na primeira etapa de decomposição, a espécie apresentou média bem mais elevada (57% - Tabela 20) que os outros materiais genéticos e na segunda etapa a menor média de decomposição (34,2%). Esse resultado pode ter sido influenciado pela composição química da madeira, já que a testemunha apresentou o maior percentual de teor de

extrativos (4,07%), que possivelmente influenciou para a maior queima da madeira na primeira etapa de decomposição.

De acordo com Poletto et al (2012) os extrativos são compostos de menor massa molecular em comparação com a celulose, e podem promover a inflamabilidade da madeira a temperaturas mais baixas, resultado de sua maior volatilidade e, assim, acelerar a degradação do processo. Desta forma, a degradação de um componente pode acelerar a degradação dos outros componentes da madeira.

Shebani et al. (2008), ao estudarem o efeito dos extrativos na estabilidade térmica da madeira, concluíram que maior teor de celulose e lignina e menor teor de extrativos proporcionam melhor e maior estabilidade térmica da madeira. Isso porque a degradação dos extrativos ocorre a baixas taxas ao longo de uma ampla faixa de temperatura. Os autores observaram ainda, que a remoção dos extrativos melhorou a estabilidade térmica da madeira.

Já na segunda etapa de decomposição, a testemunha tem o menor percentual de perda de massa justamente porque esta apresenta o menor percentual de lignina entre todos os materiais genéticos (23,37%).

A média da temperatura e Taxa de Degradação Máxima (TDM) no pico DTG e o tempo de degradação de cada procedência, estão apresentados na Tabela 21, para as duas condições analisadas neste estudo e para a Testemunha.

Tabela 21. Valores médios de temperatura no pico DTG, Tempo de degradação e Taxa de Degradação Máxima (TDM) no pico DTG

<i>Espécie</i>	Pico DTG (°C)	Tempo de degradação (min)	TDM (% min ⁻¹)
<i>E. saligna</i> (5,5 anos)	311,2 ^a	25,2 ^a	10,26 ^a
<i>E. saligna</i> (6 anos)	311,7 ^a	26,4 ^a	10,81 ^a
<i>E. saligna</i> (7 anos)	310,2 ^A	25,1 ^A	9,98 ^A
<i>E. grandis</i> (7 anos)	308,3 ^A	26,0 ^A	10,26 ^A
<i>E. saligna</i> (17 anos) - Testemunha	320,37 [*]	27,61 ^{NS}	12,39 [*]

Em que: Médias seguidas de letras iguais na linha não diferem significativamente. Letras minúsculas se referem a comparação entre *E. saligna* (5,5 anos) e *E. saligna* (6 anos). Letras maiúsculas se referem a comparação entre *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos). NS – diferença não significativa da Testemunha em relação aos outros quatro materiais genéticos. * - diferença significativa pelo teste F com probabilidade de 95%.

As árvores dos materiais genéticos de *E. saligna* nas idades de 5,5 e 6 anos, novamente tiveram seus resultados praticamente iguais, sem qualquer diferença estatística entre elas.

Para as árvores de *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos), uma pequena diferença foi observada entre as médias, porém não significativas pelo teste de Tukey.

O Pico da curva DTG é onde ocorre a principal degradação da celulose. Já que essas exigem maior quantidade de energia que as hemiceluloses, para se decompor. O *E. saligna* (7 anos) atingiu maior temperatura no pico DTG (310,2°C). Barneto et al. (2011), encontraram temperatura mais elevada no pico da curva DTG para árvores de *E. grandis*, sendo este 363°C. Porém, o início da primeira e segunda etapa de perda de massa aparecem semelhantes ao deste estudo, sendo 200 e 350°C, respectivamente.

Os materiais genéticos que levaram mais tempo para se decompor, foram o *E. saligna* (6 anos) e *E. grandis* (7 anos), dentro de cada condição analisada. Para uso combustível, é preferível madeiras que levam mais tempo para se queimarem totalmente, pois o tempo no forno representa rendimento energético, já que produzem calor por mais tempo.

O material genético de *E. saligna* (5,5 anos) foi o que apresentou maior resistência a combustão, porém, este se decompõe mais rapidamente (25,2 min.). Com o *E. grandis* (7 anos) o comportamento se difere, já que este apresentou maior resistência a combustão e queimou mais lentamente.

O mesmo comportamento pôde ser observado por Weiser et al. (2015), que ao estudarem dez espécies do cerrado, observaram que a espécie *Caryocar brasiliense* foi a que apresentou maior resistência à combustão, entretanto, o súber dessa espécie se decompõem mais rapidamente, ao contrário de *Guapira noxia* e *Diospyros hispida* que apresentaram maior susceptibilidade à combustão, e a decomposição do súber foi mais lenta nas condições experimentais utilizadas.

A testemunha apresentou o maior pico na curva DTG (320,37°C – Tabela 21), que se difere estatisticamente dos outros materiais avaliados. Esse resultado mostra que a celulose desse material genético é mais resistente a queima. Aliás, a testemunha apresentou maior resistência a combustão que todos os outros materiais genéticos, assim como visto na Tabela 18, onde esta iniciou e finalizou sua combustão em temperaturas mais elevadas que os demais (232,19 e 507,15°C). O

tempo de degradação também é um indicativo dessa resistência. Na Tabela 21 observa-se que a testemunha levou mais tempo para se decompor que os outros materiais genéticos (27,61 min), o que a torna ainda mais desejável para produção energética.

Por fim, a Taxa de Degradação Máxima (TDM) no pico DTG, que indica o máximo que a madeira degradou em 1 minuto, atingiu valores mais elevados para a testemunha (12,39% m⁻¹), com diferença significativa em comparação com as outras quatro procedências.

Na Tabela 22, são apresentadas as médias das temperaturas de pico (°C) em cada etapa da curva TG-DTA.

Tabela 22. Temperaturas de pico (°C) em cada etapa da curva TG-DTA

Espécie	Etapa de desidratação	1º Etapa de decomposição	2º Etapa de decomposição
<i>E. saligna</i> (5,5 anos)	30 - 128,58 endo ↓	335,60 ^a exo ↑	454,80 ^a exo ↑
<i>E. saligna</i> (6 anos)	30 - 128,03	334,29 ^a	454,25 ^a
<i>E. saligna</i> (7 anos)	30 - 130,49	334,56 ^A	449,67 ^A
<i>E. grandis</i> (7 anos)	30 - 122,98	329,86 ^A	436,75 ^A
<i>Testemunha</i> ⁽¹⁾	30 - 98,40	347,05 [*]	469,90 ^{NS}

Sendo: endo ↓ = pico endotérmico; exo ↑ = pico exotérmico. Médias seguidas de letras iguais na linha não diferem significativamente. Letras minúsculas se referem a comparação entre *E. saligna* (5,5 anos) e *E. saligna* (6 anos). Letras maiúsculas se referem a comparação entre *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos). NS – diferença não significativa da Testemunha em relação aos outros quatro materiais genéticos. * - diferença significativa pelo teste F com probabilidade de 95%.

Nos gráficos apresentados nas Figuras 20, 21 e 22, observa-se na curva DTA um pico endotérmico (↓), causado pela desidratação da madeira, e dois picos exotérmicos (↑), causados pela perda de massa. As curvas DTA, que são curvas de aquecimento, medem as variações da temperatura (ΔT) entre a amostra e uma referência inerte, estabelecendo picos de energia absorvida (endotérmicos) e picos de energia liberada (exotérmicos).

Na etapa de desidratação, para que haja evaporação da água, esta absorve calor, resfriando assim o termostato da amostra. Com esse resfriamento há uma queda de temperatura, que provoca o pico endotérmico, pico decorrente da absorção de energia.

Após a desidratação, o material permanece estável, sem ΔT . Quando a madeira atinge certos graus de temperatura, esta começa a se degradar, liberando energia, ocasionando dois picos exotérmicos, como pode ser observado nos gráficos das Figuras 20, 21 e 22.

Mais uma vez os resultados para *E. saligna* de 5,5 e 6 anos apresentam-se muito próximos, quase iguais um do outro. Para o *E. saligna* (7 anos) e *E. grandis* (7 anos), as temperaturas de pico na curva DTA foram mais elevadas para a primeira espécie, na desidratação e nas duas etapas de decomposição. No geral, as temperaturas de pico exotérmicos DTA para os quatro materiais genéticos, variaram entre $\approx 330^\circ$ a $\approx 336^\circ$ no 1º pico exotérmico e de $\approx 437^\circ$ a $\approx 455^\circ\text{C}$ para o 2º pico exotérmico.

Resultado semelhante foi encontrado por Soares (2011), que observou uma fase endotérmica e dois picos exotérmicos para árvores de *Eucalyptus urophylla* X *Eucalyptus grandis* em três diferentes idades, com picos DTA que variaram de 343° - 353°C no 1º pico exotérmico e 459° - 494°C para o 2º pico exotérmico.

A testemunha apresentou baixa temperatura de pico na etapa de desidratação, porém na primeira e segunda etapa de decomposição esta atingiu picos mais elevados, onde se difere estatisticamente dos demais somente na temperatura de pico da primeira.

5.8 Correlação de Pearson

Nas Tabelas 23 e 24 estão apresentados os valores das Correlações de Pearson (r) e o valor P das propriedades da madeira e dos resultados da polpação Kraft e das propriedades energéticas das árvores. Lembrando que as correlações das variáveis das propriedades químicas, físicas e energéticas da madeira foram efetuadas com os valores de todas as árvores (Tabela 24), enquanto que para as variáveis da polpação Kraft (Tabela 23), as correlações foram efetuadas somente com os quatro materiais genéticos que participaram do cozimento (*E. saligna* nas idades de 5,5; 6 e 7 anos e *E. grandis*).

Na Tabela 23 observa-se que a propriedade da madeira que mais se correlacionou com os resultados da polpação Kraft foi a densidade básica. Sendo que sua maior influência foi no Consumo Específico de Madeira (CEM), com correlação negativa de -0,716, o que significa que com o aumento da densidade

básica da madeira, ocorre a queda no seu CEM, ou seja, o aumento de uma variável provoca a diminuição da outra. Esse valor de P menor que 0,01, relaciona significativamente essas duas variáveis a um nível de confiança de 99%.

Nos parâmetros dendrométricos as variáveis que mais se correlacionaram foram Massa Comercial (MC) com volume (Vs/c) e altura (HC) ($r = 0,818$ e $0,601$ respectivamente). A densidade básica também se correlacionou com a massa comercial e o teor de cinzas, porém com menor influência ($r = 0,531$ e $-0,562$ respectivamente). Soares et al. (2014) também observaram correlação negativa entre a densidade da madeira e o teor de cinzas, com $r = -0,950$.

Na correlação das variáveis do processo de polpação, a maior influência para o número Kappa foram os teores de rejeitos (R_j bcel e R_j bmad) e Rendimento Depurado (RD) ($r = 0,693$; $0,678$ e $-0,560$ respectivamente), porém com baixos níveis de R (correlação). No entanto, com um valor de P menor que 0,001, relacionando significativamente essas variáveis a um nível de confiança de 99,9%.

Esse resultado já era esperado, pois o Kappa demonstra a quantidade de lignina residual encontrada na polpa, e o teor de rejeitos são pedaços de cavacos que não foram deslignificados por completo, contendo grande quantidade de lignina residual. Assim, quanto maior o teor de rejeitos, maior será o número Kappa, e vice-versa.

Na Tabela 24, observa-se as correlações de Pearson entre as variáveis das propriedades da madeira com as características energéticas das mesmas.

A única variável que se relacionou com o Carbono Fixo (CF) foi a densidade básica, com fraca correlação ($r = 0,506$). Já a Taxa de Degradação (TD) apresentou elevada correlação com as cinzas ($r = -0,980$), com uma probabilidade de erro de 5%. Desta maneira, com o aumento do teor de cinzas, há diminuição da taxa de degradação, e vice-versa. De acordo com Mckendry (2002), dependendo da magnitude do teor de cinzas a energia disponível do combustível é reduzida proporcionalmente.

Tabela 23. Correlações de Pearson entre as médias das variáveis das propriedades dendrométricas, químicas e física da madeira com as características da Polpação Kraft

Var	DAP	Vs/c	HC	MC	Dbárv	ET	Lig	Holo	Cinzas	RD	Rj bcel	Rj bmad	CEM	Kappa
DAP	1	0,433**	0,433**	0,512**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Vs/c		1	0,639**	0,818**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HC			1	0,601**	-	-	-	-	-	0,392*	-	-	-	-
MC				1	0,531**	-	-0,303*	-	-	-	-	-	-	-
Dbárv					1	0,487**	-	-0,677**	-0,562**	-0,421**	0,435**	0,421**	-0,716**	-
ET						1	-	-0,534**	0,354*	-	-	-	-	0,345*
Lig							1	-0,987*	-	-	-	-	-	-
Holo								1	-0,317*	-	-	-	-	-
Cinzas									1	-	-	-	-	-0,331*
RD										1	-0,531**	-0,504**	-	-0,560**
Rj bcel											1	0,999**	-	0,693**
Rj bmad												1	-	0,678**
CEM													1	-
Kappa														1

Variáveis: DAP – Diâmetro a Altura do Peito; Vs/c – Volume sem casca; HC – Altura Comercial; MC – Massa Comercial; Dbárv – Densidade Básica da Árvore; ET – Extrativos Totais; Lig – Lignina; Holo – Holocelulose; RD – Rendimento Depurado; Rj bcel – Rejeitos base celulose; Rj bmad – Rejeitos base madeira; CEM – Consumo Específico de Madeira. * = $P < 0,05$; ** = $P < 0,01$. Espaços não preenchidos = não significativo.

Tabela 24. Correlações de Pearson entre as médias das variáveis das propriedades dendrométricas, químicas e física com as características energéticas da madeira.

Var	DAP	Vs/c	HC	MC	Dbárv	ET	Lig	Holo	Cinzas	CF	PCS	TD
DAP	1	0,433**	0,433**	0,512**	-	-	-	-	-	-	-	-
Vs/c		1	0,639**	0,818**	-	-	-	-	-	-	-	-
HC			1	0,601**	-		-	-	-	-	-	-
MC				1	0,531**	-	-0,303*	-	-	-	-	-
Dbárv					1	0,487**	-	-0,677**	-0,562**	0,506*	0,472**	-
ET						1	-	-0,534**	0,354*	-	0,364**	-
Lig							1	-0,987*	-	-	-	-
Holo								1	-0,317*	-	-0,465*	-
Cinzas									1	-	-	-0,980*
CF										1	-	-
PCS											1	-
TD												1

Variáveis: DAP – Diâmetro a Altura do Peito; Vs/c – Volume sem casca; HC – Altura Comercial; MC – Massa Comercial; Dbárv – Densidade Básica da Árvore; ET – Teor de Extrativos; Lig – Lignina; Holo – Holocelulose; CF – Carbono Fixo; PCS – Poder Calorífico Superior; TD – Taxa de Degradação. * = $P < 0,05$; ** = $P < 0,01$. Espaços não preenchidos = não significativo.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos no presente estudo e buscando responder os questionamentos apresentados nos objetivos, as considerações finais em cada condição analisada estão listadas a baixo. Lembrando que o objetivo de número um busca responder ao primeiro questionamento, o objetivo dois busca responder ao segundo questionamento e o terceiro busca responder ao terceiro questionamento.

1. *E. saligna* (5,5 anos) versus *E. saligna* (6 anos):

- As características que diferem o *E. saligna* nas idades de 5,5 e 6 anos (tipo de plantio e procedência), tiveram influência na propriedade física da madeira, no processo de polpação e no PCS das árvores.

- O material genético que apresentou maior potencial para produção de celulose, foram as árvores de *E. saligna* (5,5 anos) com menor densidade básica da madeira, baixo teor de extrativos, lignina e cinzas, e percentual de holocelulose elevado. Na polpação kraft a procedência obteve resultados desejáveis para a indústria, com alto rendimento depurado e baixos teores de rejeitos, que se diferem estatisticamente das árvores de 6 anos.

- Para a produção de biomassa energética, os dois materiais apresentaram resultados satisfatórios. Porém, o material genético com maior potencial energético, foi o *E. saligna* (6 anos), procedente do Horto Florestal de São Paulo. A espécie apresentou maior densidade básica da madeira, maiores teores de extrativos e lignina e menor teor de umidade. Nas análises de poder energético, esta apresentou maior PCS em Kcal/m³ e maior percentual de Carbono fixo. Na análise termogravimétrica a mesma demonstrou menor resistência a combustão, porém o tempo de decomposição foi mais elevado;

2. *E. saligna* (7 anos) versus *E. grandis* (7 anos):

- Embora essas duas espécies tenham sido plantadas sobre as mesmas condições (solo, adubação, clima), fica evidente a influência da espécie, dada as diferenças na produtividade das árvores, em suas propriedades da madeira, em seus potenciais para uso energético e de celulose.

- Para fabricação de celulose, em geral, a espécie *E. grandis* (7 anos) apresentou resultados mais satisfatórios, com menores teores de rejeitos e maior

rendimento depurado. Porém, devido a sua baixa densidade básica, esse material genético exigiu maior CEM, sendo o único parâmetro da polpação que se difere significativamente do *E. saligna* (7 anos). O *E. grandis* também se destaca com maior produtividade em madeira, com um crescimento mais elevado das árvores.

- Para uso energético a espécie que mais se destaca pelas propriedades químicas da madeira e por seus elevados valores de PCS, carbono fixo e densidade básica é o material genético *E. saligna* (7 anos);

3. *E. saligna* (5,5; 6 e 7 anos) versus *E. saligna* (17 anos)

- A idade foi um fator influenciador nas propriedades da madeira, afetando as propriedades químicas e físicas da mesma. Onde, o *E. saligna* de 17 anos se difere estatisticamente das outras idades, em quase todos os parâmetros de qualidade.

- Na produção energética, foi observado um acréscimo do poder calorífico (Kcal/m^3) com o aumento da idade (com exceção as árvores de 7 anos de idade), com diferença significativa para o material genético mais velho. Nas análises de carbono fixo e teor de voláteis, houve um decréscimo do teor de voláteis e um acréscimo do carbono fixo com o aumento da idade, com exceção da testemunha. Nas análises termogravimétricas a espécie mais velha (testemunha) apresentou melhor desempenho, sendo mais resistente a elevadas temperaturas e proporcionou maior tempo de combustão. Porém sem diferenças estatísticas nos resultados.

4. Correlação das propriedades da madeira versus características da polpação e propriedades energéticas

As correlações entre as propriedades da madeira e a polpação Kraft foram muito baixas, a variável que melhor se correlacionou foi a densidade básica da madeira, com correlação negativa para o CEM.

Nas propriedades energéticas, as únicas propriedades da madeira que apresentaram influência significativa foram a densidade básica e o teor de cinzas, que se correlacionaram com o carbono fixo e a taxa de degradação, respectivamente.

7 CONCLUSÃO

As propriedades da madeira podem afetar diretamente nos resultados da polpação e nas características energéticas do material. Neste trabalho a propriedade que mais se destaca em todas as condições analisadas é a densidade básica. Sendo a única que se correlacionou significativamente com as variáveis do processo de polpação e de energia. Nas condições analisadas, fica evidenciada a influência da espécie, tipo de plantio, procedência e idade, com maior ou menor influência. Onde dentro de cada condição, um material genético se destaca para polpação e outro para energia, podendo em alguns casos, mais de um material genético ser recomendado para os dois usos finais. Para polpação kraft se restringe o uso de algumas espécies, mas para uso energético, os cinco materiais avaliados podem ser utilizados. Sendo assim, conclui-se que, é indispensável uma análise criteriosa das propriedades da madeira na escolha de um material genético lenhoso, onde se deve primeiramente estabelecer o uso final que se destinará a madeira.

REFERÊNCIAS

- ABCP M14/70. **Densidade básica da madeira** - Associação Brasileira de Celulose e Papel. 1970.
- ABNT NBR 11956: **Coque – Determinação do poder calorífico superior**. Rio de Janeiro, RJ, 1990.
- ABNT NBR 8633: **determinação do poder calorífico superior da madeira**. Rio de Janeiro, RJ, 1984.
- ABTCP - **Setor acima do resultado econômico do Brasil**. In: ABTCP GUIDE MANUFACTURERS AND SUPPLIERS - PULP AND PAPER 2017/2018. Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, p.4, 2018. Disponível em: <www.guiacomprascelulosepapel.org.br> Acesso em: 11 out. 2018.
- ALMEIDA, G.; BRITO, J.O; PERRÉ, P. Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator. **Bioresource Technology**. p.9778–9784, 2010.
- ALZATE, S. B. A. **Caracterização da madeira de árvores de clones de *Eucalyptus grandis*, *E. saligna* e *E. grandis* x *urophylla***. 2004. 133f. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. 2004.
- ALZATE, S.B.A. Longitudinal variation of the wood basic density of *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden, *E. saligna* Sm. and *E. grandis* x *urophylla* clones. **Scientia Forestalis**. n. 68, p.87-95, 2005.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E870-82**: standard test methods for analysis of wood fuel. West Conshohocken, PA, 2006. 2p.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E872-82**: standard test methods for volatile matter in the analysis of particulate wood. West Conshohocken, PA, 2006. 3p.
- ARANTES, M.D.C. et al. Longitudinal and radial variation of extractives and total lignin contents in a clone of *Eucalyptus grandis* W.Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake. **Cerne**, Lavras. v.17, n.3, p.283-291, 2011.
- ASTM Standard 1978, D-1104.
- BARCELLOS, D.C. The state of the art of *Eucalypt* timber quality for energy production: a focus on silvicultural treatments. **Biomassa & Energia**. v.2, n.2, p.141-158, 2005.
- BARNETO, A.G. et al. Thermogravimetric characterization of eucalyptus wood. **O Papel**. v.72, n. 7, p.53-56, 2011.

BARREIROS, R.M. et al. Modificações na produtividade e nas características físicas e químicas da madeira de *Eucalyptus grandis* causadas pela adubação com lodo de esgoto tratado. **Revista Árvore**, Viçosa – MG. v.31, n.1, p.103-111, 2007.

BASSA, A. et al. Modified cooking of *E. grandis* and hibrid *E. grandis* x *E. Urophylla*: In: ANNUAL PULP AND PAPER CONGRESSO & EXHIBITION, 35. 2002. **Anais**. São Paulo, ABCP, 2002. 24p.

BATISTA, D. C.; KLITZKE, R. J.; SANTOS, C. V. T. Densidade básica e retratibilidade da madeira de clones de três espécies de *Eucalyptus*. **Ciência Florestal**, Santa Maria. v. 20, n. 4, p. 665-674, out.- dez., 2010.

BRAND, M.A. **Energia de Biomassa Florestal**. Rio de Janeiro: Interciência. 2010. 131 p.

BRITO, J. O. Expressão da produção florestal em unidades energéticas. In CONGRESSO FLORESTAL PANAMERICANO, 1. CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 7, 1993, Curitiba. Floresta para o Desenvolvimento: Política, Ambiente, Tecnologia e Mercado: **Anais**. Curitiba: UFPR, 1983, v.3, p. 280-282.

CAMARGO, S.K.C.A.; SILVA, T.J. da; COSTA, D.M. Influência da dimensão e qualidade dos cavacos na polpação. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**. Santa Maria, v. 19, n. 3, p.813-820, 2015.

CAMPOS, A. C. M. **Carvão de Eucalyptus: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR**. 2008. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

CANAL, W.D. **Efeito da idade e da posição radial nas propriedades anatômicas, físicas e químicas da madeira de *Tectona grandis***. 2017. 55.f Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2017.

CARNEIRO, A. C. O. et al. **Pirólise lenta da madeira para produção de carvão vegetal**. In: Fernando Santos, Jorge Colodette, José Humberto de Queiroz. (Org.). Bioenergia & Biorrefinaria - Cana de açúcar & Espécies florestais. 1ed. Visconde do Rio Branco: Suprema, 2013, v. 1, p. 429- 458.

CARNEIRO, A. C. O. et al. Potencial energético da madeira de *Eucalyptus* sp. em função da idade e de diferentes materiais genéticos. **Revista Árvore**, Viçosa – MG, v.38, n.2, p.375-381, 2014.

CARNEIRO, A. C. O. et al. Caracterização energética das madeiras de clones de *Eucalyptus* cultivados em diferentes localidades. **Brazilian Journal of Wood Science**. v. 8, n.3, p.127-135, 2017.

CAROCHA, V. et al. Genome-wide analysis of the lignin toolbox of *Eucalyptus grandis*. **The New Phytologist**. v. 206, n. 4, p.1297-313, 2015.

CARPIM, M. A & BARRICHELO, L. E. G. Influência da procedência e classe de diâmetro sobre as características da madeira de *E. grandis*. In: CONGRESSO ANUAL DA ABCP, 17, São Paulo, 1984. **Anais**. São Paulo, ABCP, 1984. v.2, p.411-22

CINTRA, T. C. **Avaliações energéticas de espécies florestais nativas plantadas na região do Médio Paranapanema**, SP. 2009. 85 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2009.

COLODETTE, J. L. Qualidade da madeira: elemento chave para a produção de polpa de eucalipto de alto rendimento e branqueabilidade. **Revista O Papel**, jun. 2014.

CORTEZ, L. A. B. et al. Caracterização da biomassa. In: CORTEZ, L. A. B. et al. **Biomassa para energia**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2008. cap.2, p.31-62.

DEMIRBAS, A. Combustion characteristics of different biomass fuel. **Progress in Energy and Combustion Science**. v.30, p.219-230, 2004.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e Aplicações de Análise Térmica**. São Carlos: IQSC, 2012. 40 p. Disponível em: <file:///C:/Users/USER/Downloads/GabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo.pdf> Acesso em: 19 out. 2017.

DEVAN, P. K.; MAHALAKSHMI, N. V. A study of the performance, emission and combustion characteristics of a compression ignition engine using methyl ester of paradise oil–eucalyptus oil blends. **Applied Energy**. v.86, p. 675-680, 2009.

ELOY, E. et al. Age and tree spacing and their effects on energy properties of *Ateleia glazioviana*. **Ciência Rural**, Santa Maria. v. 47, n. 9, 2017.

ELOY, E. et al. Caracterização da biomassa da madeira e da casca de *Mimosa scabrella* Benth cultivada em dois diferentes espaçamentos. **Ciência da Madeira**. v. 6, n. 1. p. 38-46, 2015.

ELOY, E. Influência do espaçamento nas características energéticas de espécies arbóreas em plantios de curta rotação. **Revista Árvore**, Viçosa – MG, v.38, p.551-559, 2014.

ENCINAS, J.I.; SILVA, G.F. da; PINTO, J.R.R. **Idade e crescimento das árvores**. Brasília: Universidade de Brasília. Comunicações Técnicas Florestais. 2005, 43p., v.7, n.1.

FERREIRA, A.D. **O comportamento florestal nos sistemas de integração Lavoura-Pecuária-Floresta**. 2004. Embrapa Tabuleiros Costeiros. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/tabuleiros-costeiros/busca-de-noticias/-/noticia/2117946/artigo-o-componente-florestal-nos-sistemas-de-integracao-lavoura-pecuaria-floresta>> Acesso em: 24 mar 2018.

FOELKEL, C. Casca da árvore do eucalipto: Aspectos morfológicos, fisiológicos, florestais, ecológicos e industriais, visando a produção de celulose e papel. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. 109 p. 2005. Disponível em: <<http://www.eucalyptus.com.br/disponiveis.html>> Acesso em: 30 nov 2017.

FOELKEL, C. Gestão ecoeficiente dos resíduos florestais lenhosos da eucaliptocultura. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. 48 p. 2007a. Disponível em: < <http://www.eucalyptus.com.br/disponiveis.html> > Acesso em: 12 mar 2018.

FOELKEL, C. Resíduos sólidos industriais da produção de celulose Kraft de eucalipto. Parte 1: Resíduos orgânicos fibrosos. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. 78p. 2007b. Disponível em: <<http://www.eucalyptus.com.br/disponiveis.html> > Acesso em: 25 jan 2018.

FOELKEL, C. Propriedades papeleiras das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos Eucaliptos. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. 111p. 2009a. Disponível em: <<http://www.eucalyptus.com.br/disponiveis.html>>. Acesso em: 01 mai 2015

FOELKEL, C. O processo de impregnação dos cavacos de madeira de Eucalipto pelo licor Kraft de cozimento. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. 97p. 2009b. Disponível em: <<http://www.eucalyptus.com.br/disponiveis.html>>. Acesso em: 16 ago 2017.

FOELKEL, C. Qualidade da madeira do eucalipto - Reflexões acerca da utilização da densidade básica como indicador de qualidade da madeira no setor de base florestal. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. 199p. 2015. Disponível em: <http://eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT41_Densidade_Basica_Madeira.pdf> Acesso em: 13 de mar 2018.

FOELKEL, C. O. Utilização da biomassa do Eucalipto para produção de calor, vapor e eletricidade. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. 239p. 2016. Disponível em:<http://eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT45_Residuos_Florestais_Energeticos.pdf > Acesso em: 14 dez 2017.

FOREST PRODUCTS LABORATORY – Standard terms for describing wood. USDA. **Forest Service**. Forest Products Laboratory research Paper, Madison, (0171): p.1-10, 1973.

FRINHANI, E. M. D.; DALTOÉ, R. Comparação das propriedades físico-mecânicas de polpas celulósicas Kappa 45 e Kappa 100 destinada à fabricação de papéis para embalagens rígidas. **Unoesc & Ciência** – ACET, Joaçaba, v. 3, n. 1, p. 65-74. 2012.

FURTADO, T. S. et al. Correlação entre teor de umidade e eficiência energética de resíduos de *Pinus taeda* em diferentes idades. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.36, n.3, p.577-582, 2012.

GATTO, D. A. et al. Características da lenha produzida na região quarta colônia de imigração italiana do Rio Grande do Sul. **Ciência Florestal** - Santa Maria, v. 13, n. 2, p. 7-16, dez. 2003.

GOMIDE, J. L. et al. Technological characterization of the new generation of Brazilian eucalyptus clones for Kraft pulp. In: TAPPI PULPING CONFERENCE, 2005, Philadelphia. **Proceedings...** Philadelphia: TAPPI Press, 2005. s. 57, p. 1-20.

GOUVÊA, A. de F. G. et al. Avaliação da madeira e da polpação kraft em clones de Eucaliptos. **Revista Árvore**, Viçosa – MG, v.33, n.6, p.1175-1185, 2009.

GUERRERO, M. et al. Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: studies of char characterization and oxidative reactivity. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. v. 74, p. 307-314, 2005.

HSING, T. Y. PAULA, N. F. de; PAULA, R. C. de. Características dendrométricas, químicas e densidade básica da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. **Ciência Florestal**, Santa Maria. v. 26, n. 1, p. 273-283, 2016.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. Relatório IBÁ 2017. São Paulo. 2017.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004. 82p.

KIAEI, M. et al. Influence of residual lignin content on physical and mechanical properties of kraft pulp / PP composites. **Madera, Ciencia y tecnología**. v.16, n.4, p.495-503, 2014.

KIM, H.S. et al. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermochimica Acta**. v. 451, p.181–188, 2006.

KLOCK, U. et al. **Química da madeira**. 3. ed. Curitiba: UFPR, 2005. 86p.

KLOCK, U. & ANDRADE, A.S de. **Química da madeira**. 4. ed. Curitiba: UFPR, 2013. 85p.

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

KUMAR, R. et al. 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**. v.35, p.1339-1344, 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**. v. 27, p.223–232, 2004.

LIMA, E. A. de; et al. Influência da umidade no poder calorífico superior da madeira. In: **Comunicado técnico, 220**. Colombo, PR: Embrapa Florestas, 2008.

LIMA, E. A. Alternativa para estimar o preço da madeira para energia. In: **Comunicado Técnico 260**. Colombo, PR: Embrapa, 2010.

MACHADO, G.O.; VOGEL, F. ; SILVA, M.M. Influence of temperature carbonization in physical, chemical and energy of charcoal from cinamomo (*Melia azedarach* L.). **Ambiência**, Guarapuava - PR. v.10, n.1, p.83-96. 2014.

MARTÍNEZ-PÉREZ, R. et al. Calorific value and inorganic material of tem Mexican wood species. **Wood Research**. v. 60, n. 2, p. 281-292, 2015.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology**. v. 83, p.37-46. 2002.

MENDES, C.J. Influência da idade em *Pinus taeda* sobre a qualidade de madeira para produção de celulose. **Série Técnica IPEF**, Piracicaba, v.9, n.27, p.81-90, 1993.

MICCO, V. de. et al. Tyloses and gums: a review of structure, function and occurrence of vessel occlusions. **IAWA Journal**, v.37, n.2, p.186 – 205, 2016.

MORAIS, A.P.S. et al. Efeitos da auto-hidrólise de *Eucalyptus urograndis* e *Eucalyptus grandis*. **Bioresource Technology**. v. 214, p.623–628, 2016.

MORAIS, P.H.D. de. et al. Influence of clone harvesting age of *Eucalyptus grandis* and hybrids of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* in the wood chemical composition and in kraft pulpability. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 27, n. 1, p. 237-248, 2017.

MOREIRA, E. L.; FAZION, H.; RIBEIRO, E.S. Variação dos teores de extrativos de três espécies florestais. **Biodiversidade**. v.15, n.2, p. 163-172, 2016.

MYBURG, A. A. et al. The genome of *Eucalyptus grandis*. **Nature**. v. 510, ed. 7505, p. 356–362. 2014.

NAKASHIMA, G. T. et al. Materiais lignocelulósicos: Caracterização e produção de briquetes. **Revista Virtual de Química**. v. 9, n.1, p.150-162, 2017.

NEIVA, D. et al. Chemical composition and kraft pulping potential of 12 eucalypt species **Industrial Crops and Products**. v.66, p.89–95, 2015.

NEVES, T. A. Qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de *Eucalyptus* cultivados no sul de minas gerais. 2012. 97f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras – MG, 2012.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E.E.S.; TROSSERO, M.A.; FRISK, T. **Dendroenergia: fundamentos e aplicações**. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, 2000.

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, 2010.

OLIVEIRA, J.T.S. et al. Influência dos extrativos na resistência ao apodrecimento de seis espécies de madeira. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.29, n.5, p.819-826, 2005.

OLIVEIRA, S. F. A. et al. Avaliação Energética da Biomassa de Cana-de-Açúcar em Diferentes indústrias Sucroenergéticas. **Revista Processos Químicos**, Goiânia. v. 8, n. 16, p.43-51, 2014.

OLIVETTI NETO, A. **Qualidade de cavacos de eucalipto para obtenção de celulose Kraft**. Congresso Iberoamericano de investigación en celulosa y papel. 18p. 2002

- PASSARINI, L. HERNÁNDEZ, R.E. Effect of the desorption rate on the dimensional changes of *Eucalyptus saligna* wood. **Wood Science Technology**. v.50, p.941–951, 2016.
- PEREIRA, B. L. C. et al. Influence of chemical composition of Eucalyptus wood on gravimetric yield and charcoal properties. **Bioresources**, v.8, n.3, 2013a.
- PEREIRA, B.L.C. et al. Estudo da degradação térmica da madeira de *Eucalyptus* através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, Viçosa-MG. v.37, n.3, p.567-576, 2013b.
- PEREIRA, B. L. et al. Quality of wood and charcoal from Eucalyptus clones for ironmaster use. **International Journal of Forestry Research**.v.2012, 8p. 2012.
- PEREIRA, J. C. D. et al. **Características de madeiras de algumas espécies de eucaliptos plantadas no Brasil**. Colombo; Embrapa Florestas, 2000. 113 p. (Embrapa Florestas. Documentos, 38)
- PÉREZ, S. et al. Energetic density of different forest species of energy crops in Cantabria (Spain). **Biomass and Bioenergy**. v. 35, p. 4657- 4664, 2011.
- POLETO, M. et al. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**. v. 109, p.148–153, 2012.
- PUPO, C. H. **Estudo comparativo das madeiras de *Cecropia palmata* (Imbaúba) e *Eucalyptus grandis* para produção de celulose e papel**. 2015. 80 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Botucatu, 2015.
- QUEIROZ, S. C. S. et al. Influência da densidade básica da madeira na qualidade da Polpa kraft de clones híbridos de *Eucalyptus grandis* w. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* s. T. Blake1. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.28, n.6, p.901-909, 2004
- QUIRINO, W. F. et al. Poder calorífico da madeira e de materiais ligno-celulósicos. **Revista da Madeira**, n.89. p.100-106. 2005.
- RESQUIN, F. et al. Wood quality for kraft pulping of *Eucalyptus globulus* origins planted in Uruguay. **Scientia Forestalis**. n.72, p. 57-66, 2006.
- ROCHA, M.F.V. **Influência do espaçamento e da idade na produtividade e propriedades da madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus camaldulensis* para energia**. 2011. 71f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, MG. 2011.
- ROCKWOOD, D. L. et al. Energy product options for *Eucalyptus* species grown as short rotation woody crops. **International Journal of Molecular Sciences**. V. 9, p. 1361-1378, 2008.
- ROWELL, R. M. et al. Cell Wall Chemistry. In: **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. Editora Taylor & Francis Group. New York, 2005.

SABLE, I. et al. Comparison of the properties of wood and pulp fibers from lodgepole pine (*Pinus contorta*) and scots pine (*Pinus sylvestris*). **Bioresources**, v.7, n.2, p.1771-1783, 2012.

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

SANSÍGOLO, C. A.; RAMOS, E. S. Quality of wood and pulp from a clone of *Eucalyptus grandis* planted at three locations. **Cerne**, v. 17, n. 1, p. 47-60, 2011.

SANTANA, W.M.S. et al. Effect of age and diameter class on the properties of wood from clonal *Eucalyptus*. **Cerne**, Lavras. v.18, n.1, p.1-8, 2012.

SANTOS, L. C. et al. Propriedades da madeira e estimativas de massa, carbono e energia de clones de *Eucalyptus* plantados em diferentes locais. **Revista Árvore**, Viçosa – MG, v.36, n.5, p.971-980, 2012a

SANTOS, A. et al. Influence on pulping yield and pulp properties of wood density of *Acacia melanoxylon*. **Journal of Wood Science**. v.58, n.6, p.479-486, 2012b

SANTOS, R. C. dos. et al. Influência das propriedades químicas e da relação siringil/guaiacil da madeira de eucalipto na produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 26, n. 2, p. 657-669, 2016.

SANTOS, S. R. **Influência da qualidade da madeira de híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* do processo kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada**. 2005. 178f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, Piracicaba – SP, 2005.

SANTOS, S. R.; SANSÍGOLO, C. A. Influência da densidade básica da madeira de clones de *eucalyptus grandis* x *eucalyptus urophylla* na qualidade da polpa branqueada. **Ciência Florestal**, v. 17, p. 53-63, 2007.

SANTOS, R.C. **Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto**. 2010. 159f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras/MG. 2010.

SERPA, P. N. et al. Avaliação de algumas propriedades da madeira de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Pinus elliottii*. **Revista Árvore**, Viçosa – MG. v.27, n.5, p.723-733, 2003.

SETTE JR, C. R. et al. Efeito da idade e posição de amostragem na densidade e características anatômicas da madeira de *Eucalyptus grandis*. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.36, n.6, p.1183-1190, 2012.

SHEBANI, A. N. et al. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. **Thermochimica Acta**. v. 471, p. 43–50, 2008.

SILVA, M. E. C. M. da. **Apontamentos de tecnologia dos produtos florestais - Composição química da madeira**. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro – UTAD. 18p. 2010. Disponível em

<http://www.cifap.utad.pt/Composicao_quimica_madeira.pdf>. Acesso em: 11 jan. 2013.

SILVA, M.G. **Produtividade, idade e qualidade da Madeira de *Eucalyptus* destinada a produção de polpa celulósica branqueada**. 2011. 95 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) Piracicaba – SP. 2011.

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

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

SOARES, V. C. et al. Análise das propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto em três idades. **Cerne**. v.21, n.2, p.191-197, 2015.

TAPPI - TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Test methods. Atlanta: TAPPI Press, 1999.

TAPPI Standard 1999, T 12 wd-82

TAPPI Standard 1999, T 13 wd-74

TAPPI Standard 1985, T 257 cm-85

TAPPI Standard 1985, T 236 om-85.

TOUCINI, R. Processos de polpação, lavagem, depuração e secagem da polpa. In: SENAI. **Celulose: Área Celulose e Papel**. São Paulo: SENAI – SP editora, 2013. cap. 2, p. 59-134.

TRUGILHO, P. F. et al. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*, **Cerne**, Lavras, v. 2, n.1, p.94 -111, 1996.

VALE, A. T. et al. Produção de energia do fuste de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden e *Acacia mangium* Willd em diferentes níveis de adubação. **Cerne**, v.6, n.1, p.83-88, 2000.

VAZ JÚNIOR, S. **Análise química da biomassa**. Brasília, DF: Embrapa, 2015.146 p.

VISSOTTO, J. P. et al. Caracterização de *Pinus*, *Eucaliptus*, casca de *Eucaliptus* e resíduos florestais e de destoca para fins energéticos. In: **VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**. São Luís – Maranhão. 2012. Disponível em: <www.abcm.org.br/conem2012> Acesso em: 19 de fev. 2018.

VITAL, B. R.; MACIEL, A. S.; LUCIA, R. M. D. Qualidade de juntas coladas com lâminas de madeira oriundas de três regiões do tronco de *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna* e *Pinus elliottii*. **Revista Árvore**, vol. 30, n. 4, Viçosa, 2006.

WEISER, V.L. et al. Caracterização térmica do súber de espécies do cerrado. **Brazilian Journal of Thermal Analysis**. v.4, n.4, p.47-49, 2015.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, Amsterdam, n. 86, p. 1781– 1788, 2007.

ZHANG, N. et al. Cellulose-hemicellulose interaction in wood secondary cell-wall. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**. v.23, 15p. 2015.