



ANA CLARA CAXITO DE ARAÚJO

**COMPOSIÇÃO QUÍMICA MONOMÉRICA DA
LIGNINA DA MADEIRA DE *Eucalyptus* spp.
PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO VEGETAL**

LAVRAS-MG

2015

ANA CLARA CAXITO DE ARAÚJO

**COMPOSIÇÃO QUÍMICA MONOMÉRICA DA LIGNINA DA
MADEIRA DE *Eucalyptus* spp. PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO
VEGETAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Utilização da Madeira Como Matéria-Prima, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho

Coorientadores

Ph.D. Alfredo Napoli

Prof. Ph.D. José Tarcísio Lima

LAVRAS - MG

2015

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

Araújo, Ana Clara Caxito de.
Composição química monomérica da lignina da madeira de
Eucalyptus spp. para produção de carvão vegetal / Ana Clara Caxito
de Araújo. – Lavras: UFLA, 2015.
85 p.: il.

Dissertação (mestrado acadêmico)–Universidade Federal de
Lavras, 2015.
Orientador(a): Paulo Fernando Trugilho.
Bibliografia.

1. Siringil. 2. Guaiacil. 3. Bioenergia. 4. Lignina. 5. Madeira.
I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

O conteúdo desta obra é de responsabilidade do(a) autor(a) e de seu orientador(a).

ANA CLARA CAXITO DE ARAÚJO

**COMPOSIÇÃO QUÍMICA MONOMÉRICA DA LIGNINA DA
MADEIRA DE *Eucalyptus* spp. PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO
VEGETAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Utilização da Madeira Como Matéria-Prima, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 25 de fevereiro de 2015

Ph.D. Alfredo Napoli
(Coorientador)

CIRAD

Profa. Dra. Angélica de Cássia Oliveira Carneiro

UFV

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho
(Orientador)

LAVRAS – MG

2015

AGRADECIMENTOS

A Deus e à Maria Santíssima, pelas bênçãos recebidas e pelo conforto nos momentos difíceis.

Aos meus pais, Carlos e Clara Sibebe, que jamais medem esforços pela felicidade dos filhos; pelo amor e proteção incondicional, por todo empenho para proporcionar meus estudos, ensinando-me o valor da sabedoria e por ser, sempre, um exemplo de força, fé e dedicação.

Aos meus irmãos, Clariane e João Carlos, por toda amizade e companheirismo.

Aos meus avós, pelo exemplo de amor e lealdade.

Ao Pedro, por seu amor e companheirismo, por tornar os meus dias mais alegres e pela ajuda nos experimentos.

Ao meu orientador, professor Dr. Paulo Fernando Trugilho, por todo o aprendizado que me proporcionou, pelo apoio e confiança em mim depositada.

Aos amigos do laboratório e da sala de estudos, que fazem parte do meu dia a dia compartilhando experiências e me apoiando de alguma forma.

Às instituições de financiamento à pesquisa e desenvolvimento CAPES e CNPq, que viabilizaram a execução deste trabalho.

A todos que de alguma maneira contribuíram para que esta caminhada pudesse ser concluída.

Muito obrigada!

Recebi a instrução não o dinheiro.

Preferi a ciência ao fino ouro, pois a sabedoria vale
mais que pérolas e joia alguma a pode igualar.

Eu, a sabedoria, sou amiga da prudência.

Quem me procura, encontra-me.

Provérbios 8,10-11. 17

RESUMO

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o efeito de clone e local de plantio na concentração das unidades estruturais (monômeros) do tipo guaiacil (G), siringil (S) e a relação S/G da lignina, além de determinar a correlação destas características com as da madeira, do carvão vegetal e perfil de degradação térmica da madeira. Para isso, utilizou-se a madeira de sete clones do gênero *Eucalyptus* aos seis anos de idade, amostrados em quatro locais de plantio (fazendas) no sul de Minas Gerais. Foi realizada a análise termogravimétrica da madeira e a determinação da composição monomérica da lignina por oxidação alcalina com nitrobenzeno seguida da CLAE. A composição química estrutural (Lt, Cz, Ext), elementar (C, N, H, O) e o PCS da madeira já eram conhecidos, assim como os rendimentos da carbonização e as características do carvão vegetal (TMV, Cz, TCF e DRA). O experimento foi disposto em DIC com 12 tratamentos e quatro repetições (árvore-amostra). Para avaliação do efeito clonal e/ou local na concentração das estruturas S, G e a relação S/G da lignina, realizaram-se três análises de variância: a) análise por fazendas (local de plantio) separadamente, b) análise em esquema fatorial 3x2 (três níveis do fator clone e dois níveis do fator local) e c) análise em esquema fatorial 2x3 (dois níveis do fator clone e três níveis do fator local). A análise de correlação de Pearson foi utilizada para verificar a associação das características da lignina com as características da madeira, do carvão vegetal e com a perda de massa durante a pirólise. As unidades do tipo S, G e a relação S/G variaram, respectivamente, de 1,57 a 2,06 (mmol.L⁻¹), 0,46 a 0,64 (mmol.L⁻¹) e de 2,85 a 3,78. Observou-se que a relação S/G da lignina da madeira foi influenciada tanto pelos locais de plantio quanto pelos materiais genéticos. Os clones apresentaram menor relação S/G nos locais mais produtivos. Entre as características da madeira, a unidade G da lignina apresentou correlação significativa com os teores de N (-0,41) e com a relação C/H (0,58), enquanto a unidade S se correlacionou significativamente com a DBdap (0,48), Cz (-0,53) e relação C/H (0,66) e a relação S/G se correlacionou significativamente com o teor de N (0,42). Para as características do carvão vegetal, a unidade G da lignina apresentou correlação significativa com o RGC (0,43) e RCF (0,42), a unidade S da lignina se correlacionou significativamente com o RGC (0,70) e TMV (0,42), e a relação S/G da lignina se correlacionou significativamente com o teor de Cz (-0,49) e DRA (-0,42). Verificou-se que a madeira com menor concentração de unidades G apresentou maior perda de massa entre os intervalos de 450-600°C (6,68%) e 600-800°C (5,16%), ocasionando menor massa residual aos 1000°C (4,45%), enquanto amostras com maior concentração de unidades G apresentaram menor perda de massa entre 315-390°C (48,10%) ocasionando maior massa residual aos 450°C (22,40). Verificou-se correlação significativa e negativa entre unidades G e a perda massa entre os 315°C e 390°C evidenciando o potencial destas estruturas para elevar o rendimento gravimétrico em carvão vegetal.

Palavras-chave: Siringil, Guaiacil, Qualidade da madeira, Carbonização.

ABSTRACT

The purpose of this work was to assess the effect of clones, and planting sites in the concentration of guaiacyl (G) and syringyl (S) type structural units (monomers), as well as the S/G ratio in the lignin. Besides, we estimated the correlation of these characteristics with those found in the wood, charcoal, and thermal degradation profile of wood. We used wood obtained from seven clones of the *Eucalyptus* genus about six growing years, sampled at four planting sites (farms) in southern Minas Gerais, Brazil. The wood thermogravimetric analysis and the estimate of lignin monomeric composition were carried out by the alkaline oxidation, using nitrobenzene, followed by the high-performance liquid chromatography. The chemical, structural and elemental composition, and the high calorific value of wood were already known, as well as the carbonization yields, and the charcoal characteristics. The experiment was performed in completely randomized design with 12 treatments and four replications. The analysis of variance was carried out for three situations: (i) analysis for planting sites, separately; (ii) 3×2 factorial design analysis, which was three clones × two planting sites; and (iii) 2×3 factorial design analysis, which was two clones × three planting sites. The Pearson correlation was used to assess the association of lignin characteristics with characteristics of wood and charcoal, and weight losses during pyrolysis. The S and G type units, and the S/G ratio in the lignin ranged, respectively, from 1.57 to 2.06 mmol.L⁻¹, from 0.46 to 0.64 mmol.L⁻¹, and from 2.85 to 3.78. The S/G ratio was affected by both planting sites and genetic material. The clones showed lesser S/G ratio in the most productive sites. The G type unit was found to show significant correlation with content of N (-0.41) and the C/H ratio (0.58), among wood characteristics; while the S type unit was significantly correlated with the basic density measured at breast height (0.48), wood ash content (-0.53), and the C/H ratio (0.66). Beyond these, the S/G ratio was significantly correlated with the content of N (0.42). Regarding the charcoal characteristics, the G type unit showed significant correlation with the gravimetric yields of the carbonization (0.43) and fixed carbon yield (0.42); the S type unit was significantly correlated with the carbonization yields (0.70) and content of volatile materials (0.42); and the S/G ratio was significantly correlated with the wood ash content (-0.49) and apparent relative density (-0.42). The wood with lower concentration of the G type unit showed greater weight losses from 450 to 600°C (6.68%) and from 600 to 800°C (5.16%), resulting in lower residual weight at 1000°C (4.45%). Samples with greater concentration of the G type unit showed lower weight losses from 315 to 390°C (48.10%), resulting in the greatest residual weight at 450°C (22.40). There was a significant and negative correlation between G type units and weight losses from 315°C to 390°C, showing the potential of these structures to increase the gravimetric yield in charcoal.

Key-words: Syringyl. Guaiacyl. Wood quality. Carbonization.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 Álcoois p-cumarílico (1), trans coniferílico (2) e trans sinapílico (3), precursores da lignina: p-hidroxifenil, guaiacil e siringil, respectivamente. (PINTO et al., 2013).....	20
FIGURA 3 Amostragem realizada nos discos para determinação das características da madeira e do carvão vegetal.	33
FIGURA 5 Relação siringil/guaiacil média dos clones amostrados na fazenda Aliança.	43
FIGURA 6 Médias da concentração de siringil, guaiacil e relação siringil/guaiacil dos clones amostrados na fazenda Areão.	43
FIGURA 7 Relação siringil/guaiacil da madeira de <i>Eucalyptus</i> spp. em função do clone e local de plantio	47
FIGURA 8 Média clonal da concentração dos monômeros (unidades estruturais) siringil nas fazendas Areão, Ponte e Brejo	50
FIGURA 9 Relação siringil/guaiacil média das fazendas Areão, Ponte e Brejo	50
FIGURA 10 Relação siringil/guaiacil (S/G) dos clones I-144, I-220 e 3334 em função do índice de sitio (IS).....	52
FIGURA 11 Curvas termogravimétricas (A) e curvas da primeira derivada das curvas termogravimétricas (B) da madeira de clones de <i>Eucalyptus</i> spp. nas fazendas Aliança (Al), Areão (Ar), Brejo (Br) e Ponte (P), pirolisada em atmosfera de nitrogênio e com taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	65

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 Relação S/G de alguns trabalhos observados na literatura.	25
TABELA 2 Clones de <i>Eucalyptus</i> amostrados por fazenda e os respectivos índices de sítio.	32
TABELA 3 Valores médios da concentração de siringil (S), guaiacil (G) e relação S/G dos clones dentro dos locais de plantio (fazendas).....	39
TABELA 4 Resumo da análise de variância para concentração de estruturas do tipo siringil, guaiacil e relação siringil/guaiacil da lignina da madeira de clones de <i>Eucalyptus</i> spp. nas quatro localidades de amostragem.	41
TABELA 5 Resumo da análise de variância para a concentração de siringil, guaiacil e relação siringil/guaiacil da lignina da madeira de clones de <i>Eucalyptus</i> spp. nas fazendas Areão e Ponte.....	46
TABELA 6 Resumo da análise de variância para a concentração de siringil, guaiacil e relação siringil/guaiacil da lignina da madeira de clones de <i>Eucalyptus</i> spp. nas fazendas Areão, Brejo e Ponte.....	49
TABELA 7 Correlação entre a concentração dos monômeros (unidades estruturais) da lignina e as características da madeira.....	55
TABELA 8 Correlação entre a concentração dos monômeros (unidades estruturais) da lignina e as características do carvão vegetal.....	60
TABELA 9 Perda de massa, em porcentagem, nos intervalos de temperatura e massa residual a 450°C e 1000°C para os valores de siringil, guaiacil e relação siringil/guaiacil da lignina da madeira de <i>Eucalyptus</i> spp.....	67
TABELA 10 Coeficientes de correlação de Pearson entre as características da lignina (estruturas tipo guaiacil, tipo siringil e S/G) da madeira de <i>Eucalyptus</i> spp. e a perda de massa (%) nos intervalos de temperatura da pirólise e massa residual aos 450°C e 1000°C.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS

C: Carbono

C/H: Relação carbono-hidrogênio

Cz: Teor de cinzas

DB: Densidade

DBdap: Densidade básica medida à altura do peito

DTG: Derivada da curva termogravimétrica

G: Guaiacil

H: Hidrogênio

N: Nitrogênio

O: Oxigênio

PCS: Poder calorífico superior

R: Coeficiente de correlação

RGC: Rendimento gravimétrico em carvão vegetal

RGNC: Rendimento em gases não-condensáveis

RLP: Rendimento em líquido pirolenhoso

S: Siringil

S/G: Relação siringil-guaiacil

TCF: Teor de carbono fixo

TG: Análise termogravimétrica

TMV: Teor de materiais voláteis

SUMÁRIO

RESUMO GERAL.....	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE ABREVIATURAS	10
1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
3 REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1 Carvão vegetal	16
3.2 A madeira e seus componentes químicos.....	17
3.2.1 Celulose.....	18
3.2.2 Hemiceluloses.....	18
3.2.3 Lignina	19
3.3 Comportamento térmico da lignina e influência na pirólise da madeira	29
4 MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1 Material biológico.....	32
4.2 Amostragem e preparo das amostras	33
4.3 Análises químicas	34
4.3.1 Determinação da composição química da lignina da madeira	34
4.3.2 Teor de lignina.....	35
4.3.3 Análise elementar	36
4.4 Análises térmicas	36
4.4.1 Termogravimetria (TG).....	36
4.4.2 Poder calorífico superior (PCS).....	37
4.5 Carbonização	37

4.6	Análise dos dados	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	Análise do efeito de clone dentro dos locais de plantio (fazendas)	39
5.2	Análise do efeito de local de plantio (fazenda), clone e interação clone x local	45
5.3	Influência da concentração das unidades estruturais da lignina nas características da madeira	54
5.4	Influência da concentração das unidades estruturais da lignina nas características do carvão vegetal	59
5.5	Influência da concentração das unidades estruturais da lignina no comportamento de degradação térmica da madeira	63
6	CONCLUSÕES.....	70
	CONSDERAÇÕES FINAIS.....	72
	REFERÊNCIAS.....	73

1 INTRODUÇÃO

A lignina é uma macromolécula formada pela polimerização de três álcoois precursores que dão origem às unidades fenilpropanóides denominadas siringil (S), guaiacil (G) e p-hidroxifenil (H). Estas unidades encontram-se distribuídas em diferentes proporções nos grupos vegetais sendo que em angiospermas a lignina que constitui a madeira é do tipo siringil e guaiacil (SHIMADA; FUKUZUKA; HIGUCHI apud HIGUCHI et al., 1977; CHEN, 1992b).

A composição da lignina (proporção S/G) é um importante parâmetro de qualidade da madeira para produção de celulose e é um dos atributos da madeira que, recentemente, tem sido objeto de estudo no setor de carbonização. Espera-se que menor relação entre os monômeros siringil e guaiacil (S/G) na estrutura da lignina proporcione maior rendimento em carvão vegetal em virtude das estruturas (monômeros) do tipo guaiacil serem mais resistentes à degradação térmica (CASTRO et al., 2011; PEREIRA et al., 2013; SANTOS, 2010; SOARES, 2011).

Em 2012, foram produzidas 6,25 milhões de toneladas de carvão vegetal, segundo dados da FAO (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2014). Tendo em vista que o rendimento gravimétrico médio da carbonização, obtido industrialmente, está em torno de 30%, estima-se que em 2012, aproximadamente 14,6 milhões de toneladas (70%) de madeira destinadas à produção de carvão vegetal, foram perdidas no processo de carbonização. Isso demonstra a forte demanda por tecnologias que permitam maior aproveitamento da biomassa vegetal no setor de carbonização e a relação S/G apresenta-se como uma característica promissora para contribuir com a redução de perdas neste setor.

Além da relação entre a composição da lignina e o rendimento e propriedades do carvão vegetal, é necessário averiguar possíveis modificações no conteúdo de S e G, em função do material genético e das variáveis ambientais, tendo em vista as diversas espécies do gênero *Eucalyptus* disponíveis para silvicultura e as variadas condições edafoclimáticas existentes no Brasil. É sabido que a proporção entre os monômeros S e G pode variar com o material genético (CASTRO, 2011), idade (CASTRO, 2011; SOARES, 2011), tecido vegetal e morfologia da célula (FUKUSHIMA, 2001; WU; FUKAZAWA; OHTANI, 1992), mas pouco se sabe a respeito da influência ambiental, genética ou da interação destes fatores no conteúdo destes monômeros da lignina e na relação S/G.

Neste contexto, é essencial o conhecimento dos fatores que possam afetar a composição da lignina da madeira a fim de, possivelmente, selecionar materiais genéticos que proporcionem maior rendimento no processo de carbonização.

2 OBJETIVOS

Os objetivos gerais deste estudo foram avaliar a concentração das unidades estruturais (monômeros) do tipo siringil (S) e guaiacil (G) e a relação S/G da lignina presente na madeira de clones *Eucalyptus* spp. em função do material genético e local de plantio, além de determinar a relação existente entre a concentração das unidades estruturais S, G e relação S/G da lignina com as características da madeira, do carvão vegetal e com o comportamento térmico da madeira durante a pirólise.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Carvão vegetal

O carvão vegetal supre 1,6 % de todo consumo energético nacional, dos quais 85,67 % são consumidos pela indústria siderúrgica para produção de ferro-gusa, aço e ferro ligas (BRASIL, 2014). Esse material, juntamente com o coque de carvão mineral, é utilizado como termorreduzidor na siderurgia onde são responsáveis por fornecer energia térmica além de participarem das reações de redução do minério de ferro (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2014).

A utilização do carvão de origem vegetal apresenta vantagens em relação ao uso do carvão mineral, tais como: ser originado de fonte renovável e possuir baixo teor de cinzas e de enxofre (BRAND, 2010); fatores que elevam a qualidade do ferro e reduzem a emissão de gases poluentes, durante a redução do minério, permitindo a concessão de rótulos ecológicos e certificação de produtos siderúrgicos (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2014).

O carvão vegetal é produzido por meio da pirólise lenta, ou carbonização. Este processo visa elevar a formação do produto sólido da pirólise, o carvão; entretanto ainda apresenta baixo rendimento da conversão da biomassa em carvão vegetal, o que eleva o custo de produção deste insumo tornando-se uma desvantagem. O rendimento gravimétrico da carbonização (RGC) varia de acordo com a temperatura, pressão e matéria prima vegetal (TRUGILHO et al., 1997; VIEIRA et al., 2013).

Com relação à composição química da madeira, a presença de substâncias de natureza aromática tais como, extrativos e lignina, proporciona um carvão mais denso e mais resistente em termos de propriedades físico-mecânicas (OPARINA et al. apud BRITO; BARRICHELO, 1977). Vários

estudos averiguaram a relação entre a lignina da madeira e o RGC, observando uma relação positiva destas variáveis (BRITO; BARRICHELO, 1977; DOREZ et al., 2014; TRUGILHO; SILVA, 2004), mas resultados controversos podem ser encontrados na literatura. A maior parte da lignina presente na madeira ainda prevalece no produto sólido da pirólise, o que se deve ao seu comportamento térmico, pois, embora a decomposição da lignina se inicie em temperaturas próximas a 200°C, apenas uma pequena fração se decompõe em temperatura inferior a 400°C (ELYOUNSSI; BLIN; HALIM, 2010).

Por ser o componente de maior resistência térmica, a lignina é a substância de maior interesse para produção de carvão vegetal. Cerca de 40% da lignina é convertida em fase sólida após pirólise até a temperatura de 900°C em atmosfera inerte contribuindo para formação do carvão vegetal (YANG et al., 2007).

3.2 A madeira e seus componentes químicos

A madeira é um material biológico constituído basicamente de celulose e hemiceluloses (holocelulose), lignina e menor fração de extrativos e material inorgânico (BRAND, 2010), cujas proporções variam entre os grupos vegetais e também com a idade do vegetal. A holocelulose é responsável por cerca de 65% a 75% da madeira e a lignina corresponde a cerca de 15% a 30% do material lenhoso (ANTAL, 1983).

A constituição química associada à variabilidade das características físicas, mecânicas e anatômicas proporciona os mais variados usos da madeira, sendo crescente o estudo da biomassa lignocelulósica como matéria-prima para produção de energia. Para esta finalidade, a composição química da madeira é de fundamental importância para o rendimento e qualidade do produto.

3.2.1 Celulose

A celulose está presente principalmente na parede secundária de células vegetais, sendo o biopolímero mais abundante na natureza. Este polímero apresenta característica linear, alto peso molecular, constituído exclusivamente de unidades β -D-glucose unidas por ligações β (1-4) (FENGEL; WEGENER, 1984).

Observa-se na literatura variação na temperatura de maior degradação da celulose, durante a pirólise: 280° e 360°C (CAMPOS, 2009), 315-400°C (YANG et al., 2007) o que se deve à diferença na estrutura da molécula da celulose comercial avaliada pelos autores.

Campos (2009), ao estudar a decomposição térmica da madeira e seus componentes principais (celulose, hemiceluloses (xilana) e lignina), em diferentes taxas de aquecimento (5°, 10° e 20°C.min⁻¹) e pressão (0,1, 0,5 e 1 MPa), observou que a madeira apresentou comportamento semelhante ao da celulose em todas as condições de temperatura e pressão de pirólise estudadas, o que atribuiu à maior proporção de celulose na madeira. No entanto, o teor de celulose da madeira não tem relação definida com as propriedades do carvão produzido, especificamente, com o teor de carbono fixo (COLLET, 1985).

3.2.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses representam grupos distintos de polissacarídeos constituídos por açúcares pentoses (xilose e arabinose) e/ou hexoses (glucose, manose e galactose), ácidos urônicos e grupos acetila (FENGEL; WEGENER, 1984). Estas moléculas se encontram na parede celular associadas à lignina formando uma matriz que envolve a celulose. Estruturalmente, são cadeias

moleculares muito mais curtas que a de celulose, amorfas e ricas em ramificações que são fáceis de remover da cadeia principal (YANG et al., 2007).

Durante a pirólise das hemiceluloses, ocorre perda de massa mais acentuada nas faixas de temperatura entre 220 e 315 °C (YANG et al., 2007).

3.2.3 Lignina

É uma substância fenólica que compõe uma matriz irregular de unidades do fenilpropano ligadas por variados substituintes hidroxílicos e metoxílicos (PETTERSEN, 1984). A lignina tem importante função no transporte de água, nutrientes e metabólitos, além de ser responsável pela resistência mecânica de vegetais e proteção dos tecidos contra o ataque de micro-organismos (DONALDSON et al., 2001; SALIBA et al., 2001).

Esta macromolécula está presente na lamela média, parede primária e secundária das células diferenciadas (fibras, traqueídes, esclereídes) onde confere rigidez, resistência à compressão e o caráter hidrofóbico da matriz de polissacarídeos da parede celular (SILVA, 2006).

3.2.3.1 Biossíntese e estrutura química da lignina

A lignina é uma macromolécula natural que se origina da condensação desidrogenativa de três álcoois precursores: trans coniferílico, trans sinapílico e p-cumarílico, os quais dão origem às subestruturas (unidades estruturais/monômeros) que compõem a macromolécula da lignina denominadas, respectivamente, guaiacilpropano (G), siringil (S) e p-hidroxifenilpropano (H) (CHEN, 1992b).

A nomenclatura mais usual na química da lignina é a que se fundamenta na unidade básica fenilpropanoide, C₆C₃. O anel aromático é numerado,

iniciando-se a contagem pelo carbono ligado à cadeia alifática, C₃, e é denominado de acordo com seus substituintes como guaiacil (G), siringil (S) e p-hidroxifenil (H) (SALIBA et al, 2001). A estrutura do anel aromático e seus substituintes são representados na Figura 1.

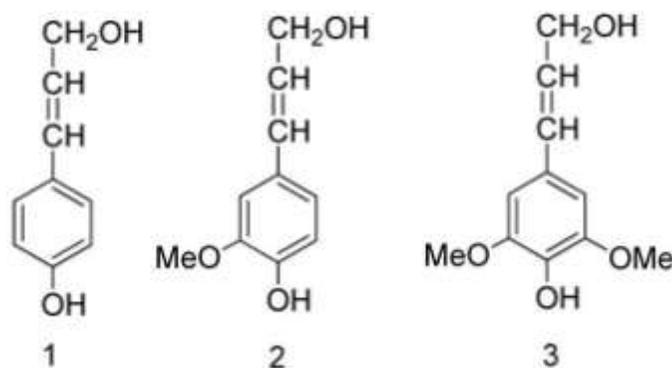


FIGURA 1 Álcoois p-cumarílico (1), trans coniferílico (2) e trans sinapílico (3), precursores da lignina: p-hidroxifenil, guaiacil e siringil, respectivamente. (PINTO et al., 2013).

A constituição da lignina é difícil de ser estabelecida, pois sua formação é complexa, baseada em unidades fenilpropanoides interligadas por diferentes ligações, além desse polímero sofrer modificações estruturais durante seu isolamento da parede celular. Nenhum método de obtenção e identificação da lignina é completamente fiel à estrutura da lignina *in situ* (protolignina), pois, durante o processo de preparação, ocorrem interações entre o procedimento e a molécula provocando modificação de sua estrutura (CHEN, 1992a; FENGEL; WEGENER, 1984).

A proporção molar das unidades fenilpropanoides, H, S e G, na planta, depende principalmente da espécie. Em madeiras de coníferas predominam, basicamente, subestruturas do tipo guaiacil; em madeiras de folhosas, existe uma mistura de quantidades significativas de subestruturas guaiacil (G) e siringil (S). Já, em palhas e gramíneas, além de unidades guaiacílicas e siringílicas,

encontram-se subestruturas do tipo *p*-hidroxifenil (H), todas em quantidades relevantes (CHEN, 1992b; SHIMADA; FUKUZUKA; HIGUCHI apud HIGUCHI et al., 1977).

As condições de solo e clima são fatores que podem afetar a constituição da lignina de eucaliptos (MORAIS, 1987; MORAIS, 1992). Segundo Rowell et al. (2005), a estrutura das ligninas depende ainda de sua localização no vegetal, havendo a contribuição de fatores topoquímicos, que influenciam em sua formação. Esses fatores podem afetar a quantidade, a ocorrência e a estrutura das ligninas.

A biossíntese da lignina é complexa e controlada pela ação de enzimas que catalisam reações em várias etapas da via biossintética, definindo a composição estrutural da lignina (CAMPBELL; SEDEROFF, 1996; HIGUCHI et al., 1977). Algumas das enzimas que afetam a quantidade e proporção de estruturas S e G são a Hidroxicinamoil COA Ligase (4CL), Adenosil-Metionine:Cafeato/5-Hidroxi (COMT), Ferulato-5-Hidroxilase (F5H) e Cinamil Álcool Desidrogenase (CAD), como descrito por Monteiro, Pereira e Abreu (2004).

A ação destas enzimas na formação da lignina S e lignina G pode ocorrer de forma diferenciada em espécies. A redução da atividade de enzimas 4CL em *Arabidopsis* transgênicas reduziu a formação de estruturas do tipo guaiacil e pouco alterou a quantidade de estruturas siringílicas, o que eleva a relação S/G (LEE et al., 1997).

Em tabaco transgênico, a redução da atividade da 4CL reduziu em maior proporção as estruturas da lignina do tipo siringil do que guaiacil, reduzindo a relação S/G (KAJITA et al., 1997; KAJITA; KATAYAMA; OMOI, 1996).

3.2.3.2 Métodos de isolamento e quantificação

O isolamento da lignina da parede celular do vegetal provoca modificações em sua estrutura química, em razão da interferência do procedimento de isolamento químico na estrutura da molécula (CHEN, 1992a; FENGEL; WEGENER, 1984; FUKUSHIMA, 2001). Um bom método de isolamento deve eliminar os extrativos presentes na madeira e ser o mais brando possível, para evitar alterações drásticas na natureza química da lignina (MORAIS et al., 2005).

A combinação de métodos químicos e espectroscópicos é utilizada para caracterização qualitativa e quantitativa da molécula de lignina. A caracterização da lignina em amostras no estado sólido pode ser feita por técnicas como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia ultravioleta, microscopia eletrônica, espectroscopia Ramam e pirólise associada à cromatografia gasosa e espectrometria de massa (Pi-CG/EM). Já, a caracterização da lignina em soluções pode ser realizada por espectrofotometria no ultravioleta, FTIR, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e ressonância magnética nuclear de H^1 e C^{13} , entre outros. A maioria destas técnicas analíticas necessita do prévio isolamento da lignina da madeira que pode ser realizado por métodos como hidrólise ácida, tioacidólise, moagem da madeira em moinho de bolas (protolignina), obtenção como resíduo da polpação e oxidação da madeira com nitrobenzeno, óxido de cobre ou permanganato de potássio (LIN; DENCE, 1992).

A oxidação com nitrobenzeno, associada à cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), mostra-se uma combinação confiável para quantificação das unidades fenilpropanoides (H, G e S) da molécula da lignina e é utilizada como um método de referência para o estudo dos demais (BARBOSA; MALTHA; SILVA, 2008; BOSE et al., 2009; VENTORIM et al., 2014). Segundo Chen

(1992b), o método da oxidação da lignina com nitrobenzeno é relativamente simples quando comparado com a oxidação com permanganato de potássio e óxido de cobre.

A oxidação da lignina produz como principais produtos da reação seis fenóis vanílicos e siríngicos nas formas de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. A oxidação da lignina em tecidos de plantas vasculares não lenhosas também produz os ácidos *p*-cumárico e ferúlico (HEDGES; ERTEL, 1982; HIGUCHI, 1977). Estes produtos fenólicos, derivados da oxidação da lignina, são essencialmente únicos a plantas vasculares e são formados em padrões de abundância que refletem a taxonomia da planta, o tipo de tecido e o conteúdo de lignina (HEDGES; ERTEL, 1982).

O método do nitrobenzeno determina as unidades de vanilina, ácido vanilínico, siringaldeído e ácido siringil da lignina (VENTORIM et al., 2014).

Durante a oxidação com nitrobenzeno das unidades de guaiacil e siringil da lignina, são produzidos, respectivamente, vanilina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldeído) e siringaldeído (4-hidroxi-3,5-dimetoxibenzaldeído) como produtos principais. Assim, a oxidação com nitrobenzeno fornece informações sobre as quantidades relativas das unidades guaiacil e siringil que constituem a lignina inicial da madeira, possibilitando a sua caracterização (CHAN; NGUYEN; WALLIS, 1995; YAMAMURA et al., 2010).

Em decorrência das diferenças na constituição química da lignina entre os grupos vegetais, como citado anteriormente, a oxidação alcalina da lignina de madeiras duras (angiospermas dicotiledôneas) resulta principalmente em siringaldeído fornecendo menores rendimentos de vanilina, a oxidação de madeiras moles (gimnospermas) produz como produto principal a vanilina e as gramíneas, além desses dois aldeídos, produz o *p*-hidroxibenzaldeído (PINTO; COSTA; RODRIGUES, 2013; SALIBA et al., 2001).

Pinto, Costa e Rodrigues (2013), ao estudarem a lignina isolada, a partir da lixívia da polpação Kraft de *Eucalyptus globulus*, observaram a produção de 28 kg de siringaldeído e 12 kg de vanilina por tonelada de lignina.

Para caracterizar e quantificar as unidades monoméricas da estrutura da lignina, o parâmetro geralmente estabelecido é a relação siringil/guaiacil (S/G), ou seja, a proporção entre unidades siringil e guaiacil presentes na lignina (OUDIA et al., 2007).

3.2.3.3 A relação S/G

De acordo com Sjostrom (1981), a razão entre as unidades estruturais siringil/guaiacil pode variar de 0,5 a 4,0. Na Tabela 1 estão apresentados alguns intervalos de S/G observados na literatura. Verifica-se que, para a madeira de eucalipto, essa relação apresenta ampla variação entre genótipos.

A relação siringil/guaiacil tem sido amplamente estudada visando a melhorias no processo de polpação. De acordo com Chiang (2005), a reatividade da lignina depende da frequência de suas unidades monoméricas guaiacil (G) e siringil (S). Mais unidades dos monômeros siringil, ou elevadas relações S/G proporcionam elevada reatividade da lignina para o processo de produção de celulose. O índice de deslignificação é diretamente proporcional à relação S/G e não depende apenas da acessibilidade da lignina, mas de sua estrutura química (CHANG; SARKANEN apud RODRIGUES et al., 1999; FERGUS; GORING apud RODRIGUES et al., 1999).

No âmbito da bioenergia, especificamente a produção de carvão vegetal, uma menor relação siringil/guaiacil da lignina pode estar relacionada ao maior rendimento gravimétrico da carbonização, no entanto são escassos os estudos acerca deste assunto.

TABELA 1 Referências da relação S/G da madeira de eucaliptos relatadas na literatura

Referência	Biomassa	S/G
Gomide et al., (2005)	Nove clones de <i>Eucalyptus</i> spp.	2,0 a 2,8
Gomes (2007)	Seis clones de <i>Eucalyptus</i> sp. em quatro locais de plantio, aos três anos.	2,50 a 3,12
Campos (2009)	128 indivíduos provenientes de um plano de cruzamento de <i>Eucalyptus urophylla</i> x <i>E. grandis</i> , situado no Congo, África, com 59 meses.	2,89 a 5,32
Castro (2011)	Três clones de <i>Eucalyptus</i> sp. aos 3, 4 e 5 anos de idade, provenientes de plantios comerciais no estado de Minas Gerais.	2,3 a 3,2
Soares (2011)	Híbridos de <i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus urophylla</i> aos 3, 5 e 7 anos, provenientes de plantio comercial no estado de São Paulo.	2,3 a 3,5
Pereira et al. (2013)	Seis clones de <i>Eucalyptus Camaldulensis</i> , <i>Eucalyptus urophylla</i> e híbridos de <i>Eucalyptus urophylla</i> provenientes de teste clonal.	2,33 a 2,95

Santos (2010) estudou quatro clones de híbridos de *Eucalyptus* aos 7 anos de idade para a produção de carvão vegetal e observou relação S/G entre 2,6 e 3,25. Neste trabalho, o teor de lignina não influenciou o rendimento em carvão vegetal, mas pôde-se observar que o clone que apresentou a maior relação S/G (3,25), também, apresentou menor rendimento gravimétrico da carbonização (28,2%), porém, a relação inversa não foi evidente.

Pereira et al. (2013) observaram influência da composição química da madeira de *Eucalyptus* spp. aos 7,5 anos de idade no desempenho da carbonização. Alto teor de lignina, de carbono e hidrogênio, relacionaram-se positivamente com o rendimento em carvão vegetal, enquanto a alta proporção S/G e o oxigênio se relacionaram de forma negativa com aquela variável.

Campos (2009) estudou 168 amostras de madeira provenientes de um experimento de cruzamento de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis*, com 59 meses, situado no Congo, África. O autor observou baixa magnitude para correlação entre a relação S/G e as propriedades do carvão vegetal produzido a partir da madeira moída, sob taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura de carbonização de 400°C .

Espera-se que elevadas proporções do monômero guaiacil na molécula da lignina proporcionem maior resistência à degradação térmica, durante a pirólise da madeira, pois nestas unidades tem uma posição aromática, C5, disponível para realizar ligações entre átomos de carbono durante o processo de biossíntese da lignina. Estas ligações apresentam elevada estabilidade, ocasionando maior polimerização e conseqüentemente uma maior quantidade de energia será necessária para quebrar as mesmas. Como em unidades siringílicas há um grupo metoxil (OCH_3) ligado aos carbonos C3 e C5, esses são impedidos de formar ligações, formando estruturas menos condensadas e, conseqüentemente, menos estáveis à degradação térmica (GUTIÉRREZ; RODRÍGUEZ; DEL RÍO, 2006; PEREIRA et al., 2013). Ligações éter também ocorrem na lignina, porém são menos estáveis que as formadas entre átomos de carbono (SOLOMONS, 1996).

Dessa forma, espera-se que materiais genéticos, com maior teor de lignina e maior proporção de unidades guaiacil, sejam mais resistentes à degradação durante a pirólise ocasionando maior eficiência da transformação da madeira em carvão vegetal.

Em treze híbridos de choupos (*Populus* spp.) aos 9 anos de idade, pode-se observar redução da relação S/G (1,68 a 1,01) com o aumento do teor de lignina (16,5% a 28,0%) (BOSE et al., 2009). A mesma correlação foi observada por Yamada et al. (2006) em eucaliptos. No entanto, essa relação nem sempre é observada. Castro et al. (2013) estudaram 18 clones de *Eucalyptus* spp. com

idades variando de 3 a 7 anos e a lignina não foi um fator determinante na qualidade da madeira para produção de carvão vegetal, mas a relação S/G influenciou a classificação dos materiais genéticos para esta finalidade. Bose et al. (2009) sugerem que esta relação pode ser influenciada pelo sítio. Entretanto, ainda não está claro o comportamento de uma variável em relação à outra, evidenciando a necessidade de pesquisas que esclareçam o assunto.

A diminuição na relação S/G de 3,4 a 2,3 pôde ser observada na madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* dos 3 aos 7 anos de idade, enquanto o teor de lignina não apresentou diferenças significativas neste período (SOARES, 2011).

Ona et al. apud Rodrigues et al. (1999) estudaram a variabilidade da relação S/G nas direções radial e axial da madeira de duas árvores de *E. globulus* e *E. camaldulensis* verificando maior relação S/G em regiões mais internas para as duas espécies e redução desta relação para amostras retiradas das regiões mais altas. Castro (2011) e Soares (2011) observaram que materiais mais velhos apresentam menor relação S/G, estes resultados corroboram com os encontrados por Ona et al. apud Rodrigues et al. (1999), já que regiões mais externas e mais altas dos fustes são fisiologicamente mais maduras, portanto espera-se encontrar menor relação S/G.

A variabilidade da relação S/G tem sido observada em madeiras do mesmo gênero e até mesmo para mesma espécie. Rodrigues et al. (1999), em estudo acerca da madeira de *Eucalyptus globulus*, aos 9 anos de idade, observaram que a relação S/G foi significativamente influenciada pela procedência dos indivíduos, variando de 1,96 a 2,32 entre os 3 sítios das duas procedências estudadas. Os autores observam ainda variação desta relação entre árvores de um mesmo local e procedência, sugerindo a seleção de indivíduos nas procedências superiores.

Verifica-se que variações da relação S/G podem ser encontradas em diferentes regiões morfológicas dos tecidos lenhosos, entre xilema primário e secundário e madeira normal e madeira de reação, conforme descrito em Fukushima (2001).

A qualidade da lignina na madeira já é utilizada como critério de seleção de materiais genéticos utilizados na indústria de polpação em virtude da maior facilidade de deslignificação da lignina com maior relação S/G (RODRIGUES et al., 1999). A determinação da influência desta característica na qualidade da madeira para produção de carvão vegetal e dos fatores que podem afetar esta característica na madeira como o controle genético, ambiental ou a interação destes fatores, ainda precisam ser melhor elucidados para que o mesmo ocorra no setor energético.

Para implementação de um programa de melhoramento, é necessário que exista variabilidade e controle genético na expressão da característica de interesse, estes fatores possibilitam que haja ganho com a seleção de genótipos superiores (ALLARD, 1971).

O estudo da variabilidade da S/G entre clones fornece base para direcionar estudos genéticos, avaliando a viabilidade da seleção de clones mais promissores, para produção de carvão vegetal, em função do tipo de lignina presente na madeira. A associação de características de alta produtividade com alto teor de lignina mais resistente termicamente em um mesmo material genético pode se tornar uma tendência nos programas de melhoramento para elevar a qualidade e otimização da produção de carvão vegetal se a proporção S/G na madeira for determinada pelo fator genético.

3.3 Comportamento térmico da lignina e influência na pirólise da madeira

A pirólise da biomassa pode ser considerada como a sobreposição da decomposição térmica dos seus três principais componentes: celulose, hemiceluloses e lignina (MANYA; VELO; PUIGJANER, 2003; RAO; SHARMA, 1998). O comportamento térmico da madeira e de seus componentes individuais é comumente estudado por meio de técnicas de termogravimetria (TG).

A técnica de termogravimetria ou análise termogravimétrica permite observar a variação da massa de uma amostra, em decorrência de uma transformação física ou química, em função da temperatura (quando realizada em condição não-isotérmica) ou do tempo (quando realizada sob temperatura constante) e ainda o tempo ou temperatura em que a degradação do material ocorre de forma mais intensa. Tal análise pode ser obtida em atmosfera oxidante (ar ou oxigênio), podendo ocorrer combustão e restando apenas cinzas no final do processo, ou sob uma atmosfera inerte, como N₂ e CO₂ (RAAD, 2004).

Esta análise permite o estudo do comportamento de decomposição do material ao ser submetido ao processo de pirólise, o qual pode ser dividido em quatro etapas individuais: secagem, que ocorre na faixa de temperatura entre 50-150°C; a decomposição das hemiceluloses, em torno de 220-315°C; a decomposição da celulose, entre 315-400°C; e a degradação da lignina, que ocorre em um amplo intervalo de temperatura (160 a 900°C) (YANG et al., 2007).

Dos principais componentes da madeira, a contribuição para a formação de carvão é crescente no sentido xilana, celulose e lignina; sendo o último o componente mais estável termicamente, quando comparado com a holocelulose e com a própria madeira (CAMPOS, 2009; DOREZ et al., 2014). A estrutura da

lignina apresenta anéis aromáticos com ramificações, o que influencia a degradação térmica deste componente (YANG et al., 2007).

A diferença entre o comportamento dos compostos da madeira se deve à estrutura química das moléculas, como a presença de ramificações, grau de polimerização, variedade e tipos de ligações químicas. As ligações C–C são mais resistentes à degradação química que as C–O–C. Assim, supõe-se que quanto maior a quantidade de ligações C–C na molécula mais resistente ela será durante processos térmicos (SOLOMONS, 1996).

Yang et al. (2007), ao estudarem os componentes da madeira, utilizando técnica de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), observaram maior absorbância nas faixas de infravermelho correspondentes às ligações metoxilicas (-O-CH₃), ligações éter (C-O-C) e ligações entre carbonos para a molécula da lignina. A variabilidade de ligações desta molécula faz com esta seja degradada em uma ampla faixa de temperatura.

Embora a degradação da lignina ocorra em ampla faixa de temperatura, sua velocidade de perda de massa é, em média, 13 vezes inferior àquela da celulose e xilana (CAMPOS, 2009; YANG et al., 2007). Dorez et al. (2014) observaram que a combustão completa da lignina é alcançada a temperaturas mais elevadas e a liberação de calor durante a combustão reduz de forma mais lenta do que a das hemiceluloses e celulose.

Em virtude do maior rendimento em massa da lignina na formação da fração sólida da pirólise em estudos dos componentes isolados da madeira, frequentemente o teor deste composto tem sido considerado uma característica de qualidade da matéria prima para produção de carvão vegetal, entretanto, segundo Trugilho et al. (2001), esta característica não pode ser considerada como um fator isolado para seleção de materiais genéticos para carbonização. Alguns trabalhos demonstram uma relação positiva entre o teor de lignina na madeira e o rendimento gravimétrico da carbonização (RGC) (BRITO;

BARRICHELO, 1977; DOREZ et al., 2014; OLIVEIRA et al., 1989; PEREIRA et al., 2012; TRUGILHO et al., 1997). No entanto, outros autores não observaram esta correlação (CAMPOS, 2009; CASTRO et al., 2013; SOARES, 2011; TRUGILHO et al., 2001;). A possível justificativa desses resultados pode estar associada à composição da lignina, ou seja, a proporção entre os monômeros S, G e/ou H que compõe sua estrutura.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material biológico

Para realização do presente estudo, foram utilizados 7 clones de híbridos de *Eucalyptus* spp., aos 6 anos de idade, plantados em espaçamento de 3,5 m x 2,5 m. Os clones foram amostrados em plantios comerciais da empresa Saint-Gobain Pam Bioenergia, localizados nas fazendas Areão (21°51'S; 40°07'W) e Ponte (21°51'S; 44°10'W), localizadas no municípios de Bom Jardim de Minas; e Fazendas Brejos (21°45'S; 44°02'W) e Aliança (21°46'S; 44°02'W), localizadas no município de Lima Duarte, ambos em Minas Gerais.

Os dois municípios apresentam solo do tipo Latossolo e Cambissolo, temperatura média de 20,4 °C e precipitação anual média de 1.250 mm. O índice de sítio dos locais de amostragem varia de 21,9 a 37,7. Os valores foram determinados a partir do inventário florestal contínuo, realizado pela empresa Saint Gobain Pam Bioenergia e está representado, por clone, na Tabela 2.

TABELA 2 Clones de *Eucalyptus* amostrados por fazenda e os respectivos índices de sítio

Município	Fazenda	Clones	Índice de sítio
Bom Jardim de Minas	Areão	I-220	32,6
		I-144	34,2
		3334	37,7
	Ponte	3281	35,8
		I-220	21,9
		I-144	32,2
Lima Duarte	Brejos	3334	30,9
		3335	33,0
		I-220	31,6
	Aliança	I-144	30,9
		0321	26,6
		1277	25,2

4.2 Amostragem e preparo das amostras

Foram amostradas quatro árvores por clone e local representados na Tabela 2. De cada árvore, retiraram-se discos de 2,5 cm de espessura a 2%, 10%, 30%, 50% e 70% da altura comercial da árvore (considerada até um diâmetro mínimo de 5 cm com casca), conforme recomendado por Pádua (2009).

Os discos foram encaminhados para o laboratório de Ciência e Tecnologia da Madeira do Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras onde foram descascados e seccionados em quatro cunhas opostas, passando pela medula. As duas cunhas menores foram utilizadas para determinação da densidade básica da madeira conforme a norma Norma NBR 11941 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003) e as demais, para carbonização e para compor as amostras para as análises químicas e térmicas da madeira, conforme representado na Figura 3. Em todas as análises utilizaram-se os discos amostrados nos cinco pontos longitudinais de cada árvore, para compor uma amostra composta, sendo cada árvore uma repetição.

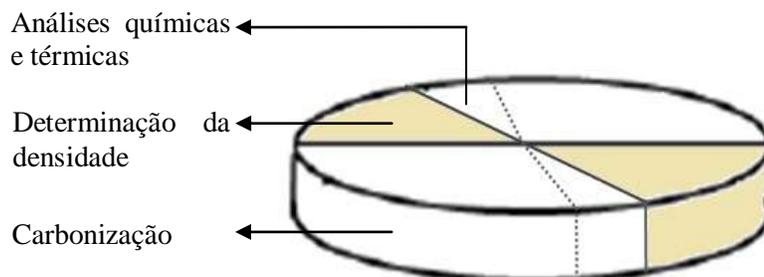


FIGURA 2 Amostragem realizada nos discos para determinação das características da madeira e do carvão vegetal

As cunhas de madeira destinadas às análises químicas e térmicas foram transformadas em cavacos, utilizando uma plaina de laboratório, sendo posteriormente transformadas em serragem em um moinho de rotor modelo MA-

090/CF. A serragem foi classificada em peneiras entre as granulometrias de 40-60 mesh e 200-270 mesh para as devidas análises.

4.3 Análises químicas da madeira

4.3.1 Determinação da composição química da lignina da madeira

A análise quantitativa dos monômeros siringil e guaiacil da lignina da madeira foi realizada por meio da oxidação da serragem da madeira com nitrobenzeno, seguida da análise de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou HPLC, da sigla em inglês), de acordo com a metodologia descrita em Lin e Dence (1992), com modificações. Para isso, utilizou-se a serragem classificada entre as granulometrias de 40 e 60 mesh.

Foram removidos os extrativos e determinada a umidade da serragem da madeira, conforme a norma NBR14660 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004).

Para oxidação, foram pesadas 200 mg a.s. de serragem livre de extrativos. Esta massa foi colocada em reatores de aço inox, juntamente com 7 mL da solução aquosa de NaOH (2 mol/L) e 0,5 mL de nitrobenzeno. Os reatores foram lacrados e levados ao banho de óleo com glicerina por 2 horas e 30 minutos, a 170 °C. Em seguida, o material oxidado foi transferido para funis de separação para proceder à extração da lignina com clorofórmio. A extração foi realizada em três tempos de dois minutos, utilizando-se 30 mL de clorofórmio em cada uma. Na segunda extração adicionaram-se, além do clorofórmio, 2,5 mL de HCl 4N. A fase orgânica foi coletada e deixada em capela química para evaporação do clorofórmio.

Após evaporação, a amostra foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e o volume completado com solução de acetonitrila/água (1:1 v/v).

Esta solução foi filtrada em membrana de celulose regenerada de 0,45 μm para remoção dos compostos de alto peso molecular e, em seguida, procedeu-se à análise de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), para quantificação das unidades estruturais derivadas da oxidação da lignina siringil-guaiacil.

A CLAE foi realizada em aparelho Shimadzu CBM-20A, equipado com detector UV-SPD-20A, operando em comprimento de onda de 280 nm. Foi utilizada coluna LC-18, com temperatura do forno de 40 °C e volume de injeção das amostras de 10 μL . A fase móvel foi injetada com um fluxo de 1,0 mL/min e consistiu em uma mistura de acetonitrila:água (1:6 v/v) com pH ajustado em 2,6 com ácido trifluoracético. Para obtenção das curvas de calibração, utilizaram-se soluções padrão de vanilina nas concentrações de 0,10; 0,15; 0,21; 0,30; 0,50; 0,75 e 1,50 mmol.L^{-1} para quantificação dos derivados das unidades guaiacil e soluções padrão de siringaldeído nas concentrações de 0,22; 0,33; 0,47; 0,66; 1,10; 1,65 e 3,30 mmol.L^{-1} para quantificação dos derivados das unidades siringil. As soluções foram preparadas em mistura de acetonitrila/água (1:1 v/v) e a análise cromatográfica realizada sob as condições especificadas.

4.3.2 Teor de lignina

O teor de lignina insolúvel (Klason) foi obtido de acordo com a metodologia proposta por Gomide e Demuner (1986) e o teor de lignina solúvel (Klason) em ácido sulfúrico foi determinado de acordo com a metodologia proposta por Goldschimid (1971). O teor de lignina total foi obtido pelo somatório dos teores de lignina solúvel e insolúvel.

4.3.3 Análise elementar

Para a análise elementar, as amostras compostas foram moídas e peneiradas, sendo utilizada a fração que passou pela peneira 200 mesh e ficou retida na de 270 mesh. A quantificação dos teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, em relação à massa seca da madeira, foi realizada em um analisador universal da marca Elementar, modelo Vario Micro Cube. O analisador utiliza, como gases de arraste e ignição, o hélio e o oxigênio, respectivamente. As amostras de 2 mg foram acondicionadas em cápsulas de estanho e completamente incineradas a 1.200 °C.

4.4 Análises térmicas

4.4.1 Termogravimetria (TG)

Para análise termogravimétrica, selecionou-se, com base no DAP médio da população, uma árvore de cada clone e local. Desta, utilizaram-se ± 4 mg de serragem de madeira com granulometria entre 200 mesh e 270 mesh (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1982). As amostras foram analisadas em equipamento Shimadzu TGA-60, sob atmosfera de gás nitrogênio, a uma vazão constante de 50 mL.minuto⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C.minuto⁻¹. Os termogramas foram obtidos a partir da temperatura ambiente, em torno de 25°C, até temperatura máxima de 1000°C.

A redução da massa ocorrida entre 25°C e 110°C foi atribuída à perda de água das amostras. Considerou-se como 100% a massa seca observada aos 110°C excluindo-se a massa referente ao teor de cinzas de cada amostra.

O termograma obtido permite a análise do comportamento térmico da madeira em diferentes intervalos de temperatura e, com base no cálculo da

primeira derivada das curvas termogravimétricas (DTG), foram identificadas as temperaturas nas quais ocorrem as maiores perdas de massa.

Foi analisada a perda de massa em % da massa seca e sem cinzas nos seguintes intervalos de temperatura: 110°C - 230 °C; 230°C - 315°C; 315°C - 390°C; 390°C - 450°C; 450°C - 600°C; 600°C - 800°C; 800°C - 1000°C. Os intervalos foram determinados de acordo com os intervalos de maior taxa de perda de massa, observados no gráfico da DTG em função da temperatura.

4.4.2 Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico superior foi determinado em um calorímetro digital, modelo IKA C-200, conforme a norma NBR 8633 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1984).

4.5 Carbonização

Para carbonização, selecionou-se, com base no DAP médio da população, uma árvore de cada clone e local. Desta, foram pesados quinhentos gramas de madeira, retirados dos discos amostrados na árvore, conforme ilustrado na Figura 3. A madeira foi seca em estufa a 103 ± 2 °C e alocada em um reator para a carbonização. A carbonização foi realizada em forno elétrico (mufla), com temperatura inicial de 100 °C, taxa de aquecimento de $1,67$ °C.minuto⁻¹, temperatura final de 450 °C estabilizada por um período de 30 minutos.

Após a carbonização, foi avaliado o rendimento gravimétrico em carvão vegetal (RGC) tendo como base a massa seca da madeira.

A análise química imediata para determinação dos teores de materiais voláteis (TMV), cinzas (Cz) e carbono fixo (TCF) foi realizada conforme

procedimento estabelecido na norma NBR 8112 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1983), e a densidade relativa aparente do carvão vegetal foi determinada de acordo com o método hidrostático, por meio de imersão em água, conforme descrito por Vital (1984).

4.6 Análise dos dados

O experimento foi disposto em um delineamento inteiramente casualizado (DIC), com quatro repetições (árvore–amostra) por tratamento e foi realizada a análise de variância para avaliação do efeito de clone dentro de cada local de plantio.

Para as fazendas Areão e Ponte, utilizou-se um DIC disposto em esquema fatorial, com três níveis do fator clone e dois níveis do fator local, enquanto para as fazendas Areão, Ponte e Brejos, utilizou-se um DIC disposto em esquema fatorial, com dois níveis do fator clone e três níveis do fator local.

Para resultados significativos, realizou-se o teste Skott-Knott a 5% de significância para comparação das médias.

As análises de variância foram realizadas utilizando-se o software estatístico SISVAR versão 5.3.

Foi realizada análise de correlação de Pearson das características avaliadas na lignina (concentração das unidades S, G e relação S/G) com as características da madeira, do carvão vegetal e com a perda de massa durante a termogravimetria.

As análises de correlação foram determinadas pelo software SAEG e testada a sua significância a 10% pelo teste t.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise do efeito de clone dentro dos locais de plantio (fazendas)

Os valores médios da concentração de unidades monoméricas do tipo S, do tipo G e relação S/G da lignina da madeira de clones de *Eucalyptus* spp. nos locais de plantio variaram, respectivamente, de 1,57 a 2,06 mmol.L⁻¹, de 0,46 a 0,64 mmol.L⁻¹ e de 2,85 a 3,78 e são apresentados na Tabela 3. A média da relação S/G está de acordo com o observado na literatura (TABELA 1).

TABELA 3 Valores médios da concentração de siringil (S), guaiacil (G) e relação S/G dos clones dentro dos locais de plantio (fazendas)

Fazenda Aliança			
Variável Clone	Siringil [mmol.L ⁻¹]	Guaiacil [mmol.L ⁻¹]	S/G
0321	1,87	0,54	3,48
1277	1,83	0,64	2,85
Média	1,79	0,61	2,96
Fazenda Areão			
Variável Clone	Siringil [mmol.L ⁻¹]	Guaiacil [mmol.L ⁻¹]	S/G
I-144	2,06	0,62	3,35
I-220	1,93	0,55	3,53
3281	1,58	0,49	3,22
3334	1,77	0,47	3,78
Média	1,84	0,53	3,47
Fazenda Brejo			
Variável Clone	Siringil [mmol.L ⁻¹]	Guaiacil [mmol.L ⁻¹]	S/G
I-144	2,01	0,54	3,73
I-220	1,84	0,52	3,57
Média	1,92	0,53	3,65

“Tabela 3 conclusão”

Fazenda Ponte			
Variável Clone	Siringil [mmol.L ⁻¹]	Guaiacil [mmol.L ⁻¹]	S/G
I-144	2,07	0,55	3,78
I-220	1,87	0,52	3,58
3334	1,91	0,53	3,67
3335	1,79	0,49	3,63
Média	1,91	0,52	3,67

Gomide et al. (2005) obtiveram para nove clones de *Eucalyptus* spp. valores de siringil, guaiacil e S/G que variaram, respectivamente, de 1,70 a 2,26 mmol; 0,66 a 1,01 mmol e 2,0 a 2,8. A concentração de estruturas do tipo G foi mais elevada na lignina dos clones estudados por Gomide et al. (2005) do que nos clones avaliados por este trabalho.

A fazenda Aliança apresentou a menor média de relação S/G e concentração de estruturas do tipo S e a maior média da concentração de estruturas do tipo G.

O resumo da análise de variância, para a avaliação do efeito de clone dentro dos locais de plantio (fazendas), encontra-se na Tabela 4. Observou-se que o efeito de clone foi significativo, para a relação siringil (S)/guaiacil (G), nas fazendas Aliança e Areão. Para as unidades estruturais da lignina (S e G), o efeito de clone foi significativo apenas na fazenda Areão. Nas fazendas Ponte e Brejo não houve efeito significativo de clone para nenhuma das características analisadas.

Estes resultados sugerem a influência do local de plantio sobre as características S, G e a relação S/G tendo em vista que os clones apresentam comportamentos distintos entre as fazendas (locais de plantio).

TABELA 4 Resumo da análise de variância para concentração de estruturas do tipoiringil, guaiacil e relaçãoiringil/guaiacil da lignina da madeira de clones de *Eucalyptus* spp. nas quatro localidades de amostragem

Fazenda Aliança				
FV	GL	Quadrado médio		
		Siringil	Guaiacil	S/G
Clone	1	0,0130 ^{ns}	0,0109 ^{ns}	0,0990*
Resíduo	6	0,0662	0,0099	0,0144
CVe (%)		14,39	16,44	4,07
Fazenda Areão				
FV	GL	Quadrado médio		
		Siringil	Guaiacil	S/G
Clone	3	0,1758**	0,0179**	0,2388**
Resíduo	12	0,0285	0,0025	0,0212
CVe (%)		9,20	9,58	4,20
Fazenda Brejo				
FV	GL	Quadrado médio		
		Siringil	Guaiacil	S/G
Clone	1	0,0633 ^{ns}	0,0014 ^{ns}	0,0480 ^{ns}
Resíduo	6	0,0404	0,0057	0,0618
CVe (%)		10,45	14,37	6,82
Fazenda Ponte				
FV	GL	Quadrado médio		
		Siringil	Guaiacil	S/G
Clone	3	0,0557 ^{ns}	0,0021 ^{ns}	0,0280 ^{ns}
Resíduo	12	0,0601	0,0072	0,0495
CVe (%)		12,85	16,27	6,08

FV: fonte de variação; GL: graus de liberdade; CVe: coeficiente de variação experimental (%); S/G: relaçãoiringil/guaiacil; * e ** significativo, a 1 e 5%, respectivamente; ns: não significativo, a 5%, pelo Teste F.

As médias provenientes da fazenda Areão apresentaram os menores coeficientes de variação experimental (CVe). O CVe da concentração das estruturasiringil e guaiacil foi de média magnitude ($10\% < CVe < 20\%$) nas fazendas Aliança, Brejo e Ponte, o que se deve, possivelmente, à diferença de potencial produtivo dos clones (IS) em um mesmo local de amostragem (Fazenda) refletindo na variabilidade da concentração das estruturas tipo S e G.

O CVe da relação S/G foi de baixa magnitude em todos os locais, indicando maior homogeneidade desta característica entre os clones das fazendas em relação àquela observada para a concentração de monômeros S e G. O efeito significativo de clone, para relação S/G, observado nas fazendas Aliança e Areão, indica a possibilidade da seleção de clones superiores, com base na proporção entre os constituintes estruturais da lignina (S/G), entretanto, é fundamental o estudo do controle ambiental e/ou genético desta variável para predizer se haverá ou não sucesso com a seleção clonal.

A presença de variabilidade e alto grau de controle genético de uma característica são interessantes para o estabelecimento de programas de melhoramento genético (ALLARD, 1971), sendo que quanto menor o efeito do ambiente sobre a expressão da característica de interesse maior a chance de obter ganhos com a seleção de clones.

Sabe-se que o teor de lignina na madeira é controlado predominantemente pelo fator clonal em detrimento do ambiental. Botrel (2006) relata alta herdabilidade do teor de lignina na madeira o que reflete baixo controle ambiental da característica, o mesmo foi relatado por Tolfo et al. (2005). Este resultado indica que a seleção de materiais genéticos com maior teor de lignina é viável no sentido de promover ganho no teor de lignina da madeira da nova população.

A comparação das médias, para as características que apresentaram efeito de clone significativo, encontra-se nas Figuras 5 e 6.

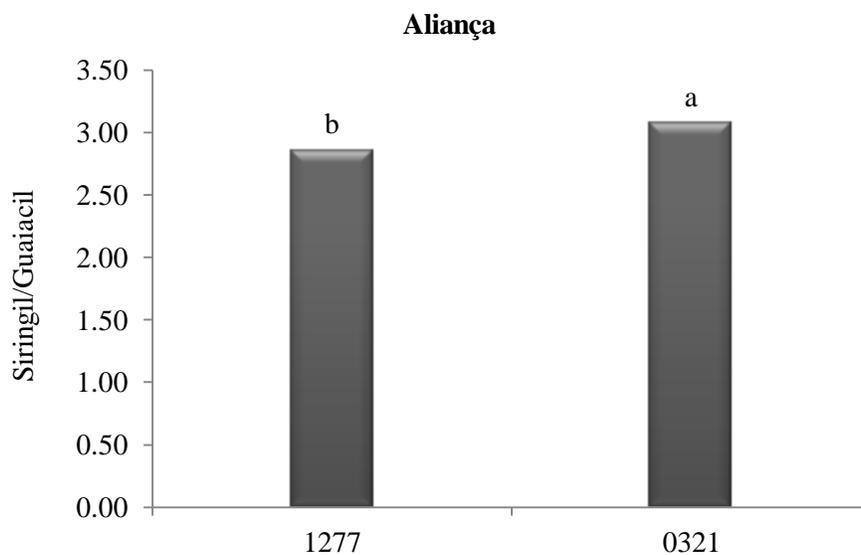
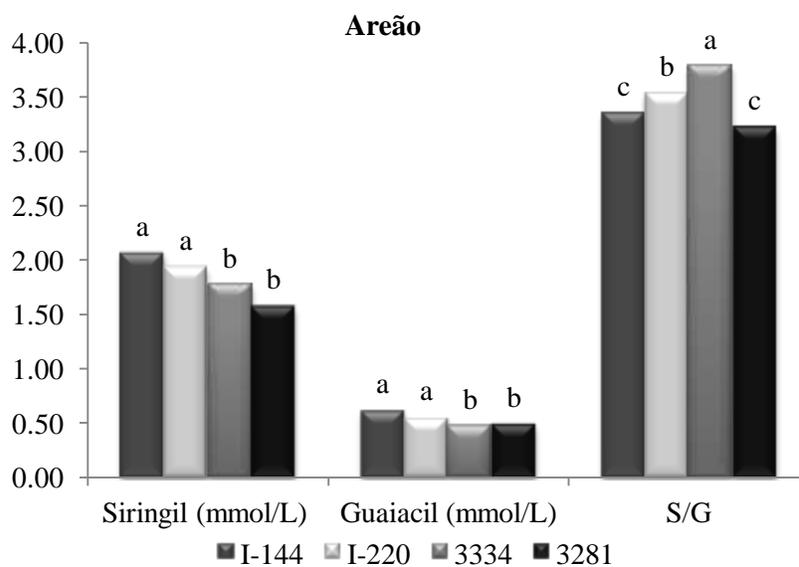


FIGURA 3 Relação siringil/guaiacil média dos clones amostrados na fazenda Aliança



Médias seguidas pela mesma letra, dentro das variáveis, não diferem estatisticamente entre si a 5% de probabilidade, pelo teste Scott-Knott.

FIGURA 4 Médias da concentração de siringil, guaiacil e relação siringil/guaiacil dos clones amostrados na fazenda Areão

Na fazenda Aliança, o clone 1277 que apresentou menor média de relação S/G, também, possui o maior potencial produtivo neste local.

Na fazenda Areão, os clones I-144 e I-220 apresentaram média da concentração de estruturas siringil e guaiacil estatisticamente superiores às médias dos clones 3334 e 3281. Porém, o clone 3334 apresenta estatisticamente, maior média da proporção de estruturas do tipo siringil por unidades da estrutura do tipo guaiacil (3,78), seguido pelo clone I-220 (3,53) e pelos clones I-144 e 3281, que não diferem estatisticamente entre si a 5% de significância.

Para a produção de bioenergia, por meio de carvão vegetal, a maior proporção de estruturas do tipo G, ocasionando a menor relação S/G, tem sido relacionada com o maior rendimento do processo de carbonização (PEREIRA et al. 2013; SANTOS, 2010; SOARES, 2011) em razão da estrutura química do álcool trans coniferílico, precursor das estruturas tipo G, possibilitar maior condensação da lignina, durante a biossíntese dessa macromolécula, proporcionando maior resistência à degradação térmica.

Observa-se na Figura 6 que clones com maior relação S/G podem não corresponder aos que apresentam a maior concentração de unidades do tipo G. Desta forma, o rendimento gravimétrico da carbonização (RGC) pode estar relacionado não só ao menor valor da relação siringil/guaiacil, mas à concentração das unidades estruturais do tipo guaiacil na lignina da madeira.

A caracterização da lignina, por meio da relação S/G, é mais comum, pois a oxidação da lignina com nitrobenzeno, seguida da quantificação por CLAE (HPLC), não fornece valores absolutos do conteúdo de S e G na madeira, mas valores relativos (CHAN et al., 1995; OUDIA et al., 2007; YAMAMURA et al., 2010). A associação entre o RGC e a concentração das unidades S, G e relação S/G da lignina serão discutidas no item 5.4.

Na indústria de papel e celulose, maior quantidade de estruturas do tipo G é considerada como uma característica indesejável por dificultar o processo de

deslignificação (CHANG; SARKANEN apud RODRIGUES et al., 1999; FERGUS; GORING apud RODRIGUES et al., 1999; GOMIDE et al., 2005) e afetar a qualidade da polpa (GOMES, 2007). Possivelmente, efeito semelhante destas estruturas ocorra na produção de biocombustíveis de segunda geração, já que o processo exige a degradação da lignina de forma a disponibilizar os carboidratos da biomassa para a fermentação e produção do biocombustível. A presença de estruturas da lignina menos resistentes à degradação térmica e mais reativa sob a ação de agentes químicos deslignificantes, as do tipo siringil, podem demandar processos mais brandos de separação dos componentes lignocelulósicos da biomassa, facilitando o rompimento das estruturas da lignina com menor degradação da holocelulose.

5.2 Análise do efeito de local de plantio (fazenda), clone e interação clone x local

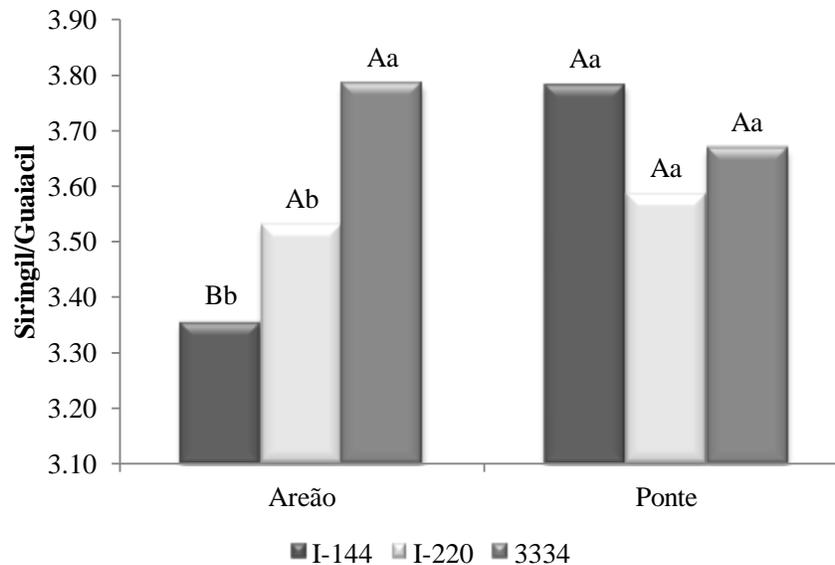
Na Tabela 5 são apresentados os resultados do resumo da análise de variância para a concentração de siringil (S), concentração de guaiacil (G), relação siringil/guaiacil (S/G) da lignina da madeira dentro das fazendas Areão e Ponte. Verifica-se que apenas o efeito da interação clone x local (fazenda) foi significativo, a 5% de probabilidade, para a relação S/G. A avaliação do desdobramento do efeito de clone dentro de local e de local dentro de clone encontra-se na Figura 7.

TABELA 5 Resumo da análise de variância para a concentração de siringil, guaiacil e relação siringil/guaiacil da lignina da madeira de clones de *Eucalyptus* spp. nas fazendas Areão e Ponte

FV	GL	QM		
		S	G	S/G
Clone (C)	2	0,0137 ^{ns}	0,1110 ^{ns}	0,0711 ^{ns}
Local (L)	1	0,0006 ^{ns}	0,0046 ^{ns}	0,0876 ^{ns}
C x L	2	0,0093 ^{ns}	0,0197 ^{ns}	0,1563 [*]
Resíduo	18	0,0058	0,0496	0,0390
CVe (%)		14,15	11,51	5,46

FV: fonte de variação; GL: graus de liberdade; C: clone; L: local; C x L: interação clone x local; CVe: coeficiente de variação experimental (%); S: siringil (mmol.L^{-1}); G: guaiacil (mmol.L^{-1}); S/G: relação siringil/guaiacil; *: significativo, a 5%; ns: não significativo, a 5%, pelo Teste F.

Os clones I-144, I-220 e 3334 apresentaram o mesmo comportamento para a concentração das estruturas monoméricas da lignina (S e G) individualmente entre os locais de plantio e, também, não houve diferença estatística para a concentração destas estruturas entre os três clones.



Médias seguidas da mesma letra maiúscula entre os locais e minúscula entre clones, não diferem entre si a 5% de significância, pelo teste Scott-Knott.

FIGURA 5 Relação siringil/guaiacil da madeira de *Eucalyptus* spp. em função do clone e local de plantio

Na fazenda Areão, o clone 3334 apresentou relação S/G média de 3,78; valor estatisticamente superior ao dos clones I-144 e I-220 que apresentaram relação S/G, respectivamente, de 3,35 e 3,53. Na fazenda Ponte, os três clones não se diferiram estatisticamente entre si quanto à relação S/G.

O clone I-144 apresentou menor relação S/G (3,35) na fazenda Areão, onde apresenta também o maior índice de sitio (34,2) (Tabela 2).

A proporção de estruturas S e G (S/G) dos clones I-220 e 3334, não diferiu estatisticamente entre os dois locais de plantio.

Gouveia et al. (2012) estudaram 3 clones de *Eucalyptus* spp. em dois locais de plantio e observaram interação entre estes fatores no teor de lignina da madeira; já para relação S/G da lignina os autores verificaram que não ocorreu efeito do local de plantio em nenhum dos clones.

Gomes (2007), ao estudar seis clones do gênero *Eucalyptus* aos três anos de idade, em quatro locais de plantio, observa interação significativa destas variáveis (clone e local) para a relação S/G da lignina da madeira. Na análise de desdobramento de locais dentro dos clones avaliados, a autora observa que dois dos seis clones avaliados não apresentaram diferenças significativas da relação S/G entre os locais de plantio. Este resultado se assemelha ao obtido neste estudo em que os clones I-220 e 3334 não apresentam diferenças significativas da relação S/G entre os dois locais de plantio.

Ao observar a Figura 10, pode-se inferir que o potencial produtivo do local (Índice de sítio-IS) influencia a relação S/G da lignina da madeira, podendo ser o IS um dos fatores que contribuem para a interação do efeito de clone e local de plantio na expressão desta variável.

A Tabela 6 apresenta os resultados do resumo da análise de variância para a concentração de siringil, concentração de guaiacil e relação siringil/guaiacil na lignina da madeira dentro das fazendas Areão, Brejo e Ponte.

A concentração de estruturas siringil (S) na lignina da madeira se diferiu significativamente entre os clones I-144 e I-220 independentemente do local de plantio. A concentração de guaiacil não foi influenciada pelo clone, local ou interação entre os fatores enquanto a relação S/G se diferiu entre os locais de plantio.

TABELA 6 Resumo da análise de variância para a concentração de siringil, guaiacil e relação siringil/guaiacil da lignina da madeira de clones de *Eucalyptus spp.* nas fazendas Areão, Brejo e Ponte

FV	GL	QM		
		S	G	S/G
Clone (C)	1	0,1701*	0,0094 ^{ns}	0,0198 ^{ns}
Local (L)	2	0,0109 ^{ns}	0,0067 ^{ns}	0,1371*
C x L	2	0,0020 ^{ns}	0,0013 ^{ns}	0,0836 ^{ns}
Resíduo	18	0,0261	0,0033	0,0327
CVe (%)		8,23	10,55	5,04

FV: fonte de variação; GL: graus de liberdade; C: clone; L: local; C x L: interação clone x local; CVe: coeficiente de variação experimental (%); S: siringil (mmol.L⁻¹); G: guaiacil (mmol.L⁻¹); S/G: relação siringil/guaiacil; *: significativo, a 5%; ns: não significativo, a 5%, pelo Teste F.

A comparação das médias para as características significativas a 5% pelo teste F encontra-se nas Figuras 8 e 9.

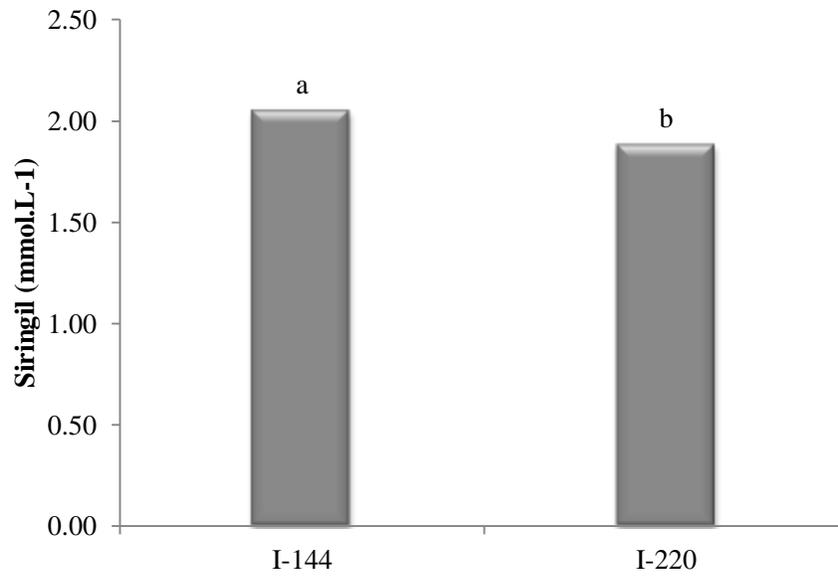


FIGURA 6 Média clonal da concentração dos monômeros (unidades estruturais) siringil nas fazendas Areão, Ponte e Brejo

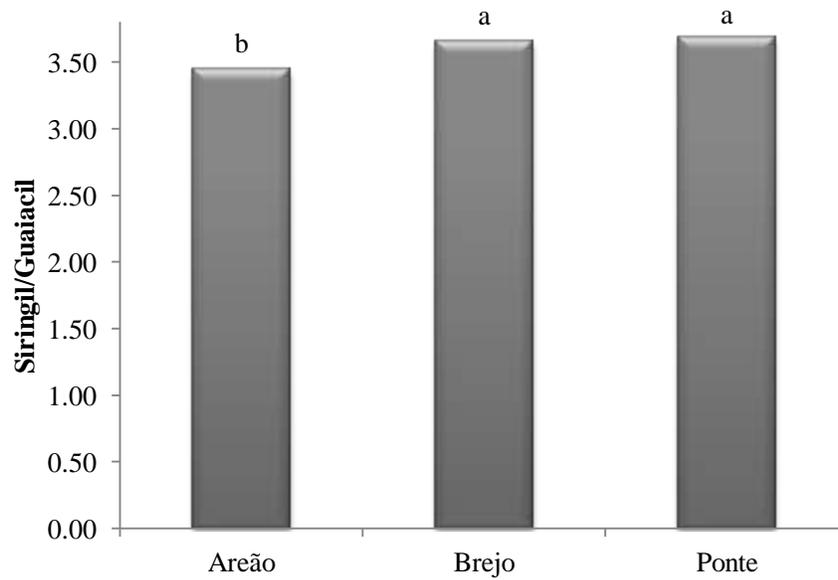


FIGURA 7 Relação siringil/guaiacil média das fazendas Areão, Ponte e Brejo

A descrição do efeito do local de plantio nas estruturas da lignina (S e G) e relação S/G é escassa na literatura e se fazem necessárias pesquisas acerca do tema, tendo em vista as diversas possibilidades de clones de *Eucalyptus* e condições edafoclimáticas para o estabelecimento de projetos de reflorestamento no Brasil.

A fazenda Areão, onde é observada a menor média da relação S/G (Figura 9) é, também, o local onde os clones I-144 e I-220 apresentaram o maior índice de sítio (IS). Possivelmente, as condições edafoclimáticas que possuem relação direta com o índice de sítio podem influenciar a relação S/G. Segundo Moraes (1987) e Moraes (1992), as condições de solo e clima são fatores que podem afetar a constituição da lignina de eucaliptos.

Os valores da relação S/G dos clones I-144, I-220 e 3334, em função do IS, são apresentados na Figura 10. Verifica-se uma tendência decrescente da relação S/G com o aumento do índice de sítio para um mesmo clone. Desta forma, a diferença de comportamento de um clone entre locais de plantio pode estar relacionada ao potencial produtivo (IS).

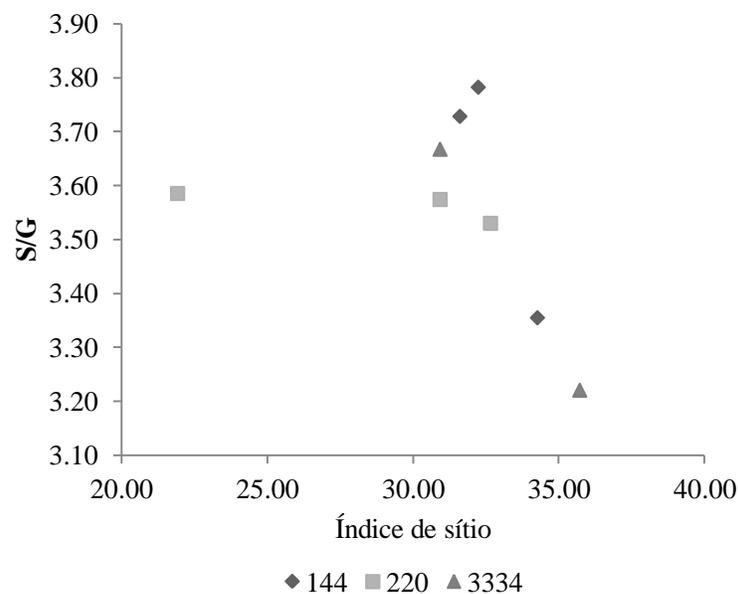


FIGURA 8 Relação siríngil/guaiacil (S/G) dos clones I-144, I-220 e 3334 em função do índice de sítio (IS)

Com exceção do clone 3334, há tendência de incremento da concentração de S e de G com o maior potencial produtivo, no entanto, esse incremento ocorre de forma desproporcional ocasionando a tendência de redução da relação S/G com o aumento do potencial produtivo.

A associação do IS com a relação S/G de forma negativa e com a concentração de G de forma positiva é vantajosa para a seleção de clones no setor de produção de carvão vegetal, pois possibilita alcançar, no local de plantio com maior IS, maior produtividade, maior conteúdo de estruturas do tipo G e menor relação S/G.

Sabe-se que o teor de lignina da madeira é variável, em função do teor de argila e disponibilidade hídrica do solo (GAVA, 2005), produtividade do sítio e velocidade de crescimento das árvores (BIERMANN, 1996) e características que elevem a produção de lenho juvenil no xilema o que eleva o conteúdo relativo da lignina na madeira (MALAN, 1995). Porém, a variação das

características da lignina (concentração de S e G, e relação S/G), em função das técnicas de manejo e das variáveis relativas ao local de plantio como: disponibilidade hídrica, atributos do solo, produtividade, potencial produtivo, disponibilidade de macro e micronutrientes, entre outros, são escassas na literatura.

Barbosa et al. (2014) estudaram o efeito da adubação tradicional (sem irrigação), da fertilização (com irrigação) e da ausência de adubação e irrigação na qualidade da madeira de dois clones de *Eucalyptus grandis* e clones de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* aos seis anos de idade. Os autores observaram que a relação S/G foi influenciada, significativamente, apenas pelo material genético não havendo efeito dos níveis de adubação.

As características da lignina avaliadas neste estudo variam entre clones e locais de plantio e, de forma geral, podem ser descritas como sendo o resultado da interação entre estes fatores. Este resultado está em conformidade com os trabalhos observados na literatura sobre o complexo caminho de biossíntese da lignina. A estrutura da lignina responde a efeitos bióticos e abióticos do ambiente (KITAYAMA et al., 2004; LARROQUE; PLANCHON, 1990), mas ainda não é clara a influência dos fatores ambientais na atividade enzimática.

A formação das estruturas da lignina siringil e guaiacil é determinada por enzimas que catalisam as reações nas várias etapas da rota biossintética da lignina (CAMPBELL; SEDEROFF, 1996; HIGUCHI et al. 1977). Durante a lignificação da célula, o tempo e local de deposição da lignina podem ser controlados por fatores endógenos e exógenos (DONALDSON, 2001). As condições de solo e clima, também, são fatores que podem afetar a constituição da lignina de eucaliptos (MORAIS, 1987; MORAIS, 1992).

Segundo Monteiro, Pereira e Abreu (2004), técnicas apuradas de transgenia são usadas para regular a atividade enzimática durante a biossíntese da lignina.

O desenvolvimento de tecnologias que permitam o controle da atividade de enzimas que determinam a produção de S e G, em espécies arbóreas, pode refletir em maior lucratividade das empresas de base florestal e melhor aproveitamento da biomassa vegetal.

É fundamental, ainda, determinar o efeito da composição estrutural da lignina nas diversas formas de utilização da madeira.

5.3 Influência da concentração das unidades estruturais da lignina nas características da madeira

Os resultados da densidade básica, análise elementar, teor de lignina, teor de extrativos e poder calorífico superior da madeira encontram-se no ANEXO A.

Na Tabela 7 estão apresentadas as correlações de Pearson observadas entre as características da lignina e as características avaliadas na madeira.

TABELA 7 Correlação entre a concentração dos monômeros (unidades estruturais) da lignina e as características da madeira

	DB _{dap}	Ls	Li	Lt	C	H	N	O	C/H	Cz	Ext	PCS
G	0,27 ^{ns}	0,17 ^{ns}	0,00 ^{ns}	0,01 ^{ns}	0,18 ^{ns}	-0,10 ^{ns}	0,41 [*]	-0,09 ^{ns}	0,58 ^{**}	-0,09 ^{ns}	0,33 ^{ns}	0,00 ^{ns}
S	0,48 [*]	0,00 ^{ns}	-0,02 ^{ns}	-0,02 ^{ns}	0,36 ^{ns}	0,02 ^{ns}	-0,03 ^{ns}	-0,31 ^{ns}	0,66 ^{***}	-0,53 [*]	0,28 ^{ns}	-0,06 ^{ns}
S/G	0,22 ^{ns}	-0,14 ^{ns}	0,02 ^{ns}	0,00 ^{ns}	0,19 ^{ns}	0,19 ^{ns}	0,42 [*]	-0,24 ^{ns}	-0,01 ^{ns}	-0,41 ^{ns}	-0,14 ^{ns}	-0,09 ^{ns}

G: guaiacil; S: siringil; S/G: relação das unidades siringil/guaiacil, DB_{dap}: densidade básica no disco retirado à altura do peito, Ls: teor de lignina solúvel; Li: teor de lignina insolúvel; Lt: teor de lignina total; C: carbono; H: hidrogênio; N: nitrogênio; O: oxigênio; C/H: relação carbono/nitrogênio PCS: poder calorífico superior; ***: significativo a 1% de probabilidade pelo teste t, **: significativo a 5% de probabilidade pelo teste t, *: significativo a 10% de probabilidade pelo teste t.

Verifica-se que a composição da lignina (concentração de S e G) e a relação siringil/guaiacil (S/G) não se correlacionaram significativamente com a lignina solúvel (Ls), lignina insolúvel (Li), lignina total (Lt), teor dos componentes elementares C, H e O, teor de extrativos (Ext) e poder calorífico superior da madeira (PCS).

Alguns trabalhos relatam associação entre a relação S/G e o teor de lignina total (BOSE et al., 2009; CASTRO et al., 2013) o que nem sempre é comprovado (CAMPOS, 2009; SANTOS, 2010; SOARES et al., 2014.). Esta discrepância entre estudos ocorre em decorrência da ação das enzimas 5-Adenosil-Metionine:Cafeato/5-Hidroxi (CAOMT) e CCoAOMT. De acordo com Zhong et al. (1998), citado em um estudo compilado realizado por Monteiro, Pereira e Abreu (2004), a redução da enzima CCoAOMT resulta em uma diminuição no teor de lignina e de seus componentes estruturais com maior taxa de redução da lignina guaiacil resultando no aumento da relação S/G. Entretanto, a redução simultânea de CCoAOMT e CAOMT resulta na diminuição no teor de lignina total e a redução da CAOMT reduz apenas unidades de lignina siringil e, conseqüentemente, ocorre decréscimo da relação S/G. Dessa forma, a relação entre as estruturas da lignina e o teor de lignina total na madeira é variável em função da atividade enzimática, portanto a variação de uma destas variáveis não implica variação da outra de forma constante podendo estas se correlacionarem de forma positiva, negativa ou não se correlacionarem.

A concentração das estruturas do tipo siringil apresentou correlação positiva significativa e de média magnitude com a densidade básica da madeira mensurada no disco retirado à altura do peito (DBdap). A existência de correlação entre a densidade básica e as unidades monoméricas do tipo S da lignina é um ponto vantajoso, pois será possível a predição do teor das unidades S por meio de técnicas de amostragem não destrutivas. Estudos demonstram precisão na medição da DB da madeira por técnicas não destrutivas (NEVES et

al., 2011; PROTÁSIO et al., 2014a; VIANA, 2008;) e que podem ser úteis para se predizer as unidades S da lignina.

A concentração das estruturas do tipo G e a relação S/G apresentaram correlação significativa e positiva com o componente elementar nitrogênio (N). A correlação positiva entre a relação S/G e N é interessante para a produção de carvão vegetal já que, para o setor, busca-se madeira com menor relação S/G. Assim, a seleção de materiais genéticos com menor relação S/G proporciona também menor teor de N. Alta concentração de N na madeira é indesejável ao processo de carbonização por ter impacto negativo no meio ambiente em virtude da emissão de óxidos nítricos, produzidos, durante o processo de combustão e pirólise, além de prejudicar as propriedades do ferro-gusa. Óxidos de nitrogênio (NO, NO₂, e N₂O) são emitidos durante a combustão incompleta no processo de carbonização (pirólise lenta) e são importantes gases de efeito estufa (PENNISE et al., 2001).

A correlação significativa (0,42) entre a relação S/G e o teor de N na madeira pode estar associado à enzima Fenilalanina Amônia-liase (PAL). A PAL é uma das enzimas chave na biossíntese de compostos fenilpropanoides e atua na formação dos precursores da lignina (FUKUSHIMA, 2001).

A concentração das estruturas do tipo G e S apresentaram correlação significativa de média magnitude, com a relação entre os constituintes elementares carbono e hidrogênio (C/H) da madeira. Os coeficientes de correlação foram, respectivamente, 0,58 e 0,66.

No processo de geração de energia a partir da madeira por combustão, pirólise ou gaseificação, é desejável a seleção de materiais genéticos que contenham maior teor de carbono e hidrogênio (PEREIRA et al., 2013). A energia fornecida por um combustível é a energia liberada durante a degradação térmica do material, que é associada à entalpia do carbono e hidrogênio (TRUGILHO et al., 2012). Maior poder calorífico superior na biomassa vegetal

tende a estar relacionado ao incremento no teor de C e H e redução no teor de oxigênio (O) do material, como demonstrado nos estudos de Demirbas e Demirbas (2004), Pereira et al. (2013) e Protásio et al. (2011).

A relação C/H da unidade estrutural (monômero) siringil é de 9,4, com base na sua fórmula percentual: $C_{62,9\%}H_{6,7\%}O_{30,5\%}$; enquanto para o monômero guaiacil de fórmula percentual $C_{66,7\%}H_{6,7\%}O_{26,7\%}$ a relação C/H é de 10,0; assim, quanto maior a proporção de unidades S em relação às unidades G na lignina menor deverá ser a relação C/H da madeira (SOARES et al., 2014). Porém este comportamento não foi observado já que a associação entre S/G e C/H foi praticamente inexistente (-0,01).

As estruturas do tipo S apresentaram correlação significativa e negativa (-0,53) com o teor de cinzas madeira (Cz) demonstrando uma tendência de aumento do teor de cinzas com a redução de S (possivelmente menor S/G). Esta situação é desfavorável ao setor de carvão vegetal, baseado na premissa de que maior rendimento gravimétrico da carbonização esteja associado à menor relação S/G, pois, para obter rendimentos superiores, seriam selecionados materiais com menor conteúdo de estruturas S, menor relação S/G e estes teriam também maior teor de Cz.

Os componentes minerais da madeira (cinzas) contribuem para a redução do poder calorífico do combustível por serem inertes durante o processo térmico (BRAND, 2010) e reduzem a qualidade do ferro-gusa produzido.

Campos (2009) observou baixa correlação entre o teor de extrativos e o teor de lignina com o teor de S (%), teor de G (%) e a relação S/G da madeira de 168 amostras, provenientes de um experimento de cruzamento de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis*, com 59 meses de idade, situado no Congo, África. As maiores magnitudes dos coeficientes de correlação foram obtidas entre o teor de lignina e S/G (-0,24) e entre o teor de extrativos e S/G (0,23).

Soares et al. (2014) estudaram a madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* em três idades distintas (3, 5 e 7 anos). No estudo foram determinadas as associações entre a relação S/G da lignina e as seguintes características da madeira: densidade básica (DB), lignina, Cz, C, H, N, Ext e PCS. Os coeficientes de correlação de Pearson se diferiram dos observados no presente estudo e, com exceção do obtido para o N, foram de média a alta magnitude. Os menores coeficientes, em módulo, foram obtidos entre S/G e H (0,08); S/G e lignina total (-0,30) e os maiores entre S/G e DB (-0,97) e S/G e Cz (0,94). Segundo os autores, a alta correlação negativa entre DB e S/G se deve ao fato de que há incremento de DB com a idade da planta e relação inversa é observada para a proporção dos monômeros S e G. No entanto, a relação S/G não apresentou correlação significativa com a DBap.

5.4 Influência da concentração das unidades estruturais da lignina nas características do carvão vegetal

Os resultados do rendimento da carbonização, densidade relativa aparente e análise imediata do carvão vegetal encontram-se no ANEXO A.

A análise de correlação linear simples entre a concentração de unidades estruturais da lignina siringil (S), guaiacil (G) e relação (S/G) e as características do carvão vegetal está apresentada na Tabela 8. As estruturas do tipo G se correlacionaram significativamente e de forma positiva com o rendimento gravimétrico da carbonização (RGC) e com o teor de carbono fixo (TCF). As estruturas do tipo S se correlacionaram significativamente e de forma positiva com o RGC e com o teor de materiais voláteis (TMV). A relação S/G apresentou correlação significativa e negativa com o teor de cinzas (Cz) e densidade relativa aparente do carvão vegetal (DRA).

TABELA 8 Correlação entre a concentração dos monômeros (unidades estruturais) da lignina e as características do carvão vegetal

Estruturas da Lignina	Características do carvão vegetal				
	RGC	TCF	TMV	Cz	DRA
Guaiacil	0,43*	0,42*	0,15 ^{ns}	0,30 ^{ns}	0,04 ^{ns}
Siringil	0,70***	0,36 ^{ns}	0,42*	-0,44 ^{ns}	-0,31 ^{ns}
S/G	0,20 ^{ns}	-0,16 ^{ns}	0,26 ^{ns}	-0,49**	-0,42*

S/G: relação das unidades siringil/guaiacil, RGC: rendimento gravimétrico da carbonização, RCF: rendimento em carbono fixo, TMV: teor de materiais voláteis, TCz: teor de cinzas, DRA: densidade relativa aparente. ***:significativo a 1% de probabilidade pelo teste t, **:significativo a 5% de probabilidade pelo teste t, *:significativo a 10% de probabilidade pelo teste t, ns: não significativo.

Há tendência de incremento do rendimento gravimétrico da carbonização com o aumento da concentração das estruturas do tipo siringil e guaiacil da lignina na madeira. Entretanto, este comportamento é mais expressivo para o aumento da concentração das estruturas do tipo siringil. O comportamento do RGC não pode ser explicado pela variação da relação S/G.

A correlação positiva entre o siringil e o rendimento em carvão vegetal não era esperada já que a estrutura química do álcool precursor deste monômero, o álcool sinapílico (Figura 1), não favorece, durante a síntese da lignina, a ocorrência de ligações termicamente mais estáveis que aquelas formadas pelo monômero guaiacil. Além do mais, esta variável se relaciona significativa e positivamente com o TMV. Isso implica que, quanto maior o conteúdo de estruturas do tipo S na lignina maior a formação de produtos gasosos durante a carbonização da madeira, o que pode ser provocado pela decomposição destas estruturas. Desta forma, esperava-se menor rendimento da fração sólida (carvão) com a elevação quantitativa de S na lignina.

Para fins energéticos, o desejável é que a madeira apresente elevado teor de lignina, carbono e hidrogênio e menores quantidades de oxigênio, nitrogênio e cinzas. As características da lignina têm sido investigadas como um possível parâmetro de qualidade da madeira para produção do carvão vegetal e no atual estado da arte, resultados discrepantes são relatados a respeito da relação existente entre estas variáveis da lignina e do biorredutor.

Santos (2010) observou relação S/G entre 2,6 e 3,25 para 4 clones de híbridos de *Eucalyptus* aos 7 anos de idade e o clone que apresentou menor rendimento gravimétrico da carbonização (28,27%) também apresentou a maior relação S/G (3,25). Porém a relação inversa não foi observada e não houve correlação significativa do RGC e a relação S/G ($R=0,19$).

Em amostras da madeira de *Eucalyptus* spp. com sete anos e meio, provenientes de um teste clonal, Pereira et al. (2013) observaram S/G entre 2,33 e 2,95 e variação do RGC entre 34,33% e 35,76%. Mesmo com baixa variabilidade destes valores, houve correlação significativa ($R=-0,58$) da relação S/G com o RGC, evidenciando tendência de acréscimo do RGC com a redução da relação S/G.

Castro et al. (2013) relatam grande influência da relação S/G sobre o ranqueamento de clones de *Eucalyptus* spp., entre três e sete anos de idade, com base na qualidade da madeira para produção de carvão vegetal. Entretanto, o teor de lignina total não teve influência positiva sobre a qualidade do carvão.

Apesar de ser verificada baixa a média magnitude das correlações entre as características da lignina e do carvão vegetal no presente trabalho, a densidade aparente e o rendimento gravimétrico em carvão vegetal são as variáveis mais influenciadas pelas características da madeira (CASTRO et al., 2013).

Uma das possíveis explicações para essa divergência de resultados, é que o RGC pode estar mais associado ao conteúdo de unidades estruturais

guaiacílicas (G) do que com a relação S/G (Tabela 8), já que o maior valor fenotípico desta característica pode não implicar no menor valor da relação S/G (Figura 6).

Para produção de carvão vegetal, os trabalhos se baseiam nas características favoráveis da unidade G por serem, em teoria, mais resistentes à degradação térmica, dessa forma a presença de unidades S não são prejudiciais ao processo de carbonização. Contudo, madeiras com alto conteúdo de G, mesmo apresentando maior proporção de unidades S (alta relação S/G), podem ser favoráveis à produção da fração sólida da pirólise, em detrimento de madeiras, cuja lignina apresente baixo conteúdo de G e menor proporção de S (baixa relação S/G). No entanto, ainda que a quantificação das unidades S e G, por meio da metodologia descrita em Lin & Dence, seja uma metodologia precisa, ela não fornece a real quantidade destas estruturas presente na lignina, assim a quantificação das unidades S e G de forma exata ainda é um entrave em virtude das modificações dessa macromolécula durante a extração da parede celular.

Outro ponto a ser considerado é o tipo e a força da ligação que irá ser formada nas unidades monoméricas do tipo G da lignina. A maior quantidade de unidades G não implica realização de ligações mais estáveis. As estruturas guaiacílicas podem se ligar por meio de diferentes ligações, as quais são quebradas em temperaturas distintas.

Para que as unidades G possam contribuir para o incremento do RGC, estas estruturas devem estar unidas por ligações mais estáveis que devem oferecer resistência à degradação térmica com formação de voláteis até a temperatura de 450°C, que é a média de temperatura final nos fornos de carbonização. Para esta avaliação, sugere-se o estudo mais detalhado da lignina que possibilite relacionar o conteúdo de estruturas S e G com características

qualitativas e quantitativas das ligações que ocorrem na macromolécula da lignina

5.5 Influência da concentração das unidades estruturais da lignina no comportamento de degradação térmica da madeira

Na Figura 11A apresenta-se o perfil de degradação térmica (termograma) das amostras de madeira obtido a partir da análise termogravimétrica (TG) e os respectivos valores da relação siringil/guaiacil (S/G) da lignina das amostras.

A termogravimetria derivada (DTG) representa a derivada da perda de massa em relação ao tempo (dm/dt), registrada com o aumento da temperatura e está apresentada para as amostras na Figura 11B. Nesta figura, observam-se os picos que identificam as temperaturas nas quais a perda de massa ocorre de forma mais acentuada.

O comportamento de degradação térmica foi correspondente àquele observado para pirólise de madeiras em geral, sob atmosfera inerte (BIANCHI et al., 2010; MELO, 2013; PEREIRA et al., 2013; POLETTO et al., 2012; YANG et al., 2007).

As curvas de DTG evidenciam que todas as amostras apresentaram três etapas evidentes de perda de massa, em que os picos de reação coincidem em posição e demonstram mínima variação de amplitude. De acordo com trabalhos sobre a decomposição térmica da madeira e de seus componentes lignocelulósicos individualizados, estes picos podem ser atribuídos à secagem da madeira e à decomposição de hemiceluloses e celulose sem a identificação de faixa específica de decomposição lignina (CAMPOS, 2008; YANG et al., 2007).

A primeira faixa de degradação, observada nas Figuras 11A e 11B, corresponde ao processo de perda de umidade da madeira e ocorreu do início da

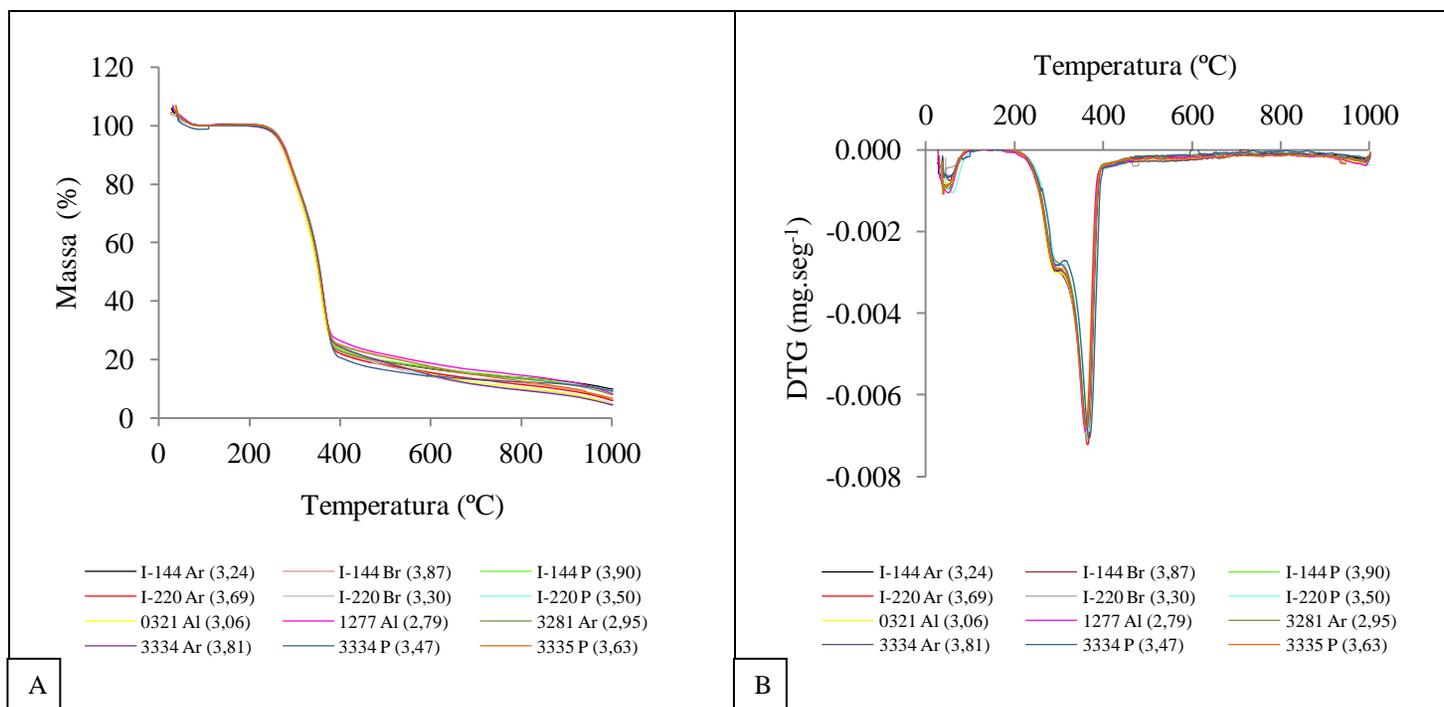
análise até aproximadamente 110°C. A segunda etapa de decomposição térmica inicia-se em aproximadamente 230°C e estende-se até 315°C e é relativa à decomposição das hemiceluloses. A terceira etapa de decomposição térmica é atribuída, principalmente, à decomposição da celulose e ocorreu entre 315° e 390°C. Valores semelhantes são relatados na literatura.

Conforme Syred et al. (2006), até os 100°C ocorre a liberação de vapor d'água, reação endotérmica, a temperatura então se mantém constante até a retirada total da umidade da madeira. No intervalo entre 110° e 270°C, a pirólise é iniciada liberando CO, CO₂, metanol e ácido acético.

Melo (2013) observou segunda faixa de decomposição da madeira de três clones híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* entre 5 e 7 anos, entre 210° e 320°C. Yang et al. (2007) verificam a perda de massa da hemicelulose comercial (xilana) de forma mais acentuada entre 220°C e 315°C.

Yang et al. (2007) relatam degradação da celulose comercial entre 315°C e 400°C. No estudo de Melo (2013) a terceira fase de degradação, correspondente à decomposição da celulose, ocorreu entre 300° e 400°C, enquanto Pereira et al. (2013) descrevem esta fase ocorrendo entre 342°C e 347°C para madeira de seis clones de *Eucalyptus* spp. aos 7,5 anos de idade.

A perda de massa da lignina comercial ocorre em uma ampla faixa de temperatura (de 160 a 900 °C) e não apresenta um pico de reação definido (YANG et al., 2007), o que pode ser atribuído à difícil degradação térmica desta macromolécula, em que a perda de massa ocorre à velocidade quase constante (CAMPOS, 2008). Yang et al. (2007) observaram taxa de perda de massa média da lignina comercial de 0,14% da massa inicial/°C sob pirólise com razão de aquecimento igual a 10°C.min⁻¹ até os 900°C.



(...) Valor da relação siringil/guaiacil da amostra.

FIGURA 9 Curvas termogravimétricas (A) e curvas da primeira derivada das curvas termogravimétricas (B) da madeira de clones de *Eucalyptus* spp. nas fazendas Aliança (Al), Areão (Ar), Brejo (Br) e Ponte (P), pirolisada em atmosfera de nitrogênio e com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹

A perda de massa nos intervalos de temperatura da pirólise da madeira e a massa residual aos 450°C e 1000°C estão apresentadas na Tabela 9. Na Tabela 10 encontram-se os coeficientes de correlação entre estas características e a concentração de unidades S e G da lignina e relação S/G.

A madeira de maior concentração das unidades estruturais (monômeros) G da lignina (0,71) apresentou a menor perda de massa entre 315°C e 390°C, resultando na maior massa residual aos 450°C (23,49%). Este resultado reforça a tendência de maior estabilidade térmica associada a este tipo de unidades.

A menor concentração de G observada (0,44) correspondeu à maior perda de massa nos intervalos de temperatura de 450°-600°C e 600°-800°C, assim como à menor massa residual aos 1000°C (4,45%). Apesar dos máximos e mínimos estarem relacionados, a associação entre a perda de massa nestes intervalos de temperatura e a concentração de unidades G foi de baixa magnitude. O coeficiente de correlação (R) entre a perda de massa nos intervalos de 450°-600°C e 600°-800°C e a concentração de G foi, respectivamente, de 0,02 e -0,12 (Tabela 10).

A maior perda de massa, durante a pirólise da madeira, ocorre entre 230°-315°C e 315°-390°C (Tabela 9), essa faixa compreende o intervalo de temperatura de degradação, principalmente, da holocelulose. Melo (2013) observa que, nas faixas de temperatura entre 250 a 350°C, o teor de holocelulose se relaciona positivamente com a perda de massa da madeira em virtude da decomposição destes componentes. Já o teor de lignina apresenta baixa relação com a perda de massa entre 250 e 350°C e em temperaturas superiores (350°C-500°C) o incremento do teor de lignina ocasiona maior perda de massa sugerindo que, acima dos 350°C, a perda de massa ocorre por causa da decomposição desta macromolécula.

TABELA 9 Perda de massa, em porcentagem, nos intervalos de temperatura e massa residual a 450°C e 1000°C para os valores de guaiacil, siringil e relação siringil/guaiacil da lignina da madeira de *Eucalyptus* spp

C	L	G	S	S/G	Perda de massa, em % da Ms, nos intervalos de temperatura (°C)								Massa residual (%)	
					110-230	230-315	315-390	390-450	450-600	600-800	800-1000	450°C	1000°C	
					3334	AREÃO	0,44	1,68	3,81	0,08	24,65	50,19	3,75	6,68
3281	AREÃO	0,50	1,46	2,95	0,47	23,65	52,28	3,07	3,86	3,34	5,45	20,54	7,88	
3335	PONTE	0,50	1,82	3,63	0,05	24,17	49,95	3,06	5,08	5,01	5,73	22,77	6,94	
3334	PONTE	0,54	1,88	3,47	0,62	23,31	54,12	3,99	3,61	1,99	3,10	17,96	9,25	
220	AREÃO	0,55	2,01	3,69	0,26	23,90	52,94	3,28	4,16	4,01	5,41	19,62	6,04	
144	BREJOS	0,57	2,20	3,87	0,42	24,73	51,47	3,32	4,42	3,74	5,76	20,06	6,14	
144	PONTE	0,59	2,30	3,90	0,29	23,89	51,41	3,39	3,76	3,47	4,82	21,18	8,98	
220	PONTE	0,60	2,08	3,50	0,27	25,02	49,65	2,94	4,66	4,36	4,09	22,39	9,28	
220	BREJOS	0,62	2,05	3,30	0,19	24,15	51,75	3,53	6,21	4,33	4,84	20,38	5,00	
144	AREÃO	0,65	2,11	3,24	0,26	24,68	50,50	3,61	4,19	3,02	3,95	20,95	9,79	
321	ALIANÇA	0,67	2,05	3,06	0,77	26,34	48,00	3,65	6,36	4,60	5,88	21,24	4,40	
1277	ALIANÇA	0,71	1,99	2,79	0,88	23,91	48,10	3,61	4,83	4,08	6,24	23,49	8,34	

C: clone; L: local; G: guaiacil (mmol.L⁻¹); S: siringil (mmol.L⁻¹); S/G: relação das unidades siringil/guaiacil; Ms: massa seca.

TABELA 10 Coeficientes de correlação de Pearson entre as características da lignina (estruturas tipo guaiacil, tipo siringil e S/G) da madeira de *Eucalyptus* spp. e a perda de massa (%) nos intervalos de temperatura da pirólise e massa residual aos 450°C e 1000°C

Características da lignina	Intervalo de temperatura (°C)							Massa residual	
	110-230	230-315	315-390	390-450	450-600	600-800	800-1000	450°C	1000°C
G	0,11 ^{ns}	0,33 ^{ns}	-0,50 [*]	0,20 ^{ns}	0,02 ^{ns}	-0,12 ^{ns}	0,12 ^{ns}	0,29 ^{ns}	0,21 ^{ns}
S	0,08 ^{ns}	0,28 ^{ns}	-0,14 ^{ns}	0,06 ^{ns}	-0,12 ^{ns}	-0,10 ^{ns}	-0,09 ^{ns}	0,01 ^{ns}	0,16 ^{ns}
S/G	-0,04 ^{ns}	-0,07 ^{ns}	0,37 ^{ns}	-0,11 ^{ns}	-0,08 ^{ns}	0,11 ^{ns}	-0,20 ^{ns}	-0,28 ^{ns}	-0,13 ^{ns}
MR _{450°C}	-0,28 ^{ns}	0,30 ^{ns}	-0,86 ^{**}	-0,40 ^{ns}					

G: guaiacil (mmol.L⁻¹); S: siringil (mmol.L⁻¹); S/G: relação entre as unidades siringil/guaiacil; MR₄₅₀: massa residual da pirólise da madeira aos 450°C; **, *: significativo a 5% e 10% de probabilidade pelo teste t, ns: não significativo.

Entre 315°C e 390°C houve perda de, em média, 50,86% da massa inicial da amostra. Este intervalo de temperatura apresentou elevada correlação com a massa residual aos 450°C ($R = -0,86$), o que demonstra a importância desta fase de decomposição térmica para o rendimento da fração sólida aos 450°C.

A maior influência das características da lignina, sobre a pirólise da madeira, ocorreu no intervalo de temperatura entre 315° e 390°C em que a perda de massa se correlacionou negativamente com as estruturas do tipo G (-0,50). Assim, a maior concentração de unidades guaiacílicas na lignina tende a proporcionar menor perda de massa nesta fase da pirólise. Este comportamento evidencia a maior resistência à degradação térmica destas estruturas da lignina e o potencial para elevar o rendimento gravimétrico da carbonização.

A composição da lignina e a relação S/G não apresentaram correlação significativa com a perda de massa nos demais intervalos de temperatura da pirólise ou com a massa residual aos 450°C e 1000°C

Observa-se que as associações das unidades estruturais (monômeros) da lignina e a relação S/G com a perda de massa, após a temperatura de 390°C, são praticamente inexistentes. Como a decomposição da lignina se inicia em baixas temperaturas, possivelmente, próximo aos 390°C, as estruturas monoméricas iniciais desta macromolécula já tenham se degradado originando novos compostos e já não influenciem a perda de massa após esta temperatura. Desta forma, espera-se que a composição monomérica da lignina tenha pouca influência sobre a intensidade de decomposição térmica entre 390°C e 1000°C.

6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que:

Os clones avaliados apresentam variabilidade entre si da composição da lignina indicando possibilidade de seleção de clones superiores.

A concentração das unidades estruturais (monômeros) do tipo siringil (S) e guaiacil (G) e a relação S/G da lignina da madeira de árvores do gênero *Eucalyptus* são influenciadas pela interação entre o clone e o local de plantio.

Madeiras com lignina que contenha maior concentração de unidades monoméricas do tipo siringil tenderam a apresentar maior relação carbono/hidrogênio, maior densidade básica à altura de 1,3 metros do solo (DAP) e menor teor de cinzas.

Madeiras com lignina que contenha maior concentração de unidades monoméricas do tipo guaiacil tenderam a apresentar maior relação carbono/hidrogênio e maior teor de nitrogênio.

Madeiras com lignina que apresente maior relação siringil/guaiacil tenderam a apresentar maior teor de nitrogênio.

Maiores concentrações de unidades monoméricas do tipo siringil e guaiacil na lignina da madeira tenderam a elevar o rendimento gravimétrico da carbonização, entretanto, a relação siringil/guaiacil não influenciou este rendimento.

A concentração de S, G e relação S/G da madeira estão associadas, respectivamente, ao teor de materiais voláteis, teor de carbono fixo e densidade relativa aparente do carvão vegetal, assim a composição da lignina interfere na qualidade deste biorredutor.

Maior concentração de unidades G está associada à menor perda de massa da madeira durante a pirólise entre as temperaturas de 315°C e 390°C,

evidenciando o potencial destas unidades estruturais da lignina em elevar o rendimento gravimétrico da carbonização.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo demonstrou que a composição da lignina da madeira (estruturas S e G) é variável em função do material genético e local de plantio. Para que estas características possam ser consideradas em programas de reflorestamento como um parâmetro de qualidade tecnológica da madeira, recomenda-se o estudo quantitativo do efeito de clone e local de plantio nestas características por meio de estudo da herdabilidade e da decomposição do coeficiente de variação em clonal e ambiental. Assim poderá ser avaliada a contribuição de cada um dos fatores na variabilidade existente destas características e prever os ganhos estimados na nova população.

A concentração de estruturas monoméricas do tipo G influencia a decomposição térmica da madeira durante a pirólise, sob atmosfera inerte, no entanto este comportamento se deve às ligações existentes nestas estruturas. Desta forma, é indicado o estudo quantitativo e qualitativo das ligações existentes na lignina correlacionando-o com a degradação térmica da madeira e com as estruturas do tipo S e G.

REFERÊNCIAS

ALLARD, R. W. **Princípios do melhoramento genético das plantas**. São Paulo: Edgard Bucher, 1971.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard method for chemical analysis of charcoal**. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1982.

ANTAL, M. J. Effects of reactor severity on the gas-phase pyrolysis of cellulose and kraft lignin derived volatile matter. **Indian Engineering Chemistry Research**, New Delhi, v. 22, n. 2, p. 366-375, July 1983.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14660**: Madeira: amostragem e preparação para análise. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8633**: carvão vegetal: determinação do poder calorífico. Rio de Janeiro: ABNT, 1984.

BARBOSA, B. M. et al. Efeito da fertilização na qualidade da madeira de *Eucalyptus* spp. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 101, p. 29-39, mar. 2014.

BARBOSA, L. C. A.; MALTHA C. R. A.; SILVA, V. L. Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (pi-cg/em). **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 8, p. 2035-2041, nov. 2008.

BIANCHI, O. et al. Avaliação da Degradação Não-Isotérmica de Madeira Através de Termogravimetria-TGA. **Polímeros**, Rio de Janeiro, v. 20, nesp., p. 395-400, 2010.

BIERMANN, C. J. **Handbook of pulping and papermaking**. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1996.

BOSE, S. K. et al. Lignin content versus syringyl to guaiacyl ratio amongst poplars. **Bioresource Technology**, Essex, n. 100, p. 1628–1633, Oct. 2009.

BOTREL, M. C. G. **Melhoramento genético do *Eucalyptus* para a biomassa florestal e qualidade do carvão vegetal**. 2006. 68 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2006.

BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Balanco Energético Nacional 2014-BEN**. Rio de Janeiro: Empresa de Pesquisas Energéticas, 2014. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2014.pdf>. Acesso em: 03 set. 2014.

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

CAMPBELL, M. M.; SEDEROFF, R. R. Variation in lignin content and composition mechanisms of control and Implications for the genetic Improvement of plants. **Plant Physiology**, Bethesda, v. 110, n. 1, p. 3-13, Jan. 1996.

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

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

CASTRO, A. F. N. M. et al. Análise multivariada para seleção de clones de eucalipto destinados à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 48, n. 6, p. 627-635, jun. 2013.

CHAN, F. D.; NGUYEN, K. L.; WALLIS, A. F. A. Contribution of lignin sub-structures of nitrobenzene oxidation products. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, Oxford, v. 15, n. 3, p. 329-347, Aug. 1995.

CHANG, H. et al. Determination of tree to tree variation in syringyl:guaiacyl ratio of *Eucalyptus globulus* wood lignin by analytical pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 48, n. 2, p. 121-128, Jan. 1999.

CHEN, L. C. Determination of Total and Aliphatic Hydroxyl Groups. In: DENCE, C. W.; LIN, S. Y.; TIMELL, T. E. **Methods in lignin chemistry**. New York: Springer-Verlag, 1992a. p. 408-422.

CHEN, L. C. Nitrobenzene and Cupric Oxide Oxidations. In: DENCE, C. W.; LIN, S. Y.; TIMELL, T. E. **Methods in lignin chemistry**. New York: Springer-Verlag, 1992b. p. 301-321.

CHIANG, V. L. Understanding gene function and control in lignin formation in wood. **Agricultural Biotechnology**, Amsterdam, v. 17, p. 139-144, 2005.

COLLET, F. Estudos comparativos em escala de laboratório, de diversas madeiras utilizadas na fabricação de carvão vegetal. **Boletim da Associação Brasileira de Metais**, São Paulo, v. 42, n. 12, p. 5-14, dez. 1985.

DEMIRBAS, A.; DEMIRBAS, H. A. Estimating the calorific values of lignocellulosic fuels. **Energy, Exploration & Exploitation**, Essex, v. 20, n. 1, p. 105-111, 2004.

DONALDSON, L. A. et al. Lignification and lignin topochemistry - an ultrastructural view. **Phytochemistry**, New York, v. 57, n. 6, p. 859-873, Oct. 2001.

DOREZ, G. et al. Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 107, p. 323-331, May 2014.

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

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Wiley & Sons, 1984.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Floresty production and trade**. [S.l.]: FAOSTAT, 2014. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/download/F/FO/E>>. Acesso em: 20 fev. 2015.

FUKUSHIMA, K. Regulation of syringyl to guaiacyl ratio in lignin biosynthesis **Journal of Plant Research**, Nagoya, v. 114, n. 4, p. 499-508, Jan. 2001.

GAVA, J. L. **Relações entre atributos do solo e qualidade da madeira de clone de Eucalyptus grandis para produção de celulose**. 2005. 54 p.

Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. (Ed.). **Lignins**: occurrence, formation, structure and reations. New York: John Wiley, 1971. p. 241-266.

GOMES, A. F. **Avaliação das características da madeira e da polpa de Eucalyptus mediante a aplicação de métodos não destrutivos na árvore viva**. 2007. 124 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

GOMIDE, J. L. et al. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de Eucalyptus no Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129-137, jan./fev. 2005.

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

GOUVEA, A. F. G. et al. Efeito do sítio nas características tecnológicas da madeira de *eucalyptus* para produção de celulose kraft. **Ciência da Madeira**, Pelotas, v. 3, n. 2, p. 102-115, nov. 2012.

GUTIÉRREZ, A.; RODRÍGUEZ, I. M.; DEL RÍO, J. C. Chemical characterization of lignin fractions in industrial hemp bast fibers used for manufacturing high-quality paper pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 54, n. 12, p. 2138-2144, Mar. 2006.

HEDGES, J. I.; ERTEL, J. R. Characterization of lignin by gas capillary chromatography of cupric oxide oxidation products. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 54, n. 2, p. 174-178, Feb. 1982.

HIGUCHI, T. et al. Differences in biosyntheses of guaiacyl and syringyl lignins in woods. **Wood Science and Technology**, New York, v. 11, n. 2, p. 153-167, June 1977.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **O processo siderúrgico**. Rio de Janeiro: Instituto Aço Brasil, 2009. Disponível em: <<http://www.ibs.org.br>>. Acesso em: 27 jan. 2010.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Relatório de sustentabilidade 2014**. Rio de Janeiro: Instituto Aço Brasil, 2014. Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/biblioteca/Relatorio%20de%20Sustentabilidade_2014_web.pdf>. Acesso em: 02 set. 2014.

INSTITUTO NACIONAL DE EFICIÊNCIA ENERGÉTICA. **Política para a madeira energética: por uma política para a madeira energética e o carvão vegetal**. [S.l.: s.n.], 2006.

KAJITA, S. et al. Structural characterization of modified lignin in transgenic tobacco plants in which the activity of 4-coumarate: Coenzyme A ligase is depressed. **Plant Physiology**, Bethesda, v. 114, n. 3, p. 871-791, July 1997.

KAJITA, S.; KATAYAMA, Y.; OMOI, S. Alterations in the biosynthesis of lignin in transgenic plants with chimeric genes for 4-coumarate:CoA ligase. **Plant and Cell Physiology**, Kyoto, v. 37, n. 7, p. 957-651, Oct. 1996.

KYTAYAMA, K. et al. On the relationships between leaf-litter lignin and net primary productivity in tropical rain forests. **Oecologia**, Berlin, v. 140, n. 2, p. 335-339, June 2004.

LARROQUE, C. M.; PLANCHON, C. L. Lignification and physiological factors of yield in maize. **Crop Science**, Madison, v. 30, n. 5, p. 1105-1109, Sept. 1990.

LEE, D. et al. Down regulation of 4-coumarate:CoA ligase (4CL) in Arabidopsis: effect on lignin composition and implications for the control of monolignol biosynthesis. **Plant Cell**, Washington, v. 9, n. 11, p. 1985-1998, Nov. 1997.

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

MALAN, F. S. Eucalipts improvement for lumber production. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL E UTILIZAÇÃO DA MADEIRA DE EUCALIPTO PARA SERRARIA, 1995, São Paulo. **Anais...** Piracicaba: IPEF, 1995. p. 1-19.

MANYA, J. J.; VELO, E.; PUIGJANER, L. Kinetics of biomass pyrolysis: a reformulated three-parallel-reactions model. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 42, n. 3, p. 434-441, 2003.

MELO, I. C. N. A. **Propriedades da madeira e do carvão vegetal em clones de híbridos de *Eucalyptus* em diferentes ambientes**. 2013. 107 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

MONTEIRO, M. B. de O.; PEREIRA, R. P. W.; ABREU, H. dos S. Bioquímica da lignificação de células xilemáticas. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 11, n. 2, p. 48-57, ago./dez. 2004.

MORAIS, S. A. L. **Contribuição ao estudo químico de Ligninas de *Eucalyptus grandis***. 1987. 175 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1987.

MORAIS, S. A. L. **Contribuição ao estudo químico e espectroscópico da lignina de madeira moída do *Eucalyptus grandis*: isolamento, quantificação e análise estrutural**. 1992. 260p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1992.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A. do; MELO, D. C. de. Análise da madeira do *Pinus oocarpa*. Parte II – caracterização estrutural da lignina de madeira moída. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 3, p. 471-478, jun. 2005.

NEVES, T. A. et al. Avaliação de clones de Eucalyptus em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 68, p. 319-330, out./dez. 2011.

NEVES, T. A. et al. Qualidade da madeira de clones de Eucalyptus em diferentes idades para a produção de bioenergia. **Revista de Ciências Agrárias**, Belém, v. 56, n. 2, p. 139-148, jun. 2013.

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

OUDIA, A. et al. Pyrolysis-GC/MS and TG/MS study of mediated laccase biodelignification of *Eucalyptus glubulus* Kraft pulp. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 78, n. 2, p. 233-242, Mar. 2007.

PÁDUA, F. A. de. **Amostragem para avaliação da densidade básica da madeirade um híbrido de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake**. 2009. 87 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

PENNISE, D. M. et al. Emissions of greenhouse gases and other airborne pollutants from charcoal making in Kenya and Brasil. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 106, n. 20, p. 24143-24155, Oct. 2001.

PEREIRA, B. L. C. et al. Influence of chemical composition of *eucalyptus* wood on gravimetric yield and charcoal properties. **BioResources**, Kurashiki, v. 8, n. 3, p. 4574-4592, 2013.

PEREIRA, B. L. C. et al. Quality of wood and charcoal from *eucalyptus* clones for ironmaster use. **International Journal of Forestry Research**, Essex, v. 2012, p. 01-08, 2012.

PETTERSEN, R. C. The chemical composition of wood. In: ROWELL, R. **The chemistry of solid wood**. Washington: American Chemical Society, 1984. Chap. 2, p. 57–126.

PINTO, P. C. R.; COSTA, C. E.; RODRIGUES, A. E. Oxidation of lignin from *eucalyptus globulus* pulping liquors to produce syringaldehyde and vanillin. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 52, n. 12, p. 4421-4428, Feb. 2013.

POLETO, M. et al. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, Barking, v. 109, p. 148-153, Apr. 2012.

PROTÁSIO, T. P. et al. Clones comerciais de *Eucalyptus* de diferentes idades para o uso bioenergético da madeira. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n. 101, p. 113-127, mar. 2014a.

PROTÁSIO, T. P. et al. Efeito da idade e clone na qualidade da madeira DE *Eucalyptus* spp visando à produção de bioenergia. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 24, n. 2, p. 465-477, abr./jun. 2014b.

PROTÁSIO, T. P. et al. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 66, p. 113-122, abr./jun. 2011.

RAAD, T. J. **Drying process simulation and *Eucalyptus* ssp carbonization**. 2004. 114 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

RAO, T. R.; SHARMA, A. Pyrolysis rates of biomass materials. **Energy**, New York, v. 23, n. 11, p. 973-978, Nov. 1998,

RODRIGUES, J. et al. Determination of tree to tree variation in syringyl:guaiacyl ratio of *Eucalyptus globulus* wood lignin by analytical pyrolysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 48, n. 2, p. 121–128, Jan. 1999.

ROWELL, R. M. et al. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. New York: Taylor & Francis Group, 2005.

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

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

SANTOS, R. C. dos. **Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto**. 2010. 159 p. (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

SILVA, V. L. **Caracterização de ligninas de *Eucalyptus* spp. pela técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas**. 2006. 85 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

SJOSTROM, E. **Wood chemistry fundamentals and application**. New York: Academic Press, 1981.

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

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

SOLOMONS, T. W. G. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

SYRED, C. et al. A clean, efficient system for producing charcoal, heat and power (CHaP). **Fuel**, London, v. 85, n. 10-11, p. 1566-1578, July/Aug. 2006.

TAPPI TECHNICAL DIVISIONS AND COMMITTEES. **TAPPI test methods**. Atlanta: Tappi Technical, 1998. 46 p.

TOLFO, A. L. T. et al. Parâmetros genéticos para caracteres de crescimento de produção e tecnológicos da madeira em clones de *Eucalyptus* spp. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 67, p. 101-110, abr. 2005.

TRUGILHO, P. F. et al. Aplicação de algumas técnicas multivariadas na avaliação da qualidade da madeira de *Eucalyptus* e seleção de genótipos superiores para a produção de carvão vegetal. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 21, n. 1, p. 113-130, jan./mar. 1997.

TRUGILHO, P. F. et al. Avaliação de clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal. **Revista Cerne**, Lavras, v. 7, n. 2, p. 114-201, jul./dez. 2001.

TRUGILHO, P. F. et al. Elemental analysis of clones of *Eucalyptus* Wood. **Biomassa & Energia**, Viçosa, v. 5, n. 1, p. 53-58, 2012.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. da. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Himenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, Piracicaba, v. 2, n. 1, p. 45-53, out. 2004.

VENTORIM, G. et al. Avaliação da sensibilidade das análises da lignina residual pelos métodos de nitrobenzeno, óxido de cobre e acidólise. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 24, n. 1, p. 205-210, jan./mar. 2014.

VIANA, L. C. **Uso da espectroscopia no infravermelho próximo para predição de propriedades tecnológicas da madeira de eucalyptus**. 2008. 111 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

VIEIRA R. da S. et al. Influência da temperatura no rendimento dos produtos da carbonização de *Eucalyptus microcorys*. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 1, p. 59-64, jan./mar. 2013.

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

WU, J.; FUKAZAWA, K.; OHTANI, J. Distribution of syringyl and guaiacyl lignins in hardwoods in relation to habitat and porosity form in wood. **Holzforschung**, Berlin, v. 46, n. 3, p. 181-185, Jan. 1992.

YAMADA, T. et al. Rapid analysis of transgenic trees using transmittance near-infrared spectroscopy (NIR). **Holzforschung**, Berlin, v. 60, n. 1, p. 24–28, Jan. 2006.

YAMAMURA, M. et al. Microscale Alkaline nitrobenzene oxidation method for the determination of lignin in high yield aromatic components. **Plant Biotechnology**, Sheffield, v. 27, n. 4, p. 305-310, Mar. 2010.

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

ZHONG, R. et al. Dual methylation pathways in lignin biosynthesis. **Plant Cell**, Washington, v. 10, n. 12, p. 2033-2046, 1998.

ANEXO A – Resultados das análises na madeira e no carvão vegetal

TABELA A Características químicas da madeira e do carvão vegetal de uma árvore por clone e local de amostragem (fazenda)

		Características da madeira										Características do carvão vegetal				
Clone/Local		Ls	Li	Lt	Ext	C	H	N	O	Cz	PCS	RGC	TCF	TMV	Cz	DRA
0321	ALIANÇA	2,87	28,40	31,27	4,31	50,69	6,13	0,66	42,52	0,33	4.603	31,84	82,45	17,01	0,53	0,34
1277	ALIANÇA	3,14	25,90	29,04	2,90	50,30	6,07	0,44	43,19	0,29	4.542	30,72	82,66	17,08	0,26	0,32
I-144	AREÃO	3,16	28,04	31,20	2,71	50,79	6,13	0,68	42,40	0,17	4.524	31,64	79,83	19,85	0,32	0,33
I-220	AREÃO	2,90	27,09	29,99	2,10	50,02	6,08	0,46	43,44	0,28	4.568	30,31	83,41	16,38	0,21	0,36
3281	AREÃO	2,70	24,43	27,13	3,20	49,14	6,00	0,67	44,19	0,35	4.575	30,20	83,38	16,35	0,27	0,35
3334	AREÃO	2,95	26,57	29,52	2,19	49,88	6,10	0,71	43,31	0,33	4.563	30,48	79,83	17,46	0,32	0,31
I-144	BREJOS	2,01	29,50	31,51	3,55	49,99	6,02	0,69	43,30	0,12	4.571	31,91	77,25	22,61	0,15	0,30
I-220	BREJOS	2,53	21,06	23,59	3,29	49,94	6,06	0,63	43,37	0,23	4.700	30,87	83,58	16,04	0,38	0,31
I-144	PONTE	3,30	20,93	24,23	3,50	50,70	6,12	0,74	42,44	0,21	4.551	31,98	82,47	17,34	0,19	0,31
I-220	PONTE	2,23	27,32	29,55	3,76	50,58	6,03	0,64	42,75	0,12	4.546	31,19	82,54	17,27	0,19	0,34
3334	PONTE	1,96	24,67	26,63	2,90	50,43	6,13	0,59	42,85	0,12	4.610	31,81	81,64	18,00	0,36	0,33
3335	PONTE	3,06	28,14	31,21	3,65	51,86	6,27	0,76	41,11	0,20	4.568	30,46	84,75	15,07	0,18	0,33

(Ls) lignina solúvel; (Li) lignina insolúvel; (Lt) lignina total; (Ext) teor de extrativos; (C) teor de carbono; (H) teor de hidrogênio; (N) teor de nitrogênio; (O) teor de oxigênio; (RGC) rendimento gravimétrico da carbonização; (TCF) teor de carbono fixo; (TMV) teor de materiais voláteis; (Cz) teor de cinzas e (DRA) densidade relativa aparente do carvão vegetal.

FONTE: Neves et al., (2013); Protásio et al., (2014a) e Protásio et al., (2014b).