

PEDRO GUSTAVO ULISSES FREDERICO

**EFEITO DA REGIÃO E DA MADEIRA DE EUCALIPTO NAS
PROPRIEDADES DO CARVÃO VEGETAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2009

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

F852e
2009
Frederico, Pedro Gustavo Ulisses, 1983-
Efeito da região e da madeira de eucalipto nas propriedades
do carvão vegetal / Pedro Gustavo Ulisses Frederico.
- Viçosa, MG, 2009.
x, 73f. : il. (algumas col.) ; 29cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Angélica de Cássia O. Carneiro.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 54-59.

1. Carvão vegetal. 2. Madeira - Qualidade. 3. Eucalipto -
Clones. 4. Madeira - Propriedades. I. Universidade Federal
de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.98675

PEDRO GUSTAVO ULISSES FREDERICO

**EFEITO DA REGIÃO E DA MADEIRA DE EUCALIPTO NAS
PROPRIEDADES DO CARVÃO VEGETAL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

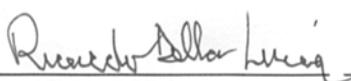
APROVADA: 30 de julho de 2009.



Prof. Benedito Rocha Vital
(Coorientador)



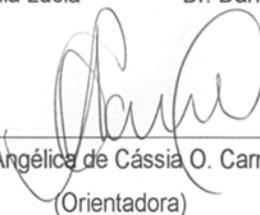
Profª Ana Márcia M. Ladeira Caryalho
(Coorientadora)



Prof. Ricardo Marius Della Lucia



Dr. Daniel Camara Barcellos



Profª Angélica de Cássia O. Carneiro
(Orientadora)

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Florestal, pela oportunidade de participar do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal.

A CAPES, pela concessão da bolsa de estudos.

Aos meus pais, Vera e Otavio (*in memoriam*).

A toda a minha família, pelo apoio e pela compreensão nos momentos difíceis.

Ao professor Benedito e à professora Cássia, pela orientação, amizade e por todos os ensinamentos transmitidos ao longo dos anos de trabalho no Laboratório de Painéis e Energia da Madeira.

Aos professores e demais membros da banca, Ricardo Della Lucia, Ana Márcia e Daniel Barcellos, pela participação e pelas valiosas contribuições no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos e funcionários do Laboratório de Painéis e Energia da Madeira: Aristeu, Maninho e Zé Maria.

Aos amigos e companheiros de laboratório: Andréia, Carla, Carlão, Flávia, Fábio (Sete), Gilson, Graziela, Juliana, Mariana, Marco Túlio, Lucimara, Roberta (Bertinha), Solange, Vanessa e Zaíra, pela amizade, pela troca de experiências e pelo aprendizado proporcionado.

À Adriana Gomes, pela doação das amostras de madeira utilizadas neste trabalho.

Ao Aristeu, Moiado e Bittencourt, pelo apoio com a realização das análises.

A todos os amigos e colegas da pós-graduação.

Aos irmãos de república: Ervilha, Fred, Tiago, Henrique (calouro), Lucas e Roger, pelos anos de convivência e por todas as experiências compartilhadas ao longo dos anos em Viçosa.

À “galera maravilhosa” da Engenharia Florestal, turma de 2002, em especial aos amigos: Adham (Adenosina), Bruno (Xileno), Fabiano (Ruts), Flaviana, Otávio (Prego), Ricardo (GP's), Roldão (Rold's) e Robson.

Ao Pablo Santos, pela amizade, pelo companheirismo e pelo apoio na Bricarbras.

A todos os meus amigos e demais pessoas que contribuíram para a realização deste trabalho, os quais com certeza, não são menos importantes por não terem seus nomes aqui citados.

BIOGRAFIA

PEDRO GUSTAVO ULISSES FREDERICO, filho de Vera Cristina Leite e Otavio Ulisses Frederico, nasceu em 24 de julho de 1983, na cidade de Bragança Paulista, interior de São Paulo.

Em 2000, concluiu o Ensino Médio na Escola Estadual Major Juvenal Alvim, em Atibaia, interior de São Paulo.

Em 2002, concluiu o curso Técnico em Análise Ambiental no SENAC Santana, em São Paulo. Neste ano, ingressou no curso de Engenharia Florestal na Universidade Federal de Viçosa.

Graduou-se em Engenharia Florestal na Universidade Federal de Viçosa, no ano de 2007. Neste ano, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais da Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa de dissertação em julho de 2009.

Iniciou sua carreira profissional em 2008 na Briquetagem e Carbonização do Brasil (Bricarbras), onde atua na área de Engenharia de Processos.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. O gênero <i>Eucalyptus</i>	3
2.1.1. <i>Eucalyptus grandis</i>	4
2.1.2. <i>Eucalyptus urophylla</i>	4
2.1.3. <i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus urophylla</i>	5
2.2. Florestas de eucalipto para produção de energia	5
2.3. Constituição química da madeira	7
2.3.1. Celulose	8
2.3.2. Hemiceluloses	10
2.3.3. Ligninas	11
2.3.4. Extrativos	14
2.3.5. Componentes inorgânicos.....	14
2.4. Processos de conversão da madeira	15
2.5. Pirólise lenta.....	16
2.6. Utilização da lenha e do carvão vegetal.....	20
2.7. Qualidade da madeira <i>versus</i> qualidade do carvão vegetal.....	24

	Página
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	28
3.1. Material biológico	28
3.2. Preparo das amostras	29
3.3. Propriedades da madeira	30
3.3.1. Densidade básica da madeira.....	30
3.3.2. Análise química da madeira	30
3.4. Carbonização	30
3.5. Propriedades do carvão	31
3.5.1. Composição química imediata	31
3.5.2. Densidade aparente do carvão	31
3.5.3. Determinação do poder calorífico	32
3.6. Análise estatística dos dados.....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. Propriedades da madeira	33
4.2. Propriedades do carvão	39
5. CONCLUSÕES	53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54
APÊNDICES	60
APÊNDICE A – PROPRIEDADES DA MADEIRA.....	61
APÊNDICE B – PROPRIEDADES DO CARVÃO.....	62
APÊNDICE C – ANÁLISE DE REGRESSÃO.....	63
APÊNDICE D	64
APÊNDICE E	65
APÊNDICE F – ANÁLISES DE VARIÂNCIA (ANOVAS).....	66

RESUMO

FREDERICO, Pedro Gustavo Ulisses, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2009. **Efeito da região e da madeira de eucalipto nas propriedades do carvão vegetal.** Orientadora: Angélica de Cássia O. Carneiro. Coorientadores: Benedito Rocha Vital e Ana Márcia M. Ladeira Carvalho.

O carvão vegetal é uma excelente matéria-prima para a siderurgia, devido ao seu valor como combustível e termorreduzidor, elevado grau de pureza, baixo custo de produção e por ser um produto renovável. A qualidade da madeira é um fator de extrema importância quando o objetivo é a produção de carvão vegetal com alto rendimento, baixo custo e elevada qualidade. O objetivo deste trabalho foi avaliar a correlação entre as propriedades físicas e químicas da madeira e o rendimento e qualidade do carvão vegetal de cinco clones de eucalipto, sendo um clone de *Eucalyptus grandis* e quatro híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. Os clones foram coletados em plantios comerciais com espaçamento de 3,0 x 3,3 m, aos 3 anos de idade, em três diferentes localidades no Estado de Minas Gerais – Santa Bárbara, Guanhães e Ipaba –, buscando avaliar a influência das diferentes regiões sobre as propriedades da madeira e a qualidade do carvão vegetal. O estudo da composição química e da densidade básica da madeira foi eficiente em prever os clones com os maiores potenciais para a produção de energia, encontrando-se correlações significativas entre as propriedades físicas e químicas da madeira e as propriedades do carvão e os rendimentos

gravimétricos. Analisando as propriedades do carvão e os rendimentos gravimétricos, observou-se que na região de Santa Bárbara a madeira dos clones 1213, 1215 e 1274 apresentou a maior aptidão para a produção de carvão vegetal, possuindo os maiores rendimentos em carvão e as melhores propriedades para o emprego siderúrgico, ao passo que na região de Guanhões a madeira dos clones 57, 1213 e 1274 mostrou maior aptidão para a produção de carvão e, na região de Ipaba, a produção de carvão pôde ser observada para a madeira dos clones 1046, 1215 e 1274. De modo geral, os clones 1215 e 1274, híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* apresentaram o melhor potencial para a produção de carvão, com bons rendimentos, propriedades ideais para o emprego siderúrgico e a menor influência do ambiente na expressão de suas características.

ABSTRACT

FREDERICO, Pedro Gustavo Ulisses, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2009. **Effect of region and eucalyptus wood on charcoal properties.** Adviser: Angélica de Cássia O. Carneiro. Co-advisers: Benedito Rocha Vital and Ana Márcia M. Ladeira Carvalho.

Charcoal is an excellent raw material for metallurgy, due to its value as fuel and thermoreductor, high grade of purity, low cost of production and it is a renewable product. Wood quality is a factor of crucial importance when the objective is the production of a high yield, low cost and high quality charcoal. The objective of this work was to evaluate the correlation between the physical and chemical properties of wood and yield and quality of the charcoal from five clones of eucalypt, comprised by one clone of *Eucalyptus grandis* and four hybrids of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*. The clones were collected in commercial plantations in a 3.0 x 3.3 m spacing, 3 years old, in three different sites in the state of Minas Gerais, Brazil – Santa Bárbara, Guanhães and Ipaba – searching to evaluate the influence of different regions on the properties of the wood and the quality of the charcoal. The study of the chemical composition and the basic density of the wood were efficient to foretell the clones with the greatest potentials for the production of energy, and significant correlations were found between the physical and chemical properties of the wood and the properties of the charcoal and the gravimetric yields. Analyzing the properties of the gravimetric properties, it was observed

that in the region of Santa Bárbara, the wood of the clones 1213, 1215 and 1274 showed the best conditions for the production of charcoal, having the greatest yields in charcoal and the best properties for metallurgy use, while in the region of Guanhões the wood of the clones 57, 1213 and 1274 showed the best conditions for the production of charcoal, having the greatest yields in charcoal and the best properties for metallurgy use, while in the region of Guanhões the wood of the clones 57, 1213 and 1274 showed the best conditions for the production of the charcoal and, in the Ipaba, charcoal production could be observed for the wood of the clones 1046, 1215 and 1274. In general, the clones 1215 and 1274, hybrids of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, showed the best potential for charcoal production, with good yields, ideal properties for metallurgy use and the smallest influence of the environment in the expression of their characteristics.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor e consumidor mundial de carvão vegetal, sendo o único país no mundo no qual esse insumo tem aplicação industrial em grande escala; seu destino principal é a produção de ferro-gusa, aço e, ainda, ferroligas e silício metálico. Aproximadamente 40% do ferro-gusa e das ligas metálicas produzidas no País utilizam o carvão vegetal como combustível e redutor.

Em 2006, o País produziu cerca de 38 milhões de m³ de carvão vegetal (MDC). Isso representa uma importante posição na economia brasileira, especialmente em Minas Gerais, principal Estado produtor e consumidor.

O carvão vegetal é uma excelente matéria-prima para a siderurgia brasileira, devido ao seu valor como combustível e termorreduzidor, elevado grau de pureza, baixo custo de produção e por ser um produto renovável.

As propriedades da madeira são de extrema importância quando o objetivo é a produção de carvão vegetal com alto rendimento, baixo custo e elevada qualidade. A densidade básica e a constituição química estão entre os principais critérios de seleção da madeira para essa atividade.

Um problema relacionado à utilização do carvão vegetal é sua alta variabilidade em qualidade, uma vez que esse produto sofre grande influência da madeira que lhe deu origem e do sistema de produção. Essa variabilidade ocasiona grande desperdício do material, pois dificulta a operação dos altos-fornos siderúrgicos e altera a qualidade do produto final. Portanto, é necessário

conhecer essas características, o processo de produção e a correlação entre eles.

Diante da importância que a matéria-prima tem em termos de influência nas características e propriedades do carvão vegetal, o conceito de produtividade florestal hoje se encontra atrelado a um componente fundamental, que é o aspecto da qualidade da madeira.

O presente estudo teve como objetivo principal a avaliação da correlação entre as propriedades físicas e químicas da madeira de eucalipto e o rendimento e qualidade do carvão vegetal. Foram avaliados clones de *Eucalyptus grandis* e de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, que correspondem aos materiais genéticos mais plantados no Brasil para diferentes usos. Avaliou-se a superioridade do material genético para a produção de carvão vegetal em três regiões com condições edafoclimáticas distintas, buscando reduzir os efeitos da interação com o ambiente na expressão das características de cada material genético.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. O gênero *Eucalyptus*

Este gênero, de ocorrência natural na Austrália, possui cerca de 600 espécies adaptadas às diversas condições de clima e solo. Dessa grande diversidade de espécies, só duas não são originárias da Austrália: *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus deglupta*. A maioria das espécies conhecidas são árvores típicas de florestas altas, com 30 a 50 m de altura, e de florestas abertas, com árvores de 10 a 25 m. Aproximadamente 30 a 40 espécies são arbustivas. As espécies de eucalipto mais utilizadas no mundo são o *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Eucalyptus tereticornis*, *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus viminalis*, *Eucalyptus saligna* e *Corymbia citriodora* (MORA; GARCIA, 2000; ALZATE, 2004).

As espécies do gênero *Eucalyptus* foram introduzidas no Brasil em 1903 por Edmundo Navarro de Andrade, inicialmente para atender à demanda de dormentes para a construção de ferrovias e lenha para as locomotivas, na Companhia Paulista de Estradas de Ferro (CIB, 2008). Atualmente a eucaliptocultura no Brasil é uma das mais avançadas do mundo servindo de referência para outros países, inclusive a Austrália.

Entre as diferentes espécies de eucalipto, é possível selecionar aquelas que produzem madeira para uso em serrarias, usinas de preservação, indústrias de painéis, chapas de madeira reconstituída e celulose e papel.

Outro emprego importante é a geração de energia, a partir da sua queima direta na forma de lenha ou da sua conversão em subprodutos de maior valor energético, como o carvão vegetal. Na geração de energia, a madeira do gênero *Eucalyptus* tem grande importância nos setores comercial, industrial e residencial.

2.1.1. *Eucalyptus grandis*

O *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden é uma espécie nativa do norte de Nova Gales do Sul e da costa sul de Queensland, na Austrália. Distribui-se principalmente entre as latitudes de 26 a 32° sul e altitudes de 0-300 m e se adapta muito bem a regiões com precipitação entre 1.000 e 1.750 mm e valores de temperatura médias máximas entre 29 e 32 °C e médias mínimas entre 5 e 6 °C (FAO, 1981; ALZATE, 2004). Sua madeira é de coloração branca a rosada, de média a baixa densidade, e fácil de ser trabalhada, sendo apropriada para as mais diversas utilizações.

Esta espécie supera qualquer outra em incremento volumétrico em condições ambientais adequadas, sendo a mais plantada no Brasil, pela sua plasticidade genética, e muito utilizada na obtenção de híbridos e na clonagem de árvores selecionadas (MORA; GARCIA, 2000; ALZATE, 2004).

2.1.2. *Eucalyptus urophylla*

Eucalyptus urophylla S.T. Blake é uma espécie da Indonésia e do Timor que ocorre naturalmente na costa do Timor, a partir de 500 m de altitude até cerca de 3.000 m. Esta espécie também é encontrada em outras ilhas da Indonésia. *Eucalyptus urophylla* ocorre em floresta tropical pluvial, em altitudes inferiores, e em floresta temperada Montana, nas altitudes superiores. Os solos onde cresce a espécie são bem variados (MOURA, 2004).

Ela tem se mostrado resistente a alguns fungos causadores de doença, como é o caso de *Puccinia psidii*, causadora da ferrugem do eucalipto, e ao fungo *Cryphonectria cubensis*, causador do cancro do eucalipto (FERREIRA, 1989). A madeira de *Eucalyptus urophylla* tem densidade mediana e cor clara,

com cerne de rosa a marrom, e pode ser usada para celulose, painéis de fibras, serraria, postes, dormentes e carvão (MOURA, 2004).

Híbridos de *Eucalyptus urophylla* com outras espécies, naturais e artificiais, estão sendo usados cada vez mais nos programas de reflorestamento, através de propagação vegetativa em massa e de enraizamento de estacas (MOURA, 2004).

O interesse por *Eucalyptus urophylla* surgiu no Brasil nos últimos anos, depois de comprovada sua alta resistência ao agente causador do cancro do tronco, sendo indicada na substituição do *Eucalyptus grandis* em áreas mais suscetíveis a este (MORA; GARCIA, 2000; ALZATE, 2004).

2.1.3. *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*

Os híbridos do *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla* constituem hoje a base da silvicultura clonal no Brasil. O objetivo do cruzamento dessas duas espécies é obter plantas com bom crescimento – característica do *Eucalyptus grandis*; e leve aumento da densidade da madeira e melhoria no rendimento e nas propriedades da celulose – características do *Eucalyptus urophylla* (CARVALHO, 2000; ALZATE, 2004). Outras características desejáveis do *Eucalyptus urophylla* são sua maior rusticidade, resistência ao déficit hídrico e melhor índice de brotações (FERREIRA, 1992).

2.2. Florestas de eucalipto para produção de energia

Com destaque histórico, as áreas de florestas plantadas com eucalipto no Brasil acumularam em 2008 o valor estimado de 4.259 hectares, representando um crescimento de 7,3% em relação a 2007 (ABRAF, 2009).

Nas últimas décadas, o setor florestal brasileiro de florestas plantadas vem aprimorando suas técnicas relacionadas ao aumento da produtividade florestal e da qualidade final da madeira para suas diferentes aplicações. Os investimentos em pesquisas, a aplicação de técnicas de manejo específicas, o melhoramento genético de sementes e a clonagem têm aumentado consideravelmente a produtividade das florestas plantadas das empresas no País (PALUDZYSYN FILHO, 2008).

O estabelecimento de florestas para a produção de energia envolve a seleção de material genético superior, aliando a produtividade das florestas com a qualidade desejada da madeira para fins energéticos.

Para fins energéticos, o melhoramento enfatiza eucaliptos com elevado potencial produtivo, madeira densa e alto teor de lignina. O rendimento na produção de carvão é maximizado com o uso de madeira mais densa, de maior poder calorífico e constituição química adequada, resultando também em um carvão de melhor qualidade (PALUDZYSYN FILHO, 2008).

Portanto, pelo fato de a qualidade do carvão vegetal estar estreitamente ligada à qualidade da madeira, faz-se necessária a sua caracterização com precisão, a fim de que se possa direcionar o melhoramento genético, a atividade silvicultural e a nutrição para a produção de madeira com características tecnológicas para atender à demanda do melhor carvão vegetal siderúrgico (LATORRE; HENRIQUES, 2008).

A densidade básica da madeira é um dos seus mais importantes índices de qualidade, nas suas mais diversas aplicações. A importância da densidade pode ser observada desde o plantio até o processamento final da madeira. O plantio de espécies de maior densidade resulta em maior produtividade em massa de madeira por unidade de área. Na colheita, a madeira de maior densidade propicia a redução dos custos de transporte, uma vez que será transportada maior massa de madeira para a mesma unidade de volume.

Na produção do carvão, a madeira de maior densidade leva a um maior rendimento em massa do carvão para o mesmo volume do forno. A maior densidade da madeira resulta em um carvão de maior densidade, com vantagens para alguns de seus usos (BRITO, 1993). O aumento da densidade da madeira, associado a maiores teores de lignina, produz um carvão de melhor qualidade, com o aumento do rendimento gravimétrico, do teor de carbono fixo e da densidade aparente do carvão (PEREIRA *et al.*, 2000).

Na indústria siderúrgica, os fatores mais importantes ligados às propriedades da madeira, que afetam a qualidade do carvão como termorreduzidor, são a densidade e o teor de lignina da madeira. A quantidade de carbono por metro cúbico é maior em madeiras de densidade mais alta. Esse fato tem reflexos importantes no processo de redução, visto que os altos-fornos terão maior produtividade com o uso de carvão vegetal de maior densidade.

No emprego direto para a geração de energia a partir da queima na forma de lenha, madeira de maior densidade resulta num combustível de maior energia concentrada, devido à maior massa de combustível contida na mesma unidade de volume.

A madeira ideal deve, assim, possuir uma composição química adequada, com maior teor de lignina associado a um menor teor de holoce-lulose e maior densidade. O incremento da densidade é importante para a qualidade final do carvão, mas devem-se observar também as alterações nos aspectos anatômicos da madeira, que são importantes para a sua secagem no campo e durante o processo de carbonização.

A madeira de maior porosidade e menor densidade tem uma secagem facilitada e permite também melhor expulsão dos gases gerados na carbonização. Deve-se então buscar um ponto ótimo entre essas propriedades, selecionando materiais genéticos de maior densidade com uma porosidade adequada. Para isso, a densidade na madeira deve estar distribuída de forma mais homogênea nos sentidos radial e longitudinal, e a madeira deve também possuir menor relação cerne/alburno, devido aos impedimentos na estrutura do cerne causados por tiloses e deposição de gomas.

No processo de carbonização, a secagem da madeira no campo é um ponto-chave para o bom desempenho das carbonizações; uma das principais dificuldades encontradas pelas empresas é o fornecimento de madeira no teor de umidade adequado para as unidades de carbonização. Portanto, a estrutura anatômica da madeira deve permitir uma secagem natural mais eficiente, para que a madeira atinja, em menor tempo, teores de umidade adequados para o processo de carbonização (LATORRE; HENRIQUES, 2008).

2.3. Constituição química da madeira

A qualidade dos produtos derivados da madeira está intimamente associada à qualidade da madeira utilizada para a sua produção, e esta qualidade, por sua vez, depende de um conjunto de características químicas, físicas, mecânicas e anatômicas. Essas propriedades, ao serem adequadamente avaliadas, são parâmetros indicativos que auxiliam no emprego de determinada espécie vegetal para um fim específico.

De acordo com Gomide e Colodette (2007), a madeira é basicamente orgânica, em sua maior parte composta de carbono, hidrogênio e oxigênio. A fração de inorgânicos na madeira corresponde aos elementos minerais e representa uma pequena parte dos constituintes dela, estando localizados principalmente na região da casca das árvores. Na Tabela 1 é apresentada a composição elementar da madeira de *Eucalyptus* spp.

Tabela 1 – Análise elementar da madeira de *Eucalyptus* spp. de 5 a 12 anos de idade

<i>Eucalyptus</i> spp.	Análise Elementar da Madeira (%)			
	C	H	O	Inorgânicos
12 anos	48,3	5,8	45,2	0,52
9 anos	48,4	6,3	44,8	0,31
7 anos	48,4	5,8	45,1	0,41
5 anos	49,6	6,2	43,4	0,50

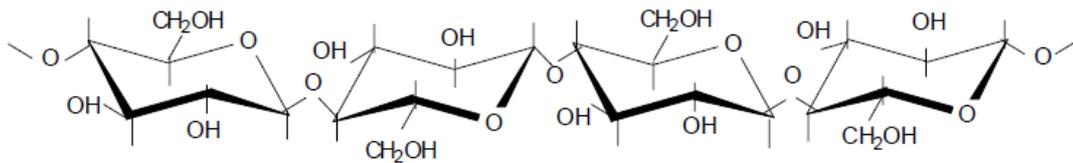
Fonte: Gomide e Colodette (2007).

A maior parte da madeira é composta de materiais de alto peso molecular e tem sido descrita como um sistema interpenetrado de polímeros. Os carboidratos representam quase três quartos da composição da madeira, a lignina, praticamente um quarto, cabendo aos chamados extrativos uma fração menor (COLODETTE, 2001).

2.3.1. Celulose

A celulose é a substância orgânica mais abundante na natureza. Ela constitui entre 40 e 50% de quase todas as plantas. Há estimativas de que cerca de 40 a 50 bilhões de toneladas desse produto sejam produzidos por ano. Está localizada principalmente na parede secundária das células (GOMIDE; COLODETTE, 2007).

Segundo Klock *et al.* (2005), a celulose é um polissacarídeo que se apresenta como um polímero linear altamente insolúvel em solução aquosa, sendo composto por aproximadamente 1.000 a 15.000 unidades de D-glicose, ligadas entre si através de uma configuração β (1 \rightarrow 4). A estrutura da celulose é apresentada na Figura 1.



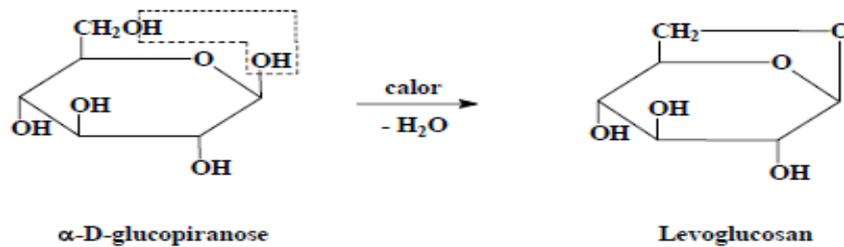
Fonte: Klock *et al.* (2005).

Figura 1 – Estrutura da celulose.

As moléculas de celulose são completamente lineares e têm forte tendência a formarem ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. Feixes de cerca de 40 moléculas se agregam para formar uma microfibrila, na qual regiões altamente ordenadas (cristalinas) se alternam com regiões menos ordenadas (ROWEL, 2005).

A parede celular é composta de camadas de microfibrilas. Inicialmente a célula viva produz a camada primária, que possui microfibrilas orientadas ao acaso na superfície da célula, numa matriz constituída de xiloglicanas e substâncias pécticas. Próximo a ela está a parede secundária (o principal componente de peso da madeira), na qual as microfibrilas são orientadas paralelamente na forma de uma lamela. Dentro da lamela, as microfibrilas se orientam na forma de espiral, formando um ângulo ao longo do eixo da célula. Na parede secundária são identificadas três camadas, com diferentes ângulos das microfibrilas: S₁ (mais externa), S₂ (central, mais espessa e importante) e S₃ (ROWEL, 2005).

Conforme Mesa Pérez (2004), a degradação térmica da celulose se inicia com a quebra das ligações entre as unidades de anidroglicose. Como consequência desse processo de despolimerização, surgem os primeiros fragmentos da molécula original, chamados de oligossacarídeos. O processo de despolimerização é acelerado pela presença de ácidos carboxílicos e outros produtos formados pela degradação dos demais constituintes da madeira, chegando até a fragmentos de celobiose e, finalmente, à glicose. Pela ação do calor, a glicose formada sofre perda de água intramolecular, convertendo-se em um anidroaçúcar conhecido como levoglicosana, conforme apresentado na Figura 2.



Fonte: Mesa Pérez (2004).

Figura 2 – Formação do levoglucosana durante a pirólise.

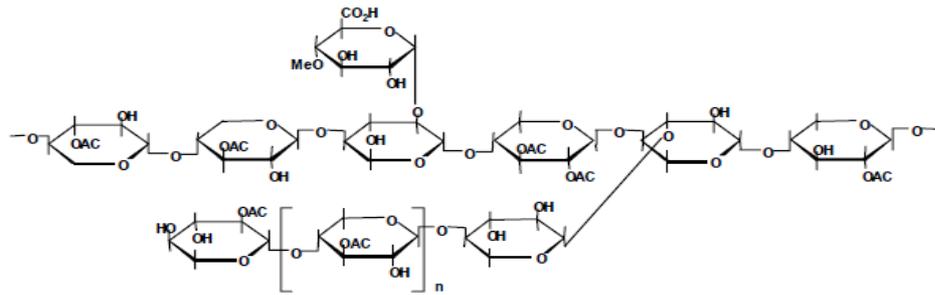
Os produtos da decomposição térmica da celulose são solúveis em água e aparecem quase totalmente no licor pirolenhoso, em sua maioria na fração aquosa denominada de ácido pirolenhoso, e um menor percentual fica em emulsão na fração oleosa formada pelos compostos insolúveis em água, conhecida como alcatrão (MESA PÉREZ, 2004).

2.3.2. Hemiceluloses

As hemiceluloses diferem da celulose por serem polímeros ramificados e de cadeia com menor grau de polimerização. Elas são formadas por diversos açúcares, as hexoses: glucoses, manose e galactose; e as pentoses: xilose e arabinose são os principais constituintes das hemiceluloses. As hemiceluloses podem conter ainda grupamentos acetila e cadeias laterais de ácidos urônicos (COLODETTE, 2001).

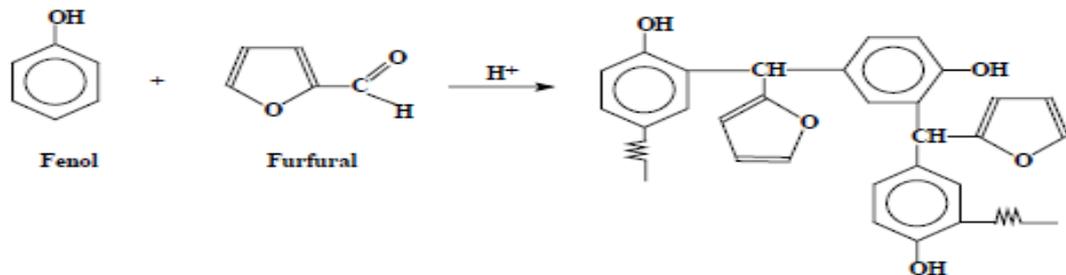
As hemiceluloses são polissacarídeos da parede celular, de baixo peso molecular e que ocorrem associadas à lignina e à celulose. A estrutura química das xilanas – uma das principais hemiceluloses da madeira de folhosas – é apresentada na Figura 3.

De acordo com Mesa Pérez (2004), devido à sua estrutura amorfa e ramificada, as hemiceluloses são mais facilmente degradadas termicamente do que a celulose e convertidas em diferentes produtos. Entre esses produtos encontra-se o furfural, um aldeído heterocíclico extremamente instável que tende a reagir, no meio ácido dos líquidos pirolíticos, com os compostos fenólicos originados da degradação da lignina, formando substâncias poliméricas, escuras, de alta viscosidade e insolúveis em água, conforme apresentado na Figura 4.



Fonte: Colodette (2001).

Figura 3 – Estrutura química da O-acetil-4-O-metilglucuronoxilana de folhosa.



Fonte: Mesa Pérez (2004).

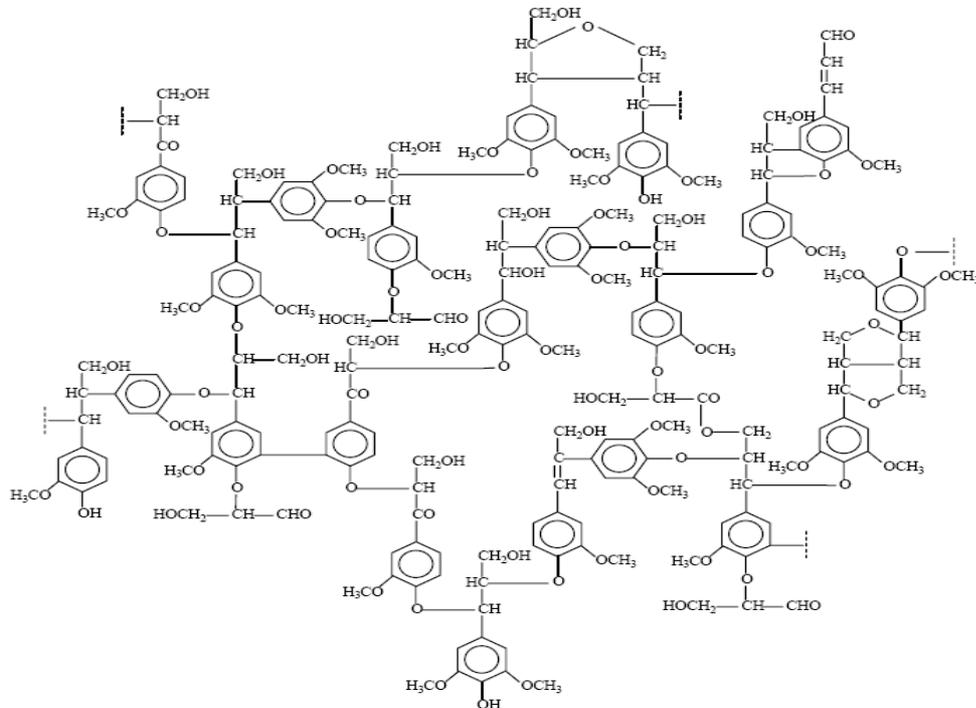
Figura 4 – Produtos da decomposição do furfural.

2.3.3. Ligninas

As ligninas fazem parte do grupo de substâncias aromáticas da madeira, caracterizado pela presença de grupos hidroxílicos fenólicos, podendo representar cerca de 20 a 30% do peso da madeira. A maior parte das substâncias fenólicas compreende um sistema conhecido como lignina, que geralmente tem alto peso molecular e é insolúvel em solventes comuns (GOMIDE; COLODETTE, 2007).

A lignina é um composto amorfo, tridimensional e de composição química bastante complexa, que se constitui de unidades de fenilpropano, tendo uma cadeia altamente ramificada. É o componente mais hidrofóbico da madeira, tendo função adesiva entre fibras, o que confere dureza e rigidez à parede celular (COLODETTE, 2001).

As ligninas são divididas, em função da sua estrutura, em duas classes principais: lignina guaiacil, predominante em coníferas, e lignina guaiacil-siringil, predominante em folhosas. Uma estrutura proposta para a lignina de folhosas é apresentada na Figura 5.



Fonte: Colodette (2001).

Figura 5 – Estrutura proposta para a lignina presente em madeira de angiosperma.

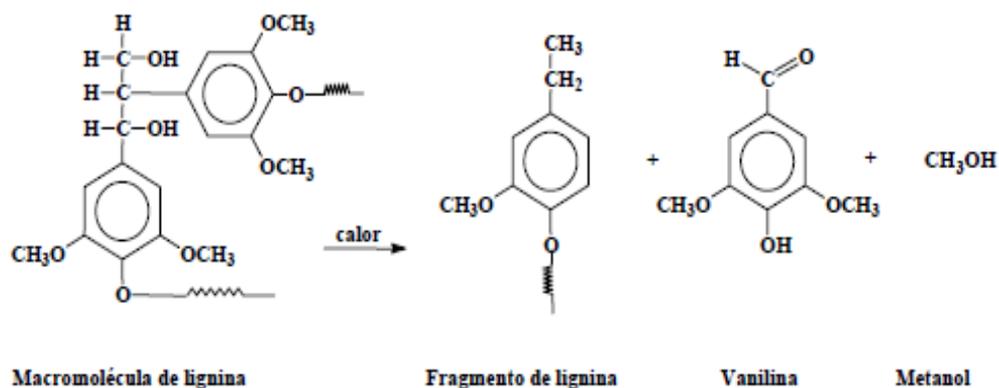
A lignina é uma macromolécula presente na parede celular secundária dos vegetais e na lamela média. Em razão da diferença de volume entre essas duas regiões, aproximadamente 70% da lignina localiza-se na primeira, porém sua maior concentração ocorre na lamela média. Essa macromolécula possui quantidades variadas de unidades *p*hidroxifenila, (H), guaiacila (G) e siringila (S), podendo ser classificada de acordo com essa composição (ROWELL, 2005).

A pirólise é um processo de degradação térmica que implica a ruptura de ligações carbono-carbono e carbono-oxigênio e pode ser definida como um processo de oxidação-redução no qual uma parte dos constituintes da biomassa é reduzida a carbono e a outra é oxidada e hidrolisada, dando origem a fenóis, carboidratos, alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Esses

produtos primários combinam entre si para dar origem a moléculas mais complexas, como ésteres e produtos poliméricos (MESA PÉREZ, 2004).

Dos componentes da biomassa, a lignina é o polímero de maior teor de carbono e, devido à sua estrutura aromática, o mais resistente à degradação térmica e principal contribuinte na formação do carvão. O teor de carbono na lignina varia em função do tipo de madeira, da sua forma de extração, entre outros fatores. Para a lignina de folhosas, o teor de carbono é de 59 a 60%, enquanto para a celulose esse teor é de cerca de 45% (KLOCK *et al.*, 2005). O carvão é constituído por carbono; a lignina possui cerca de 23 a 25% a mais de carbono do que a celulose. O aumento do teor de lignina na madeira é desejado para a produção de carvão.

De acordo com Mesa Pérez (2004), a degradação térmica da lignina envolve reações complexas e produz uma série de compostos diferentes. A lignina é responsável pela presença de fenóis e outros compostos aromáticos nos líquidos pirolíticos, além de contribuir para a produção de carvão vegetal, ácidos carboxílicos, metanol e outros produtos. De modo geral, a ação do calor provoca a fragmentação da molécula de lignina, como apresentado na Figura 6.



Fonte: Mesa Pérez (2004).

Figura 6 – Produtos da decomposição da lignina.

2.3.4. Extrativos

São componentes da madeira não pertencentes à parede celular, de baixo ou médio peso molecular, extraíveis em água e, ou, solventes orgânicos neutros. Alguns extrativos, porém, podem ser de alto peso molecular, como os taninos.

Os extrativos têm sido classificados em vários grupos, com base em determinadas características estruturais, mas frequentemente ocorrem superposições, devido à característica polifuncional de alguns compostos. De acordo com suas características estruturais, os extrativos podem ser classificados em terpenos e terpenoides, ambos constituídos de unidades de isopreno, polifenóis (flavonoides, antocianinas, quinonas, estilbenos, lignanas e taninos), trolônones, glicosídeos, açúcares, gorduras e óleos, materiais de proteção (terpenos, ácidos resinosos, fenóis, ceras) e hormônios vegetais (COLODETTE, 2001).

Os açúcares e outros constituintes solúveis na seiva, bem como materiais de reserva, por exemplo, amidos e gorduras, são encontrados no alburno. Materiais fenólicos usualmente são depositados no cerne. Gorduras são encontradas nas células parenquimatosas, especialmente no parênquima do raio, enquanto os ácidos resinosos são secretados pelas células epiteliais e tendem a preencher os canais de resina (GOMIDE; COLODETTE, 2007).

Os extrativos exercem papel importante na utilização da madeira, pois influenciam as suas propriedades físicas. Diversos extrativos possuem elevado teor de carbono, como os de origem fenólica, e contribuem significativamente para o aumento do poder calorífico da madeira e do carvão.

2.3.5. Componentes inorgânicos

O teor de minerais da madeira, usualmente expresso como teor de cinzas, corresponde, em geral, a menos que 1% base madeira absolutamente seca. Muitos desses minerais são encontrados na combinação com compostos orgânicos, e os complexos formados desempenham funções fisiológicas.

Os constituintes minerais compreendem principalmente potássio e cálcio, que constituem até 50% dos cátions na cinza da madeira; também são

encontrados magnésio, manganês, sódio, fósforo e cloro, assim como sílica, no caso de florestas tropicais. Os ânions mais comuns são os carbonatos, fosfatos, silicatos e sulfatos (KLOCK *et al.*, 2005).

2.4. Processos de conversão da madeira

A energia contida na biomassa pode ser aproveitada por diferentes processos, permitindo a obtenção de uma diversa gama de produtos. Dos métodos de conversão termoquímica da biomassa, a pirólise é considerada a mais promissora, dada a grande flexibilidade do processo, que permite a obtenção de um ou outros produtos (líquido, sólido e gasoso). A possibilidade de produzir diferentes insumos para a indústria química, bem como produtos de maior valor agregado, faz desse processo uma opção muito atraente diante das iniciativas atuais de busca de novas fontes renováveis para a produção de energia limpa (OLIVARES GÓMEZ, 2002).

A pirólise, que consiste na degradação térmica do combustível sólido, pode ser realizada em ausência completa do agente oxidante ou em uma quantidade tal que a gaseificação não ocorra extensivamente. Os seus principais produtos são o carvão vegetal, o licor pirolítico e uma fração de gases não condensáveis (MESA PÉREZ, 2004).

Alem da pirólise, outros métodos de conversão termoquímica da biomassa são: liquefação, gaseificação e combustão. A liquefação direta da biomassa é um tipo de hidrogenação na qual a matéria orgânica é misturada com um solvente em presença de um catalisador em alta pressão e temperatura moderada, obtendo-se um produto líquido. A gaseificação é o processo de termoconversão no qual a biomassa sólida é convertida em um gás por meio da oxidação parcial em elevada temperatura (MESA PÉREZ, 2004).

A combustão acontece por meio de um conjunto de reações de radicais livres, mediante as quais o carbono e o hidrogênio no combustível reagem com o oxigênio, formando CO₂, água e liberando calor útil.

A gaseificação, a pirólise rápida e a pirólise lenta (carbonização) podem ser consideradas variações de um mesmo processo, como observado na Tabela 2.

Tabela 2 – Rendimentos dos produtos típicos obtidos por diferentes formas de pirólise de madeira (base seca)

		Líquido	Carvão	Gás
Pirólise rápida	Temp. moderadas (450 – 500 °C), curto tempo de residência dos vapores e biomassa com baixa granulometria.	75%	12%	13%
Pirólise lenta	Baixas temperaturas (400 – 450 °C), maior tempo de residência (pode ser horas ou dias), partículas grandes.	30%	35%	35%
Gaseificação	Alta temperatura (900 °C), longo tempo de residência.	5%	10%	85%

Fonte: Bridgwater (2001).

2.5. Pirólise lenta

A carbonização, portanto, é um processo de pirólise lenta, em que o objetivo principal é eliminar a maior parte do oxigênio e do hidrogênio pela ação do calor e, com isso, possibilitar a concentração do carbono na estrutura residual, que é o carvão vegetal. A transformação da madeira em carvão vegetal é um processo de decomposição térmica físico-química irreversível, que se inicia com a secagem, com a perda de água livre ou capilar e água de adesão. Após a retirada da água, inicia-se a fase de pirólise, com a produção de gases condensáveis e não condensáveis (VALE; GENTIL, 2008).

Da condensação resultam o licor pirolenhoso contendo o ácido pirolenhoso e o alcatrão insolúvel. O licor pirolenhoso compõe-se de ácido pirolenhoso, uma solução aquosa de ácidos acético e fórmico, metanol e alcatrão solúvel, bem como de constituintes menores. O alcatrão é a fração negra, insolúvel, oleosa e pesada do condensado, com uma composição rica em condensados fenólicos. A matéria volátil não condensável consiste de compostos gasosos de carbono (CO_2 , CO , C_nH_n) e nitrogênio (PINHEIRO *et al.*, 2001).

A pirólise pode ser dividida em um número diferente de fases ou processos, de acordo com cada autor e os critérios adotados, como as taxas de degradação térmica dos diferentes constituintes da madeira, a dependência

do fornecimento de energia para que as reações ocorram e pelos produtos formados em função das diferentes temperaturas envolvidas no processo.

De acordo com Pinheiro *et al.* (2001), por meio de estudos de termogravimetria, pode-se afirmar que o processo de pirólise ocorre em três etapas principais. A primeira ocorre entre a temperatura ambiente e 180 °C. Nesta etapa, a biomassa absorve calor e libera a umidade em forma de vapor de água, apresentando um caráter endotérmico. Entre 110 e 180 °C ocorrem reações de desidrogenação, que envolvem as hidroxilas ($-OH$) presentes nas moléculas dos polissacarídeos.

A segunda etapa ocorre entre 180 e 370 °C, quando começam as reações propriamente de pirólise. Entre 180 e 290 °C ocorre a degradação da hemicelulose, sendo parcialmente degradada a celulose e a lignina. Nessa faixa de temperaturas ocorre a formação do composto intermediário levoglucosana e são liberadas moderadas quantidades de CO, CO₂ e ácido acético na forma de voláteis. As reações tornam-se exotérmicas a partir dos 250 °C. Aos 290 °C é alcançada a máxima taxa de degradação da hemicelulose, e entre 290 e 370 °C ocorre a degradação total da celulose, atingindo a máxima taxa aos 370 °C. Nesta fase ocorre a quebra das ligações glicosídicas dos polissacarídeos, dando lugar a uma grande emissão de voláteis, compostos por vapores orgânicos e altas concentrações de CO, H₂, CH₄ e CO₂, verificando-se grande formação de ácido acético, metanol e acetona. O alcatrão começa a se tornar predominante com o aumento da temperatura (PINHEIRO *et al.*, 2001).

A terceira etapa desenvolve-se acima de 370 °C, quando se completa a degradação da lignina, ocorrendo a formação dos alcatrões pesados e a formação de alguns hidrocarbonetos. A degradação da lignina é responsável pela formação de cerca de 50% do carbono fixo no material sólido (PINHEIRO *et al.*, 2001).

Diversos autores dividem o processo de pirólise em quatro fases, conforme o requerimento de energia para que as reações de carbonização ocorram (BRITO, 1990; PIMENTA *et al.*, 2004; VALE; GENTIL, 2008). A Tabela 3 demonstra as fases do processo de pirólise. Em temperaturas superiores a 500 °C inicia-se a degradação térmica do carvão produzido e a gaseificação da biomassa.

Tabela 3 – Fases do processo de pirólise

Fases	Temperatura	Produtos
A - Endotérmica (secagem)	100-180	H ₂ O
B – Endotérmica	170-270	CO ₂ , CO, H ₂ O, Alcatrão, CH ₃ OH, CH ₃ CHO, CH ₃ CO ₂ H
C – Exotérmica	270-280	CO ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ O, H ₂ , Alcatrão, H ₂ O, CH ₃ OH, CH ₃ CHO, CH ₃ CO ₂ H
D - Exotérmica	280-400	H ₂ , CO, CO ₂ , Hidrocarbonetos

Fonte: Brito (1990); Pimenta *et al.* (2004); Vale e Gentil (2008).

Doat e Petrof (1975), citados por Vale e Gentil (2008), dividem a pirólise em fases de acordo com a sua evolução, em função das temperaturas e dos principais produtos formados. Após as fases de secagem, produção dos gases oxigenados e início e produção dos gases derivados de hidrocarbonetos (H_nC_n) consideram-se ainda as fases de dissociação do carvão e a fase do hidrogênio, que envolvem temperaturas superiores a 500 °C (Tabela 4).

Tabela 4 - Evolução da carbonização em função da temperatura

Fases da Carbonização	Secagem	Produção Gases Oxigenados	Início Produção H _n C _n	Fase H _n C _n	Dissociação Carvão	Fase H ₂
Temp. (°C)	150-200	200-280	280-380	380-500	500-700	700-900
Carb. fixo (%)	60	68	84	89	91	
GNC*						
CO ₂	68,0	66,5	35,5	31,5	12,2	0,5
CO	30,0	30,0	20,5	12,3	24,6	9,7
H ₂	0,0	0,2	6,5	7,5	42,7	80,9
H _n C _n	2,0	3,3	37,5	48,7	20,5	8,9
Poder calorífico GNC (Kcal/m³)	1100	1210	3920	4780	3630	3160
Const. dos Gases Condensáveis	Vapor H ₂ O	Vapor H ₂ O, ác. acético	Ác. acético, metanol, alcatrão	Alcatrão	Alcatrão	Pouca condensação
Qtd. de Gases	Muito pouco	Pouco	Importante	Importante	Pouco	Muito pouco

* Gases não condensáveis.

Fonte: Doat; Petrof (1975); Vale e Gentil (2008).

Os diferentes autores consideram a fase de secagem da madeira envolvendo temperaturas finais próximas a 200 °C, o que corresponde a dois processos distintos: a remoção da água livre e da água de adesão contida na madeira, que ocorre na temperatura de evaporação da água (próximo dos 100 °C, com pequena variação em função da altitude), e a retirada da água formada durante o início da degradação térmica dos carboidratos da madeira, devido às quebras dos radicais OH⁻ (hidroxilas) e à formação de água.

A faixa de temperatura em que mais se evidenciam as transformações térmicas da madeira é de 280 a 500 °C, quando são observados os maiores teores de gases não condensáveis. A constituição dos gases, em especial os seus teores de carbono e hidrogênio, na fase dos hidrocarbonetos (H_nC_n) torna-os altamente energéticos, sendo essa energia geralmente perdida nos processos convencionais de carbonização. A formação desses gases ocorre durante o auge das reações de carbonização; parte da energia contida nesses gases abastece o processo de carbonização, tornando o processo auto-suficiente em energia, e a outra parte é perdida na fumaça emitida pelos fornos de carbonização. Nos sistemas convencionais de carbonização, cerca de um terço da energia contida na madeira é aproveitada na forma de carvão, sendo os dois terços restantes perdidos na forma de gases, gerando uma série de impactos ambientais e um grande desperdício energético.

Novas tecnologias e processos de carbonização utilizam sistemas de queima, dos gases gerados na carbonização, para o abatimento do seu potencial poluente, aliado ao aproveitamento do seu conteúdo energético. A energia gerada (ar quente) pode ser utilizada no próprio processo, em fases iniciais, ou conduzida para estufas, onde ocorre a secagem da madeira em teores de umidade adequados ao processo de carbonização.

Campos (2008), citando Byrn e Nagle (1997), relata que a pirólise da madeira dá origem aos mesmos produtos que seriam obtidos pela soma de seus três principais constituintes pirolisados separadamente. A pirólise não ocorre de forma simultânea, mas em etapas, nas quais as hemiceluloses se degradam primeiro em temperaturas entre 200 e 260 °C, seguido da celulose, entre 240 e 350 °C, e lignina, entre 280 e 500 °C.

Campos (2008) analisou curvas termogravimétricas de perda de massa de amostras de madeira de *Eucalyptus* e de celulose, hemicelulose e lignina

industrial. A autora relata que a lignina é o componente da madeira mais estável termicamente, devido à complexidade de sua estrutura. As reações de pirólise ocorreram em um grande intervalo de temperatura (~200 a 500 °C), sendo mais intensa entre 310 e 420 °C. O rendimento em carvão da lignina foi de 61% a 650 °C.

O rendimento em carvão a partir da celulose foi de 19% a 650 °C, sendo a faixa de temperatura de maior degradação da celulose entre 280 e 360 °C. Foi observado para a madeira de *Eucalyptus* uma faixa maior de degradação térmica, entre 250 e 400 °C, e rendimento em carvão de 17%. Sua faixa de degradação mais extensa corresponde à sobreposição das faixas de seus componentes hemicelulósicos e celulósicos. A degradação térmica da madeira seguiu o mesmo comportamento da celulose – o seu principal constituinte (CAMPOS, 2008).

2.6. Utilização da lenha e do carvão vegetal

Um dos primeiros empregos da biomassa pelo ser humano para adquirir energia teve início com a utilização do fogo como fonte de calor e luz. O domínio desse recurso natural trouxe ao homem a possibilidade de exploração dos minerais, minérios e metais, marcando novo período antropológico. A madeira, do mesmo modo, foi por um longo período de tempo a principal fonte energética; com ela, a cocção, a siderurgia e a cerâmica foram empreendidas. Nos anos que compreenderam o século XIX, com a revelação da tecnologia a vapor, a biomassa passou a ter papel primordial também para obtenção de energia mecânica, com aplicações em setores na indústria e nos transportes (WIKIPEDIA, 2009).

A lenha é usada como combustível a partir da queima direta ou da sua conversão em subprodutos de maior valor energético, como o carvão vegetal. A utilização da lenha e de outras biomassas como combustível tem colocado o Brasil em posição de destaque mundial em sustentabilidade energética, devido à participação dos combustíveis de fontes renováveis em sua matriz energética.

Na produção de energia, o Brasil possui vantagens comparativas em relação ao resto do mundo devido ao percentual da participação de fontes

renováveis na geração de energia. Em 2007, 45,9% de toda a oferta interna de energia foi proveniente de fontes renováveis, enquanto a média mundial foi de 12,9% e, nos países membros da OCDE^{1/}, que agrupa os países mais industrializados, de 6,3% (em 2006). A biomassa teve participação expressiva, com 15,88% da oferta de energia derivada dos produtos da cana e 11,99% do uso de lenha e carvão vegetal (BALANÇO...- BEN, 2008).

O uso da lenha na geração de energia tem participação importante nos setores industrial, comercial, residencial e agropecuário. No setor industrial, a lenha é utilizada na geração de energia térmica e vapor para as mais diversas aplicações. Quanto ao setor comercial, a lenha é usada em padarias e pizzarias, no fornecimento de energia térmica para cocção de alimentos – na qual também é utilizada no setor residencial. No setor agropecuário, a lenha é empregada na geração de energia térmica para secagem de grãos e aquecimento de granjas e aviários.

A produção de carvão é a principal consumidora de lenha para geração de energia, com 42,9%, seguido pelo uso direto da lenha nos setores residencial (27,6%), industrial (20,5%) e agropecuário (7,9%) (BALANÇO...- BEN, 2008).

De acordo com o Gráfico 1, observa-se nos últimos anos o aumento do consumo de lenha para a geração de energia. Esse aumento deve-se em grande parte ao maior uso industrial da madeira convertida em carvão, devido ao avanço da siderurgia a carvão vegetal.

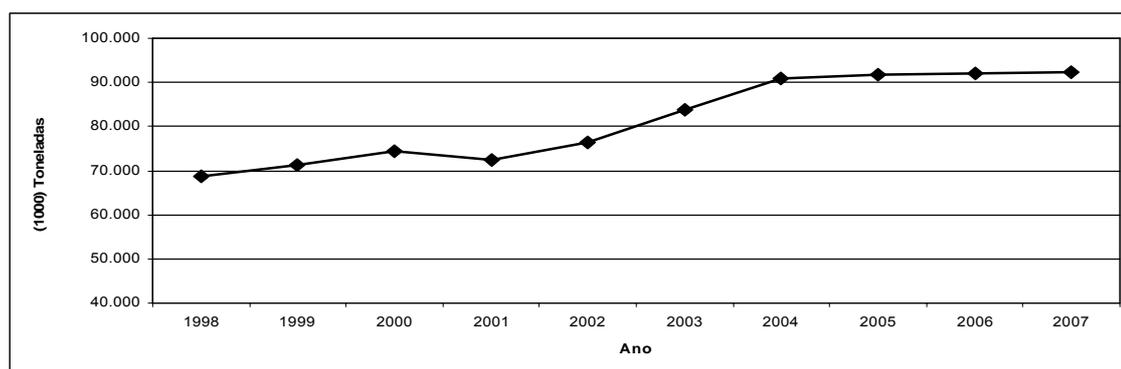


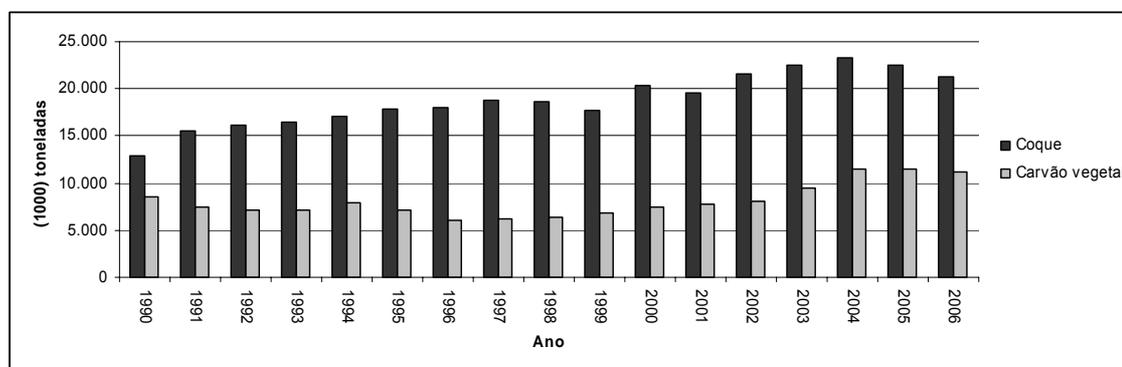
Gráfico 1 – Consumo de lenha para a produção de energia no Brasil, em 10³ toneladas (BEN, 2008).

^{1/} OCDE – Organisation de Coopération et de Développement Économiques. Possui 30 países membros, entre eles os países da União Europeia, EUA, Japão, Noruega, Nova Zelândia e México.

De acordo com Barcellos (2007), o Brasil destaca-se no cenário mundial como o maior produtor e consumidor de carvão vegetal, sendo sua produção essencialmente destinada ao mercado interno. O Brasil é o único país no mundo onde o carvão vegetal tem aplicação industrial em grande escala. Aproximadamente 40% do ferro-gusa e das ligas metálicas produzidas no País utilizam o carvão vegetal como combustível e redutor. Atualmente, o Brasil é o maior exportador mundial de ferro-gusa, seguido por Rússia, China, Ucrânia e Índia. Os Estados Unidos destacam-se como o maior importador de ferro-gusa produzido no Brasil (VALVERDE *et al.*, 2004). O carvão vegetal representa uma excelente matéria-prima para a siderurgia brasileira, em razão de seu comportamento como combustível e redutor, elevado grau de pureza e baixo custo de produção, quando comparado com o carvão mineral ou outros elementos termorreductores (MACHADO; ANDRADE, 2004).

O Estado de Minas Gerais possui um importante polo siderúrgico baseado na produção de gusa a partir do carvão vegetal. O parque industrial mineiro é formado por 62 indústrias, com capacidade de produção instalada de 7,6 milhões de toneladas/ano, responsável por 60% da produção de gusa brasileira (SINDIFER, 2009).

Conforme o Gráfico 2, a produção de ferro-gusa via carvão vegetal em 2006 foi de 11,17 milhões de toneladas, considerando a produção das usinas integradas e não integradas. O principal destino das exportações brasileiras de ferro-gusa é os EUA, que responderam em 2005 por quase 70% do volume exportado. Além do mercado externo, o setor atende também forte demanda doméstica (SINDIFER, 2009).



Fonte: SINDIFER (2009).

Gráfico 2 – Produção brasileira de ferro-gusa via coque e carvão vegetal, em 1.000 toneladas.

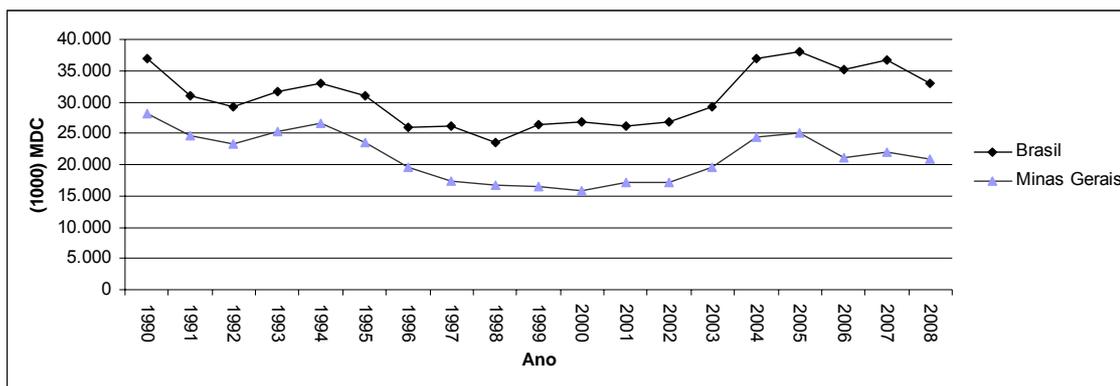
O ferro-gusa é uma liga metálica constituída por 95% de ferro, 4% de carbono e cerca de 1% de impurezas, sendo a principal matéria-prima para a produção do aço e ferro fundido. Os aços são ligas metálicas de ferro e carbono, que se distinguem dos ferros fundidos pelos seus menores teores de carbono. Os aços, pela sua ductibilidade, são facilmente deformáveis por forja, laminação e extrusão, enquanto as peças em ferro fundido são produzidas pelo processo de fundição.

O Brasil é o décimo quinto maior exportador de aço, tendo produzido 32,7 milhões de toneladas em 2008. Os principais insumos empregados na fabricação do aço são ferro-gusa ou minério de ferro, carvão mineral ou vegetal, a sucata e a energia elétrica. De acordo com o seu processo produtivo, a indústria siderúrgica pode ser classificada em usinas integradas, semi-integradas e não integradas. As usinas integradas operam as três fases de produção do aço: redução, refino e laminação. As usinas semi-integradas operam o refino e a laminação, partindo do ferro-gusa ou sucata metálica adquirida de terceiros. Usinas não integradas operam uma única fase do processo: redução ou laminação. No primeiro caso estão os produtores de ferro gusa, os chamados guseiros, que têm como característica comum o emprego de carvão vegetal em altos-fornos para redução do minério. No segundo estão os relaminadores, geralmente de placas e tarugos, adquiridos de usinas integradas ou semi-integradas, e os que relaminam material sucitado (IBS, 2009).

Para a produção de uma tonelada de ferro-gusa via carvão vegetal é necessária a adição de 0,8 tonelada de carvão ou, em média, 430 kg de carbono fixo. O consumo de carvão vegetal no Brasil e em Minas Gerais, o principal Estado produtor e consumidor, é apresentado no Gráfico 3.

A produção de ferro-gusa a partir do carvão vegetal como termorreduzidor possui uma série de vantagens do ponto de vista ambiental e econômico, pois reduz o consumo de um combustível fóssil, diminui as emissões de CO₂ e outros gases poluentes e dispensa a etapa de desulfuração do ferro-gusa, uma vez que a madeira praticamente não contém enxofre.

Atualmente, nas grandes empresas florestais a produção de carvão vegetal tem sido associada ao aumento do rendimento gravimétrico, à recuperação de gases condensáveis e à queima dos gases de escape, para



Fonte: Silviminias (2009).

Gráfico 3 – Consumo de carvão vegetal no Brasil e no Estado de Minas Gerais, em 1.000 MDC.

atender ao mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL) estabelecido pelo Protocolo de Kyoto. Investimentos em pesquisa e adoção de novas tecnologias de produção vêm tornando o processo de carbonização mais limpo e eficiente do ponto de vista tecnológico, social e ambiental (VALE; GENTIL, 2008).

2.7. Qualidade da madeira *versus* qualidade do carvão vegetal

A principal utilização do carvão vegetal é como combustível, possuindo propriedades superiores às da madeira, devido ao seu maior poder calorífico, à sua combustão intensa, estável e prolongada, à facilidade de ignição e à pouca fumaça na combustão. Seu poder calorífico e sua reatividade são muito maiores do que os da lenha, porém o rendimento do processo de carbonização é baixo. Além de ser empregado na cocção e aquecimento, o carvão vegetal é utilizado em muitas aplicações industriais. No setor metalúrgico, ele é usado na indústria de ferro e aço e também na produção de ferro-silício e silício-metálico. O carvão vegetal possui menos impurezas que o coque (enxofre e cinzas), o que resulta num ferro-gusa menos quebradiço, mais resistente e maleável para o forjamento. Na indústria química, a sua aplicação é na fabricação de carvão ativado, o qual, devido à sua grande porosidade, é muito utilizado como absorvedor e filtro para remover compostos orgânicos, como cloretos, gasolina, pesticidas e outros compostos químicos tóxicos da água e do ar (PINHEIRO *et al.*, 2001).

De acordo com Pimenta e Barcellos (2004), para uso na siderurgia o carvão deve atender a um conjunto de parâmetros de qualidade. As variações nas propriedades do carvão dependem da qualidade da madeira (teor de umidade, densidade, composição química, forma, tamanho e diâmetro), do tipo do equipamento e das condições operacionais da carbonização (taxa de aquecimento e temperatura final). Entre as propriedades do carvão vegetal que têm acentuado efeito no comportamento do alto-forno, destacam-se a reatividade, densidade, composição química, higroscopicidade e resistência mecânica (resistência a abrasão, choques mecânicos e compressão).

Diversos fatores são intimamente relacionados às propriedades finais do carvão vegetal, sendo eles relacionados principalmente as características do processo produtivo e à matéria-prima empregada. As principais correlações entre as propriedades da madeira e as do carvão, estudadas por diversos autores, são abordadas a seguir.

Brito e Barrichelo (1977) encontraram correlações positivas significativas entre o teor de lignina de várias espécies de eucalipto com o rendimento gravimétrico e o teor de carbono fixo e, conseqüentemente, correlações negativas com os teores de materiais voláteis no carvão. Essas correlações são esperadas, em razão do maior teor de carbono da lignina e de sua estrutura condensada e resistente à degradação térmica.

A correlação entre o teor de lignina e o rendimento em carvão é relatada em diferentes trabalhos, como os de Olivera (1988) e Vital *et al.* (1994), que também encontraram maiores rendimentos gravimétricos em carvão vegetal para as madeiras de eucalipto com os maiores teores de lignina.

Olivera (1989) relata a existência de correlação positiva e significativa entre o teor de extrativos e o rendimento em carvão vegetal, citando os trabalhos de Petroff e Doat (1978); Collet (1985) e Vital *et al.* (1987), onde essa correlação foi observada.

Vale *et al.* (2001), trabalhando com espécies do cerrado, observou forte correlação entre poder calorífico superior (PCS) e teor de carbono fixo e uma relação inversa entre PCS e teor de materiais voláteis e cinzas. Esses resultados foram semelhantes aos de Petroff e Doat (1978) e Pastore *et al.* (1989).

As correlações entre o teor de carbono fixo, o teor de materiais voláteis e cinzas e o poder calorífico podem ser explicadas pela composição química do combustível. O carbono é o principal elemento combustível presente na biomassa, e sua medida no carvão vegetal é expressa indiretamente pelo teor de carbono fixo. Portanto, o maior poder calorífico no carvão está associado a carvões com maiores teores de carbono fixo. As cinzas são constituintes inorgânicos e não participam da produção de energia, sendo um resíduo da reação de combustão. Assim, combustíveis com elevados teores de cinzas possuem uma perda considerável do poder calorífico, que, de modo geral, é expresso em unidade de massa.

Não houve correlação entre o rendimento em carvão e a densidade básica da madeira no estudo feito por Vale *et al.* (2001), assim como nos resultados obtidos por Brito e Barrichello (1977). Contudo, Pastore *et al.* (1982), trabalhando com espécies da Amazônia, e Oliveira (1988), com *Eucalyptus grandis*, obtiveram relação positiva e significativa, enquanto Vital *et al.* (1986) observaram relação negativa.

A correlação entre a densidade básica da madeira e o rendimento em carvão tem comportamentos diferenciados em diferentes trabalhos, podendo ou não ter efeito sobre o rendimento gravimétrico. Esse efeito está associado ao teor de lignina na madeira. Normalmente, a madeira juvenil possui maiores teores de lignina e menor densidade do que a madeira adulta, o que pode indicar melhor aptidão de madeiras menos densas para a produção de carvão. No geral, madeiras de maior densidade apresentam composição química mais estável, devido a uma menor proporção de madeira juvenil, e produzem um carvão de maior densidade, com vantagens para diversas aplicações.

Trugilho *et al.* (2001) encontraram correlação positiva entre a densidade básica e o teor de carbono fixo e, conseqüentemente, uma correlação negativa entre a densidade básica e o teor de materiais voláteis – resultados semelhantes aos obtidos por Vale *et al.* (2001).

De modo geral, o teor de carbono fixo é afetado pelas mesmas variáveis que influenciam o rendimento em carvão.

Trugilho *et al.* (1996), trabalhando com *Eucalyptus saligna* em quatro idades diferentes, encontraram correlações negativas significativas entre a densidade básica da madeira, e o teor de lignina e o teor de extrativos totais e,

por conseguinte, correlação positiva entre a densidade da madeira e o teor de holocelulose.

Vital *et al.* (1994), trabalhando com clones de *Eucalyptus camaldulensis*, verificaram correlações negativas entre a densidade básica da madeira, o rendimento gravimétrico e o teor em carbono fixo e, conseqüentemente, correlação positiva entre a densidade básica da madeira e o teor de materiais voláteis.

Brito e Barrichelo (1977), Vital *et al.* (1994) e Trugilho *et al.* (2001) não encontraram correlação significativa entre o teor de lignina total e a densidade básica da madeira.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material biológico

Foram utilizados, neste trabalho, cinco clones de *Eucalyptus* (Tabela 5), provenientes dos municípios de Santa Bárbara, Guanhães e Ipaba, localizados no Estado de Minas Gerais. Selecionaram-se árvores com diâmetro médio (\pm desvio-padrão), em uma parcela de 10 x 10 plantas. Foram colhidas cinco árvores-amostra, por clone e local, totalizando 75 amostras.

Tabela 5 - Clones de *Eucalyptus* utilizados no experimento

Material Genético	Espécie
Clone 57	<i>Eucalyptus grandis</i>
Clone 1046	Híbrido de <i>E.grandis</i> x <i>E. urophylla</i>
Clone 1213	Híbrido de <i>E.grandis</i> x <i>E. urophylla</i>
Clone 1215	Híbrido de <i>E.grandis</i> x <i>E. urophylla</i>
Clone 1274	Híbrido de <i>E.grandis</i> x <i>E. urophylla</i>

Os clones foram coletados em plantios comerciais com espaçamento de 3,0 x 3,3 m, aos 3 anos de idade. Na Tabela 6 encontram-se as principais características dos locais onde foram coletadas as árvores-amostra.

Tabela 6 – Características edáficas e climáticas

Local	Clone	Altitude (m)	Pluviosidade (mm)	Déficit Hídrico (mm)	Solos	Relevo
Guanhães	57					
	1046					
	1213	820/980	1.100-1.200	150-160	Baixa fertilidade	Ondulado
	1215					
	1274					
Rio Doce-Ipaba	57	206/380				
	1046	131/369				
	1213		1.000-1.200	200-250	Alta fertilidade	Ondulado
	1215	206/380				
	1274					
Santa Bárbara	57					
	1046	709/1203				
	1213		1.400-1.600	50-100	Baixa fertilidade	Ondulado
	1215	864/838				
	1274	709/1203				

Fonte: Rocha e Campos (1994) e Gomes (2003).

Na região de Guanhães os solos são profundos, de textura argilosa, baixa fertilidade, ácidos, de média compactação e média erosão, enquanto na região de Rio Doce-Ipaba a profundidade dos solos é de alta a média, com textura argiloarenosa, alta fertilidade, baixa acidez, alta compactação e alta suscetibilidade à erosão. Os solos na região de Santa Bárbara possuem profundidade de baixa a alta, textura argiloarenosa, baixa fertilidade, alta acidez, média compactação, média suscetibilidade à erosão e grande alta presença de cascalho (ROCHA; CAMPOS, 1994).

3.2. Preparo das amostras

Foram retiradas das árvores toretes de 1 m na base, a 25, 50, 75 e 100% da altura comercial do tronco, considerada até um diâmetro mínimo de 7 cm. Os toretes foram transformados em cavacos num picador do tipo industrial, formando as amostras compostas de cada árvore.

3.3. Propriedades da madeira

3.3.1. Densidade básica da madeira

A densidade básica da madeira foi determinada de acordo com o método proposto por Vital (1984) e pela NBR 11941 (2003), utilizando-se uma balança hidrostática.

3.3.2. Análise química da madeira

Para determinação da composição química da madeira, amostras compostas foram primeiramente transformadas em serragem em moinho tipo Wiley, conforme a norma TAPPI T 257 om-92 (1992). As análises foram efetuadas na fração de serragem, classificadas em peneiras de 40/60 mesh.

O teor de extrativos na madeira foi determinado segundo a norma TAPPI T 204 cm-97 (1997), com substituição da mistura etanol:benzeno (1:2) por acetona, conforme norma interna do Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa. Obteve-se o teor de extrativos em acetona por diferença de massa nas amostras de serragem antes e após as extrações.

O teor de lignina foi determinado pelo método Klason, modificado de acordo com o procedimento proposto por Gomide e Demuner (1986). A lignina solúvel em ácido foi determinada a partir do filtrado resultante da análise da lignina Klason, através de leitura em espectrofotômetro, de acordo com Goldschimid (1971). O teor de lignina total foi obtido pela soma da lignina residual mais a lignina solúvel em ácido. O percentual de holocelulose foi obtido por diferença.

3.4. Carbonização

As amostras de cavacos foram classificadas em peneiras, utilizando-se a fração retida na peneira de 25 mm. As amostras selecionadas foram então secas em estufa a 103 ± 2 °C, por 24 horas. As carbonizações foram conduzidas com os cavacos absolutamente secos.

As carbonizações foram realizadas utilizando-se cerca de 200 g de cavacos absolutamente secos, inseridos em um cadinho metálico com capacidade para cerca de 200 g de cavacos. Para recuperação dos gases condensáveis, adaptou-se na saída dos gases um condensador tubular. A marcha empregada nas carbonizações está descrita na Tabela 7.

Tabela 7 - Marcha da carbonização empregada

Tempo (minutos)	Temperatura (°C)
30	150
60	200
60	300
60	350
30	400
30	450
Tempo total: 270 minutos	

O tempo total de carbonização da madeira foi de 4,5 horas, com uma taxa de aquecimento média de $1,67\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Após as carbonizações, determinaram-se os rendimentos gravimétricos em carvão e gases condensáveis. O rendimento gravimétrico em gases não condensáveis (GNC) foi obtido por diferença.

3.5. Propriedades do carvão

3.5.1. Composição química imediata

A composição química imediata do carvão vegetal foi obtida de acordo com a norma ABNT NBR 8112 (1986), com determinação de materiais voláteis, teor de cinzas e teor de carbono fixo, em base seca.

3.5.2. Densidade aparente do carvão

A densidade aparente do carvão também foi determinada de acordo com o método proposto por Vital (1984) e pela ABNT NBR 11941 (2003), utilizando-se uma balança hidrostática para a determinação do volume deslocado.

Amostras de aproximadamente 40 g de carvão, secas em estufa, foram pesadas para a obtenção da massa seca e, posteriormente, saturadas em água por um período de 15 minutos, para determinação do volume saturado.

3.5.3. Determinação do poder calorífico

O poder calorífico superior do carvão e da madeira foi determinado conforme metodologia descrita pela norma da ABNT NBR 8633 (1984), utilizando-se uma bomba calorimétrica adiabática.

As amostras de carvão foram trituradas em um cadinho metálico e classificadas em peneiras de 40/60 mesh (ASTM). As frações das amostras, retidas na peneira de 60 mesh, foram secas em estufa a 103 ± 2 °C, para determinação do poder calorífico superior.

3.6. Análise estatística dos dados

Para avaliar o efeito de diferentes regiões e dos clones nas propriedades físicas e químicas da madeira e do carvão vegetal, instalou-se um experimento considerando um fatorial completo, com três regiões e cinco clones, em cinco repetições, totalizando 15 tratamentos, com 75 observações. Na determinação da composição química da madeira foram realizadas apenas duas repetições. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e, quando estabelecidas diferenças significativas, os tratamentos foram comparados entre si por meio do teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Para determinar as correlações entre o rendimento gravimétrico e as propriedades da madeira e do carvão vegetal, foi empregado o coeficiente de correlação de Pearson, que mede o grau de associação linear entre duas variáveis quantitativas.

4. RESULTADOS

4.1. Propriedades da madeira

Os valores médios das propriedades da madeira, em função dos clones e das regiões, são apresentados nas Tabelas 8 e 9 e em gráficos no Anexo A.

A análise de variância indicou que as propriedades físicas e químicas da madeira apresentaram diferenças significativas entre os clones e as regiões e interação entre eles.

A maior densidade básica da madeira foi observada na madeira dos clones 1213 e 1215, híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, nas regiões de Santa Bárbara (0,464 e 0,447 g.cm⁻³), Guanhões (0,448 e 0,452 g.cm⁻³) e Ipaba (0,469 e 0,440 g.cm⁻³), tendo o clone 1213 maior densidade, diferindo significativamente do 1215, exceto na região de Guanhões. As menores densidades ocorreram para a madeira do clone 57, *Eucalyptus grandis*, e dos clones 1046 e 1274, híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*.

Observa-se, na região de Guanhões, que as densidades básicas da madeira dos clones 1213 (0,448 g.cm⁻³), 1215 (0,452 g.cm⁻³) e 1274 (0,455 g.cm⁻³) não diferiram significativamente entre si.

De modo geral, a densidade básica da madeira dos clones foi pouco afetada nas regiões analisadas, conforme observado na Tabela 9. Verifica-se que, para os clones 57, 1046 e 1215, a densidade básica da madeira não foi

Tabela 8 – Valores médios da densidade básica da madeira (DB), do poder calorífico superior (PCS) e dos teores de extrativos solúveis em acetona (EXTR), lignina insolúvel (LIGIN), lignina solúvel (LIGSO), lignina total (LIGTO) e holocelulose, em função do clone e da região

Clone	Região	DB (g.cm ⁻³)	PCS (Kcal.kg ⁻¹)	EXTR (%)	LIGIN (%)	LIGSO (%)	LIGTO (%)	HOLO (%)
57	Santa Bárbara	0,438 bc	4629 b	0,55 b	27,32 a	3,20 c	30,55 b	68,90 c
1046		0,428 cd	4603 b	0,47 c	24,95 d	4,05 a	29,00 d	70,53 a
1213		0,464 a	4605 b	0,61 ab	25,70 c	3,85 b	29,55 c	69,85 b
1215		0,447 b	4605 b	0,68 a	26,45 b	3,90 ab	30,35 b	68,97 c
1274		0,422 d	4735 a	0,67 a	27,20 a	3,90 ab	31,10 a	68,23 d
57	Guanhães	0,429 b	4626 c	0,77 c	27,30 a	3,45 d	30,75 a	68,48 d
1046		0,434 b	4585 d	0,69 d	25,15 d	3,75 bc	28,90 c	70,40 a
1213		0,448 a	4692 b	0,86 b	25,85 c	3,95 a	29,80 b	69,35 c
1215		0,452 a	4754 a	1,12 a	26,85 b	3,85 ab	30,70 a	68,18 e
1274		0,455 a	4692 b	0,75 cd	26,00 c	3,60 cd	29,60 b	69,65 b
57	Ipaba	0,438 b	4712 a	1,01 a	26,15 b	3,60 b	29,75 c	69,24 b
1046		0,424 c	4714 a	0,93 bc	26,40 b	3,80 a	30,20 b	68,88 c
1213		0,469 a	4711 a	0,90 c	25,50 c	3,75 ab	29,25 d	69,85 a
1215		0,440 b	4693 a	0,98 ab	26,35 b	3,70 ab	30,05 bc	68,97 c
1274		0,437 b	4588 b	0,94 abc	26,85 a	3,80 a	30,65 a	68,41 d

Médias seguidas de uma mesma letra ao longo das colunas para a mesma região, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Tabela 9 – Valores médios da densidade básica da madeira (DB), do poder calorífico superior (PCS) e dos teores de extrativos solúveis em acetona (EXTR), lignina insolúvel (LIGIN), lignina solúvel (LIGSO), lignina total (LIGTO) e holocelulose, em função da região e do clone

Região	Clone	DB (g.cm ⁻³)	PCS (Kcal.kg ⁻¹)	EXTR (%)	LIGIN (%)	LIGSO (%)	LIGTO (%)	HOLO (%)
Santa Bárbara	57	0,438 a	4629 b	0,55 c	27,32 a	3,20 b	30,55 a	68,90 b
Guanhães		0,429 a	4626 b	0,77 b	27,30 a	3,45 a	30,75 a	68,48 c
Ipaba		0,438 a	4712 a	1,01 a	26,15 b	3,60 a	29,75 b	69,24 a
Santa Bárbara	1046	0,428 a	4603 b	0,47 c	24,95 b	4,05 a	29,00 b	70,53 a
Guanhães		0,434 a	4585 b	0,69 b	25,15 b	3,75 b	28,90 b	70,40 a
Ipaba		0,424 a	4714 a	0,93 a	26,40 a	3,80 b	30,20 a	68,88 b
Santa Bárbara	1213	0,464 a	4605 b	0,61 b	25,70 a	3,85 a	29,55 a	69,85 a
Guanhães		0,448 b	4692 a	0,86 a	25,85 a	3,95 a	29,80 a	69,35 b
Ipaba		0,469 a	4711 a	0,90 a	25,50 b	3,75 b	29,25 b	69,85 a
Santa Bárbara	1215	0,447 a	4605 c	0,68 c	26,45 b	3,90 a	30,35 b	68,97 a
Guanhães		0,452 a	4754 a	1,12 a	26,85 a	3,85 ab	30,70 a	68,18 b
Ipaba		0,440 a	4693 b	0,98 b	26,35 b	3,70 b	30,05 b	68,97 a
Santa Bárbara	1274	0,422 c	4735 a	0,67 b	27,20 a	3,90 a	31,10 a	68,23 b
Guanhães		0,455 a	4692 b	0,75 b	26,00 c	3,60 b	29,60 c	69,65 a
Ipaba		0,437 b	4588 c	0,94 a	26,85 b	3,80 a	30,65 b	68,41 b

Médias seguidas de uma mesma letra ao longo das colunas para o mesmo clone, não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

afetada nas diferentes regiões, apesar das diferenças entre a fertilidade do solo e na pluviosidade. Verificou-se que a densidade da madeira dos clones 1274 e 1213 foi afetada pelas regiões, e as regiões de Santa Bárbara e Guanhões mostraram os menores valores ($0,422 \text{ g.cm}^{-3}$ e $0,448 \text{ g.cm}^{-3}$), respectivamente para cada clone.

Trugilho *et al.* (2001) avaliaram o potencial energético de sete clones de *Eucalyptus grandis*, aos 7 anos de idade. A densidade básica da madeira dos clones variou entre $0,508$ e $0,597 \text{ g.cm}^{-3}$, sendo superior à da madeira dos clones analisados neste estudo, que ficou entre $0,422$ e $0,469 \text{ g.cm}^{-3}$. Os maiores valores se devem a diferenças na idade dos clones, pois neste trabalho estes se encontravam com idade média de 3 anos, tendo a idade significativa influência sobre a densidade da madeira.

Analisando o poder calorífico superior, observa-se na região de Santa Bárbara o maior poder calorífico para a madeira do clone 1274 ($4.735 \text{ kcal.kg}^{-1}$), que diferiu significativamente dos demais nessa região. Na região de Guanhões, os maiores poderes caloríficos foram observados para a madeira do clone 1215 ($4.754 \text{ kcal.kg}^{-1}$) e dos clones 1213 e 1274 (4.692 e $4.692 \text{ kcal.kg}^{-1}$), que não diferiram significativamente entre si. Na região de Ipaba, o menor poder calorífico foi observado para a madeira do clone 1274 ($4.588 \text{ kcal.kg}^{-1}$), sendo significativamente diferente dos demais, que não diferiram entre si.

Os maiores poderes caloríficos para a madeira dos clones 57, 1046 e 1213 foram observados na região de Ipaba. O poder calorífico da madeira do clone 1213, na região de Guanhões, não diferiu significativamente da madeira da região de Ipaba. Para a madeira do clone 1215, os maiores poderes caloríficos foram observados nas regiões de Guanhões e Ipaba. Já para a madeira do clone 1274, os maiores poderes caloríficos foram observados nas regiões de Santa Bárbara e Guanhões.

Avaliando o teor de extrativos solúveis em acetona na madeira dos diferentes clones em função da região, observou-se, em Santa Bárbara, que os clones 1215 e 1274 apresentaram o maior teor de extrativos ($0,68$ e $0,67\%$), enquanto na região de Guanhões o maior teor foi observado para a madeira do clone 1215 ($1,12\%$), diferindo significativamente dos demais nesta região. Na

região de Ipaba, foram observados os maiores teores de extrativos na madeira dos clones 57, 1215 e 1274 (1,01, 0,98 e 0,94%).

Os menores teores de extrativos, solúveis em acetona, foram obtidos na madeira dos clones provenientes da região de Santa Bárbara, ao passo que os maiores ocorreram na madeira dos clones na região de Ipaba, exceto para o clone 1215. Na região de Ipaba, os solos apresentam a maior fertilidade e boas características físicas, porém menor precipitação e maior déficit hídrico, o que pode explicar o aumento no teor de extrativos na madeira dos clones, como resposta a condições adversas do ambiente.

Devido à natureza fenólica de diversos extrativos, esses componentes são ricos em carbono, podendo contribuir com o aumento do poder calorífico da madeira; se não forem degradados durante a carbonização, podem também contribuir com o aumento do poder calorífico do carvão e do rendimento gravimétrico.

Trugilho *et al.* (2001) encontraram teores de extrativos para a madeira de *Eucalyptus grandis* entre 4,8 e 7,6%, superiores aos teores de extrativos encontrados na madeira dos clones analisados neste trabalho, que variaram entre 0,47 e 1,12%. As diferenças no teor de extrativos e, de modo geral, na composição química da madeira podem ser explicadas por se tratar de materiais genéticos diferentes, além de algumas diferenças na metodologia utilizada para determinação da composição química da madeira.

Analisando o teor de lignina da madeira dos diferentes clones em função das regiões, observou-se na região de Santa Bárbara que os clones 57 e 1274 obtiveram os maiores teores de lignina insolúvel (27,32 e 27,20% respectivamente). Já na região de Guanhões o clone 57 obteve o maior teor de lignina insolúvel (27,30%), sendo este significativamente diferente dos demais nessa região. Na região de Ipaba, o maior teor de lignina insolúvel foi observado para a madeira do clone 1274 (26,85%), sendo este significativamente diferente dos demais nessa região. A madeira dos clones com o maior teor de lignina insolúvel alcançou também os maiores teores de lignina total, exceto o clone 1215 na região de Guanhões. A lignina insolúvel possui uma estrutura mais estável, sendo menos reativa e mais resistente à degradação térmica, podendo contribuir com o aumento do rendimento gravimétrico em carvão vegetal.

Observou-se, para a madeira dos clones 57 e 1213, que os maiores teores de lignina insolúvel e total foram obtidos na região de Santa Bárbara e Guanhões, enquanto para o clone 1046 o maior teor de lignina insolúvel e total foi obtido na região de Ipaba. Verificou-se que a madeira do clone 1274 proveniente da região de Santa Bárbara apresentou o maior teor de lignina insolúvel e total.

Trugilho *et al.* (2001) encontraram teores de lignina de 29,1 a 34,2% em madeira de clones de *Eucalyptus grandis*, sendo valores superiores aos obtidos para nos clones estudados neste trabalho, cujos teores de lignina variaram de 28,9 a 31,10%.

A lignina é considerada o constituinte mais importante na produção de carvão, pois tem implicações diretas no rendimento gravimétrico e no teor de carbono fixo. As madeiras com maior teor de lignina possuem maior rendimento gravimétrico em carvão, devido à estrutura complexa da lignina e à sua maior resistência à degradação térmica. O teor de carbono da lignina também é mais alto do que o dos demais constituintes da madeira, aumentando portanto o teor de carbono fixo do carvão (BRITO; BARICHELLO, 1977; VITAL *et al.*, 1994; PEREIRA *et al.*, 2000).

Conforme mencionado, os teores de lignina dos clones analisados variaram de 28,9 a 31,1%, os quais foram considerados altos para a madeira de folhosas, sendo teores de lignina acima de 30% mais comuns em madeiras de coníferas (GOMIDE; COLODETTE, 2007). Isso se deve provavelmente à idade dos clones, 3 anos, sendo um período de rotação muito curto. A composição química da madeira do gênero *Eucalyptus* sofre alterações de acordo com a idade das árvores. A composição química da madeira está sujeita a grandes variações dentro da zona juvenil e tende a valores mais estáveis, na madeira adulta. A madeira juvenil possui maiores teores de lignina do que a madeira adulta (TRUGILHO *et al.*, 1996). Essa composição tende a se estabilizar com o avanço da idade e a diminuição do percentual de madeira juvenil no lenho.

O teor de holocelulose tem relação inversa com o de lignina; logo, observa-se que os menores teores de holocelulose foram obtidos pelos clones que apresentaram os maiores teores de lignina. Assim, observou-se na região de Santa Bárbara o menor teor de holocelulose para a madeira do clone 1274

(68,23%), enquanto na região de Guanhões esse menor teor foi observado para a madeira do clone 1215 (68,18%); na região de Ipaba, o menor teor de holocelulose foi observado para a madeira do clone 1274 (68,41%), sendo esses significativamente diferentes dos demais nas regiões.

Os menores teores de holocelulose para a madeira dos clones 57, 1213 e 1215 foram obtidos na região de Guanhões (68,48, 69,35 e 68,18%), ao passo que para a madeira do clone 1046 o menor teor de holocelulose foi observado na região de Ipaba (68,88%). Já para a madeira do clone 1274 o menor teor de holocelulose foi verificado nas regiões de Santa Bárbara e Ipaba (68,23 e 68,41%, respectivamente).

A fração de holocelulose na madeira corresponde à soma do teor de celulose e hemiceluloses presentes na madeira. A celulose e, especialmente, as hemiceluloses são os componentes menos resistentes à degradação térmica na madeira. Esses constituintes sofrem acentuada degradação de seus componentes, dando origem à maior parcela de gases condensáveis e não condensáveis, formados durante a carbonização. Maiores teores de holocelulose na madeira favorecem o rendimento em líquidos e gases, em detrimento da produção de carvão. Esse comportamento não foi confirmado neste trabalho, o que possivelmente ocorreu devido a uma baixa variação entre as propriedades da madeira e as do carvão nos diferentes materiais genéticos (clones) analisados. Esse fato comprometeu a significância e a magnitude das correlações encontradas.

Analisando a densidade básica e a constituição química da madeira com o objetivo de selecionar os clones com o maior potencial para a produção de energia, observa-se que a madeira dos clones 1215 e 1274, híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus Urophylla*, possui as melhores propriedades, ou seja, maior densidade básica associada a maiores teores de lignina e extrativos, nas três regiões analisadas, enquanto a madeira do clone 57 (*Eucalyptus grandis*) apresentou as melhores propriedades para a produção de carvão nas regiões de Santa Bárbara e Guanhões, e a madeira do clone 1046, híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus Urophylla*, na região de Ipaba.

4.2. Propriedades do carvão

Os valores médios das propriedades do carvão e dos rendimentos gravimétricos das carbonizações em função dos clones e das regiões são apresentados nas Tabelas 10 e 11 e em gráficos no Anexo B. A correlação entre as propriedades da madeira e do carvão estudados são apresentados na Tabela 12.

As Figuras 7, 8 e 9 apresentam os gráficos e as equações de regressão das correlações significativas em nível de 10 e 5% de probabilidade, entre as propriedades da madeira e do carvão estudadas. A análise das equações de regressão é apresentada no Anexo C.

O rendimento gravimétrico em carvão vegetal, na região de Santa Bárbara, não foi afetado significativamente pelos clones, enquanto na região de Guanhões os maiores rendimentos em carvão vegetal foram observados para a madeira dos clones 1215 e 1274 (31,60 e 30,02%); na região de Ipaba observou-se, de modo geral, que o rendimento em carvão não diferiu significativamente entre os clones, variando de 28,68 a 29,62%.

Na Tabela 11, observa-se que o rendimento em carvão vegetal da madeira dos clones 1046, 1213 e 1274 não apresentou diferenças significativas nas diferentes regiões analisadas, ao passo que para a madeira do clone 1215 o maior rendimento em carvão foi obtido na região de Guanhões (31,60%), e o do clone 57, nas regiões de Santa Bárbara e Ipaba (29,78 e 29,61%, respectivamente).

A composição química da madeira dos clones analisados teve influência significativa sobre o rendimento em carvão vegetal. Os maiores rendimentos em carvão vegetal foram obtidos para as carbonizações com as madeiras dos clones com os maiores teores de lignina total e extrativos. Os clones com o maior teor de holocelulose na madeira apresentaram os menores rendimentos em carvão. A correlação entre a densidade da madeira e o rendimento em carvão não foi significativa.

Trugilho *et al.* (2001), trabalhando com clones de *Eucalyptus grandis*, empregaram uma rotina de carbonização próxima à utilizada neste estudo, com a mesma taxa de aquecimento e temperatura final de carbonização, encontrando rendimentos gravimétricos em carvão de 33,3 a 39,0%, sendo

Tabela 10 – Valores médios do rendimento gravimétrico em carvão (RCV), rendimento em gases condensáveis (RGC) e não condensáveis (RGNC), dos teores de umidade (U_{cv}), materiais voláteis (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF) do carvão vegetal, da densidade aparente (DA) e do poder calorífico superior do carvão vegetal (PCCV), por clone e por região

Clone	Região	RCV (%)	RGC (%)	RGNC (%)	U_{cv} (%)	MV (%)	CZ (%)	CF (%)	DA (%)	PCCV (kcal.kg ⁻¹)
57	Santa Bárbara	29,78 a	46,53 a	23,69	6,01 a	18,65 ab	0,73 bc	80,62 c	0,280	8274 b
1046		29,22 a	46,81 a	23,97	6,12 a	19,15 a	0,72 bc	80,13 c	0,280	8154 c
1213		29,19 a	44,28 b	26,52	5,86 ab	17,50 c	0,65 c	81,85 a	0,321	8335 a
1215		29,65 a	46,79 a	23,57	5,80 bc	17,44 c	1,05 a	81,51 ab	0,307	8149 c
1274		29,67 a	47,45 a	22,89	5,55 c	18,22 bc	0,90 ab	80,88 bc	0,290	8175 c
57	Guanhães	28,36 c	44,86 a	26,78	3,91 c	16,29 b	0,99 b	82,72 a	0,309	8345 b
1046		28,75 c	43,28 b	27,97	6,97 a	17,76 a	0,67 c	81,57 b	0,306	8325 b
1213		28,88 c	43,18 bc	27,93	6,12 b	17,18 a	0,61 c	82,21 ab	0,326	8346 b
1215		31,60 a	42,25 c	26,15	6,90 a	16,99 ab	1,18 a	81,84 b	0,311	8129 c
1274		30,02 b	43,69 b	26,29	6,78 a	16,39 b	0,78 bc	82,82 a	0,302	8389 a
57	Ipaba	29,61 ab	42,78 d	27,61	6,69 a	15,01 c	1,26 a	83,74 a	0,296	8326 a
1046		29,62 a	43,60 d	26,79	6,42 a	16,42 b	0,59 c	82,99 ab	0,268	8284 b
1213		28,68 b	44,57 c	26,74	6,64 a	16,90 b	0,78 b	82,32 b	0,322	8239 c
1215		29,58 ab	45,52 b	24,90	6,61 a	18,60 a	0,62 bc	80,79 c	0,281	8139 d
1274		29,49 ab	46,59 a	23,92	6,52 a	16,84 b	0,67 bc	82,48 b	0,305	8221 c

Médias seguidas de uma mesma letra ao longo das colunas dentro da mesma região não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 11 – Valores médios do rendimento gravimétrico em carvão (RCV), rendimento em gases condensáveis (RGC) e não condensáveis (RGNC), dos teores de umidade (U_{cv}), materiais voláteis (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF) do carvão vegetal, da densidade aparente (DA) e do poder calorífico superior do carvão vegetal (PCCV), por clone e por região

Clone	Região	RCV (%)	RGC (%)	RGNC (%)	U_{cv} (%)	MV (%)	CZ (%)	CF (%)	DA (%)	PCCV (kcal.kg ⁻¹)
Santa Bárbara	57	29,78 a	46,53 a	23,69	6,01 b	18,65 a	0,73 c	80,62 c	0,280	8274 b
Guanhães		28,36 b	44,86 a	26,78	3,91 c	16,29 b	0,99 b	82,72 b	0,309	8345 a
Ipaba		29,61 a	42,78 c	27,61	6,69 a	15,01 c	1,26 a	83,74 a	0,296	8326 a
Santa Bárbara	1046	29,22 a	46,81 a	23,97	6,12 b	19,15 a	0,72 a	80,13 c	0,280	8154 b
Guanhães		28,75 a	43,28 b	27,97	6,97 a	17,76 b	0,67 a	81,57 b	0,306	8325 a
Ipaba		29,62 a	43,60 b	26,79	6,42 b	16,42 c	0,59 a	82,99 a	0,268	8284 a
Santa Bárbara	1213	29,19 a	44,28 a	26,52	5,86 b	17,50 a	0,65 a	81,85 a	0,321	8335 a
Guanhães		28,88 a	43,18 a	27,93	6,12 b	17,18 a	0,61 a	82,21 a	0,326	8346 a
Ipaba		28,68 a	44,57 a	26,74	6,64 a	16,90 a	0,78 a	82,32 a	0,322	8239 b
Santa Bárbara	1215	29,65 b	46,79 a	23,57	5,80 b	17,44 b	1,05 a	81,51 ab	0,307	8149 a
Guanhães		31,60 a	42,25 b	26,15	6,90 a	16,99 b	1,18 a	81,84 a	0,311	8129 a
Ipaba		29,58 b	45,52 a	24,90	6,61 a	18,60 a	0,62 b	80,79 b	0,281	8139 a
Santa Bárbara	1274	29,67 a	47,45 a	22,89	5,55 b	18,22 a	0,90 a	80,88 b	0,290	8175 b
Guanhães		30,02 a	43,69 b	26,29	6,78 a	16,39 b	0,78 a	82,82 a	0,302	8389 a
Ipaba		29,49 a	46,59 a	23,92	6,52 a	16,84 b	0,67 b	82,48 a	0,305	8221 b

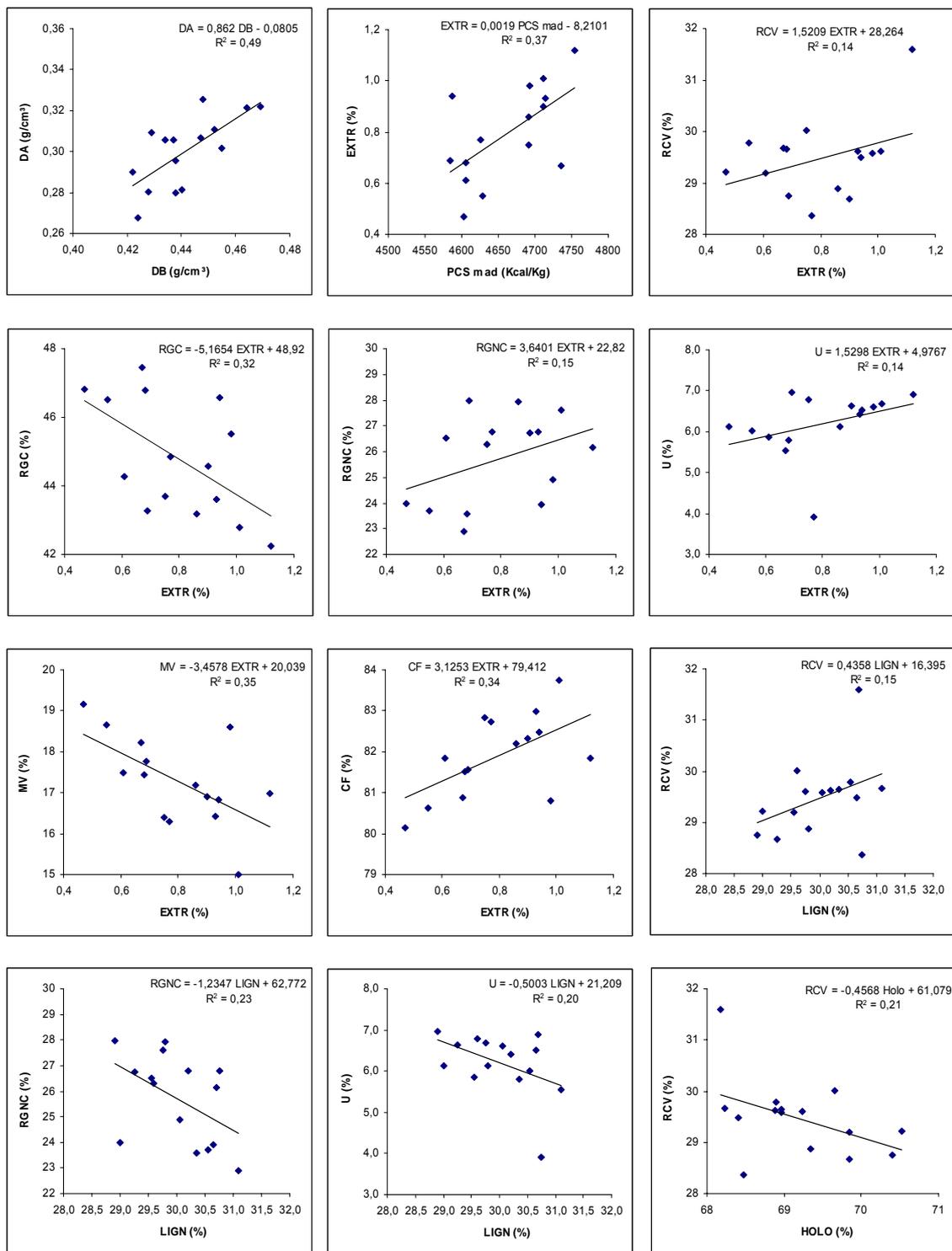
Médias seguidas de uma mesma letra ao longo das colunas e dentro do mesmo clone não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade

Tabela 12 – Correlações entre as propriedades da madeira e as do carvão

	DB	PC mad	EXTR	LIGN	HOLO	RCV	RGC	RGNC	U cv	MV	CZ	CF	DA	PCCV
DB	1	8,99	16,6	-33,8	26,8	8,9	34,4	29,7	31,1	-17,4	1,9	18,4	69,8**	15,1
PC mad	8,99	1	60,89**	26,28	-39,01	47,54*	-39,79	18,39	24,77	-30,43	31,57	26,42	-9,24	-12,80
EXTR	16,6	60,89**	1	24,1	-46,9**	37,5*	-56,6**	39,2*	37,2**	-59,3**	29,9	58,0**	14,2	-10,4
LIGN	-33,8	26,28	24,1	1	-97,0**	39,1*	31,9	-48,3**	-44,3**	-7,5	32,8	1,1	-16,2	-29,4
HOLO	26,8	-39,01	-46,9**	-97,0**	1	-45,0**	-15	34,3	30,9	21,6	-37,6*	-15,3	11,2	29,5
RCV	8,9	47,54*	37,5*	39,1*	-45,0**	1	-17,7	-26,1	43,6*	-1,7	40,9*	-6,8	-21	-44,0**
RGC	-34,4	-39,79	-56,6**	31,9	-15	-17,7	1	-90,4**	-38,2*	61,5**	-17,9	-62,9**	-34	-48,8**
RGNC	29,7	18,39	39,2*	-48,3**	34,3	-26,1	-90,4**	1	18,5	-59,6**	-0,2	64,6**	42,4*	67,0**
U cv	31,1	24,77	37,2**	-44,3**	30,9	43,6*	-38,2*	18,5	1	-2,6	-13,3	5,7	-7,6	-12,9
MV	-17,4	-30,43	-59,3**	-7,5	21,6	-1,7	61,5**	-59,6**	-2,6	1	-46,4**	-98,2**	-30,4	-52,2**
CZ	1,9	31,57	29,9	32,8	-37,6*	40,9*	-17,9	-0,2	-13,3	-46,4**	1	29	14,6	-17,8
CF	18,4	26,42	58,0**	1,1	-15,3	-6,8	-62,9**	64,6**	5,7	-98,2**	29	1	29,6	60,1**
DA	69,8**	-9,24	14,2	-16,2	11,2	-21	-34	42,4*	-7,6	-30,4	14,6	29,6	1	29,2
PCCV	15,1	-12,80	-10,4	-29,4	29,5	-44,0**	-48,8**	67,0**	-12,9	-52,2**	-17,8	60,1**	29,2	1

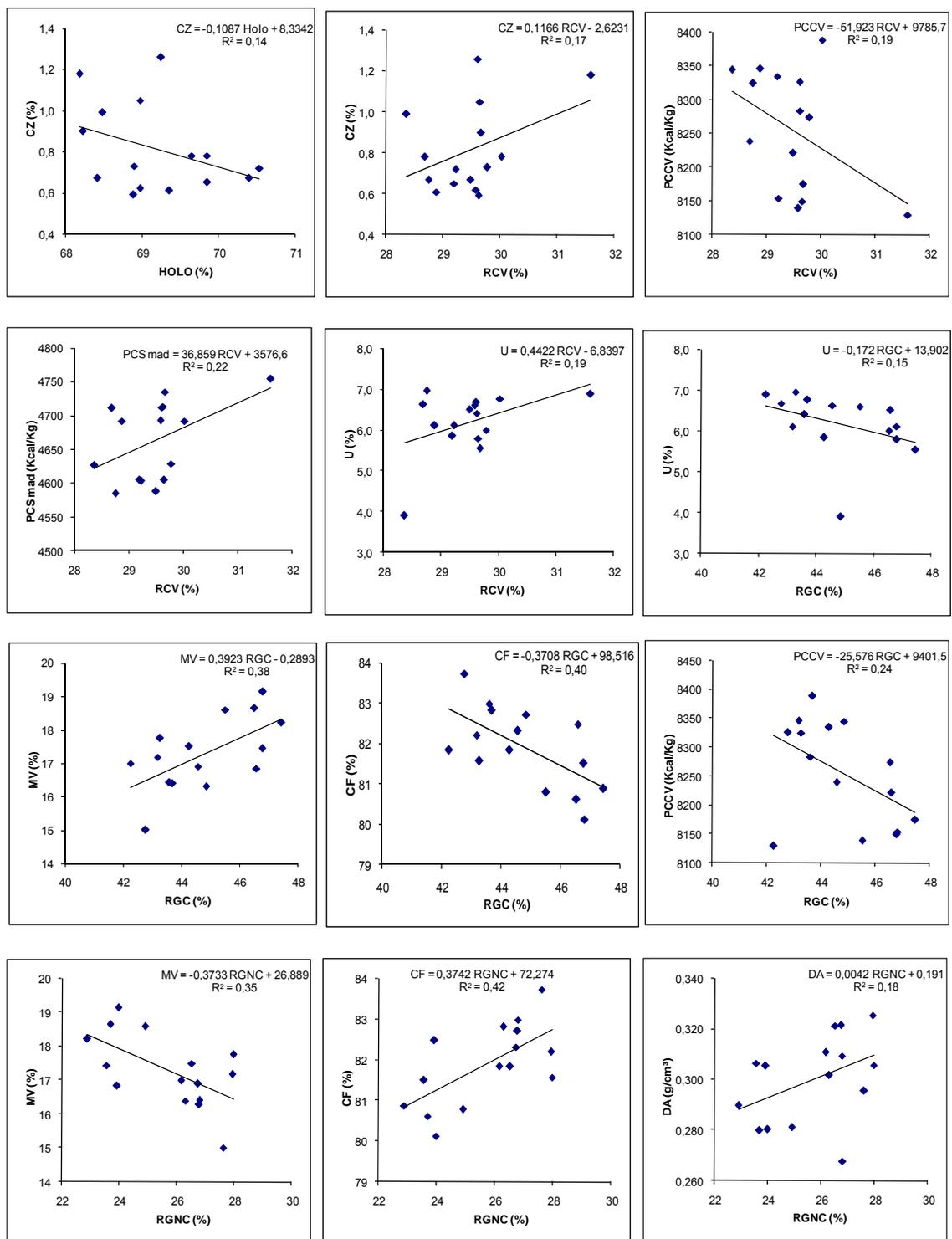
Correlações significativas a 5%^{**} e 10%^{*} de probabilidade pelo teste T.

(DB) densidade básica em g.cm⁻³, (PC mad) Poder calorífico superior da madeira em kcal.kg⁻¹; (EXTR) teor de extrativos; (LIGN) teor de lignina; (HOLO) teor de holocelulose, (RCV) rendimento em carvão vegetal, em %; (RGC) rendimento em gases condensáveis; (RGNC) rendimento em gases não condensáveis em %; (U_{cv}) teor de umidade do carvão vegetal; (MV) teor de materiais voláteis; (CZ) teor de cinzas; (CF) teor de carbono fixo; (DA) densidade aparente do carvão, em g.cm⁻³; (PCCV) poder calorífico superior do carvão vegetal, em kcal.kg⁻¹.



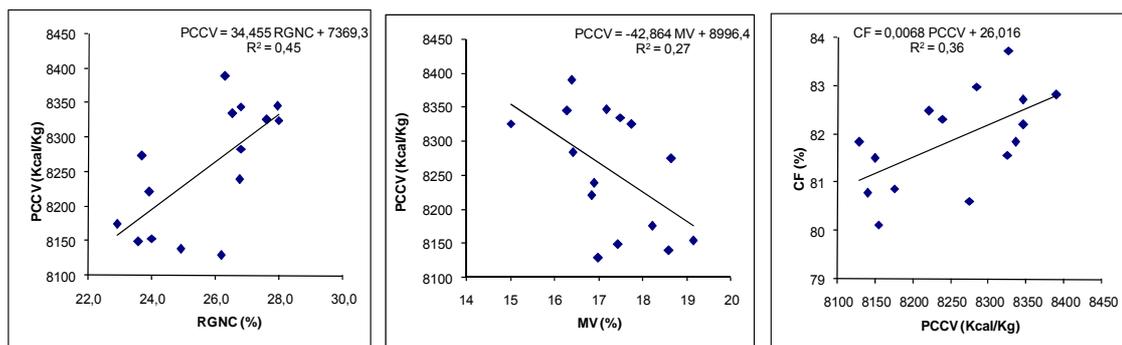
(DB) densidade básica da madeira, em g.cm⁻³; (DA) densidade aparente do carvão, em g.cm⁻³; (EXTR) teor de extrativos; (PCS mad) poder calorífico superior da madeira; (RCV) rendimento em carvão vegetal; (RGC) rendimento em gases condensáveis; (RGNC) rendimento em gases não condensáveis; (U_{cv}) teor de umidade do carvão vegetal; (MV) teor de materiais voláteis; (CF) teor de carbono fixo; (LIGN) teor de lignina; (HOLO) teor de holocelulose.

Figura 7 – Análise gráfica das correlações entre as propriedades da madeira e as do carvão.



(CZ) teor de cinzas; (HOLO) teor de holocelulose; (RCV) rendimento em carvão vegetal; (PCCV) poder calorífico superior do carvão vegetal, em kcal.kg⁻¹; (PCSmad) poder calorífico superior da madeira; (U_{cv}) teor de umidade do carvão vegetal; (RGC) rendimento em gases condensáveis; (CF) teor de carbono fixo; (MV) teor de materiais voláteis; (RGNC) rendimento em gases não condensáveis; (DA) densidade aparente do carvão em g.cm⁻³.

Figura 8 – Análise gráfica das correlações entre as propriedades da madeira e as do carvão.



(PCCV) poder calorífico superior do carvão vegetal, em kcal.kg⁻¹; (RGNC) rendimento em gases não condensáveis; (MV) teor de materiais voláteis; (CF) teor de carbono fixo.

Figura 9 – Análise gráfica das correlações entre as propriedades da madeira e as do carvão.

valores superiores aos encontrados neste trabalho, que variaram entre 28,36 e 31,10%. Modificações na constituição química e nas propriedades da madeira, como os maiores teores de lignina e extrativos e a maior densidade, podem explicar as diferenças observadas, assim como diferenças no preparo das amostras, na marcha empregada e no aparato usado na carbonização.

Quanto ao rendimento em gases condensáveis, observou-se na região de Santa Bárbara o menor rendimento para a madeira do clone 1213 (44,28%), enquanto na região de Guanhões os menores rendimentos em gases condensáveis foram obtidos na madeira dos clones 1213 e 1215 (43,18 e 42,25%, respectivamente); na região de Ipaba, observaram-se os menores rendimentos para a madeira dos clones 57 e 1046 (42,78 e 43,60%, respectivamente).

A madeira do clone 57 apresentou o menor rendimento em gases condensáveis na região de Ipaba (42,78%), ao passo que a madeira dos clones 1046, 1215 e 1274 mostrou os menores rendimentos em gases condensáveis na região de Guanhões (43,28, 42,25 e 43,69%, respectivamente). O rendimento em gases condensáveis da madeira do clone 1213 não apresentou diferenças significativas nas regiões analisadas.

Trugilho *et al.* (2001) encontraram rendimentos em gases condensáveis de 39,0 a 46,0% para a madeira de clones de *Eucalyptus grandis*, os quais foram próximos aos observados neste trabalho, que variaram entre 42,25 e 47,45%.

O rendimento gravimétrico em gases não condensáveis não teve efeito significativo da interação clone e região. Os efeitos isolados tanto do clone quanto da região estão nas Tabelas 1D e 2D, nos quais se observa que, independentemente do clone, a região de Guanhões obteve o maior rendimento (27,03%).

Os menores rendimentos em gases não condensáveis foram obtidos para a madeira dos clones 1215 e 1274 (24,87 e 24,37%, respectivamente), os quais não diferiram entre si.

Trugilho *et al.* (2001) observaram rendimentos em gases não condensáveis de 19,2 a 22,6% em *Eucalyptus grandis*. Esses rendimentos foram menores que os obtidos nas carbonizações da madeira dos clones analisados neste trabalho, que variaram de 22,89 a 27,97%.

O rendimento em gases condensáveis e não condensáveis é afetado por diferenças na constituição química da madeira. Madeiras com maiores teores de celulose e hemiceluloses produzem mais gases durante a carbonização devido à baixa resistência à degradação térmica desses polímeros, quando comparados à lignina. O rendimento em gases não condensáveis (GNC) foi maior nos clones com os menores teores de lignina. Já para o rendimento em gases condensáveis houve tendência de os maiores rendimentos serem obtidos para os clones com os maiores teores de lignina.

Na região de Santa Bárbara, pode-se observar os menores teores de umidade para os carvões dos clones 1215 e 1274 (5,80 e 5,55%, respectivamente), enquanto na região de Guanhões o menor valor foi observado no carvão do clone 57 (3,91%); na região de Ipaba, o teor de umidade do carvão não apresentou diferenças significativas entre os clones analisados.

O carvão dos clones 1215 e 1274 obteve, de forma significativa, os menores teores de umidade na região de Santa Bárbara (5,80 e 5,55%, respectivamente), ao passo que o carvão do clone 1213 apresentou o menor teor de umidade nas regiões de Santa Bárbara e Guanhões (5,86 e 6,12%, respectivamente). O carvão do clone 1046 apresentou o menor teor de umidade nas regiões de Santa Bárbara e Ipaba (6,12 e 6,42%, respectivamente), e o carvão do clone 57 apresentou o menor teor de umidade na região de Guanhões (3,91%).

De modo geral, o teor de umidade no carvão situa-se entre 2 e 8% (SANTOS, 2008). A umidade tem efeito negativo sobre a qualidade do carvão vegetal em seus diferentes usos. O aumento da umidade do carvão vegetal implica a diminuição do seu poder calorífico, devido à perda de energia com a secagem do combustível, e o aumento da friabilidade e, conseqüentemente, da geração de finos e perda de resistência mecânica.

Pode-se observar que os carvões dos clones de *Eucalyptus grandis* e dos híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* apresentaram baixos teores de umidade, encontrando-se dentro dos valores exigidos tanto para uso siderúrgico quanto doméstico.

Analisando o teor de materiais voláteis em função do clone e da região, foram observados na região de Santa Bárbara os maiores teores de materiais voláteis para os clones 57 e 1046 (18,65 e 19,15%, respectivamente). Na região de Guanhões, os maiores teores de materiais voláteis foram observados para o carvão dos clones 1046, 1213 e 1215 (17,76, 17,18 e 16,99%, respectivamente); na região de Ipaba, o maior valor foi observado para o carvão do clone 1215 (18,60%).

Observa-se de modo geral, para os clones 57 e 1046, que o teor de materiais voláteis foi significativamente menor na região de Ipaba (15,01 e 16,42%, respectivamente). O carvão do clone 1215 mostrou o menor teor de materiais voláteis nas regiões de Santa Bárbara e Guanhões (17,44 e 16,99%, respectivamente) e o do clone 1274, nas regiões de Guanhões e Ipaba (16,39 e 16,84%, respectivamente). O carvão do clone 1213 não apresentou diferenças significativas entre os teores de materiais voláteis nas diferentes regiões analisadas.

O teor de materiais voláteis do carvão dos clones analisados foi afetado pelo teor de extrativos, rendimento em gases condensáveis e não condensáveis (GNC), teor de carbono fixo e poder calorífico do carvão. Menores teores de materiais voláteis foram observados nas carbonizações da madeira dos clones com os maiores rendimentos em gases não condensáveis (GNC). Os maiores teores de carbono fixo e poder calorífico do carvão foram obtidos nos carvões dos clones com os menores teores de materiais voláteis. O teor de materiais voláteis não teve influência direta do teor de lignina, porém as madeiras com os maiores teores de lignina tiveram os maiores rendimentos em

gases não condensáveis, tendo efeito indireto sobre o teor de materiais voláteis e sobre as propriedades correlacionadas com este.

Trugilho *et al.* (2001) encontraram teores de materiais voláteis no carvão dos clones de *Eucalyptus grandis* de 18,0 a 21,9%. Os teores de materiais voláteis foram superiores aos observados para o carvão dos clones analisados neste trabalho, que variaram entre 15,01 a 19,15%. O que também pode ajudar a explicar as diferenças encontradas no rendimento gravimétrico em carvão.

O teor de materiais voláteis do carvão se situa entre 20 e 25%. Para uso siderúrgico, valores menores do que 25% de materiais voláteis no carvão seriam desejados (SANTOS, 2008). Uma fração de voláteis é necessária no carvão devido ao aumento da permeabilidade da carga no alto-forno e à diminuição da reatividade do carvão vegetal. Para uso doméstico, um alto teor de voláteis ocasiona o desconforto da fumaça, além de menor eficiência energética, acarretando maior consumo de carvão vegetal.

Pode-se observar que os carvões dos clones de *Eucalyptus grandis* e dos híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* apresentaram baixos teores de materiais voláteis nas diferentes regiões, encontrando-se dentro dos valores estabelecidos tanto para uso siderúrgico quanto doméstico.

A presença de inorgânicos no carvão vegetal reduz o poder calorífico, ocasiona desgaste no refratário do alto-forno e pode, também, comprometer a qualidade do ferro-gusa. Na região de Santa Bárbara observaram-se os maiores teores de cinzas para os carvões dos clones 1215 e 1274 (1,05 e 0,90%, respectivamente). Nas regiões de Guanhões e Ipaba foi observado o maior teor de cinzas para os carvões do clone 1215 (1,18 e 0,62%) e 57 (0,99 e 1,26%), respectivamente. Na região de Ipaba, os teores de cinzas dos carvões dos clones 1215 e 1274 (0,62 e 0,67%, respectivamente) não diferiram entre si.

O carvão do clone 57 obteve significativamente o menor teor de cinzas na região de Santa Bárbara (0,73%). Para os carvões dos clones 1215 e 1274 os menores teores de cinzas foram obtidos na região de Ipaba (0,62 e 0,67%, respectivamente). O carvão dos clones 1046 e 1213 não apresentou diferenças significativas no teor de cinzas nas diferentes regiões analisadas.

Trugilho *et al.* (2001) encontraram teores de cinzas para o carvão de clones de *Eucalyptus grandis* de 0,10 a 0,25%. Esses teores foram inferiores aos dos clones analisados neste trabalho, que variaram de 0,59 a 1,26%.

O teor de cinzas no carvão vegetal encontra-se entre 0,5 e 4%. Para uso siderúrgico, esse teor deve ser menor que 1% (SANTOS, 2008). Teores de cinzas elevados no carvão vegetal podem levar à formação de trincas e fissuras no ferro-gusa e indicam a contaminação do carvão com resíduos de solo (terra).

O carvão do clone 57 (*Eucalyptus grandis*), na região de Ipaba, e o carvão do clone 1215 (*Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*), nas regiões de Santa Bárbara e Guanhões, apresentaram teores de cinzas elevados, não se encontrando dentro do ideal para uso siderúrgico. O teor de cinzas no carvão pode ser um reflexo da fertilização mineral, da contaminação da madeira com resíduos de solo e da presença da casca, que é a principal fonte de inorgânicos na madeira. A partir da implementação de cuidados na fertilização mineral e na colheita da madeira podem-se reduzir os teores de cinzas do carvão, deixando-os dentro do nível ideal para o emprego siderúrgico.

Analisando o teor de carbono fixo dos carvões em função dos clones e das regiões, verificou-se na região de Santa Bárbara maior teor de carbono fixo para carvão dos clones 1213 e 1215 (81,85 e 81,51%, respectivamente), enquanto em Guanhões foi observado, para o carvão dos clones 57, 1213 e 1274, 82,72, 82,21 e 82,82%, respectivamente). Na região de Ipaba, observou-se o maior teor de carbono fixo para o carvão dos clones 57 e 1046 (83,74 e 82,99%, respectivamente).

Os carvões dos clones 57, 1046 e 1274 continuam os menores teores de carbono fixo na região de Santa Barbara (80,62; 80,13 e 80,88%, respectivamente). O carvão do clone 1215 apresentou o maior teor de carbono fixo nas regiões de Guanhões e Santa Bárbara (81,84 e 81,51%, respectivamente). Os carvões do clone 1213 não mostraram diferenças significativas no teor de carbono fixo nas regiões analisadas.

O teor de carbono fixo no carvão dos clones analisados teve influência do teor de extrativos, do rendimento em gases condensáveis e não condensáveis e do teor de materiais voláteis. Maiores teores de carbono fixo foram obtidos com a madeira de clones com o maior teor de extrativos e com a carbonização da madeira dos clones com os maiores rendimentos em gases não condensáveis.

Trugilho *et al.* (2001) encontraram teores de carbono fixo para o carvão de clones de *Eucalyptus grandis* de 78,2 a 81,5%. De modo geral, o carvão dos clones analisados neste trabalho apresentou maiores teores de carbono fixo do que o encontrado no estudo desses autores, o que pode ter sido ocasionado pelas diferenças na constituição química da madeira e pode também ter ocasionado as diferenças entre os rendimentos gravimétricos em carvão.

Para uso siderúrgico, o valor ideal, para o teor de carbono fixo, varia entre 75 e 80% (SANTOS, 2008). Maiores teores de carbono fixo contribuem para o aumento da produtividade dos alto-fornos para o mesmo consumo do redutor; contudo, altos teores de carbono fixo estão associados a baixos teores de materiais voláteis e ao aumento da reatividade do carvão, o que pode trazer prejuízos no processo siderúrgico.

Pode-se observar que os carvões dos diferentes clones de *Eucalyptus* apresentaram alto teor de carbono fixo nas diferentes regiões analisadas, atendendo às exigências para uso siderúrgico e residencial.

Na região de Santa Bárbara, os carvões do clone 1213 apresentaram os maiores poderes caloríficos superiores ($8.335 \text{ kcal.kg}^{-1}$), enquanto na região de Guanhões os maiores valores foram obtidos para os carvões do clone 1274. Na região de Ipaba, o carvão do clone 57 apresentou o maior poder calorífico ($8.326 \text{ kcal.kg}^{-1}$), e o menor foi obtido para o carvão do clone 1215 ($8.139 \text{ kcal.kg}^{-1}$).

Os carvões do clone 57 e 1046 apresentaram o maior poder calorífico nas regiões de Guanhões ($8.345 \text{ kcal.kg}^{-1}$ e $8.325 \text{ kcal.kg}^{-1}$), e Ipaba (8.326 e $8.284 \text{ kcal.kg}^{-1}$), enquanto o carvão do clone 1213 apresentou o maior poder calorífico nas regiões de Santa Bárbara ($8.335 \text{ kcal.kg}^{-1}$) e Guanhões ($8.346 \text{ kcal.kg}^{-1}$). O carvão do clone 1274 apresentou o maior poder calorífico na região de Guanhões ($8.389 \text{ kcal.kg}^{-1}$). O carvão do clone 1215 não apresentou diferenças significativas no poder calorífico superior nas regiões analisadas.

O poder calorífico dos carvões dos clones analisados teve influência do rendimento em carvão, gases condensáveis e não condensáveis, do teor de materiais voláteis e do carbono fixo no carvão. O poder calorífico da madeira dos clones não teve influência significativa sobre o poder calorífico dos carvões. Os maiores poderes caloríficos foram observados nos carvões com os

maiores teores de carbono fixo e para os maiores rendimentos em gases não condensáveis. O maior teor de carbono fixo no carvão indica maior teor de carbono na sua estrutura, o que aumenta o seu poder calorífico. Entretanto, para que essa maior concentração de carbono ocorra, faz-se necessária uma maior degradação térmica da madeira, com perda no rendimento gravimétrico em carvão. As madeiras dos clones com os maiores poderes caloríficos mostraram também maiores teores de extrativos, maiores rendimentos em carvão, tendência de menores teores de holocelulose e, conseqüentemente, maiores teores de lignina.

O poder calorífico do carvão vegetal se situa próximo de $7.500 \text{ kcal.kg}^{-1}$. Para o emprego siderúrgico, maiores poderes caloríficos refletem em menor consumo do redutor para uma mesma produtividade. Os carvões produzidos com os clones nas regiões analisadas apresentaram alto poder calorífico, atendendo às especificações tanto para uso doméstico quanto siderúrgico. O poder calorífico encontrado está associado com o alto teor de carbono fixo observado para nos carvões dos clones.

A densidade aparente dos carvões não teve efeito significativo da interação entre os clones e as regiões. Os efeitos isolados tanto do clone quanto da região estão nas Tabelas 1E e 2E, no qual se observa que, independentemente do clone, a região de Guanhões obteve a maior densidade aparente ($0,311 \text{ g.cm}^{-3}$).

A maior densidade aparente foi obtida nos carvões do clone 1213 ($0,323 \text{ g.cm}^{-3}$); nos demais clones, os valores de densidade aparente não diferiram significativamente entre si.

A densidade aparente do carvão dos clones analisados teve influência significativa da densidade básica da madeira. As maiores densidades aparentes foram observadas nos carvões produzidos com os clones de maior densidade.

Trugilho *et al.* (2001) encontraram densidades aparentes de 0,399 a $0,486 \text{ g.cm}^{-3}$ no carvão dos clones de *Eucalyptus grandis*. Essa densidade foi superior à dos clones analisados neste estudo, que variou entre 0,285 e $0,323 \text{ g.cm}^{-3}$. As diferenças na densidade aparente dos carvões podem ser explicadas pela maior densidade básica da madeira dos clones estudados por esses autores.

Analisando as propriedades do carvão e os rendimentos gravimétricos com o objetivo de selecionar os clones com o melhor desempenho na produção de carvão nas três regiões analisadas, verifica-se que na região de Santa Bárbara a madeira dos clones 1213, 1215 e 1274 apresentou a maior aptidão para a produção de carvão vegetal, possuindo os maiores rendimentos em carvão e as melhores propriedades para o emprego siderúrgico, ao passo que na região de Guanhães a madeira dos clones 57, 1213 e 1274 mostrou a maior aptidão para a produção de carvão vegetal e, na região de Ipaba, a produção de carvão pôde ser observada na madeira dos clones 1046, 1215 e 1274.

5. CONCLUSÕES

- Os clones 1215 e 1274, híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, apresentaram o melhor potencial para a produção de carvão, com bons rendimentos, propriedades ideais para o emprego siderúrgico e o menor efeito das diferentes condições ambientais entre as regiões analisadas no tocante às propriedades da madeira e do carvão.

- O estudo da composição química e da densidade básica da madeira foi eficiente em predizer os clones com os maiores potenciais para a produção de energia.

- Para seleção prévia de clones com potencial para produção de energia, são necessários estudos do teor de cinzas na madeira e sua correlação com o teor de cinzas no carvão.

- Algumas propriedades da madeira apresentaram correlações significativas com as propriedades e os rendimentos em carvão vegetal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALZATE, S. B. A. **Caracterização da madeira de árvores de clones de *Eucalyptus grandis*, *E. saligna* e *E. grandis* x *E. Urophylla***. 2004. 133 f. Tese (Doutorado em Recursos Florestais – Tecnologia de Produtos Florestais) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz, Universidade Estadual de São Paulo, Piracicaba, SP.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 8112. Normas técnicas**, Brasília, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 8633. Normas técnicas**, Brasília, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941. Normas técnicas**, Brasília, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS – ABRAF. **Anuário Estatístico**: ano base 2008. Brasília, 2009. 129 p. Disponível em: <<http://www.abraflor.org.br/estatisticas>>. Acesso em: 31 Maio 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. **NORMAS ABTCP**. Normas técnicas ABTCP. São Paulo, ABTCP, 1974.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL (BEN) 2008: Ano base 2007. **Empresa de pesquisa energética (EPE)**. Rio de Janeiro, 2008. 244 p. Disponível em: <www.mme.gov.br>. Acesso em: 19 Jul. 2009.

BARCELLOS, D. C. **Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo**. 2007. 139 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

BRIDGWATER, A. V. Towards the bio-refinery fast pyrolysis of biomass. **Renewable Energy World**, Jan.-Feb., 2001.

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

BRITO, J. O. **Princípios de produção e utilização de carvão vegetal de madeira**. Piracicaba: IPEF, 1990. 19 p. (Documentos florestais nº 9).

BRITO, J. O. **Reflexões sobre a qualidade do carvão vegetal para uso siderúrgico**. Piracicaba: IPEF, 1993. 6 p. (Circular técnica nº 181).

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

CARVALHO, A. M. **Valorização da madeira do híbrido *Eucalyptus grandis x urophylla* através da produção conjunta de madeira serrada em pequenas dimensões, celulose e lenha**. Piracicaba, 2000. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciências - Ciência e Tecnologia de Madeiras) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiróz”, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

CONSELHO DE INFORMAÇÕES SOBRE BIOTECNOLOGIA (CIB). **Guia do eucalipto**. CIB, 2008. 20 p. Disponível em: <www.cib.org.br> Acesso em: 31 Maio 2009.

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

COLODETTE, J. L. Apostila de curso de pós-graduação *Lato Sensu* em Tecnologia de Celulose e Papel – Módulo I. UFV, Abril, 2001.

FAO. **El eucalipto en la repoblación forestal**. Roma, 1981. 747 p.

FERREIRA, F. A. **Patologia florestal** – principais doenças florestais do Brasil. Viçosa, MG: Sociedade de Investigações Florestais (SIF), 1989. 570 p.

FERREIRA, M. Melhoramento e a silvicultura intensiva clonal. **IPEF**, n. 45, p. 22-30, jan./dez, 1992.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWING, C. H. (Ed.) **Lignins**. New York: Wiley Interscience, 1971. p. 241-266.

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

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

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L. Qualidade da madeira. In: BORÉM, A. (Ed.). **Biotecnologia florestal**. Viçosa-MG: 2007. p. 25-54.

GONÇALVES, E. L. A Floresta energética. **Revista Opiniões**, Ribeirão Preto, jun-ago 2008. Disponível em: <www.revistaopinioes.com.br/cp/edicao_materias.php?id=15> Acesso em: 31 Maio 2009.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. Curitiba: UFPR, 2005. 3. ed. 87 p. Disponível em: <www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/quimicadamadeira> Acesso em: 31 Maio 2009.

LATORRE, F. L.; HENRIQUES, E. P. **Melhoramento genético do eucalipto visando a produção de carvão vegetal para siderurgia**. In: FÓRUM NACIONAL DE CARVÃO VEGETAL, 2008, Belo Horizonte. Disponível em: <painelflorestal.com.br/exibeNews.php?id=1784>. Acesso em: 31 Maio 2009.

MACHADO, F. S.; ANDRADE, A. M. Propriedades termoquímicas dos finos de carvão vegetal e de carvão mineral para a injeção nas ventaneiras de altos-fornos siderúrgicos. **Revista Biomassa e Energia**, v. 1, n. 4, p. 353-363, 2004.

MESA PÉREZ, J. M. **Teste em uma planta de pirólise rápida de biomassa em leito fluidizado: critérios para a sua otimização**. 2004. 162 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola – Construções Rurais e Ambiente) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

MORA, A. L.; GARCIA, C. H. **A cultura do eucalipto no Brasil**. São Paulo: SBS, 2000. 112 p.

MOURA, V. P. G. **O germoplasma de *Eucalyptus urophylla* s.t. Blake no Brasil**. Brasília: Embrapa Recursos genéticos e Biotecnologia (Cenargem), 2004. (Comunicado técnico, 111).

OLIVARES GÓMEZ, E. **Estudo da pirólise rápida de capim elefante em leito fluidizado borbulhante mediante caracterização dos finos de carvão**. 2002. 369 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola – Construções Rurais e Ambiente) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP.

OLIVERA, E. **Correlações entre parâmetros de qualidade da madeira e do carvão de *Eucalyptus grandis* (W. Hill ex Maiden)**. 1988. 47 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

OLIVERA, E. Efeito da qualidade da madeira sobre o rendimento e qualidade do carvão de *Eucalyptus grandis*. **Revista Árvore**, v. 13, n. 1, p. 85-97, 1989.

PALUDZYSYN FILHO, E. Melhoramento do eucalipto para a produção de energia. **Revista Opiniões**, Ribeirão Preto, jun-ago 2008. Disponível em: <www.revistaopinioes.com.br/cp/edicao_materias.php?id=15> Acesso em: 31 Maio 2009.

PASTORE, T. C. M.; OKINO, E. Y. A.; PASTORE JUNIOR, F. P. **Carbonização de madeiras da Amazônia**. Parte I: Floresta Nacional Tapajós. Brasília: IBAMA, Laboratório de Produtos Florestais. 1982. 12 p. (Série Técnica, 12).

PEREIRA, J. C. D.; SCHAITZA, E. G.; BAGGIO, A. J. **Propriedades físicas e químicas e rendimentos da destilação seca da madeira de *Grevillea robusta***. Colombo: Embrapa Florestas, 2000. (Embrapa Florestas. Circular técnica, 40).

PETROFF, G.; DOAT, J. Pyrolyse des bois tropicaux: influence de la composition chimique des bois sur les produits de distillation. **Revue Bois et Forêt Tropiques**, n. 177, Janvier-Février, 1978.

PIMENTA, A. S.; BARCELLOS, D. C. **Atualização em carvão vegetal**. Viçosa: UFV, 2004. 95 p. (Apostila).

PINHEIRO, P. C. C.; SAMPAIO, R. S.; REZENDE, M. E. A. **Fundamentos e prática da carbonização de biomassa**. Belo Horizonte: UFMG, 2001. 120 p. (Apostila).

ROCHA, M. G. B.; Campos, W. O. Clonagem intensiva em *Eucalyptus grandis* na Cenibra. **IPEF**, p. 48-43, jun. 1994.

ROWELL, R. M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 487 p.

SANTOS, M. A. S. Parâmetros da qualidade do carvão vegetal para uso em alto-forno. In: **Fórum nacional de carvão vegetal**, 2008, Belo Horizonte. Disponível em: <painelflorestal.com.br/exibeNews.php?id=1784>. Acesso em: 31 Maio 2009.

SINDIFER. Anuário estatístico 2007. Disponível em: <www.sindifer.com.br/Anuario_2007.html> Acesso em: 22 Jun. 2009.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. **Tappi test methods**: 1992-1993. Atlanta, 1992.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY – TAPPI. **Preparation of wood for chemical analysis** - Tappi T 264 cm-97. Atlanta: Tappi Press, 1997.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MORI, F. A.; LINO, A. L. Avaliação de clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal. **Revista Cerne**, v. 7, n. 2, p. 114-201, 2001.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Revista Cerne**, v. 2, n. 1, 1996. 15 p.

VALE, A. T.; GENTIL, L. V. Produção e uso energético de biomassa e resíduos agroflorestais. In: OLIVEIRA, J. T. S; FIEDLER, N. C.; NOGUEIRA, M. (Ed.). **Tecnologias aplicadas ao setor madeireiro III**. Jerônimo Monteiro-ES: 2008. p. 196-246.

VALE, A. T.; COSTA, A. F.; GONÇALVES, J. C.; NOGUEIRA, M. Relação entre a densidade básica da madeira, o rendimento e a qualidade do carvão vegetal de espécies do cerrado. **Revista Árvore**, v. 25, n. 1, p. 89-95, 2001.

VALVERDE, S. R.; SOARES, N. S.; SILVA, M. L.; JACOVINE, L. A.; NEIVA, S. A. O comportamento do mercado da madeira de eucalipto no Brasil. **Revista Biomassa e Energia**, v. 1, n. 4, p. 393-403, 2004.

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

VITAL, B. R.; JESUS, R. M.; VALENTE, O. F. Efeito da constituição química e da densidade da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* na produção de carvão vegetal. **Revista Árvore**, v. 10, n. 2, p. 151-60, 1986.

VITAL, B. R.; ALMEIDA, J.; VALENTE, O. F.; PIRES, I. E. Características de crescimento das árvores e de qualidade da madeira de *Eucalyptus camaldulensis* para a produção de carvão. **IPEF**, n. 47, p. 22-28, maio 1994.

www.pt.wikipedia.org/wiki/Biomassa. Acesso em: 19 Jul. 2009.

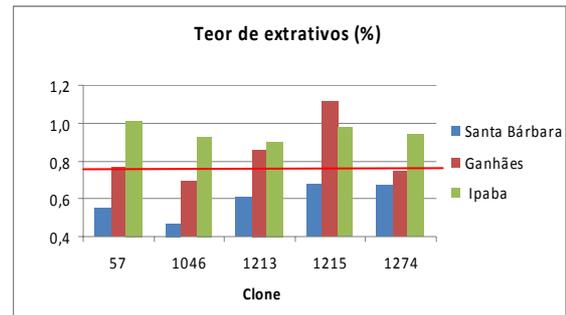
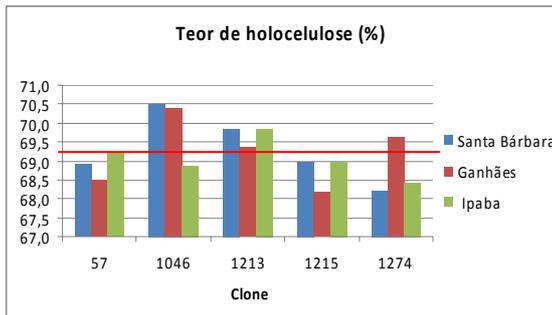
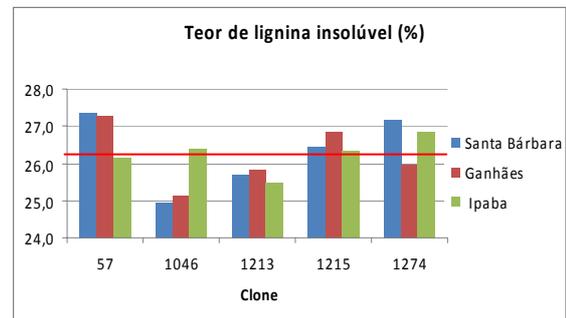
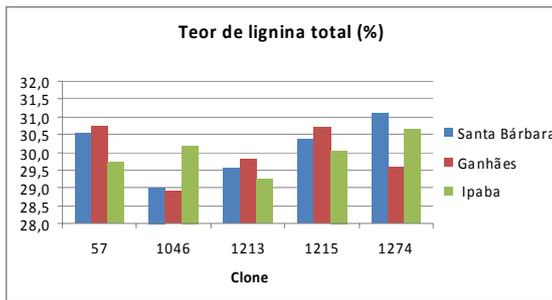
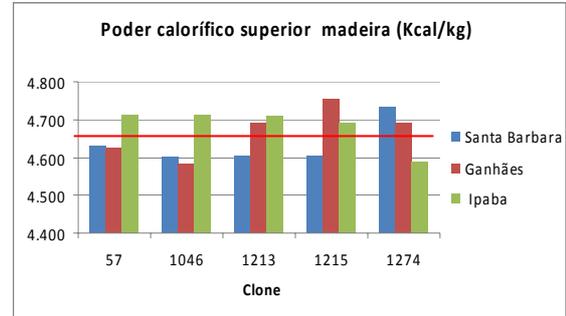
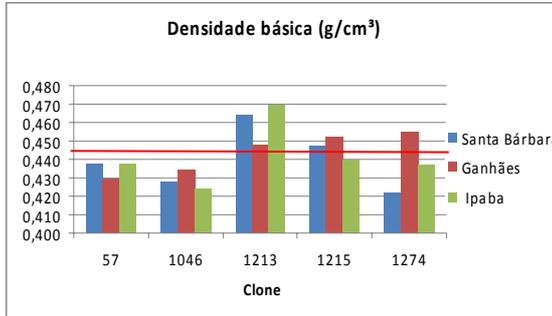
www.ibs.org.br. Acesso em: 22 Maio 2009.

www.silvimiras.com.br. Acesso em: 22 Maio 2009.

APÊNDICES

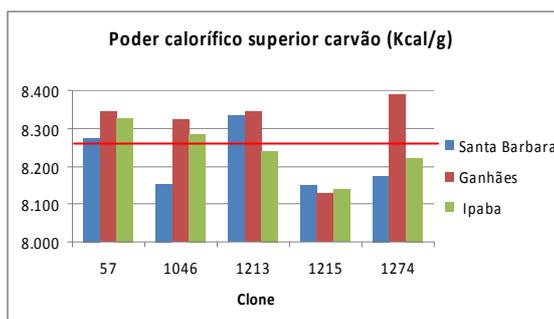
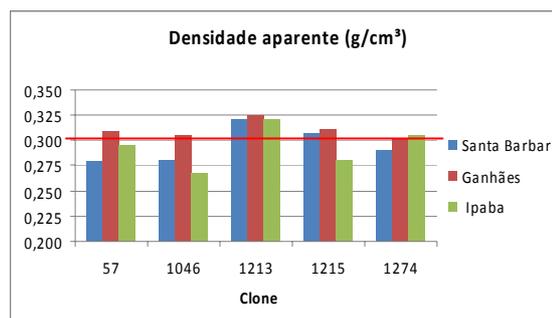
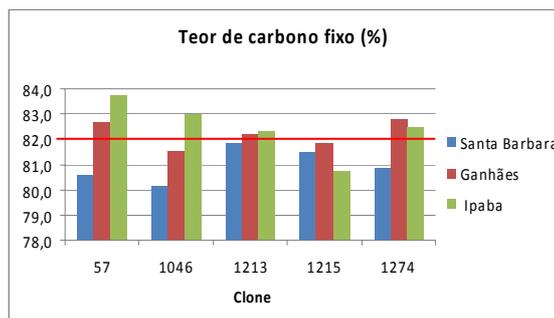
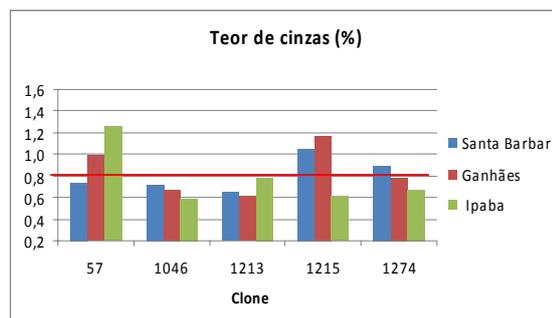
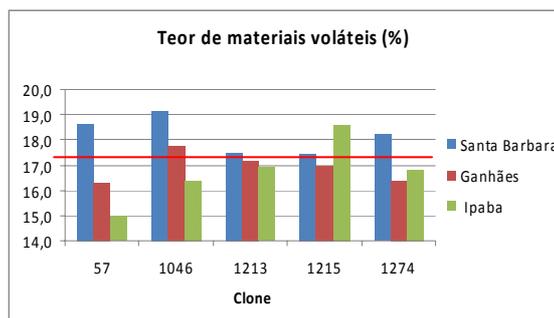
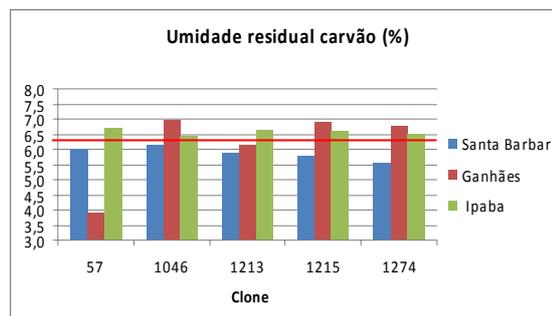
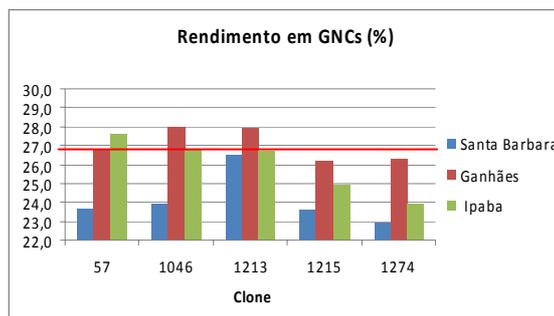
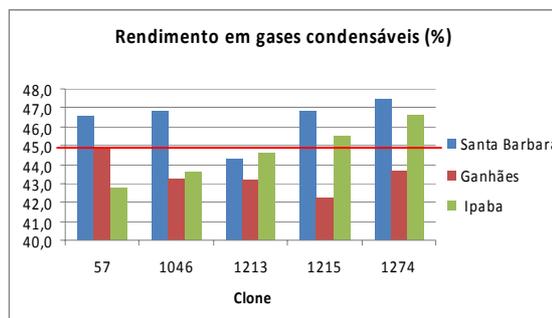
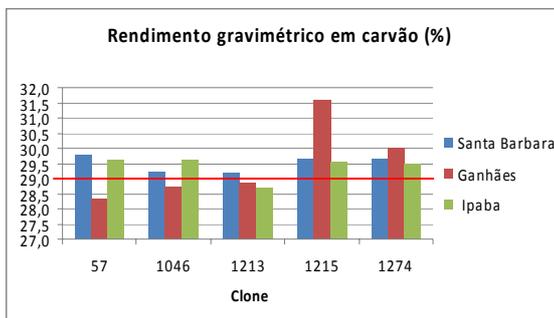
APÊNDICE A

PROPRIEDADES DA MADEIRA



APÊNDICE B

PROPRIEDADES DO CARVÃO



APÊNDICE C

ANÁLISE DE REGRESSÃO

Equações	R ²	t	Significância	
DA = 0,8620 DB – 0,0805	0,4877	3,5180	0,00378	**
PC mad = 191,802 EXTR + 4510,387	0,3708	2,7680	0,01598	**
PC mad = 36,961 RCV + 3573,559	0,2260	1,9482	0,07331	*
RCV = 1,5209 EXTR + 28,2638	0,1409	1,4605	0,16791	ns
RGNC = -5,1654 EXTR + 48,9202	0,3201	-2,4742	0,02791	**
RGNC = 3,6401 EXTR + 22,8204	0,1533	1,5339	0,14902	ns
Ucv = 1,5298 EXTR + 4,9767	0,1385	1,4455	0,17200	ns
MV = -3,4578 EXTR + 20,0395	0,3521	-2,6581	0,01971	**
CF = 3,1254 EXTR + 79,4123	0,3367	2,5687	0,02335	**
RCV = 0,4358 LIGTO + 16,3948	0,1530	1,5326	0,14935	ns
RGNC = -1,2347 LIGTO + 62,7718	0,2332	-1,9883	0,06856	*
U cv = -0,5003 LIGTO + 21,2094	0,1959	-1,7795	0,09853	*
RCV = -0,4568 Holo + 61,0788	0,2027	-1,8182	0,09214	*
CZ = -0,1087 Holo + 8,3342	0,1415	-1,4640	0,16697	ns
U cv = 0,4422 RCV – 6,8397	0,1899	1,7455	0,10446	ns
CZ = 0,1166 RCV – 2,6231	0,1676	1,6178	0,12970	ns
PCCV = -51,9230 RCV + 9785,6710	0,1935	-1,7658	0,10089	ns
U cv = -0,1720 RGC + 13,9016	0,1459	-1,4903	0,16000	ns
MV = 0,3922 RGC – 0,2893	0,3777	2,8089	0,01478	**
CF = -0,3708 RGC + 98,5156	0,3952	-2,9136	0,01209	**
PCCV = -25,5760 RGC + 9401,4660	0,2384	-2,0172	0,06482	*
MV = -0,3733 RGNC +26,8895	0,3549	-2,6741	0,01912	**
CF = 0,3742 RGNC + 72,2743	0,4174	3,0516	0,00927	**
DA = 0,0043 RGNC + 0,1910	0,1795	1,6864	0,11555	ns
PCCV = 34,4550 RGNC + 7369,3030	0,4488	3,2533	0,00629	**
PCCV = -42,8640 MV + 8996,4240	0,2728	-2,2083	0,04580	**
CF = 0,0068 PCCV + 26,0161	0,3612	2,7113	0,01781	**

** Significativo a 5% de probabilidade; * significativo a 10% de probabilidade;

ns não significativo a 10% de probabilidade.

APÊNDICE D

Tabela 1D – Rendimento gravimétrico em gases não condensáveis (RGNC), em função das diferentes regiões

Região	Dados	RGNC (%)	Comparações
Guanhães	25	27,03	A
Ipaba	25	25,99	B
Santa Bárbara	25	24,13	C

Médias seguidas de uma mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 2D – Rendimento gravimétrico em gases não condensáveis (RGNC), em função dos diferentes clones

Região	Dados	RGNC (%)	Comparações
1213	15	27,07	A
1046	15	26,24	AB
57	15	26,02	AB
1215	15	24,87	BC
1274	15	24,37	C

Médias seguidas de uma mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

APÊNDICE E

Tabela 1E – Densidade aparente do carvão (DA), em função das diferentes regiões

Região	Dados	DA (g.cm⁻³)	Comparações
Guanhães	25	27,03	A
Ipaba	25	25,99	B
Santa Bárbara	25	24,13	C

Médias seguidas de uma mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 2E – Densidade aparente do carvão (DA) em função dos diferentes clones

Região	Dados	DA (g.cm⁻³)	Comparações
1213	15	27,07	A
1046	15	26,24	AB
57	15	26,02	AB
1215	15	24,87	BC
1274	15	24,37	C

Médias seguidas de uma mesma letra não diferem significativamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

APÊNDICE F

ANÁLISES DE VARIÂNCIA (ANOVAS)

DENSIDADE BÁSICA

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	74	0.2221613E-01			
Total de Redução	14	0.1375039E-01	0.9821706E-03	6.96	0.0000
CLONE	4	0.8858451E-02	0.2214613E-02	15.70	0.0000
REGIONAL	2	0.1741832E-03	0.8709158E-04	0.62	*****
CLONE*REGIONAL	8	0.4717754E-02	0.5897193E-03	4.18	0.0005
Resíduo	60	0.8465746E-02	0.1410958E-03		
Número de Dados =	75				
Média Geral =	0.44164				
Coef. de Variação =	2.6896				

PODER CALORÍFICO DA MADEIRA

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	74	394029.2			
Total de Redução	14	240294.4	17163.88	6.70	0.0000
REG	2	31032.90	15516.45	6.06	0.0040
CLONE	4	21746.89	5436.721	2.12	0.0891
REG*CLONE	8	187514.6	23439.32	9.15	0.0000
Resíduo	60	153734.8	2562.247		
Número de Dados =	75				
Média Geral =	4663.0				
Coef. de Variação =	1.0855				

TEOR DE EXTRATIVOS

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	29	1.002520			
Total de Redução	14	0.9536200	0.6811571E-01	20.89	0.0000
REGIAO	2	0.6578600	0.3289300	100.90	0.0000
CLONE	4	0.1596533	0.3991333E-01	12.24	0.0001
REGIAO*CLONE	8	0.1361067	0.1701333E-01	5.22	0.0030
Resíduo	15	0.4890000E-01	0.3260000E-02		
Número de Dados =	30				
Média Geral =	0.79400				
Coef. de Variação =	7.1910				

TEOR DE LIGNINA INSOLÚVEL

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	29	16.32300			
Total de Redução	14	15.99800	1.142714	52.74	0.0000
REGIAO	2	0.5600000E-01	0.2800000E-01	1.29	0.3035
CLONE	4	9.758000	2.439500	112.59	0.0000
REGIAO*CLONE	8	6.184000	0.7730000	35.68	0.0000
Resíduo	15	0.3250000	0.2166667E-01		
Número de Dados =	30				
Média Geral =	26.270				
Coef. de Variação =	0.56032				

TEOR DE LIGNINA SOLÚVEL

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	29	1.413667			
Total de Redução	14	1.278667	0.9133333E-01	10.15	0.0000
REGIAO	2	0.2066667E-01	0.1033333E-01	1.15	0.3436
CLONE	4	0.8353333	0.2088333	23.20	0.0000
REGIAO*CLONE	8	0.4226667	0.5283333E-01	5.87	0.0017
Resíduo	15	0.1350000	0.9000000E-02		
Número de Dados =		30			
Média Geral =		3.7433			
Coef. de Variação =		2.5343			

TEOR DE LIGNINA TOTAL

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	29	13.23467			
Total de Redução	14	12.77467	0.9124762	29.75	0.0000
REGIAO	2	0.1446667	0.7233333E-01	2.36	0.1286
CLONE	4	6.464667	1.616167	52.70	0.0000
REGIAO*CLONE	8	6.165333	0.7706667	25.13	0.0000
Resíduo	15	0.4600000	0.3066667E-01		
Número de Dados =		30			
Média Geral =		30.013			
Coef. de Variação =		0.58347			

TEOR DE HOLOCELULOSE

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	29	15.86799			
Total de Redução	14	15.39309	1.099506	34.73	0.0000
REGIAO	2	0.2593267	0.1296633	4.10	0.0381
CLONE	4	7.861787	1.965447	62.08	0.0000
REGIAO*CLONE	8	7.271973	0.9089967	28.71	0.0000
Resíduo	15	0.4749000	0.3166000E-01		
Número de Dados =		30			
Média Geral =		69.193			
Coef. de Variação =		0.25716			

RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO EM CARVÃO

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	74	88.34047			
Total de Redução	14	39.43428	2.816734	3.46	0.0004
CLONE	4	17.07791	4.269478	5.24	0.0011
REGIAO*CLONE	8	22.13480	2.766850	3.39	0.0028
Resíduo	60	48.90619	0.8151032		
Número de Dados =		75			
Média Geral =		29.473			
Coef. de Variação =		3.0632			

RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO EM GASES CONDENSÁVEIS

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	74	315.3688			
Total de Redução	14	201.2544	14.37531	7.56	0.0000
REGIAO	2	107.9784	53.98921	28.39	0.0000
CLONE	4	28.78043	7.195108	3.78	0.0083
REGIAO*CLONE	8	64.49554	8.061942	4.24	0.0004
Resíduo	60	114.1144	1.901907		
Número de Dados =	75				
Média Geral =	44.812				
Coef. de Variação =	3.0775				

RENDIMENTO GRAVIMÉTRICO EM GASES NÃO CONDENSÁVEIS (GNC)

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	74	328.5566			
Total de Redução	14	209.0062	14.92902	7.49	0.0000
REGIAO	2	107.8552	53.92759	27.07	0.0000
CLONE	4	71.07539	17.76885	8.92	0.0000
REGIAO*CLONE	8	30.07568	3.759460	1.89	0.0788
Resíduo	60	119.5504	1.992506		
Número de Dados =	75				
Média Geral =	25.715				
Coef. de Variação =	5.4893				

TEOR DE UMIDADE

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	74	50.18100			
Total de Redução	14	40.85629	2.918306	18.78	0.0000
CLONE	4	8.970360	2.242590	14.43	0.0000
REGIONAL	2	6.385310	3.192655	20.54	0.0000
CLONE*REGIONAL	8	25.50062	3.187577	20.51	0.0000
Resíduo	60	9.324708	0.1554118		
Número de Dados =	75				
Média Geral =	6.1937				
Coef. de Variação =	6.3649				

TEOR DE MATERIAIS VOLÁTEIS

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	74	160.7544			
Total de Redução	14	82.06130	5.861521	4.47	0.0000
CLONE	4	12.39996	3.099990	2.36	0.0631
REGIONAL	2	30.94003	15.47001	11.80	0.0001
CLONE*REGIONAL	8	38.72131	4.840163	3.69	0.0015
Resíduo	60	78.69311	1.311552		
Número de Dados =	75				
Média Geral =	17.289				
Coef. de Variação =	6.6238				

TEOR DE CINZAS

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	74	5.108986			
Total de Redução	14	3.188168	0.2277263	7.11	0.0000
CLONE	4	1.398299	0.3495746	10.92	0.0000
REGIONAL	2	0.5253560E-01	0.2626780E-01	0.82	*****
CLONE*REGIONAL	8	1.737333	0.2171667	6.78	0.0000
Resíduo	60	1.920819	0.3201365E-01		

Número de Dados = 75
Média Geral = 0.81280
Coef. de Variação = 22.013

TEOR DE CARBONO FIXO

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	74	151.9905			
Total de Redução	14	70.03193	5.002280	3.66	0.0002
CLONE	4	10.10950	2.527376	1.85	0.1311
REGIONAL	2	30.94897	15.47448	11.33	0.0001
CLONE*REGIONAL	8	28.97346	3.621682	2.65	0.0147
Resíduo	60	81.95857	1.365976		

Número de Dados = 75
Média Geral = 81.898
Coef. de Variação = 1.4271

PODER CALORÍFICO SUPERIOR (PCS) DO CARVÃO

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	74	670189.3			
Total de Redução	14	551750.9	39410.78	19.97	0.0000
REGIAO	2	106305.5	53152.76	26.93	0.0000
CLONE	4	296971.5	74242.87	37.61	0.0000
REGIAO*CLONE	8	148473.9	18559.23	9.40	0.0000
Resíduo	60	118438.5	1973.974		

Número de Dados = 75
Média Geral = 8255.7
Coef. de Variação = 0.53817

DENSIDADE APARENTE DO CARVÃO

Fontes de Variação	GL	Soma de Quadrado	Quadrado Médio	F	Sig.
Total	74	0.4563760E-01			
Total de Redução	14	0.2098894E-01	0.1499210E-02	3.65	0.0002
REGIAO	2	0.4124169E-02	0.2062084E-02	5.02	0.0097
CLONE	4	0.1178668E-01	0.2946669E-02	7.17	0.0001
REGIAO*CLONE	8	0.5078095E-02	0.6347618E-03	1.55	0.1610
Resíduo	60	0.2464866E-01	0.4108110E-03		

Número de Dados = 75
Média Geral = 0.30021
Coef. de Variação = 6.7515

APÊNDICE G

ANÁLISE DE CORRELAÇÃO

Correlações paramétricas de Pearson

Variáveis (1) = DB EXTR LIGIN LIGSO LIGTO HOLO
 RCV RGC RGNC U CV MV CZ
 CF DA PCCV

Variáveis (2) = DB EXTR LIGIN LIGSO LIGTO HOLO
 RCV RGC RGNC U CV MV CZ
 CF DA PCCV

Variável	Variável	Observações	Correlação	T	Significância
DB	DB	15	1.0000	*****	0.0000
DB	EXTR	15	0.1660	0.6071	0.2771
DB	LIGIN	15	-0.3134	-1.1899	0.1277
DB	LIGSO	15	0.0385	0.1390	0.4458
DB	LIGTO	15	-0.3380	-1.2947	0.1090
DB	HOLO	15	0.2675	1.0008	0.1676
DB	RCV	15	0.0894	0.3235	0.3757
DB	RGC	15	-0.3444	-1.3225	0.1044
DB	RGNC	15	0.2972	1.1224	0.1410
DB	UCV	15	0.3106	1.1781	0.1299
DB	MV	15	-0.1738	-0.6365	0.2678
DB	CZ	15	0.0189	0.0683	0.4733
DB	CF	15	0.1838	0.6743	0.2560
DB	DA	15	0.6983	3.5177	0.0019
DB	PCCV	15	0.1508	0.5502	0.2958
PCMAD	PCMAD	15	1.0000	*****	0.0000
PCMAD	DB	15	0.0899	0.3254	0.7500
PCMAD	EXTR	15	0.6089	2.7680	0.0160
PCMAD	LIGIN	15	0.2235	0.8266	0.4234
PCMAD	LIGSO	15	0.0491	0.1772	0.8621
PCMAD	LIGTO	15	0.2628	0.9819	0.3440
PCMAD	HOLO	15	-0.3901	-1.5277	0.1505
PCMAD	RCV	15	0.4754	1.9482	0.0733
PCMAD	RGC	15	-0.3979	-1.5638	0.1418
PCMAD	RGNC	15	0.1839	0.6745	0.5118
PCMAD	U CV	15	0.2477	0.9217	0.2701
PCMAD	MV	15	-0.3043	-1.1519	0.2701
PCMAD	CZ	15	0.3157	1.1997	0.2517
PCMAD	CF	15	0.2642	0.9879	0.3412
PCMAD	DA	15	-0.0924	-0.3345	0.7433
PCMAD	PCCV	15	-0.2296	-0.8504	0.2053
EXTR	DB	15	0.1660	0.6071	0.2771
EXTR	EXTR	15	1.0000	*****	0.0000
EXTR	LIGIN	15	0.2121	0.7826	0.2239
EXTR	LIGSO	15	0.0271	0.0976	0.4619
EXTR	LIGTO	15	0.2408	0.8945	0.1937
EXTR	HOLO	15	-0.4691	-1.9151	0.0389
EXTR	RCV	15	0.3754	1.4604	0.0840
EXTR	RGC	15	-0.5658	-2.4742	0.0140
EXTR	RGNC	15	0.3915	1.5339	0.0745
EXTR	UCV	15	0.3721	1.4455	0.0860
EXTR	MV	15	-0.5934	-2.6581	0.0099
EXTR	CZ	15	0.2994	1.1314	0.1392

EXTR	CF	15	0.5802	2.5687	0.0117
EXTR	DA	15	0.1423	0.5182	0.3065
EXTR	PCCV	15	-0.1039	-0.3766	0.3563
LIGIN	DB	15	-0.3134	-1.1899	0.1277
LIGIN	EXTR	15	0.2121	0.7826	0.2239
LIGIN	LIGIN	15	1.0000	*****	0.0000
LIGIN	LIGSO	15	-0.4925	-2.0401	0.0311
LIGIN	LIGTO	15	0.9632	12.9241	0.0000
LIGIN	HOLO	15	-0.9300	-9.1204	0.0000
LIGIN	RCV	15	0.3358	1.2852	0.1106
LIGIN	RGC	15	0.2746	1.0296	0.1610
LIGIN	RGNC	15	-0.4150	-1.6448	0.0620
LIGIN	UCV	15	-0.4555	-1.8446	0.0440
LIGIN	MV	15	-0.1220	-0.4432	0.3325
LIGIN	CZ	15	0.3303	1.2616	0.1146
LIGIN	CF	15	0.0614	0.2220	0.4139
LIGIN	DA	15	-0.1970	-0.7246	0.2408
LIGIN	PCCV	15	-0.1500	-0.5469	0.2968
LIGSO	DB	15	0.0385	0.1390	0.4458
LIGSO	EXTR	15	0.0271	0.0976	0.4619
LIGSO	LIGIN	15	-0.4925	-2.0401	0.0311
LIGSO	LIGSO	15	1.0000	*****	0.0000
LIGSO	LIGTO	15	-0.2406	-0.8937	0.1939
LIGSO	HOLO	15	0.2140	0.7897	0.2219
LIGSO	RCV	15	0.0495	0.1785	0.4305
LIGSO	RGC	15	0.0321	0.1157	0.4548
LIGSO	RGNC	15	-0.0524	-0.1892	0.4264
LIGSO	UCV	15	0.2081	0.7670	0.2284
LIGSO	MV	15	0.1811	0.6640	0.2592
LIGSO	CZ	15	-0.1211	-0.4400	0.3336
LIGSO	CF	15	-0.1700	-0.6218	0.2724
LIGSO	DA	15	0.1937	0.7121	0.2445
LIGSO	PCCV	15	-0.4035	-1.5898	0.0679
LIGTO	DB	15	-0.3380	-1.2947	0.1090
LIGTO	EXTR	15	0.2408	0.8945	0.1937
LIGTO	LIGIN	15	0.9632	12.9241	0.0000
LIGTO	LIGSO	15	-0.2406	-0.8937	0.1939
LIGTO	LIGTO	15	1.0000	*****	0.0000
LIGTO	HOLO	15	-0.9701	-14.4098	0.0000
LIGTO	RCV	15	0.3912	1.5326	0.0747
LIGTO	RGC	15	0.3194	1.2153	0.1229
LIGTO	RGNC	15	-0.4829	-1.9882	0.0341
LIGTO	UCV	15	-0.4426	-1.7795	0.0493
LIGTO	MV	15	-0.0747	-0.2700	0.3957
LIGTO	CZ	15	0.3286	1.2543	0.1159
LIGTO	CF	15	0.0107	0.0385	0.4850
LIGTO	DA	15	-0.1620	-0.5919	0.2820
LIGTO	PCCV	15	-0.2941	-1.1096	0.1436
HOLO	DB	15	0.2675	1.0008	0.1676
HOLO	EXTR	15	-0.4691	-1.9151	0.0389
HOLO	LIGIN	15	-0.9300	-9.1204	0.0000
HOLO	LIGSO	15	0.2140	0.7897	0.2219
HOLO	LIGTO	15	-0.9701	-14.4098	0.0000
HOLO	HOLO	15	1.0000	*****	0.0000
HOLO	RCV	15	-0.4503	-1.8182	0.0461
HOLO	RGC	15	-0.1502	-0.5479	0.2965
HOLO	RGNC	15	0.3428	1.3155	0.1055
HOLO	UCV	15	0.3087	1.1700	0.1315
HOLO	MV	15	0.2155	0.7957	0.2202
HOLO	CZ	15	-0.3762	-1.4640	0.0835
HOLO	CF	15	-0.1534	-0.5597	0.2926
HOLO	DA	15	0.1124	0.4078	0.3450
HOLO	PCCV	15	0.2953	1.1144	0.1427
RCV	DB	15	0.0894	0.3235	0.3757
RCV	EXTR	15	0.3754	1.4604	0.0840
RCV	LIGIN	15	0.3358	1.2852	0.1106
RCV	LIGSO	15	0.0495	0.1785	0.4305
RCV	LIGTO	15	0.3912	1.5326	0.0747

RCV	HOLO	15	-0.4503	-1.8182	0.0461
RCV	RCV	15	1.0000	*****	0.0000
RCV	RGC	15	-0.1768	-0.6476	0.2643
RCV	RGNC	15	-0.2610	-0.9748	0.1737
RCV	UCV	15	0.4357	1.7455	0.0522
RCV	MV	15	-0.0169	-0.0611	0.4761
RCV	CZ	15	0.4094	1.6178	0.0648
RCV	CF	15	-0.0676	-0.2445	0.4053
RCV	DA	15	-0.2103	-0.7757	0.2259
RCV	PCCV	15	-0.4398	-1.7658	0.0504
RGC	DB	15	-0.3444	-1.3225	0.1044
RGC	EXTR	15	-0.5658	-2.4742	0.0140
RGC	LIGIN	15	0.2746	1.0296	0.1610
RGC	LIGSO	15	0.0321	0.1157	0.4548
RGC	LIGTO	15	0.3194	1.2153	0.1229
RGC	HOLO	15	-0.1502	-0.5479	0.2965
RGC	RCV	15	-0.1768	-0.6476	0.2643
RGC	RGC	15	1.0000	*****	0.0000
RGC	RGNC	15	-0.9040	-7.6239	0.0000
RGC	UCV	15	-0.3820	-1.4903	0.0800
RGC	MV	15	0.6146	2.8089	0.0074
RGC	CZ	15	-0.1786	-0.6546	0.2621
RGC	CF	15	-0.6285	-2.9136	0.0060
RGC	DA	15	-0.3397	-1.3024	0.1077
RGC	PCCV	15	-0.4882	-2.0172	0.0324
RGNC	DB	15	0.2972	1.1224	0.1410
RGNC	EXTR	15	0.3915	1.5339	0.0745
RGNC	LIGIN	15	-0.4150	-1.6448	0.0620
RGNC	LIGSO	15	-0.0524	-0.1892	0.4264
RGNC	LIGTO	15	-0.4829	-1.9882	0.0341
RGNC	HOLO	15	0.3428	1.3155	0.1055
RGNC	RCV	15	-0.2610	-0.9748	0.1737
RGNC	RGC	15	-0.9040	-7.6239	0.0000
RGNC	RGNC	15	1.0000	*****	0.0000
RGNC	UCV	15	0.1849	0.6784	0.2547
RGNC	MV	15	-0.5957	-2.6741	0.0096
RGNC	CZ	15	-0.0021	-0.0076	0.5000
RGNC	CF	15	0.6460	3.0516	0.0046
RGNC	DA	15	0.4237	1.6864	0.0578
RGNC	PCCV	15	0.6699	3.2533	0.0031
UCV	DB	15	0.3106	1.1781	0.1299
UCV	EXTR	15	0.3721	1.4455	0.0860
UCV	LIGIN	15	-0.4555	-1.8446	0.0440
UCV	LIGSO	15	0.2081	0.7670	0.2284
UCV	LIGTO	15	-0.4426	-1.7795	0.0493
UCV	HOLO	15	0.3087	1.1700	0.1315
UCV	RCV	15	0.4357	1.7455	0.0522
UCV	RGC	15	-0.3820	-1.4903	0.0800
UCV	RGNC	15	0.1849	0.6784	0.2547
UCV	UCV	15	1.0000	*****	0.0000
UCV	MV	15	-0.0261	-0.0940	0.4633
UCV	CZ	15	-0.1325	-0.4820	0.3189
UCV	CF	15	0.0572	0.2067	0.4197
UCV	DA	15	-0.0763	-0.2759	0.3935
UCV	PCCV	15	-0.1291	-0.4693	0.3233
MV	DB	15	-0.1738	-0.6365	0.2678
MV	EXTR	15	-0.5934	-2.6581	0.0099
MV	LIGIN	15	-0.1220	-0.4432	0.3325
MV	LIGSO	15	0.1811	0.6640	0.2592
MV	LIGTO	15	-0.0747	-0.2700	0.3957
MV	HOLO	15	0.2155	0.7957	0.2202
MV	RCV	15	-0.0169	-0.0611	0.4761
MV	RGC	15	0.6146	2.8089	0.0074
MV	RGNC	15	-0.5957	-2.6741	0.0096
MV	UCV	15	-0.0261	-0.0940	0.4633
MV	MV	15	1.0000	*****	0.0000
MV	CZ	15	-0.4640	-1.8886	0.0407
MV	CF	15	-0.9824	-18.9623	0.0000

MV	DA	15	-0.3035	-1.1483	0.1358
MV	PCCV	15	-0.5223	-2.2083	0.0229
CZ	DB	15	0.0189	0.0683	0.4733
CZ	EXTR	15	0.2994	1.1314	0.1392
CZ	LIGIN	15	0.3303	1.2616	0.1146
CZ	LIGSO	15	-0.1211	-0.4400	0.3336
CZ	LIGTO	15	0.3286	1.2543	0.1159
CZ	HOLO	15	-0.3762	-1.4640	0.0835
CZ	RCV	15	0.4094	1.6178	0.0648
CZ	RGC	15	-0.1786	-0.6546	0.2621
CZ	RGNC	15	-0.0021	-0.0076	0.5000
CZ	UCV	15	-0.1325	-0.4820	0.3189
CZ	MV	15	-0.4640	-1.8886	0.0407
CZ	CZ	15	1.0000	*****	0.0000
CZ	CF	15	0.2904	1.0943	0.1468
CZ	DA	15	0.1462	0.5330	0.3015
CZ	PCCV	15	-0.1782	-0.6528	0.2626
CF	DB	15	0.1838	0.6743	0.2560
CF	EXTR	15	0.5802	2.5687	0.0117
CF	LIGIN	15	0.0614	0.2220	0.4139
CF	LIGSO	15	-0.1700	-0.6218	0.2724
CF	LIGTO	15	0.0107	0.0385	0.4850
CF	HOLO	15	-0.1534	-0.5597	0.2926
CF	RCV	15	-0.0676	-0.2445	0.4053
CF	RGC	15	-0.6285	-2.9136	0.0060
CF	RGNC	15	0.6460	3.0516	0.0046
CF	UCV	15	0.0572	0.2067	0.4197
CF	MV	15	-0.9824	-18.9623	0.0000
CF	CZ	15	0.2904	1.0943	0.1468
CF	CF	15	1.0000	*****	0.0000
CF	DA	15	0.2962	1.1180	0.1419
CF	PCCV	15	0.6010	2.7113	0.0089
DA	DB	15	0.6983	3.5177	0.0019
DA	EXTR	15	0.1423	0.5182	0.3065
DA	LIGIN	15	-0.1970	-0.7246	0.2408
DA	LIGSO	15	0.1937	0.7121	0.2445
DA	LIGTO	15	-0.1620	-0.5919	0.2820
DA	HOLO	15	0.1124	0.4078	0.3450
DA	RCV	15	-0.2103	-0.7757	0.2259
DA	RGC	15	-0.3397	-1.3024	0.1077
DA	RGNC	15	0.4237	1.6864	0.0578
DA	UCV	15	-0.0763	-0.2759	0.3935
DA	MV	15	-0.3035	-1.1483	0.1358
DA	CZ	15	0.1462	0.5330	0.3015
DA	CF	15	0.2962	1.1180	0.1419
DA	DA	15	1.0000	*****	0.0000
DA	PCCV	15	0.2922	1.1017	0.1453
PCCV	DB	15	0.1508	0.5502	0.2958
PCCV	EXTR	15	-0.1039	-0.3766	0.3563
PCCV	LIGIN	15	-0.1500	-0.5469	0.2968
PCCV	LIGSO	15	-0.4035	-1.5898	0.0679
PCCV	LIGTO	15	-0.2941	-1.1096	0.1436
PCCV	HOLO	15	0.2953	1.1144	0.1427
PCCV	RCV	15	-0.4398	-1.7658	0.0504
PCCV	RGC	15	-0.4882	-2.0172	0.0324
PCCV	RGNC	15	0.6699	3.2533	0.0031
PCCV	UCV	15	-0.1291	-0.4693	0.3233
PCCV	MV	15	-0.5223	-2.2083	0.0229
PCCV	CZ	15	-0.1782	-0.6528	0.2626
PCCV	CF	15	0.6010	2.7113	0.0089
PCCV	DA	15	0.2922	1.1017	0.1453
PCCV	PCCV	15	1.0000	*****	0.0000