

WELLITON LELIS CÂNDIDO

**REDUÇÃO DE CLORETO EM PARTÍCULAS DE MADEIRA DE EUCALIPTO  
PARA A PRODUÇÃO DE PELLETS**

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  
2019

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

C217r  
2018 Cândia, Welliton Lelis, 1993-  
Redução de cloreto em partículas de madeira de eucalipto  
para a produção de pellets / Welliton Lelis Cândia. – Viçosa,  
MG, 2018.  
viii, 42 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Benedito Rocha Vital.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Referências bibliográficas: f. 35-42.

1. Biomassa florestal. 2. Biocombustíveis. 3. Cloreto.  
4. Eucalipto. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento  
de Engenharia Florestal. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência Florestal. II. Título.

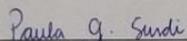
CDO adapt CDD 634.989

WELLITON LELIS CÂNDIDO

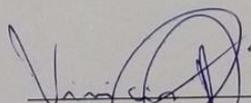
**REDUÇÃO DE CLORETO EM PARTÍCULAS DE MADEIRA DE EUCALIPTO  
PARA A PRODUÇÃO DE PELLETS**

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*.

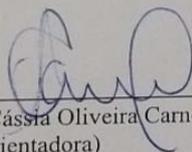
APROVADA: 30 de julho de 2018.



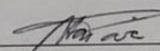
Paula Gabriella Surdi



Vinícius Resende de Castro



Angélica de Cássia Oliveira Carneiro  
(Coorientadora)



Haroldo Nogueira de Paiva



Benedito Rocha Vital  
(Orientador)

## AGRADECIMENTOS

A DEUS.

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

Ao CNPq, pela concessão da bolsa, e à CAPES, pelo apoio financeiro da pesquisa.

Ao Laboratório de Celulose e Papel (LCP/DEF – UFV) pela disponibilidade da infraestrutura do laboratório para a realização do experimento.

Ao meu orientador, Benedito Rocha Vital, e coorientadores Angélica de Cássia Oliveira Carneiro, Haroldo Nogueira de Paiva, Vinicius Resende de Castro e Paula Gabriella Surdi pelos ensinamentos durante o mestrado, pelas experiências trocadas e pela amizade e exemplos de profissionais que levarei por toda minha vida acadêmica, meus sinceros agradecimentos.

Ao Lawrence, em especial, por todo apoio na execução da pesquisa.

Aos meus colaboradores, Éder, Francisco Bizerra, Edna, Bráulio, Fernanda e Sálvio, sem os quais este trabalho não seria possível.

A todos do Laboratório de Propriedades da Madeira (LPM/ DEF – UFV) e Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM/DEF – UFV).

À Êmilly Wakim, um agradecimento especial por estar comigo durante todos os instantes dessa caminhada.

À minha Família, por estar comigo mesmo à distância me dando forças.

E a todos que contribuíram para a realização da minha dissertação de mestrado.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. Objetivos Específicos .....	3
3. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
3.1. Pellets: o mercado e desafios do Brasil como potencial exportador.....	4
3.2. Aspectos gerais da absorção, do transporte e função do cloreto nos vegetais.....	6
3.3. Impactos ambientais causados pelo cloreto presente em biomassa .....	7
3.4. Alternativas para reduzir o cloreto presente na biomassa .....	8
3.4.1. Alteração da fonte potássica na adubação dos cultivos florestais.....	8
3.4.2. Tratamento da biomassa pós-colheita .....	9
3.5. Determinação de cloreto em tecido vegetal.....	11
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	13
4.1. Local do experimento.....	13
4.2. Amostragem da biomassa.....	13
4.3. Determinação da massa seca por parte das árvores .....	14
4.4. Propriedades da biomassa.....	15
4.5. Lavagem da madeira de eucalipto.....	16
4.5.1. Sistema de lavagem das partículas de eucalipto .....	16
4.5.2. Propriedades dos líquidos residuais .....	17
4.6. Quantificação de cloreto na biomassa.....	17
4.6.1. Método de cromatografia de íons .....	18
4.6.2. Método do eletrodo seletivo de íon.....	18
4.7. Análise estatística dos dados .....	20
4.7.1. Propriedades da biomassa por partes da árvore .....	20
4.7.2. Propriedades da madeira de cerne e alburno .....	20
4.7.3. Propriedades das partículas de madeira lavadas .....	20
4.7.4. Teor de cloreto na biomassa .....	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
5.1. Estoque de biomassa e densidade dos componentes da parte aérea da árvore ....	21

5.2. Propriedades químicas da biomassa.....	22
5.2.1. Macro e Micronutrientes presentes nas diferentes biomassas .....	24
5.3. Propriedades da madeira de cerne e alburno .....	25
5.4. Propriedades da madeira lavada .....	27
5.4.1. Teor de cloreto nos componentes da biomassa.....	29
5.4.2. Teor de cloreto nas partículas de madeira de eucalipto após a lavagem...31	
5.4.3. Cloreto presente no líquido residual da lavagem.....	32
6. CONCLUSÕES .....	34
RECOMENDAÇÕES .....	34
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	35

## RESUMO

CÂNDIDO, Welliton Lelis, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2018. **Redução de cloreto em partículas de madeira de eucalipto para a produção de pellets.** Orientador: Benedito Rocha Vital. Coorientadora: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

Os impactos das mudanças climáticas, causadas pelo consumo de combustíveis fósseis, têm incentivado esforços de diversos países do mundo para reduzir as emissões de gases de efeito estufa, através da substituição gradativa destes combustíveis por fontes renováveis de energia, especialmente a biomassa sólida. Nesse contexto, o uso de biomassa florestal para a produção de pellets é uma alternativa para a geração de energia, uma vez que, além de minimizar a dependência dos combustíveis fósseis, reduz a emissão de gases de efeito estufa. O Brasil, por suas características naturais, possui grande potencial como fonte de abastecimento, tendo em conta a dimensão e o volume de produção florestal, principalmente do gênero *Eucalyptus*. No entanto, o elevado teor de cloreto presente nesta biomassa florestal tem causado problemas à saúde humana, devido à formação de gases cancerígenos (dioxinas e furanos), e problemas econômicos como a corrosão e incrustação em sistemas metálicos, fatores que têm restringido a exportação de pellets. Diante do exposto, esse trabalho teve como objetivo principal a redução do teor de cloreto na madeira de eucalipto destinada a produção de pellets, através da lavagem das partículas. Teve como objetivos específicos a determinação das propriedades químicas e o teor de cloreto, empregando-se os métodos do eletrodo seletivo de cloreto e cromatografia de íons para as diferentes partes da árvore, bem como para a madeira lavada. Também foram determinadas as propriedades químicas da madeira de cerne e alburno. Utilizaram-se árvores de um clone de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, aos 84 meses de idade, cultivadas em espaçamento 3 x 2 m, em plantio no município de Coimbra, Minas Gerais, sendo determinados o estoque de biomassa e as propriedades químicas da casca, galhos e folhas. A madeira foi cavaqueada, moída, classificada e lavada para a retirada de íons cloreto. A lavagem foi realizada com água deionizada por refluxo em soxhlet, utilizando-se uma relação água/madeira de 25, 50, 75 ou 100 L kg<sup>-1</sup>. Após a lavagem determinaram-se as propriedades químicas da madeira, além do teor de cloreto, empregando-se os métodos do eletrodo seletivo de íons e cromatografia de íons. O poder calorífico da casca, galhos e folhas atendeu às exigências das normas ENplus (2015) e ISO18122, porém, o teor de cinza e de cloreto ficou acima do permitido por

estas normas. Analisando os componentes do lenho separadamente, constatou-se que o alburno apresentou maiores valores de voláteis, cinzas e holoceluloses, enquanto maiores valores de poder calorífico, carbono fixo, lignina e extrativos totais foram observados para o cerne. De modo geral, a lavagem das partículas não afetou significativamente as propriedades energéticas da madeira. A lavagem das partículas com a menor relação água/madeira ( $25 \text{ L kg}^{-1}$ ) foi suficiente para remover íons cloreto e atender às exigências das normas ENplus (2015) e ISO18122.

## ABSTRACT

CÂNDIDO, Welliton Lelis, M.Sc. Universidade Federal de Viçosa, July, 2018. **Reduction of chloride in eucalyptus wood particles for the production of pellets.** Advisor: Benedito Rocha Vital. Co-Advisor: Angélica de Cássia Oliveira Carneiro.

The impacts of climate change caused by the consumption of fossil fuels have stimulate efforts by various countries around the world to reduce greenhouse gas emissions by gradually replacing these fuels with renewable energy sources, especially solid biomass. In this context, the use of forest biomass for the production of pellets is an alternative for the generation of energy, since in addition to minimizing the dependence of fossil fuels, it reduces the emission of greenhouse gases. Brazil, by its natural characteristics, presents itself as a source of promising supply, taking account the size and volume of forest production, mainly of the genus *Eucalyptus*. However, the high chloride content in this forest biomass has caused human health problems, due to the formation of carcinogenic gases (dioxins and furans), and economic problems, such as corrosion and incrustation in metallic systems, has restricted the export of pellets. In view of the above, this work had as main objective the reduction of chloride content in the eucalyptus wood destined to the production of pellets, through the washing of particles. Specific objectives were the determination of the chemical properties and the chloride content using the methods of the selective electrode chloride and ion chromatography for the different parts of the tree, as well as for the washed wood. The chemical properties of heartwood and sapwood were also determined. We used trees of one clone of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, at 84 months of age, cultivated in spacing 3 x 2 m, were harvested from a plantation in the municipality of Coimbra, Minas Gerais, and the biomass stock and properties chemical properties of bark, twig and leaf. The wood was cavaqueada, ground, classified and washed for the removal of the chloride ions. Washing was carried out with deionized water in reflux in soxhlet using a water / wood ratio of 25, 50, 75 or 100 L kg<sup>-1</sup>. After the washing, the chemical properties of the wood were determined, besides the determination of the chloride content using the methods of the ion selective electrode and ion chromatography. The calorific value of the bark, twig and leaf met the requirements of the ENplus (2015) and ISO18122 standards, however, the gray and chloride content were higher than allowed by these standards. Analyzing the wood components separately, it was verified that the sapwood presented higher values of volatiles, ashes and holocelluloses, already at the core higher values of calorific value,

fixed carbon, lignin and total extractives. In general, washing the particles did not significantly affect the energy properties of the wood. The washing of the particles with 25 L kg<sup>-1</sup> has been sufficient for removal of chloride and compliance with the ENplus (2015) and ISO18122 standards.

## 1. INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial é dependente da utilização de combustíveis fósseis, porém, esses são as principais fontes de produção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), gás metano (CH<sub>4</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e hidrofluorcarbonetos (HFC). Estes gases formadores de efeito estufa (GEE) são os principais responsáveis por elevar as temperaturas da Terra (MASNADI et al., 2015).

O Brasil, em 12 de setembro de 2016, reafirmou o Acordo de Paris, compromisso internacional para reduzir emissões de gases de efeito estufa na atmosfera e, assim, frear o aquecimento global. O governo se comprometeu, oficialmente, a reduzir as emissões em 37 % até 2025, e em 43 % até 2030, tendo como base o ano de 2005 (GOLDEMBERG, 2017).

As preocupações globais em relação aos impactos ambientais causados pelas fontes não renováveis de energia, o declínio de suas reservas, instabilidade dos preços e questões de segurança têm reforçado a necessidade da diversificação da matriz energética global (GARCIA et al., 2018). Segundo Bonassa et al. (2018), o desenvolvimento de tecnologias de densificação da madeira e, conseqüentemente, o aumento do seu potencial energético é uma alternativa para minimizar a dependência dos combustíveis fósseis, além de reduzir a emissão de gases de efeito estufa.

A União Europeia é um dos principais importadores de pellets, uma vez que os países pertencentes a esse grupo não possuem capacidade suficiente de processamento da madeira para abastecer o mercado interno (DAFNOMILIS et al., 2018). Neste contexto, houve um aumento no consumo de pellets na Europa, principalmente para a geração de energia elétrica, aquecimento residencial e geração de calor em caldeiras no setor industrial (TAURO et al., 2018).

O Brasil se destaca pelo potencial produtor de pellets em virtude de sua área de florestas plantadas, além de sua produtividade volumétrica. Em 2016, a área total de florestas plantadas foi de 7,84 milhões de hectares e produtividade média de 35,7 m<sup>3</sup> ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> (IBA, 2017). O *Eucalyptus* é o principal gênero utilizado no segmento de florestas plantadas no país, representando 72,32 % de toda a área plantada (IBA, 2017), uma vez que apresenta vantagens como rápido crescimento e adaptabilidade às condições edafoclimáticas. Entretanto, a biomassa florestal presente no Brasil apresenta uma composição química muito variável, elevado teor de cinzas, baixa

densidade energética e principalmente a presença de elevado teor de cloreto e inorgânicos (ENplus, 2015; PEREIRA et al., 2016).

O cloreto presente na biomassa florestal é oriundo de diferentes fontes, dentre elas as reservas minerais do solo, água da chuva e principalmente na adubação com fertilizantes. O Brasil, por estar localizado na zona tropical do planeta, embora possua condições edafoclimáticas favoráveis para produção de biomassa, apresenta precipitação proveniente majoritariamente da evaporação da água de oceanos, com altas concentrações molares de íons inorgânicos dissolvidos, contendo altas concentrações de cloreto (ESCOBAR, 2016). Além disso, segundo Granjeiro e Cecílio Filho (2006), há uma excessiva disponibilização de cloreto às culturas de eucalipto via adubação com KCl (cloreto de potássio), uma vez que essa fonte tem menor custo em relação ao demais fertilizantes potássicos e disponibiliza maiores concentrações de  $K_2O$ .

A excessiva presença de cloreto em combustíveis sólidos oriundos desta biomassa florestal acarreta uma série de problemas à saúde humana, além de perdas econômicas. Durante a combustão desta fonte de energia há formação de compostos organoclorados (dioxinas), que são responsáveis por uma série de doenças em seres humanos, principalmente por serem substâncias cancerígenas. Além disso, durante a combustão de biomassas em temperaturas entre 500 e 800 °C, há formação de gases contendo  $Cl_2$ , HCl, NaCl e KCl, que podem causar corrosão de ligas metálicas (NIELSEN et al., 2000).

Atualmente nota-se uma crescente preocupação, especialmente de países importadores, quanto à qualidade e sustentabilidade da produção de pellets. A União Europeia criou as normas de comercialização de pellets ENplus (2015) e a ISO18122 (2015), as quais estabelecem que os níveis aceitáveis de cloreto em pellets para uso residencial e industrial seja de 0,02 e 0,03 %, respectivamente. Portanto, aliada à crescente utilização de pellets, observa-se que as exigências relacionadas à sua qualidade são cada vez maiores. Segundo Escobar (2016), embora a produção de eucalipto no Brasil apresente um cenário promissor, a madeira de eucalipto e, conseqüentemente, o produto densificado (pellets) gerado desta, apresenta taxas de cloreto de até cinco vezes acima do permitido pelas normas internacionais.

Nesse contexto, tornam-se importantes os estudos relacionados à qualidade da matéria-prima. Dentre as alternativas para a adequação do teor de cloreto presente na

madeira, tem-se a possibilidade de alterar a fonte potássica na adubação para fertilizantes que não possuam cloreto, por exemplo, sulfato de potássio e/ou adubos orgânicos. Outra alternativa, é a utilização de tratamentos pós-colheita da biomassa, como a torrefação e a lavagem da madeira. A primeira opção, por utilizar energia para o tratamento térmico da biomassa, leva ao aumento do custo de produção. Destaca-se então, a lavagem da biomassa como alternativa promissora de redução dos teores de cloreto, uma vez que esses íons são solúveis em água. Ademais, essa alternativa demanda menos energia no processo e pode usar o próprio vapor presente nas indústrias de produção de pellets para a retirada de cloreto.

Desta forma, visando contribuir com a adequação da matéria-prima para a produção pellets e atender as exigências das normas internacionais de comercialização, buscou-se, neste trabalho, a redução do teor de cloreto através da lavagem de partículas de madeira de eucalipto.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Reduzir o teor de cloreto na madeira de eucalipto destinada à produção de pellets através da lavagem de partículas.

### **2.2. Objetivos Específicos**

- I. Determinar as propriedades químicas da folha, casca, galho e tronco para a geração de energia;
- II. Determinar as propriedades químicas da madeira de cerne e alburno;
- III. Reduzir o teor de cloreto em partículas de madeira de eucalipto, utilizando diferentes razões de água;
- IV. Determinar as propriedades químicas da madeira lavada;
- V. Determinar o teor de cloreto, pelos métodos do eletrodo seletivo de íons e cromatografia de íons, para as diferentes partes da árvore e para a madeira lavada.

### **3. REVISÃO DE LITERATURA**

#### **3.1. Pellets: o mercado e desafios do Brasil como potencial exportador**

O pellet é um biocombustível sólido resultante da compactação – peletização da biomassa lignocelulósica. Devido às suas características de alta densidade, é um biocombustível de alto valor energético (aproximadamente 18 MJ/kg), com Poder Calorífico Inferior (PCI) >4600 kcal/kg, baixa umidade (7 a 10 %), diâmetro de 6 a 18 mm, facilidade de manuseio, transporte e armazenamento, o que resulta em economia de espaço físico no armazenamento e no transporte (ESCOBAR, 2016). A combustão é altamente eficiente com reduzidas emissões de compostos químicos ou compostos orgânicos voláteis, tornando os pellets uma das formas de aquecimento menos poluente que os resíduos lignocelulósicos ou de lenha natural (FAO, 1990).

Estas características dos pellets aliadas ao aumento de políticas que visam a redução da dependência dos combustíveis fósseis, o aumento da segurança de suprimento energético e a minimização dos impactos da elevação de seus preços, promovem um aumento ano a ano na produção e consumo de pellets no mundo. O mercado de pellets é dividido em dois segmentos principais, destinados ao uso residencial e industrial. A União Europeia destaca-se como o maior mercado produtor e consumidor de pellets para aquecimento (uso doméstico). Na maior parte da Europa, onde muitos países têm altos impostos sobre combustíveis derivados de petróleo para aquecimento, a demanda de pellets hoje é mais impulsionada pela mudança do clima do que pelos preços do petróleo (ESCOBAR, 2016).

Prevê-se que a procura futura no Reino Unido e na UE se estabilize até 2020. Contudo, espera-se um grande crescimento no Japão e na Coreia a partir daquele ano. A Coreia do Sul é o maior importador de pellets de madeira da Ásia-Pacífico. De acordo com a Korea Forest Biomass Association, suas importações podem subir de 1.5 milhão de toneladas em 2015 para mais de 8.5 milhões de toneladas em 2022 (WPAC, 2017).

Os pellets representam menos de 1 % do consumo mundial de bioenergia (Biotrade2020, 2016). Quase 50 % da produção é contabilizada pela UE, seguida pela América do Norte com 33 %; países como China e Rússia atuam com uma fatia menor do mercado que, de forma conjunta, é de cerca de 13 % (REN21, 2016). Isto indica que a América do Sul, e especialmente o Brasil, pode crescer rapidamente. Os fluxos

comerciais estão emergindo e o Brasil pode se tornar um importante fornecedor de pellets de madeira para a UE (ABIPEL, 2013; LAMERS et al, 2014).

No mercado dos pellets a normalização é utilizada, cada vez mais, como um meio, como em todos os mercados, para se alcançar qualidade. A UE, através da CEN (Comitê Europeu de Normalização), estabeleceu desde 1995 todas as propriedades relevantes dos combustíveis sólidos, que incluem as informações normativas de análise para a forma, classe, propriedade, e características físico-químicas e mecânicas que devem ser fornecidas, como densidade, umidade durabilidade, largura, cinzas e finos, como taxas de nitrogênio, cloro e enxofre e outros metais pesados se existentes (ESCOBAR, 2016). Com isso, o European Pellets Council - (EPC), responsável pela implementação de ENplus, foi originalmente criado em 2010 pelo Deutsches Pelletinstitut GmbH (DEPI) para padronizar a qualidade do sistema de certificação dos pellets de madeira no mercado energético (PELLCERT, 2016).

No mercado internacional são definidas estas duas classes para os pellets de madeira: uma com qualidade superior premium e outra considerada padrão. A única diferença está no teor limite de cinzas inorgânicas. A norma ISO 17225-2 divide os pellets de madeira em três classes de qualidade para o uso residencial, sendo a ENplus-A1 considerada premium, a ENplus-A2 uma classe intermediária, e a EN-B menos restritiva na maioria das características dos pellets de madeira (HAHN, 2004). Da mesma forma a ISO 18122 existe para uso industrial. Os compostos mais controlados são os teores de cloro e o enxofre, pela formação de gases mutagênicos, como dioxinas e furanos, e o teor de cinzas (abrasivo e prejudicial ao processo termodinâmico).

De forma geral, a biomassa brasileira, na sua maioria, apresenta altas taxas de cloro (Keene et al., 1986; De Mello, 2001) o qual inviabiliza o enquadramento nas normas internacionais. A formação de dioxinas em função do cloro é a problemática central do uso da biomassa brasileira no mercado mundial de pellets de biomassa, tema que será apresentado e discutido nos capítulos seguintes.

Atualmente, existem apenas 13 fábricas de pellets operando no Brasil, com uma produção total de 75.000 toneladas/ano, utilizando somente 37 % do total da capacidade instalada de 200.750 toneladas/ano (GARCIA et al., 2017). O país conta com 105 milhões de hectares de áreas degradadas disponíveis para diferentes usos, principalmente para o cultivo de florestas energéticas, sendo o eucalipto a principal espécie em potencial.

Nesse contexto o Brasil apresenta grande potencial para participação no mercado internacional de pellets de madeira. Entretanto, apesar das características produtivas para geração deste biocombustível, ainda existem barreiras técnicas, econômicas, logísticas e, principalmente, de adequação da qualidade às normas internacionais de comercialização.

### **3.2. Aspectos gerais da absorção, do transporte e função do cloreto nos vegetais**

Segundo Taiz e Zeiger (2013), o cloro é encontrado nas plantas na forma de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), permanecendo na forma iônica. Uma das principais funções na planta é sua mobilidade como ânion no processo de fotossíntese (KUSUNOKI et al., 2007). Segundo Guerra (2015) o cloro é um micronutriente, pois é absorvido em baixas quantidades. No entanto, é essencial às plantas e sua deficiência pode prejudicar o desenvolvimento normal das culturas e, conseqüentemente, sua produção, pois sendo um elemento essencial, o cloro afeta indiretamente no crescimento das plantas, atuando na abertura e fechamento das células estomáticas (CHURCHILLE SZE, 1984).

A concentração de cloreto na matéria seca pode chegar a 100 ppm, e varia de acordo com a absorção pela planta. Quanto à quantidade nutricional requerida pelas culturas, ressalta-se que as plantas absorvem geralmente esse ânion em níveis muito maiores que o necessário (TAIZ e ZEIGER, 2013; MALAVOLTA, 2006). Embora a importância desse elemento seja conhecida, há poucos relatos de como ele se acumula na biomassa e como sua correlação com as culturas e manejo (SILVÉRIO, 2016).

O cloreto assimilado pelas plantas é oriundo de diferentes fontes, dentre elas as reservas do solo, fertilizantes, água da chuva e poluição aérea. Vale ressaltar que a quantidade de cloreto na atmosfera e na água de chuva depende da distância do mar (FAQUIN, 2005). Segundo Escobar (2016), a precipitação de água proveniente majoritariamente dos oceanos contém altas concentrações molares de íons inorgânicos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) dissolvidos, podendo chegar a 85 % de cloreto. Este cloreto deposita no solo e é absorvido pelas plantas em seu processo de crescimento.

Além do cloreto presente na água da chuva, os solos também recebem grandes quantidades de cloreto na adubação, proveniente do fertilizante cloreto de potássio (KCl). Este fertilizante representa 90 a 95 % do potássio aplicado nas áreas agricultáveis (MALAVOLTA, 2006; WHITEHEAD, 1985). Estes mesmos autores afirmam que plantas adubadas com KCl apresentaram altas concentrações de cloreto

em sua biomassa, sendo esse o segundo ânion absorvido mais rapidamente pelas plantas, após o  $\text{NO}_3^-$ .

Segundo Equiza et al. (2017), a disponibilidade excessiva de cloreto às culturas pode acarretar uma série de efeitos negativos às plantas, como clorose e/ou necrose, redução das taxas fotossintéticas e senescência prematura das folhas. Entretanto, apesar da grande disponibilidade de cloreto nos solos das regiões tropicais, a carência desse elemento pode causar uma série de danos às plantas (ESCOBAR, 2016). Maia et al. (2018), estudando a influência do cloreto em água para fins de irrigação, constataram que o cloreto quando absorvido pelas raízes é transportado para as folhas, onde é acumulado. Os sintomas típicos de deficiência do cloreto aparecem nas folhas e inclui murcha, enrolamento, bronzeamento e clorose dos folíolos, além de severa inibição do crescimento radicular.

### **3.3. Impactos ambientais causados pelo cloreto presente em biomassa**

Durante a combustão de biomassas florestais são produzidas cinzas que podem ser de diversos tamanhos, sendo designadas como cinzas de fundo (ou escórias) e cinzas volantes. A fração mais fina (cinzas volantes,  $< 1 \mu\text{m}$ ) contém cloretos alcalinos, sulfatos e alguns elementos vestigiais (ex: Pb e Zn). Por outro lado, a fração mais grosseira das cinzas ( $> 1 \mu\text{m}$ ) é composta por voláteis contendo elementos como Ca, Si, Mg, Al, Fe, Mn e P que se mantiveram nas fases sólidas e/ou líquidas durante o processo de combustão (VASSILEV et al., 2013).

Sippula (2008) afirma que a formação de partículas de cinzas volantes na combustão de biomassa é uma problemática, pois provoca corrosão e incrustação das superfícies dos sistemas de troca de calor, além da sua dispersão no ar atmosférico. De acordo com Ferreira (2013), essas podem conter altas concentrações de cloretos alcalinos, componentes inorgânicas (metais pesados, especialmente Cd e Zn), e componentes orgânicos poluentes, como dioxinas policloradas, furanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

O mecanismo de corrosão promovido pelo cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) na combustão passa pela etapa de formação do ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ), que penetra entre os poros e rachaduras do aço, formando cloreto de ferro ( $\text{FeCl}_2$ ), que volatiliza na temperatura em que ocorre a combustão ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e, por fim, é oxidado na presença de oxigênio, liberando o cloro gasoso ( $\text{Cl}_2$ ) (ANTUNES e OLIVEIRA, 2013).

De acordo com as duas especificações, ENplus (2015) e a ISO 18122, deve-se considerar na qualificação de combustíveis sólidos os teores de Cl, Al, Si, K, Na, Ca, Mg, Fe, P presente na biomassa, uma vez que esses compõem as cinzas, e podem acarretar incrustação e corrosão.

Segundo Ribeiro e Assunção (2002), além das perdas econômicas causadas pelos problemas citados anteriormente, os gases resultantes da queima das biomassas também estão ligados a uma série de neoplasias, devido à presença de substâncias cancerígenas. Esses compostos podem estar presentes tanto no material particulado (cinzas) quanto na fase gasosa do processo de combustão da biomassa. Dentre essas substâncias destacam-se as dibenzo-para-dioxinas policloradas (PCDDs) e os dibenzofuranos policlorados (PCDFs), comumente chamadas de dioxinas e furanos. Essas duas classes de compostos aromáticos tricíclicos possuem propriedades físicas e químicas semelhantes. Durante a combustão da biomassa o cloreto presente se liga aos anéis benzênicos desses compostos, possibilitando a formação de um número maior de congêneres, geralmente 75 para as dioxinas e 135 para os furanos.

### **3.4. Alternativas para reduzir o cloreto presente na biomassa**

#### **3.4.1. Alteração da fonte potássica na adubação dos cultivos florestais**

Segundo Teixeira (2011), as árvores de eucalipto respondem bastante ao potássio, principalmente em solos com baixos teores de  $K_2O$ . O potássio é o nutriente que mais influencia a atividade do tecido do câmbio e, conseqüentemente, no crescimento em diâmetro da árvore. Na planta, o potássio participa da ativação da catálise biológica, promove o metabolismo do nitrogênio e a síntese de proteínas, contribui com a regulação osmótica (absorção e perda de água) e promove a síntese de açúcares, bem como seu deslocamento para os tecidos onde são armazenados.

Os principais fertilizantes potássicos utilizados na agricultura são o cloreto de potássio KCl (60 a 62 % de  $K_2O$  e 48 % de Cl), o sulfato de potássio  $K_2SO_4$  (50 a 53 % de  $K_2O$  e 17 % de S), o nitrato de potássio  $KNO_3$  (44 a 46 % de  $K_2O$  e 13 a 14 % de N) e o sulfato de potássio e magnésio  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$  (22 % de  $K_2O$ , 22 % de S e 12 a 18 % de Mg). Dentre essas fontes, o KCl representa a maior parte do mercado, com aproximadamente 95% de todo o potássio usado na agricultura proveniente daquela fonte, uma vez que esse fornece um alto teor  $K_2O$  a custos inferiores aos demais adubos (GRANJEIRO e CECÍLIO FILHO, 2006).

Entretanto, a utilização de KCl acarreta uma elevada disponibilização de cloreto as culturas (SILVÉRIO, 2016). Entre as alternativas à utilização do KCl está o aproveitamento das cinzas do processo de combustão (FERNANDES et al., 2013). Elas normalmente contêm baixos teores de potássio, o que implica na necessidade de aplicação de maiores doses. Porém, elas são também fontes de outros nutrientes, como por exemplo, fósforo, nitrogênio, cálcio e magnésio (DE OLIVEIRA et al., 2006).

Uma alternativa para a disponibilização do potássio é a utilização de adubos orgânicos, como dejetos de animais domésticos misturados com restos vegetais. Estes fornecem nutrientes para as plantas, incorporam matéria orgânica e favorecem a ação de microrganismos presentes no solo, que são importantes na decomposição da serapilheira e na disponibilização dos nutrientes (BELLOTE e NEVES, 2001). Além disso, existem também várias rochas que podem ser efetivas no suprimento de potássio, mesmo quando aplicadas *in natura*. Os minerais portadores deste elemento nessas rochas são normalmente a flogopita, biotita e/ou feldspatóides (Martins et al., 2008).

Esses minerais mostraram significativa liberação de potássio, com potencial para uso como fontes de potássio quando moídas e utilizadas de maneira análoga ao calcário (CASTRO et al., 2005). Entretanto, ressalta-se que tanto adubos orgânicos quanto as rochas requerem uma grande quantidade disponibilizada no solo para atender à demanda das plantas, uma vez que a concentração dos nutrientes nestas fontes é baixa.

### **3.4.2. Tratamento da biomassa pós-colheita**

#### *A. Torrefação da biomassa*

A torrefação da biomassa consiste em submetê-la a um aquecimento controlado em condições de baixa disponibilidade de oxigênio (VAN DER STELT et al., 2011). O tratamento é aplicado normalmente entre 200 e 300 °C, sendo o efeito da temperatura dependente das demais variáveis, como tempo de aquecimento, composição química e umidade inicial da biomassa utilizada (ESTEVES e PEREIRA, 2009; ALMEIDA et al., 2010). Pincelli (2011), afirma que a torrefação visa concentrar carbono na biomassa e reduzir os percentuais de oxigênio, além de reduzir o teor de inorgânicos (cinzas) e de cloreto. Ferreira (2013) verificou uma redução na concentração de íons cloreto após a torrefação de biomassa de eucalipto devido à liberação dos cloretos na fase gasosa, principalmente na forma de HCl.

Pimchuai et al. (2010) afirmam que, dependendo da severidade da torrefação, o material pode permanecer com até 98 % do conteúdo energético original e obter uma redução substancial de cloreto de até 70 %. Segundo Ren et al. (2017), a torrefação da biomassa em temperaturas de 250 a 300 °C reduz entre 60 e 80 % o teor de cloreto, corroborando os autores acima.

#### B. Lavagem da biomassa

Segundo Pinho (2010), a lavagem da biomassa é um mecanismo complexo em que a fase sólida (biomassa florestal) se relaciona com a fase líquida (água). A biomassa florestal apresenta na sua constituição elevadas quantidades de elementos alcalinos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) e cloretos ( $\text{Cl}^-$ ), sendo que cada um apresenta solubilidade diferente. A passagem de um determinado elemento para a água da lavagem depende não só da quantidade em que este se encontra presente na biomassa, mas principalmente da sua própria solubilidade.

A lavagem para a retirada de inorgânicos pode ser feita com água ou utilizando uma solução ácida, como ácido sulfúrico (JENKINS et al., 2003). Estes mesmos autores afirmam que, de modo geral, a lavagem apenas com água permite a remoção de metais alcalinos e cloretos. Quando há um pré-tratamento com solução ácida, promove-se a remoção parcial destes inorgânicos, técnica que permite uma maior remoção destes materiais, cerca de 70 a 90 %. Romão (2011) conseguiu reduzir em quatro vezes o teor de cloreto em madeira de *Eucalyptus grandis* após uma pré-hidrólise ácida com ácido sulfúrico. A utilização de uma solução ácida é mais vantajosa que a utilização de água, contudo, apresenta desvantagens das quais se podem destacar o maior custo dos reagentes e a dificuldade do tratamento do efluente líquido (JENKINS et al., 2003).

Segundo Escobar (2016), de modo geral não existem técnicas adequadas para a extração de inorgânicos da madeira de eucalipto, fato que implica na dificuldade de comercialização no mercado internacional para fins energéticos. As poucas técnicas patenteadas (número (WO2009/003920A1) (US 2012/0151835 A1); (US 2013/0232865 A1); (US2014/014592A1); (US2014109469A1); (US 2014/0223811 A1); (WO2015/095471A1)) para extração de inorgânicos são destinadas à biomassa de forma geral, sem considerar as especificidades do gênero *Eucalyptus*, e apresentam limitações, como por exemplo, o limite de detecção e principalmente

confiabilidade dos resultados, além de exigirem um pré-tratamento térmico, muitas vezes acrescidos de insumos.

Escobar (2016) desenvolveu um método para a remoção de substâncias inorgânicas na biomassa de eucalipto, principalmente cloreto, o qual foi depositado no Instituto Nacional de Propriedade Intelectual - INPI, sob numeração BR 10 2016 023862 5. O autor conseguiu remover íons cloreto da madeira de *Eucalyptus* sp., tendo o material resultante do estudo, menos que 0,02 % de cloreto.

Jensen et al. (2001) estudando a extração de cloreto em palha de trigo pelo método da lavagem em água, verificou que 90 % do cloreto foi extraído após 20 minutos de lavagem da palha a uma temperatura de 80 °C. Miles et al. (1995) estudando a lavagem de madeira, proveniente de sólidos urbanos misturados com palha de trigo, obteve uma redução de 50 % do teor de cloreto após a lavagem da biomassa com água a 100 °C por um período de 16 h.

### **3.5. Determinação de cloreto em tecido vegetal**

O cloro na forma de cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) é um dos principais ânions inorgânicos presentes em água, presente nas diversas biomassas, existindo diversas técnicas para sua extração e quantificação (SILVÉRIO, 2016). Um dos métodos preconizados na *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* é a titulação argentométrica (Método de Mohr), que consiste na utilização de um titulante, solução padrão de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), utilizando o sal dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) como indicador de cloreto (BEZERRA et al., 2018).

Segundo Francisco (2018) a titulação argentométrica é uma forma de análise gravimétrica empregada na análise química, para determinar a quantidade de um elemento, radical ou composto presente em uma amostra a partir da insolubilidade dos sais de prata que são formados por titulação da solução do analito com nitrato de prata. Logo, o método baseia-se na precipitação do íon cloreto com nitrato de prata. O Método argentométrico pode sofrer interferência de substâncias presentes na solução titulada, como brometo, iodeto e cianeto, quando encontrados em concentrações equivalentes à de cloreto. Outros íons como sulfeto, tiosulfato e sulfito também podem interferir, mas esses podem ser removidos por tratamento com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (ASSOCIATION, 1989; CAPELO et al., 2007).

A mercurimetria também pode ser utilizada na determinação de cloreto. O método é baseado na titulação do cloreto com solução padrão de nitrato de mercúrio  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ . O ponto final da titulação é determinado com o auxílio de indicadores, como nitroprussiato de sódio ou difenilcarbazona, os quais produzem, respectivamente, uma turvação causada pela formação de um precipitado branco de nitroprussiato de mercúrio e um complexo azul-violeta (SILVA et al., 1999). O método mercurimétrico pode sofrer interferência do brometo e iodeto, que podem ser titulados com  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  da mesma maneira que o cloreto; ressalta-se que íons cromato, férrico e sulfito interferem quando presentes acima de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  (ASSOCIATION, 1989).

Tem-se também o método potenciométrico, que segundo Ferreira (2013), pode ser utilizado para a determinação de cloreto em diversos tipos de biomassa. Chango et al. (2018) afirmam que o método potenciométrico é baseado em medições da força eletromotriz do elemento e que são quase sempre realizadas com eletrodos de íons seletivos (ISEs). Com isso, a potenciometria de eletrodos de íons seletivos tem ampla gama de aplicações, que vai desde determinações de íons na água e outros meios, até a análise em diversas biomassas. O método potenciométrico pode sofrer interferência de íons como o iodeto e do brometo, os quais também são titulados como o cloreto. Amostras contaminadas com impurezas, como partículas de solo, geralmente, requerem um pré-tratamento. Quando a contaminação é menor, alguns contaminantes podem ser destruídos simplesmente pela adição de ácido nítrico (ASSOCIATION, 1989).

Visto que os métodos químicos podem sofrer interferência, além das limitações quanto à sensibilidade e reprodutibilidade, umas das técnicas mais utilizadas para a determinação do percentual de cloreto é a cromatografia de íons (IC). A cromatografia de íons é uma técnica regulamentada pela norma *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Segundo Michalski (2006) a cromatografia iônica pode ser utilizada para a determinação de solutos iônicos, tais como ânions inorgânicos, cátions inorgânicos (incluindo metais alcalinos, metais alcalino-terrosos, metais de transição), ácidos carboxílicos, fosfônicos e sulfônicos, detergentes, carboidratos, bases orgânicas de baixo peso molecular e complexos metálicos iônicos. Devido a seu amplo espectro de ação, atualmente a cromatografia de íons é a técnica mais difundida e utilizada para determinação de cloreto em diversos compostos (JACKSON, 2001; SILVEIRA et al., 2014; ESCOBAR, 2016; VIANA et al., 2018).

## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Local do experimento

Foram utilizadas árvores de um clone de *Eucalyptus urophylla* X *Eucalyptus grandis*, provenientes de plantio comercial, localizado no Sítio Sucanga, Município de Coimbra, Minas Gerais, nas coordenadas 20° 50'43.97" S e 42° 53'06.04" O. O clima da região é do tipo Cwb, segundo a classificação de Köppen, mesotérmico úmido com verões chuvosos e invernos secos (Vianello e Alves, 1991). Outras informações referentes à área de estudo e ao plantio estão descritas na Tabela 1.

**Tabela 1** - Informações referentes ao talhão onde foram colhidas as árvores.

Idade (anos)	7
Espaçamento (m)	3x2
DAP médio (cm)	17
<b>Adubação</b>	
Plantio	110g – Formulação NPK: 06–30–06
Cobertura	110 g – Formulação KCl

### 4.2. Amostragem da biomassa

Para a estimativa da biomassa estocada na madeira, casca, galhos, folhas, foi realizada cubagem rigorosa de três árvores-amostras empregando o método proposto por Smalian (SOARES et al., 2011). De cada árvore, foram retiradas as folhas e galhos, os quais foram depositados, separadamente, em lonas para posterior pesagem. Após a pesagem das folhas, cascas, galhos e madeira de cada árvore, retiraram-se amostras de aproximadamente 3 kg de cada uma das partes, as quais foram devidamente separadas em sacos plásticos e levadas ao laboratório para a determinação das propriedades físicas, químicas e estimativa da biomassa para cada uma das partes da árvore.

A amostra de folhas continha material verde com diferentes tamanhos; a amostra de galhos, apenas os que estavam vivos, com diferentes diâmetros; e as amostras de cascas foram coletadas ao longo do tronco de cada árvore amostrada. Do tronco foram retirados seis discos, a 0, DAP, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial de cada árvore, além de seis toretes de 1 m de comprimento nessas mesmas posições. Os discos foram armazenados em sacos plásticos devidamente vedados para evitar a perda de umidade. Os toretes também foram armazenados em sacos plásticos, para posteriormente serem levados ao laboratório onde foram descascados e realizada a separação da madeira de cerne e alburno. Posteriormente, as amostras foram moídas em moinho martelo, sendo

que as partículas produzidas foram armazenadas vedadas em sacos plásticos. Das partículas, retirou-se uma amostra composta com aproximadamente 1 Kg, sendo 500 g de cerne e 500 g de alburno, e foram determinadas as propriedades químicas e realização dos tratamentos de lavagem da madeira.

#### 4.3. Determinação da massa seca por parte das árvores

A biomassa seca dos galhos e das folhas de cada árvore amostrada foi determinada a partir da equação 1 (SOARES et al., 2011):

$$BS = \frac{(PUc \times PSa)}{PUa}$$

em que:

BS = Biomassa de galhos ou folhas, em kg;

PUc = Massa de matéria úmida total de folhas ou galhos, em campo, em kg;

PUa = Massa de matéria úmida da amostra levada ao laboratório, em kg; e

PSa = Massa de matéria seca da amostra, em kg.

De cada disco foram retiradas duas cunhas opostas passando pela medula, as quais foram identificadas e destinadas à determinação da densidade básica da madeira. Para a determinação da densidade básica da casca, utilizou-se uma amostra composta, retirada ao longo do fuste. Os procedimentos utilizados para determinação da densidade básica da madeira e da casca estão de acordo com o método de imersão em água, segundo a norma NBR 11941-02 (ABNT, 2003). Os valores de densidade foram calculados a partir da média dos discos das respectivas cunhas para a madeira, e das amostras para a casca.

Para a determinação da biomassa seca da madeira ou da casca dos fustes das árvores amostras, utilizou-se a equação 2 (SOARES et al., 2011):

$$BS = V \times (DBM)\text{ou} (DBC)$$

em que:

BS = Biomassa da madeira ou da casca, em kg;

V = Volume de madeira ou da casca, em m<sup>3</sup>;

DBM = Densidade básica média da madeira, em kg m<sup>-3</sup>;

DBC = Densidade básica média da casca, em kg m<sup>-3</sup>.

Os valores médios de biomassa de madeira, bem como de cada componente das árvores, foram utilizados para a extrapolação por hectare.

#### **4.4. Propriedades da biomassa**

Para a determinação do teor de umidade da madeira, da casca, dos galhos e das folhas, inicialmente obteve-se a massa úmida das amostras, as quais foram levadas em estufa de circulação de ar, à  $103 \pm 2$  °C até atingir massa constante, seguindo a metodologia descrita na norma DIN EN 14774-1 (Deutsches Institut Für Normung, 2010a).

A composição química das folhas, cascas, galhos, cerne, alburno e para as partículas de madeira foi determinada antes e após a lavagem.

O poder calorífico superior foi obtido de acordo com a norma da DIN EN 14918 (Deutsches Institut Für Normung, 2010b). Para tal, utilizou uma bomba calorimétrica adiabática IKA300.

O teor de extrativos totais na madeira foi determinado, segundo a norma TAPPI T 204 cm-97 (1997). O teor de lignina Klason foi determinado de acordo com os procedimentos descritos por Gomide e Demuner (1986).

A lignina solúvel em ácido foi determinada a partir do filtrado resultante da análise da lignina Klason, pela 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 e subtraindo do teor de cinzas da amostra.

A determinação do teor de holocelulose foi estimada por diferença, da seguinte forma:  $\text{Holocelulose (\%)} = 100 - (\% \text{ Extrativos totais} + \% \text{ Lignina} + \% \text{ Cinzas})$  (BIANCHE, 2009).

A determinação dos teores de materiais voláteis (MV), cinzas (CZ) e carbono fixo (CF) seguiu os procedimentos preconizados na norma NBR 8112 (ABNT, 1983).

A determinação do teor de minerais da madeira (cerne e alburno), cascas, galhos e folhas, foi realizada segundo os procedimentos descritos por Castro (2014). Para determinar as concentrações de macronutrientes (P, K, Ca, Mg, S) e micronutrientes (Zn, Cu, Mn e Fe) utilizou-se a digestão nítrico-perclórica, com a adição de ácido nítrico e ácido perclórico na proporção 4:1. Posteriormente, para a determinação do fósforo e do enxofre foi utilizado um espectrofotômetro a 725 nm. O potássio foi determinado pela emissão de luz no fotômetro de chama. Para o cálcio, magnésio e

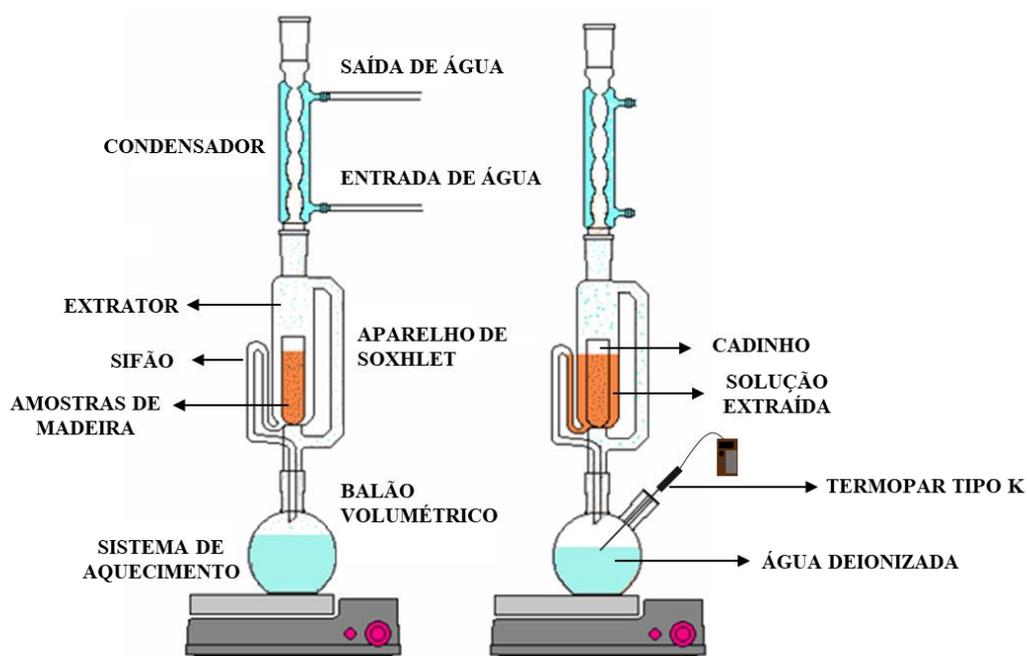
micronutrientes realizou-se a leitura da emissão de luz no espectrômetro de absorção atômica. Para a análise de nitrogênio (N) utilizou-se a digestão sulfúrica, e determinou-se a sua concentração pelo método Kejdhall. A concentração de boro (B) foi determinada pela calcinação e, posteriormente, leitura em espectrofotômetro a 420 nm.

#### 4.5. Lavagem da madeira de eucalipto

##### 4.5.1. Sistema de lavagem das partículas de eucalipto

Os tratamentos de lavagem das partículas de madeira foram realizados em um sistema de destilação contínua (Figura 1). Para a realização da lavagem utilizou-se um balão volumétrico de fundo chato contendo água deionizada, o qual ficou em contato com uma chapa de cerâmica aquecida a  $\pm 100$  °C durante todo o período de lavagem, de acordo com os tratamentos. Para tanto, conectou-se ao balão volumétrico um extrator de soxhlet e um sistema de condensação. Dentro do extrator foi colocado um cadinho de vidro com porosidade média, contendo as partículas de madeira com granulometria de 40 mesh e com  $\pm 84$  % de umidade.

O processo de lavagem consistiu no aquecimento do balão e, conseqüentemente, da água que estava em seu interior. O vapor resultante do aquecimento da água condensava dentro do soxhlet e entrava em contato com as partículas de madeira presentes no cadinho, proporcionando a lavagem das partículas.



**Figura 1** – Sistema de lavagem contínua da biomassa para a extração de íons cloreto.

Foram utilizados os volumes de 150, 300, 450 e 600 mL de água deionizada, sendo esses valores utilizados para a lavagem de seis gramas de partículas presentes no cadinho, correspondentes às razões de 25, 50, 75, 100 L de água deionizada por quilograma de madeira. A temperatura da água dentro do balão foi de  $\pm 95$  °C.

O tempo de lavagem foi diferente devido ao volume de água utilizado para cada tratamento: 45, 90, 135 e 180 min para os tratamentos de 25, 50, 75 e 100 L  $\text{kg}^{-1}$ , respectivamente.

Para quantificar o volume de água utilizado em cada lavagem, retirou-se todo o líquido residual da extração presente no extrator antes que esse retornasse pelo sifão do soxhlet ao balão volumétrico, sendo quantificado em uma proveta. A finalização da lavagem era dada quando se coletava do extrator o volume total de líquido referente ao tratamento que estava sendo realizado.

#### **4.5.2. Propriedades dos líquidos residuais**

O teor de sólidos dos líquidos residuais da lavagem das partículas foi calculado de acordo com Moslemi (1974), evaporando a água das amostras contendo 10 gramas de líquido, que foram levadas à estufa ( $103 \pm 2$  °C) até atingirem peso constante.

O teor de cloreto dos líquidos obtidos da lavagem da madeira, foram determinados pelo método potenciométrico. Para tanto, retirou-se uma alíquota de 5 ml do líquido de cada tratamento e ajustou-se o pH para 7 utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 15% (m/v). O volume foi completado para 100 ml com água deionizada e retirou-se uma alíquota de 5 mL para as medições do cloreto com o auxílio de um eletrodo seletivo de cloreto modelo HANNA TITRATOR HI 901, conforme a metodologia descrita na Association (1989). A leitura do íon cloreto foi realizada em um medidor digital de pH (DM-23 – Digimed).

#### **4.6. Quantificação de cloreto na biomassa**

Para a quantificação do cloreto nas folhas, cascas, galhos, cerne e alburno em todos os tratamentos de lavagem foram adotadas duas técnicas de extração e duas técnicas de determinação do cloreto, seguindo as metodologias preconizadas pelo Standard methods for the examination of water and wastewater (ASSOCIATION, 1989).

#### **4.6.1. Método de cromatografia de íons**

Para a decomposição das amostras foi utilizado um sistema de micro-ondas (Multiwave 3000<sup>®</sup>) equipado com oito frascos de quartzo, com capacidade para 80 mL. As condições máximas de temperatura, pressão e potência foram de 280 °C, 80 bar e 1400 W, respectivamente.

Para a extração do cloreto, aproximadamente 250 mg de amostra foram prensadas (3 ton) durante 1 min. Posteriormente, a amostra foi posicionada em um suporte de quartzo contendo papel filtro umedecido com 50 µL de Nitrato de amônio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) 6 mol L<sup>-1</sup>. Depois, com o auxílio de uma haste, o suporte foi inserido no frasco de quartzo contendo 6 mL de Hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) 50 mmol L<sup>-1</sup>. Após inserir os suportes dentro dos frascos, os mesmos foram fechados, fixados ao rotor, pressurizados com 20 bar de oxigênio e inseridos no interior do forno de micro-ondas. O programa de irradiação utilizado foi de 1400 W por 5 min, seguido de uma etapa de resfriamento de 20 min. Após a etapa de resfriamento, os frascos foram despressurizados e as soluções finais foram diluídas a 25 mL com água deionizada, para avaliar o cloreto no cromatógrafo de íons.

Para a quantificação do cloreto nas diferentes biomassas florestais utilizou-se um cromatógrafo de íons (Professional 850, Metrohm, Suíça) equipado com detector de condutividade (819 IC Detector, Metrohm), sistema de supressão química (833 Suppressor Unit, Metrohm) e amostrador automático com capacidade para 112 amostras (858 Professional Sample Processor, Metrohm). A separação dos ânions foi feita utilizando uma coluna de troca iônica preenchida com grupos de amônio quartenário suportados em poli (álcool vinílico) (Metrosep A Supp 5, Metrohm) 250 x 4 mm de diâmetro interno, 5 µm de diâmetro de partícula e uma coluna de guarda com mesmo preenchimento (Metrosep A Supp Guard 4/5, Metrohm). Uma alça de amostragem de 100 µL foi utilizada para a injeção da amostra e a vazão da bomba foi ajustada para 0,7 mL min<sup>-1</sup>.

#### **4.6.2. Método do eletrodo seletivo de íon**

Para extração do cloreto nas amostras de madeira e demais constituintes das árvores, como folhas, cascas e galhos, foram pesadas 5 gramas ( $\pm 0,5$  mg) da serragem classificada na peneira de 40/60 mesh. Posteriormente, as massas foram depositadas em frascos de penicilina com 100 mL de água deionizada e 0,5 mL de ácido nítrico

(HNO<sub>3</sub>) 65% (m/v). Essa mistura foi agitada com movimento circular horizontal de 220 rpm por 2 horas. A mistura foi transferida para um balão de Erlenmeyer (125 ml) e aquecida à ± 100 °C. Após cinco minutos de fervura, adicionou-se peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30 % (m/v), permanecendo por mais 15 minutos nessa temperatura. Transcorrido esse período a suspensão foi filtrada em papel filtro e o volume completado para 100 ml com água deionizada.

Após a extração dos íons cloreto das biomassas, procedeu-se o preparo da solução padrão e calibração do equipamento para a determinação das concentrações de cloreto. Inicialmente pesou-se 7,35 g (± 1 mg) de cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>), transferido para um balão volumétrico de 1 L e seu volume completado com água deionizada. Posteriormente, foram retiradas alíquotas da solução de CaCl<sub>2</sub> (50 mmol L<sup>-1</sup>) e diluídas, afim de preparar soluções padrão com concentração de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mmol L<sup>-1</sup> de cloreto.

Para calibrar o instrumento, adicionou-se 3,0 ml da solução padrão com menor concentração (0,5 mmol L<sup>-1</sup>) de cloreto em um béquer de 5 mL, onde foi mergulhado o eletrodo, obtendo-se o valor do potencial em mV (milivolt). Esse procedimento foi repetido para todos os padrões (por ordem crescente de concentração), de modo a obter a equação de calibração. O mesmo procedimento de calibração foi realizado para as amostras e o branco.

O pH das soluções obtidas na extração dos íons cloreto foi ajustado para 7, utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 15% (m/v), e o volume foi completado para 100 ml com água deionizada. Retirou-se uma alíquota de 5 mL para as medições do cloreto com o auxílio de um eletrodo seletivo de íon cloreto (HANNA TITRATOR HI 901), conforme a metodologia descrita na Association (1989). A leitura do íon cloreto foi realizada em um medidor digital de pH (DM-23 – Digimed).

Os cálculos das concentrações dos íons cloreto foram feitos a partir da seguinte equação de calibração:

$$y = mx + b$$

em que:

y – Leitura dada pelo elétrodo em mV.

x – Logaritmo (Concentração de Cl<sup>-</sup> em mg/L).

m – Declive da reta.

b – Valor da ordenada na origem.

## **4.7. Análise estatística dos dados**

### **4.7.1. Propriedades da biomassa por partes da árvore**

Para determinar as propriedades das principais partes da árvore, foi instalado um experimento, seguindo um delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. Inicialmente, os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors e Cochran para testar a normalidade e homogeneidade das variâncias, respectivamente. Depois os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA). Quando estabelecidas diferenças significativas, os tratamentos foram comparados entre si por meio do teste de Tukey, a 5 % de probabilidade.

### **4.7.2. Propriedades da madeira de cerne e alburno**

Para verificar o efeito da variação radial da madeira nas propriedades químicas, estabeleceu-se um delineamento inteiramente casualizado, com duas posições (cerne e alburno) e três repetições, totalizando 6 unidades amostrais. Inicialmente, os dados foram submetidos aos testes de Lilliefors e Cochran para testar a normalidade e homogeneidade das variâncias, respectivamente. Depois, os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e verificadas as diferenças através do teste F.

### **4.7.3. Propriedades das partículas de madeira lavadas**

Para avaliar o efeito do volume de água utilizado para a lavagem das partículas nas propriedades da madeira (exceto o teor de cloreto), instalou-se o experimento segundo um delineamento inteiramente casualizado, sendo avaliados os volumes de água utilizados na lavagem das partículas, seguindo quatro proporções de lavagem; 25, 50, 75 e 100 L kg<sup>-1</sup>, com três repetições, totalizando 12 unidades amostrais. Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) para determinar eventuais diferenças entre os tratamentos de lavagem. Quando se observaram diferenças significativas, as médias foram comparadas entre si, pelo teste Tukey, a 5% de probabilidade. Também foi utilizado o teste Dunnett, a 5% de probabilidade, para identificar diferenças entre os métodos de lavagem em relação a testemunha.

#### 4.7.4. Teor de cloreto na biomassa

Para determinar eventuais diferenças no teor de cloreto nas cascas, galhos, folhas, cerne e alburno empregou-se um delineamento inteiramente casualizado, com três repetições.

Para determinar o efeito dos tratamentos de lavagem, empregou-se também um delineamento inteiramente casualizado, com três repetições.

Os resultados foram interpretados com auxílio de análise descritiva.

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1. Estoque de biomassa e densidade dos componentes da parte aérea da árvore

O estoque de biomassa médio por árvore das partes das árvores (folhas, galhos, casca, madeira) bem como a densidade básica da madeira, casca e dos galhos, além da densidade a granel das folhas estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** - Estimativa de estoque de biomassa seca média por árvores nas partes das árvores (madeira, casca, galhos, folhas).

Estimativa	Madeira	Casca	Galhos	Folhas	Total
Biomassa (kg árvore <sup>-1</sup> )	79,00	9,00	5,47	1,08	94,55
Biomassa (%)	83,55	9,52	5,79	1,14	100,00
Densidade (kg m <sup>-3</sup> )	567,32 <sup>(DB)</sup>	327,59 <sup>(DB)</sup>	585,10 <sup>(DB)</sup>	11,5 <sup>(DG)</sup>	

(DB) Densidade Básica; (DG) Densidade à granel.

Segundo Pereira (2014) o estudo do estoque de biomassa total em um povoamento é importante, pois além da madeira, os resíduos da colheita são potenciais matérias-primas para produção de pellets. A produção total de biomassa neste povoamento foi de 133,82 t ha<sup>-1</sup>, sendo: 1,79 t ha<sup>-1</sup> (1,14 %) de folhas; 9,25 t ha<sup>-1</sup> (5,79 %) de galhos; 12,67 t ha<sup>-1</sup> (9,52 %) de casca do tronco; e 110,11 t ha<sup>-1</sup> (83,55 %) de madeira do tronco. As folhas, galhos e casca somaram juntos um estoque de 23,71 t ha<sup>-1</sup>, ou seja, 16,45 % do estoque total de biomassa.

Observa-se na Tabela 2 que a densidade básica média da madeira foi igual a 567,32 kg m<sup>-3</sup>, sendo esse valor inferior ao encontrado nos galhos. Segundo Braz et al. (2014) os galhos apresentam um maior teor de lignina, fibras com paredes mais espessas e com lume mais estreito, o que confere à madeira desse componente maior resistência e flexibilidade, além de conferir maior densidade.

A densidade básica da casca foi de 327,59 kg m<sup>-3</sup>, sendo esse valor ligeiramente inferior ao encontrado por Castro (2014), que obteve valor médio de 330,6 kg m<sup>-3</sup> para híbrido de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*.

Avaliando a biomassa em um povoamento de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*, com 5 anos de idade, Gatto et al. (2014) verificaram que 75 % da biomassa estava alocada na madeira e na casca. Mesma tendência foi observada neste trabalho, em que a maior parte da biomassa, também está estocada nestas partes.

## 5.2. Propriedades químicas da biomassa

Na Tabela 3 são apresentados os valores médios das propriedades de poder calorífico, composição química imediata e estrutural das biomassas.

**Tabela 3** - Valores médios de poder calorífico superior, composição química imediata e composição química estrutural da madeira, casca, galhos e folhas.

Propriedades	Partes das árvores			
	Madeira	Casca	Galhos	Folhas
<b>PCS (kcal kg<sup>-1</sup>)</b>	4691 b <sup>(0,08)</sup>	4412 c <sup>(0,13)</sup>	4779 b <sup>(1,12)</sup>	5263 a <sup>(1,22)</sup>
<b>Composição química imediata (%)</b>				
<b>Materiais Voláteis</b>	86,25 a <sup>(0,31)</sup>	78,98 c <sup>(0,26)</sup>	80,94 b <sup>(0,67)</sup>	78,23 c <sup>(0,06)</sup>
<b>Cinzas</b>	0,29 d <sup>(5,35)</sup>	3,55 b <sup>(10,06)</sup>	1,91 c <sup>(18,57)</sup>	4,32 a <sup>(2,54)</sup>
<b>Carbono Fixo</b>	13,47 b <sup>(2,09)</sup>	17,47 a <sup>(1,60)</sup>	17,14 a <sup>(3,41)</sup>	17,45 a <sup>(0,44)</sup>
<b>Composição química estrutural (%)</b>				
<b>Extrativos totais</b>	4,88 d <sup>(2,76)</sup>	14,93 b <sup>(2,14)</sup>	12,31 c <sup>(0,35)</sup>	37,20 a <sup>(1,07)</sup>
<b>Lignina Total</b>	26,99 b <sup>(2,75)</sup>	26,81 b <sup>(6,97)</sup>	28,97 b <sup>(0,20)</sup>	46,50 a <sup>(0,18)</sup>
<b>Holoceluloses*</b>	67,85 a <sup>(1,29)</sup>	54,72 b <sup>(4,00)</sup>	56,81 b <sup>(0,03)</sup>	11,98 c <sup>(4,03)</sup>

Para a mesma propriedade, médias, na linha, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 95% de probabilidade, pelo teste Tukey. (...) Coeficiente de Variação; \*Calculado por diferença, livre de extrativos.

De acordo com as normas DIN EN 14961 – 2 (Deutsches Institut Für Normung, 2011) e ISO18122, o teor de cinzas da biomassa para a produção de pellets deve ser inferior a 0,7 % e 1 %, respectivamente, e o seu poder calorífico deverá ser de 3.900 Kcal kg<sup>-1</sup>. Observa-se que o todas as partes da árvore adequaram-se a especificação quanto ao poder calorífico. Entretanto, o teor de cinzas da madeira de eucalipto foi a única parte da árvore que atendeu às exigências das normas.

Teores de cinza superiores aos estabelecidos pelas normas são indesejáveis em combustíveis lignocelulósicos, pois são resíduos da combustão, assim, quanto maior a porcentagem de cinzas, maior será a frequência de limpeza dos cinzeiros, e dependendo da sua constituição química, pode formar incrustações nos equipamentos de combustão (THEK, 2010). De Freitas et al. (2017) afirmam que a presença elevada de inorgânicos contribuem negativamente para geração de energia, pois afeta negativamente o poder calorífico.

Observa-se que a madeira possui o menor teor de carbono fixo e maior teor de materiais voláteis, quando comparada com as demais partes da árvore. Combustíveis com baixos teores de carbono fixo e altos teores de materiais voláteis tendem a queimar mais rapidamente, disponibilizando maior energia e requerendo menor tempo para queima total, quando comparados com combustíveis com alto teor de carbono fixo (DOS REIS et al., 2012).

O maior poder calorífico e teor de lignina foi obtido para as folhas seguido por galhos, madeira e casca. O poder calorífico de um combustível é determinado pela quantidade de calor desprendida por este, durante a sua combustão, tendo influência direta da sua composição química (DOS REIS et al., 2012). A lignina é uma macromolécula de origem fenólica que possui em sua composição cerca de 61 a 67 % de carbono, o que contribui para o aumento no poder calorífico. O poder calorífico superior obtido no presente estudo pode estar relacionado ao teor de lignina e cinzas presente na madeira, visto que a energia térmica liberada por um combustível depende principalmente da combustão do carbono e do hidrogênio da sua estrutura (DE ARAÚJO et al., 2018).

Os maiores teores de extrativos foram obtidos nas folhas e casca, enquanto o menor teor foi observado na madeira de eucalipto, correspondendo a aproximadamente 13 % do total de extrativos verificados para as folhas de eucalipto. O valor de extrativos observado para a casca foi de 14,93 %, sendo esse valor próximo ao obtido por Pereira (2014), que obteve um valor de 14,97%.

As holoceluloses formam o maior percentual da composição química dos materiais lignocelulósicos, cujos teores variou de 11,98 % (folhas de eucalipto) até 67,85 % (madeira).

### 5.2.1. Macro e Micronutrientes presentes nas diferentes biomassas

Os valores médios das concentrações dos minerais presentes nas diversas partes das árvores são observados na Tabela 4. Observa-se que as concentrações dos diferentes nutrientes na biomassa total acima do solo ocorreu na seguinte ordem decrescente: Ca > N > K > Mg > S > P. Schumacher e Caldeira (2001), verificaram essa mesma ordem de alocação dos nutrientes para o povoamento de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*, com exceção do enxofre que não foi analisado pelos autores.

**Tabela 4** - Valores médios das concentrações de minerais da madeira, casca, galhos e folhas, estimados por kg de material, por árvore.

Partes das Árvores	N	P	K	Ca	Mg	S	Zn	Fe	Mn	Cu	B
	Massa de nutriente por kg de material										
	----- (g kg <sup>-1</sup> )-----					----- (mg kg <sup>-1</sup> )-----					
Madeira	0,90	0,07	0,68	0,58	0,11	0,03	4,300	10,000	6,600	1,950	0,800
Cascas	5,41	0,54	8,72	2,57	2,52	0,36	7,050	56,700	172,550	3,600	8,400
Galhos	6,18	0,87	7,11	6,67	1,77	0,41	14,900	65,300	162,800	12,650	10,150
Folhas	18,55	0,87	11,57	7,01	2,25	1,39	10,650	116,500	155,150	7,050	19,650
	Massa de nutriente por árvore										
	----- (g árvore <sup>-1</sup> )-----					----- (mg árvore <sup>-1</sup> )-----					
Madeira	71,10	5,53	53,72	45,82	8,69	2,37	339,7	790,0	521,4	154,1	63,2
Cascas	48,69	4,86	78,48	185,13	22,68	3,24	63,5	510,3	1553,0	32,4	75,6
Galhos	33,80	4,76	38,89	36,48	9,68	2,24	81,5	357,2	890,5	69,2	55,5
Folhas	20,03	0,94	12,50	7,57	2,43	1,50	11,5	125,8	167,6	7,6	21,2

O cálcio é um nutriente de baixa mobilidade no floema, presente principalmente nos elementos lignificados, como a casca, galhos, raízes e em folhas maduras (MARENCO e LOPES, 2009). Verifica-se que as maiores concentrações de cálcio foram obtidas para a casca (2,057 dag kg<sup>-1</sup>). Viera et al. (2013), também verificaram maiores teores de cálcio nas cascas em um trabalho realizado com o híbrido *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus globulus*.

O fósforo e o enxofre foram os elementos encontrados em menores teores, provavelmente devido à baixa disponibilidade destes nutrientes no solo. Schumacher e Caldeira (2001) estudando *Eucalyptus globulus* aos quatro anos de idade, também constataram menores concentrações destes elementos.

A maior concentração de enxofre (0,139 dag kg<sup>-1</sup>) foi encontrada nas folhas. Segundo Chaves et al. (2017), o enxofre faz parte de diversas moléculas orgânicas, como os aminoácidos que estão envolvidos na produção de clorofila e na composição da enzima ribulose-1,5 bisfosfatocarboxilase/oxigenase (Rubisco), os dois principais componentes do aparelho fotossintético.

Verificou-se que as menores concentrações de todos os elementos, foram obtidas no tronco, o que se deve à translocação de nutrientes desta parte da árvore para as demais (MARENCO e LOPES, 2009).

Os maiores valores de teores de nitrogênio, fósforo, magnésio e potássio foram encontrados nas folhas, provavelmente, em função da alta mobilidade destes nutrientes no tecido vegetal (PRADO, 2008). Isto também foi verificado por Gatto et al. (2014) para *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*.

### 5.3. Propriedades da madeira de cerne e alburno

Os valores médios da composição química imediata, poder calorífico superior e composição química estrutural dos componentes do lenho (cerne e alburno), são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5** - Valores médios de poder calorífico superior e composição química imediata e composição química estrutural da madeira de alburno e cerne.

Propriedades	Posição Radial	
	Alburno	Cerne
<b>PCS (kcal kg<sup>-1</sup>)</b>	4638 b <sup>(0,41)</sup>	4721 a <sup>(0,99)</sup>
<b>Composição química imediata (%)</b>		
<b>Voláteis</b>	86,07 a <sup>(0,39)</sup>	85,47 b <sup>(0,28)</sup>
<b>Cinzas</b>	0,29 a <sup>(6,04)</sup>	0,25 b <sup>(11,16)</sup>
<b>Carbono Fixo</b>	13,64 b <sup>(2,67)</sup>	14,29 a <sup>(1,62)</sup>
<b>Composição química estrutural (%)</b>		
<b>Extrativos totais</b>	4,55 b <sup>(1,85)</sup>	5,06 a <sup>(1,63)</sup>
<b>Lignina Total</b>	25,38 b <sup>(1,98)</sup>	27,87 a <sup>(1,85)</sup>
<b>Holoceluloses*</b>	69,79 b <sup>(0,82)</sup>	67,99 a <sup>(0,70)</sup>

Para a mesma propriedade, médias, na linha, seguidas da mesma letra não diferem entre si, a 95% de probabilidade, pelo teste F. (...) Coeficiente de Variação. \*Calculado por diferença, livre de extrativos.

Observa-se que os teores de materiais voláteis, cinzas, carbono fixo e poder calorífico superior da madeira de cerne são significativamente diferentes da madeira

de alburno. O maior poder calorífico superior encontrado no cerne, provavelmente, está relacionado à maior quantidade de extrativos e maior teor de lignina.

Costa et al. (2017), estudando as propriedades da madeira de cerne e alburno de *Eucalyptus camaldulensis*, não verificaram diferenças significativas na posição radial. Esse comportamento diferiu do observado neste estudo, em que o alburno apresentou um maior teor de materiais voláteis e cinzas. Ressalta-se que apesar de apresentar diferenças significativas, essas foram pequenas.

Morais (2008) afirma que o teor de cinza superior no alburno ocorre, provavelmente, em decorrência da sua maior atividade fisiológica. Já os maiores teores de extrativos foram encontrados na madeira de cerne, devido especialmente aos polifenóis, que estão relacionados ao processo de cernificação (SOARES et al., 2015).

O cerne, também, possui 9 % a mais de lignina em relação à madeira de alburno. Sette Júnior et al. (2014) afirmam que os maiores teores de lignina ocorrem na região mais próxima à medula, ou seja, no cerne, e os menores teores são encontrados próximos ao lenho fisiologicamente ativo, ou seja, o alburno, como observado nesta pesquisa. O maior teor de lignina e extrativos presentes no cerne proporcionou um maior poder calorífico (4721 kcal kg<sup>-1</sup>).

Na Tabela 6, pode-se observar concentração de nutrientes por kg de matéria, dividida nas duas partes do lenho, evidenciando a maior porcentagem de minerais no alburno.

**Tabela 6** - Valores médios das concentrações de minerais estimados por kg de material, para as madeiras provenientes do cerne e alburno.

Partes do Lenho	N	P	K	Ca	Mg	S	Zn	Fe	Mn	Cu	B
	Massa de nutriente por kg de material (g.kg <sup>-1</sup> )						Massa de nutriente por kg de material (mg.Kg <sup>-1</sup> )				
Alburno	1,88	0,10	0,87	0,51	0,14	0,04	3,342	8,742	7,658	2,058	0,233
Cerne	1,59	0,02	0,29	0,43	0,07	0,03	2,488	6,913	3,038	1,838	0,000

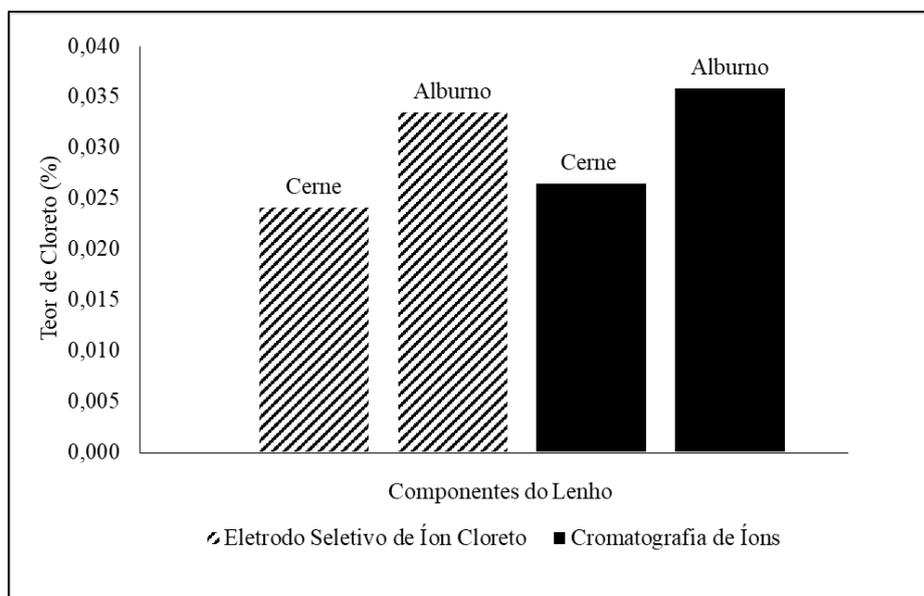
O alburno, por ser um tecido fisiologicamente ativo, possui as maiores concentrações de macro e micronutrientes, em relação ao cerne. Dentre os macronutrientes presentes no alburno destaca-se o nitrogênio, pois está relacionado aos mais importantes processos fisiológicos que ocorrem nas plantas, tais como desenvolvimento, crescimento e diferenciação celular (CONSENSA, 2017).

Dentre os micronutrientes, não foi observada quantidade mensurável de boro no cerne. A função do boro está relacionada a formação da parede celular, porém como

essa parte da madeira é fisiologicamente inativa, não há demanda significativa deste elemento (MORAES et al., 2002).

Na Figura 2 são apresentados os valores médios de cloreto presente nas diferentes partes da madeira pelos métodos do eletrodo seletivo de íons cloreto e cromatografia de íons. Observa-se que o teor de cloro presente na madeira de cerne ficou inferior ao alburno tanto pelo método do eletrodo seletivo de íon cloreto quanto para o método cromatográfico, sendo que o alburno apresentou em média cerca de 30 % a mais de cloro. Isso se deve a este tecido estar fisiologicamente ativo e sendo responsável pelo transporte e armazenamento deste nutriente.

Os tecidos apresentaram um teor de cloreto abaixo do exigido pela norma ISO18122 - pellets para uso industrial, porém acima do permitido pela norma DIN EN 14961 – 2 (Deutsches Institut Für Normung, 2011) - pellets para uso residencial.



**Figura 2** – Valores médios do teor de cloreto obtido pelo eletrodo seletivo de cloreto e por cromatografia de íons para a madeira de cerne alburno.

#### 5.4. Propriedades da madeira lavada

De acordo com a análise de variância não houve efeito significativo da quantidade de água empregada na lavagem das partículas de madeira no poder calorífico superior da madeira, cujos valores médios foram iguais a 4580, 4600, 4673 e 4590 kcal kg<sup>-1</sup>, para as lavagens com 25, 50, 75 e 100 L kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Na Tabela 7, são apresentadas as médias da composição química imediata e composição química estrutural das partículas de madeira antes e após a lavagem com água quente.

**Tabela 7** – Valores médios das propriedades químicas das partículas de madeira eucalipto após o tratamento de lavagem em água quente.

Propriedades	Tratamentos (L.Kg <sup>-1</sup> )				
	Testemunha	25	50	75	100
<b>Composição química imediata (%)</b>					
<b>Materiais Voláteis</b>	86,25 <sup>(0,31)</sup>	86,10 a <sup>(0,50)ns</sup>	85,38 b <sup>(0,40)*</sup>	85,27b <sup>(0,14)*</sup>	84,45 b <sup>(0,40)*</sup>
<b>Cinzas</b>	0,29 <sup>(5,35)</sup>	0,14 a <sup>(8,62)*</sup>	0,06 b <sup>(9,51)*</sup>	0,06 bc <sup>(8,59)*</sup>	0,05 c <sup>(10,75)*</sup>
<b>Carbono Fixo</b>	13,47 <sup>(2,09)</sup>	12,91 c <sup>(3,30)ns</sup>	14,55 b <sup>(2,66)*</sup>	14,68b <sup>(0,85)*</sup>	15,50 a <sup>(2,13)*</sup>
<b>Composição química estrutural (%)</b>					
<b>Extrativos totais</b>	4,88 <sup>(2,76)</sup>	3,87 a <sup>(2,91)*</sup>	3,24 ab <sup>(2,19)*</sup>	2,98 b <sup>(1,13)*</sup>	2,51 c <sup>(3,75)*</sup>
<b>Lignina Total</b>	26,99 <sup>(2,75)</sup>	27,53 a <sup>(4,86)ns</sup>	27,36 a <sup>(2,20)ns</sup>	26,86a <sup>(1,08)ns</sup>	26,69 <sub>a</sub> <sup>(2,22)ns</sup>
<b>Holoceluloses**</b>	67,85 <sup>(1,29)</sup>	68,6 b <sup>(2,05)ns</sup>	69,35 b <sup>(0,77)*</sup>	70,11 a <sup>(0,46)*</sup>	70,75 a <sup>(0,97)*</sup>

Para a mesma propriedade, médias, seguidas pela mesma letra minúscula ao longo de cada linha não diferem entre si, a 95% de probabilidade, pelo teste Tukey; \* indica diferença significativa entre a média e a testemunha e "ns" indica diferença não significativa entre a média e a testemunha, pelo teste Dunnett (todos ao nível de 95% de probabilidade); (...) Coeficiente de Variação; (L kg<sup>-1</sup>) litros de água por quilo de madeira; \*\*Calculado por diferença, livre de extrativos.

Observa-se redução significativa no teor de materiais voláteis e aumento no teor de carbono fixo das partículas de eucalipto lavadas com água quente em relação a testemunha, exceto para o tratamento que utilizou apenas 25 L kg<sup>-1</sup>.

Quanto ao teor de carbono fixo, houve diferença significativa entre as lavagens e em relação à testemunha, sendo que o maior valor para essa propriedade foi observado para o tratamento com 100 L kg<sup>-1</sup>, pois à medida que os componentes secundários foram volatilizados houve concentração de carbono na biomassa.

A lavagem da madeira promoveu uma redução significativa do teor de cinzas, devido à redução de parte dos minerais presentes nas partículas de madeira. Com isso, para todos os tratamentos, os teores de cinzas presentes nas partículas ficaram dentro dos limites estabelecidos pelas normas DIN EN 14961 – 2 (Deutsches Institut Für Normung, 2011) e ISO18122.

O teor médio geral de lignina total e holoceluloses para os tratamentos foram iguais a 27,11 % e 69,92 %, respectivamente. Quanto ao teor de extrativos observa-se, de modo geral que, à medida que se aumenta o volume de água para a lavagem das

partículas, o teor de extrativos totais reduz. Segundo Barrichelo e Brito (1985) e Moreira et al. (2016) os extrativos são componentes acidentais que não fazem parte da estrutura química da parede celular e incluem um elevado número de compostos, sendo que a maioria é solúvel em água quente. Dentre os principais compostos pertencentes a estas classes estão os sais inorgânicos, açúcares, polissacarídeos de baixa massa molecular e algumas substâncias fenólicas (SARTO e SANSIGOLO, 2010). Na Tabela 8 são apresentadas as concentrações dos macros e micronutrientes presentes na madeira antes e após os tratamentos de lavagem.

**Tabela 8** - Valores médios das concentrações de minerais da madeira lavada.

Tratamentos (L kg <sup>-1</sup> )*	N	P	K	Ca	Mg	S	Zn	Fe	Mn	Cu	B
	Massa de nutriente por kg de material										
	----- (g kg <sup>-1</sup> )-----						----- (mg.Kg <sup>-1</sup> ) -----				
Testemunha	0,90	0,07	0,68	0,58	0,11	0,03	4,300	10,000	6,600	1,950	0,800
25	0,50	0,03	0,03	0,34	0,06	0,02	3,450	3,500	2,150	1,500	0,000
50	0,50	0,03	0,00	0,33	0,06	0,01	3,300	2,200	2,000	1,400	0,000
75	0,50	0,03	0,00	0,33	0,06	0,01	3,650	2,000	2,000	1,400	0,000
100	0,50	0,03	0,00	0,33	0,06	0,01	2,350	2,000	2,000	1,400	0,000

\*(L.Kg<sup>-1</sup>) litros de água por quilo de madeira.

Independente do volume de água empregado para a lavagem das partículas de madeira, observa-se que houve redução nos valores de macro e micronutrientes (Tabela 8). Destaca-se a drástica redução de potássio e boro, sendo que para o boro a remoção foi total desde a lavagem com 25 L kg<sup>-1</sup>.

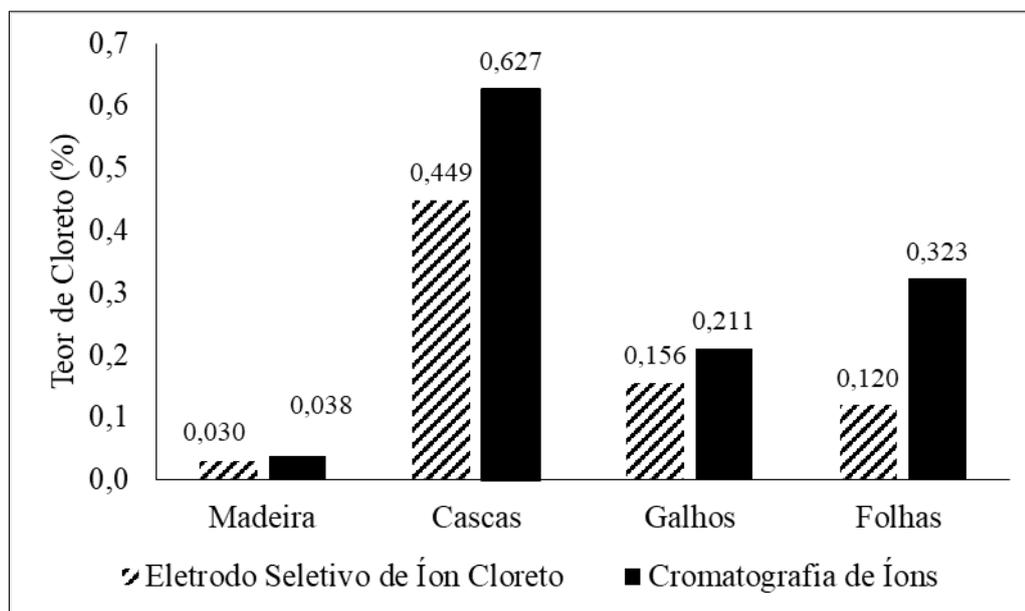
Observou-se uma redução de 33 % no teor de enxofre, o que é interessante, visto que o enxofre (SO<sub>x</sub>) é um dos principais agentes da poluição atmosférica. A norma DIN EN 14961 – 2 estabelece que o teor máximo de enxofre permitido para pellets de madeira seja de 0,04 % (dak kg<sup>-1</sup>). Observa-se que a madeira antes e após a lavagem ficam com valores de enxofre inferiores aos exigidos pela norma.

#### 5.4.1. Teor de cloreto nos componentes da biomassa

Na Figura 3 são apresentados os valores médios de cloreto presente nos diferentes componentes da árvore pelos métodos do eletrodo seletivo de íons e cromatografia de íons.

Observa-se que os valores de cloreto obtidos pelo método cromatográfico foram superiores aos obtidos pelo método do eletrodo seletivo de íon, uma vez que esta

técnica apresenta melhor desempenho, alta seletividade e eficiência de separação (CHIARADIA et al., 2008).



**Figura 3** – Valores médios de cloreto obtidos pelos métodos do eletrodo seletivo de íons cloreto e cromatografia de íons nas principais partes das árvores.

Ferreira (2013) estudando biomassa de eucalipto, obteve valores médios de cloreto em folhas e cascas de 0,45 e 0,12 %, respectivamente, utilizando o eletrodo de íons seletivo para cloretos. A mesma variação entre estas duas partes da árvore (27 %) foi observada neste presente estudo e com valores similares.

O maior percentual de cloreto foi observado na casca, e a menor concentração na madeira, independentemente do método de determinação. Esses valores estão de acordo com aqueles obtidos por Ferreira (2013), que estudando a presença de cloreto em biomassa de eucalipto encontrou os maiores valores na casca (0,45 %) e menores na madeira (0,03 %).

Pereira (2014) estudando diferentes partes da árvore de eucalipto obteve, pelo método de cromatografia de íon, valor médio de 0,67 % de cloreto para a casca, próximo ao obtido nesse estudo. Neste mesmo estudo Pereira (2014) obteve para madeira de eucalipto um valor de 0,05 %, que é superior ao obtido nesse experimento, possivelmente devido às características químicas do solo, adubações realizadas e especificidades da espécie.

O teor de cloreto presente nos galhos foi de 0,156 e 0,211 %, respectivamente, para os métodos do eletrodo seletivo e cromatografia de íons. Independentemente do

método, o teor de cloreto dos galhos foi superior aos obtidos na madeira e isso deve-se à presença da casca que contribuiu positivamente para elevar o teor de cloreto.

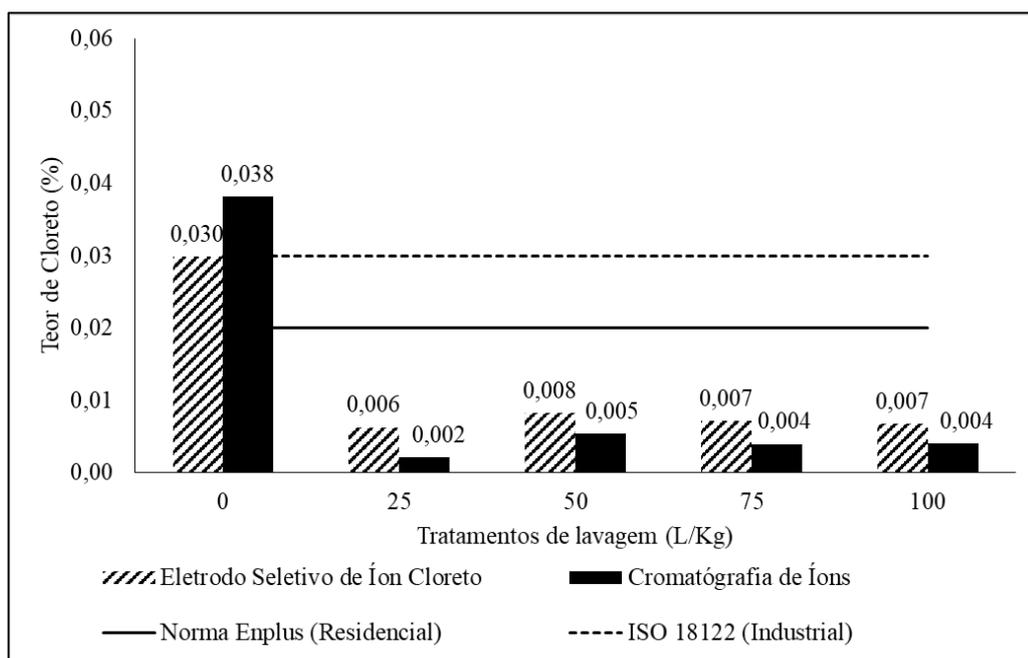
Analisando o teor de cloreto em todas as partes da árvore, observou-se que estes não se adequaram às exigências estabelecidas pela DIN EN 14961 – 2 (Deutsches Institut Für Normung, 2011) para a produção de pellets para uso residencial, porém a madeira atendeu à norma ISO 18122, podendo ser utilizada para a produção de pellets para o setor industrial. Isso evidencia a necessidade de aplicação de técnicas para a remoção ou extração dos íons cloreto na biomassa de eucalipto para a produção de pellets para a exportação.

#### **5.4.2. Teor de cloreto nas partículas de madeira de eucalipto após a lavagem**

Vale ressaltar que o atendimento às normas do teor de cloreto é importante por que a maior parte do cloreto contido na biomassa é convertida em HCl gasoso, Cl<sub>2</sub> ou cloretos alcalinos como NaCl ou KCl durante a combustão (CARROLL e FINNAN, 2012). Segundo Obernberger et al. (2006), os principais problemas da combustão de biomassa com teores elevados de cloreto são os efeitos corrosivos dos sais formados por esse elemento e pelo ácido clorídrico nas peças metálicas das fornalhas e caldeiras, além da emissão de HCl.

Segundo Escobar (2016), não existem técnicas comerciais para extração de inorgânicos da madeira de eucalipto e as poucas que estão sendo desenvolvidas são complexas e não consideram as especificidades do gênero *Eucalyptus*. Nessa pesquisa foi adotada uma técnica simples de lavagem da madeira, com água aquecida, a qual promoveu a redução significativa do teor de cloreto na madeira de eucalipto, atendendo os limites de comercialização de pellets exigidos pelas normas DIN EN 14961 – 2 (Deutsches Institut Für Normung, 2011) e ISO18122, independentemente do método de determinação.

Observa-se que não ocorreu uma tendência de redução do teor de cloreto à medida que se empregou um maior volume de água na lavagem, sendo que o menor teor de cloreto foi obtido para o tratamento com menor volume de água (25 L kg<sup>-1</sup>), ocorrendo uma redução média de 86 % do teor de cloreto para ambos os métodos de determinação do cloreto. Isso é interessante, pois evidencia que o processo não demanda um elevado volume de água para reduzir quantidade significativa de cloreto na biomassa.



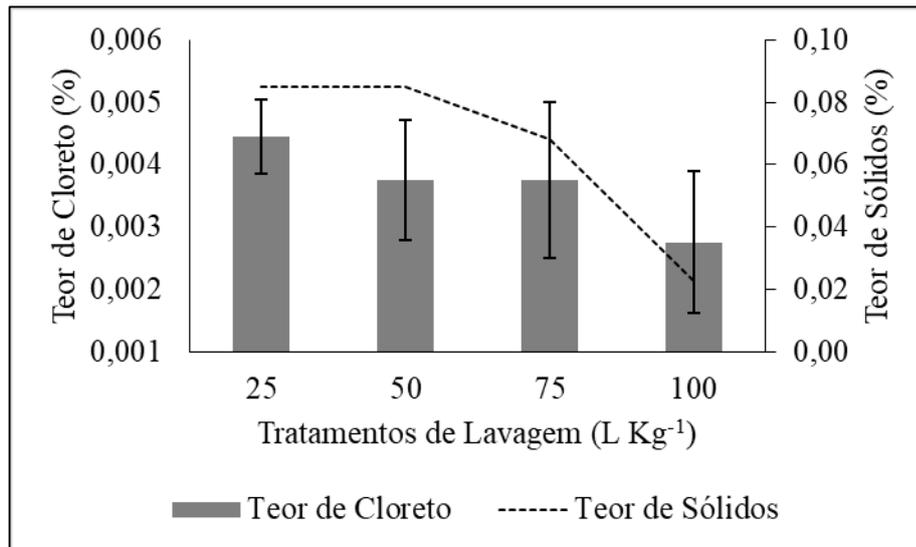
**Figura 4** – Valores médios do teor de cloreto obtido pelo eletrodo seletivo de cloreto e por cromatografia de íons em função dos tratamentos.

Conforme apresentado na Tabela 8, a lavagem com água aquecida promoveu uma remoção dos elementos K, Ca e Mg, ficando, portanto, disponíveis para reagir com o cloreto e formar um sal solúvel, como por exemplo, o cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ) (SILVA, 2018). Este sal solúvel em água, pode ter sido facilmente carregado pelo vapor d'água e retornado à madeira que estava ainda em processo de lavagem contaminando-a. Esta contaminação justifica uma elevação no teor de cloreto do tratamento com 25  $\text{L kg}^{-1}$  para o tratamento com 50  $\text{L kg}^{-1}$ .

#### 5.4.3. Cloreto presente no líquido residual da lavagem

Na Figura 5 são apresentados os teores de cloreto e sólidos totais dos líquidos residuais dos tratamentos de lavagem da madeira.

Nota-se que a medida em que se utilizou um maior volume de água para a realização das partículas de madeira houve uma redução no teor de cloreto no líquido residual, bem como o teor de sólidos. Isso se justifica pelo aumento do volume de água nos tratamentos de lavagem ocasionando diluição do cloreto, bem como dos demais sólidos dissolvidos no líquido.



**Figura 5** – Valores médios dos teores de cloreto e de sólidos dispersos nos líquidos residuais dos tratamentos de lavagem das partículas de madeira. As barras indicam o desvio padrão.

## **6. CONCLUSÕES**

- Os teores de cinzas e de cloreto da casca, galhos e folhas ficaram acima do permitido pelas normas DIN EN 14961 – 2 e ISO18122.

- A madeira de alburno apresenta maior teor de materiais voláteis, cinzas e holoceluloses;

- A madeira de cerne apresenta maior valor de poder calorífico superior, teores de carbono fixo, lignina e extrativos totais.

- A lavagem das partículas de madeira sob os diferentes volumes de água reduziu os teores de materiais voláteis, extrativos totais e macro e micronutrientes presentes na madeira de eucalipto.

- As partes da árvore que contém maior teor de cloreto são as cascas e as folhas.

- A lavagem das partículas com água aquecida é suficiente para a remoção dos íons cloreto e o atendimento as normas DIN EN 14961 – 2 e ISO18122.

- A lavagem com 25 L kg<sup>-1</sup> é suficiente para a remoção dos cloretos a fim de atender às normas DIN EN 14961 – 2 e ISO18122.

## **RECOMENDAÇÕES**

1. Recomenda-se que novos trabalhos sejam feitos para otimizar o processo de extração de íons cloreto em biomassas florestais, usando proporções menores de água e outras temperaturas.

2. Recomenda-se que utilizem um sistema de lavagem que permita a recirculação da água.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPEL – Associação Brasileira das Indústrias de Pellets. Disponível em: <<http://www.abipel.com.br/media/5468/ABIPEL-maio-2013.pdf>>. Acesso 8 Agosto 2013.

ALMEIDA, G.; BRITO, J.O.; PERRÉ, P. Alterations in energy properties of *eucalyptus* wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator. **Bioresource Technology**, São Paulo, v.101, p.9778-9784, 2010.

ANTUNES, R. A.; DE OLIVEIRA, M. C. L. Corrosion in biomass combustion: A materials selection analysis and its interaction with corrosion mechanisms and mitigation strategies. **Corrosion Science**, São Paulo, v. 76, p. 6-26, 2013.

ASSOCIATION, A. P. H.; ASSOCIATION, A. W. W. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. American public health association, 1989.

Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. **NBR 8112: Análise imediata: Material volátil, cinzas, carbono fixo**. Rio de Janeiro: ABNT, 1983. 6p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. **NBR 11941-02: determinação da densidade básica em madeira**. Rio de Janeiro; 2003.

BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. **Química da madeira**. Piracicaba: ESALQ, 1985.

BELLOTE, A.; NEVES, E. Calagem e adubação em espécies florestais plantadas na propriedade rural. **Embrapa Florestas-Circular Técnica (INFOTECA-E)**, Paraná, 6p. 2001.

BEZERRA, A. D. A.; DA ROCHA, J. C.; NOGUEIRA, E. R.; DE SOUSA, D. M. L.; ARAÚJO, F. G. D. M.; BRANDÃO, M. G. A.; PANTOJA, L. D. M. Análise situacional da qualidade de água subterrânea oriunda de poços da região metropolitana de Fortaleza. **Acta Biomedica Brasiliensia**, Ceará, v. 9, n. 1, p. 94-104, 2018.

BIANCHE, J. J. Propriedades de aglomerado fabricado com partículas de eucalipto (*Eucalyptus urophylla*), paricá (*Schizolobium amazonicum*) e vassoura (*Sida* spp.). **Cerne**, Minas Gerais, v. 18, n. 4, p. 623-630, 2009.

BioTrade2020plus. Supporting a Sustainable European Bioenergy Trade Strategy. Progress report on case studies Brazil, v. 31, n. 10, p. 666-684, 2016.

BONASSA, G.; SCHNEIDER, L. T.; CANEVER, V. B.; CREMONEZ, P. A.; FRIGO, E. P.; DIETER, J.; TELEKEN, J. G. Scenarios and prospects of solid biofuel use in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2365-2378, 2018.

BRAZ, R. L.; DA SILVA OLIVEIRA, J. T.; ROSADO, A. M.; VIDAURRE, G. B.; PAES, J. B.; TOMAZELLO FILHO, M.; LOIOLA, P. L. Caracterização anatômica, física e química da madeira de clones de *Eucalyptus* cultivados em áreas sujeitas à

ação de ventos. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, Rio Grande do Sul, v. 5, n. 2, p. 10-12, 2014.

CAPELO, S.; MIRA, F.; DE BETTENCOURT, A. M. In situ continuous monitoring of chloride, nitrate and ammonium in a temporary stream: Comparison with standard methods. **Talanta**, Portugal, v. 71, n. 3, p. 1166-1171, 2007.

CARROLL, J. P.; FINNAN, J. Physical and chemical properties of pellets from energy crops and cereal straws. **Biosystems Engineering**, Irlanda, v. 112, n. 2, p. 151-159, 2012.

CASTRO, A. F. N. M. **Potencial dos resíduos florestais e dos gases da carbonização da madeira para geração de energia elétrica**. 2014. 122 f. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2014.

CASTRO, C.; OLIVEIRA, F.; SALINET, L. **Rochas Brasileiras como fontes alternativas de potássio para uso em sistemas agropecuários—efeito residual**. Reunião Nacional de Pesquisa em Girassol. Londrina: Embrapa Soja. 2005.

CHANGO, G.; PALACIO, E.; CERDÀ, V. Potentiometric chip-based multipumping flow system for the simultaneous determination of fluoride, chloride, pH, and redox potential in water samples. **Talanta**, Espanha, v. 186, p. 554-560, 2018.

CHAVES, C. M. M. B. **Diagnose nutricional de enxofre em eucalipto por análise não destrutiva**. 2017. 43f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucur, Diamantina, MG, 2017.

CHIARADIA, M. C.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química nova**, São Paulo, v. 31, p. 623-636, 2008.

CHURCHILL, K. A.; SZE, H. Anion-Sensitive, H<sup>+</sup> - Pumping ATPase of Oat Roots: Direct Effects of Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and a Disulfonic Stilbene. **Plant Physiology**, Estados Unidos, v. 76, n. 2, p. 490-497, 1984.

CONSENSA, C. B. **Implicações silviculturais da colheita da biomassa e da remoção de nutrientes de um povoamento de *Eucalyptus saligna***. 2017. 100f. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2017.

COSTA, A. C. S.; LEAL, C. S.; SANTOS, L. C.; CARVALHO, A. M. M. L.; OLIVEIRA, A. C.; PEREIRA, B. L. C. Propriedades da madeira de cerne e alburno de *Eucalyptus camaldulensis*. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, Rio Grande do Sul, v. 8, n. 1, 2017.

DAFNOMILIS, I.; LODEWIJKS, G.; JUNGINGER, M.; SCHOTT, D. L. Evaluation of wood pellet handling in import terminals. **Biomass and Bioenergy**, Holanda, v. 117, p. 10-23, 2018.

DE ARAÚJO, A. C. C.; COSTA, L. J.; DE CARVALHO BRAGA, P. P.; NETO, R. M. G.; ROCHA, M. F. V.; TRUGILHO, P. F. Propriedades energéticas da madeira e

do carvão vegetal de *Cenostigma macrophyllum*: subsídios ao uso sustentável. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Minas Gerais, v. 38, 2018.

DE FREITAS, F. P.; CARVALHO, A. M. M. L.; CARNEIRO, A. D. C. O.; GOUVÊA, A. D. F. G.; CARVALHO, A. G.; PEREIRA, M. P. D. C. F. Decomposição térmica de resíduos lignocelulósicos visando seu aproveitamento para fins energéticos. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, Pelotas, v. 8, n. 1, 2017.

DE MELLO, W. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental pollution**, Rio de Janeiro, v. 114, n. 2, p. 235-242, 2001.

DE OLIVEIRA, F. A.; DE CASTRO, C.; MOREIRA, A.; DA SILVA, L. S. Efeito residual da adubação com rochas brasileiras como fontes de potássio para a cultura da soja. **Revista Espaço e Geografia**, Londrina, v. 9, n. 2, 2006.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG, D. I. N. DIN EN 14775: **Determination of ash content**. Berlim: CEN, 2009. 12 p.

\_\_\_\_\_. **DIN EN 14774-1: Determination of moisture content – Oven dry method – Part 1: Total moisture – Reference method**. Berlim: CEN, 2010a. 10 p.

\_\_\_\_\_. **DIN EN 14918: Determination of calorific value**. Belim: CEN, 2010b. 63 p.

\_\_\_\_\_. **DIN EN 14961-2: Solid biofuels – Fuel specifications and classes – Part 2: Wood pellets for nonindustrial use**. Berlim: CEN, 2011. 15 p.

DOS REIS, A. A.; DE PAULA PROTÁSIO, T.; DE MELO, I. C. N. A.; TRUGILHO, P. F.; CARNEIRO, A. D. C. O. Composição da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla* em diferentes locais de plantio. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Paraná, v. 32, n. 71, p. 277, 2012.

EQUIZA, M. A.; CALVO-POLANCO, M.; CIRELLI, D.; SEÑORANS, J.; WARTENBE, M.; SAUNDERS, C.; ZWIAZEK, J. J. Long-term impact of road salt (NaCl) on soil and urban trees in Edmonton, Canada. **Urban Forestry & Urban Greening**, v. 21, p. 16-28, 2017.

ESCOBAR, J. F. **A produção sustentável de biomassa florestal para energia no Brasil: O caso dos pellets de madeira**. 2016. 122f. Tese (Doutorado). Universidade de Sao Paulo, São Paulo, 2016.

ESTEVEES, B. M.; PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment: a review. **BioResources**, v.4(1), p.370-404. 2009.

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. Energy conservation in the mechanical forest industries. Corporate Document Repository. FAO forestry - paper 93. Rome, 1990. disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/t0269e/t0269e08.htm>>. Acesso em: 20 de Fevereiro 2017.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Curso de pós-graduação (“Lato Sensu”). Universidade de Federal de Lavras, Minas Gerais, 2005. 186p.

FERNANDES, L. A.; VALADARES, R. V.; VALADARES, S. V.; RAMOS, S. J.; DA COSTA, C. A.; SAMPAIO, R. A.; MARTINS, E. R. Potassium sources on yield, mineral nutrition and chemical composition of caigua plants. **Horticultura Brasileira**, Montes Claros, v. 31, n. 4, p. 607-612, 2013.

FERREIRA, A. C. O. **Caracterização de vários tipos de biomassa para valorização energética**. 2013. 147f. Tese (Doutorado). Universidade de Aveiro, Portugal, 2013.

FRANCISCO, R. V. C. D. S. **Análise da utilização de água por sistemas de resfriamento em termelétricas brasileiras movidas a carvão mineral, gás natural e combustível nuclear**. 2018. 171f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Itajubá, Minas Gerais, 2018.

GARCIA, D. P.; CARASCHI, J. C.; VENTORIM, G. O setor de pellets de madeira no Brasil. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, Pelotas, v. 8, n. 1, 2017.

GATTO, A.; PEREIRA BUSSINGUER, A.; CAMPOS RIBEIRO, F.; BRITO DE AZEVEDO, G.; BUENO, M. C.; MORAIS MONTEIRO, M.; FARIAS DE SOUZA, P. Ciclagem e balanço de nutrientes no sistema solo-planta em um plantio de *Eucalyptus* sp., no Distrito Federal. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 38, n. 3, 2014.

GOLDEMBERG, J. **A Convenção do Clima 25 anos depois**. Estado de São Paulo. São Paulo: 19 de junho, p.1. 2017.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V. e LUDWING, C. H. (Eds.). *Lignins: occurrence, formation, structure and reactions*. 1 ed. New York: John Wiley Interprice,. p. 241-266. 1971

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

GRANGEIRO, L. C.; CECÍLIO FILHO, A. B. Características de produção de frutos de melancia sem sementes em função de fontes e doses de potássio. **Horticultura Brasileira**, Jaboticabal, v. 24, n. 4, p. 450-454, 2006.

GUERRA, W. E. Fertilidade do solo. **Presidente Prudente-SP: GPAGRO**, 2015.

INDUSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBA. Relatório anual 2017. Disponível em: < [http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA\\_RelatorioAnual2017.pdf](http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2017.pdf) > . Acesso em: 2016-07-06.

HAHN, Brigitte. Pellets for Europe. **Existing Guidelines and Quality Assurance for Fuel Pellets**. St. Pölten, Áustria [s.l.]: [s.n.]. 2004, 20 pg.

ISO 18122:2015. **International Organization for Standardization**. Specifies a method for the determination of ash content of all solid biofuels.

JACKSON, P. E. Determination of inorganic ions in drinking water by ion chromatography. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Estados Unidos, v. 20, n. 6-7, p. 320-329, 2001.

JENKINS, B.; MANNAPPERUMA, J.; BAKKER, R. Biomass leachate treatment by reverse osmosis. **Fuel Processing Technology**, Estados Unidos, v. 81, n. 3, p. 223-246, 2003.

JENSEN, P. A.; SANDER, B.; DAM-JOHANSEN, K. Removal of K and Cl by leaching of straw char. **Biomass and Bioenergy**, Estados Unidos, v. 20, n. 6, p. 447-457, 2001.

KEENE, W. C.; PSZENNY, A. A.; GALLOWAY, J. N.; HAWLEY, M. E. Sea-salt corrections and interpretation of constituent ratios in marine precipitation. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, Estados Unidos, v. 91, n. D6, p. 6647-6658, 1986.

KUSUNOKI, M. Mono-manganese mechanism of the photosystem II water splitting reaction by a unique Mn<sub>4</sub>Ca cluster. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics**, Japão, v. 1767, n. 6, p. 484-492, 2007.

LAMERS, P.; HOEFNAGELS, R.; JUNGINGER, M.; HAMELINCK, C.; FAAIJ, A. Global solid biomass trade for energy by 2020: an assessment of potential import streams and supply costs to North-West Europe under different sustainability constraints. **Gcb Bioenergy**, Estados Unidos, v. 7, n. 4, p. 618-634, 2015.

MAIA, C. E.; RODRIGUES, K. K. R.; LACERDA, V. D. S. Relação entre bicarbonato e cloreto em águas para fins de irrigação. **IRRIGA**, Botucatu, v. 1, n. 01, p. 206, 2018.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. Agronômica Ceres, Editora UFV. Universidade Federal de Viçosa. 2006.

MARENCO, R. A.; LOPES, N. F. **Fisiologia vegetal**. Viçosa: Editora UFV. 486p. 2009.

MARTINS, É. D. S.; OLIVEIRA, C. G. D.; RESENDE, Á. V. D.; MATOS, M. S. F. D. Agrominerais-Rochas silicáticas como fontes minerais alternativas de potássio para a agricultura. In: ed.: CETEM/MCTI. p. 205-221, 2008.

MASNADI, M. S.; GRACE, J. R.; BI, X. T.; LIM, C. J.; ELLIS, N. From fossil fuels towards renewables: Inhibitory and catalytic effects on carbon thermochemical conversion during co-gasification of biomass with fossil fuels. **Applied Energy**, Canada, v. 140, p. 196-209, 2015.

MICHALSKI, R. Ion chromatography as a reference method for determination of inorganic ions in water and wastewater. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 36, n. 2, p. 107-127, 2006.

MILES, T. R.; MILES JR, T.; BAXTER, L.; BRYERS, R.; JENKINS, B.; ODEN, L. **Alkali deposits found in biomass power plants: A preliminary investigation of their extent and nature. Volume 1**. National Renewable Energy Lab., Golden, CO

(United States); Miles (Thomas R.), Portland, OR (United States); Sandia National Labs., Livermore, CA (United States); Foster Wheeler Development Corp., Livingston, NJ (United States); California Univ., Davis, CA (United States); Bureau of Mines, Albany, OR (United States). Albany Research Center. 1995

MORAIS, P. **Efeito da idade da madeira de eucalipto na sua química e polpabilidade, e branqueabilidade e propriedades físicas da polpa**. 2008. 79f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2008.

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

MOSLEMI, A. A. **Particleboard**. Carbondale: Southern Illinois University Press. v.1, 243p. 1974.

NIELSEN, H.; FRANDBSEN, F.; DAM-JOHANSEN, K.; BAXTER, L. The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. **Progress in energy and combustion science**, Estados Unidos, v. 26, n. 3, p. 283-298, 2000.

OBERNBERGER, I.; BRUNNER, T.; BÄRNTHALER, G. Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. **Biomass and Bioenergy**, Austria, v. 30, n. 11, p. 973-982, 2006.

PELLCERT - European Pellet Quality Certification. **Creating a Uniform System for Europe**. Disponível em: <[www.PellCert.eu](http://www.PellCert.eu)>. Acesso em 12 de dezembro de 2016.

PEREIRA, B. L. C. **Propriedades De Pellets: Biomassas, Aditivos E Tratamento Térmico**. 2014. 74f. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Viçosa. Minas Gerais, 2014.

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. D. C. O.; CARVALHO, A. M. M. L.; VITAL, B. R.; OLIVEIRA, A. C.; CANAL, W. D. Influência da adição de lignina kraft nas propriedades de pellets de eucalipto. **Floresta**, Mato Grosso, v. 46, n. 2, p. 235-242, 2016.

PIMCHUAI, A.; DUTTA, A.; BASU, P. Torrefaction of agriculture residue to enhance combustible properties. **Energy & Fuels**, Canada, v. 24, n. 9, p. 4638-4645, 2010.

PINCELLI, A. L. P. S. M. **Características dos resíduos da colheita de madeira de eucalipto e pinus, submetidos ao tratamento térmico, com foco na aplicação energética**. 2011. 127f. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

REN21 – Renewables 2016 Global Status Report. disponível em: <[http://www.ren21.net/wpcontent/uploads/2016/10/REN21\\_GSR2016\\_FullReport\\_en\\_11.pdf](http://www.ren21.net/wpcontent/uploads/2016/10/REN21_GSR2016_FullReport_en_11.pdf)>. Acesso em: 20 de Fevereiro 2017.

REN, X.; SUN, R.; CHI, H.-H.; MENG, X.; LI, Y.; LEVENDIS, Y. A. Hydrogen chloride emissions from combustion of raw and torrefied biomass. **Fuel**, v. 200, p. 37-46, 2017.

RIBEIRO, H.; ASSUNÇÃO, J. V. D. Efeitos das queimadas na saúde humana. **Estudos avançados**, v. 16, n. 44, p. 125-148, 2002.

ROMÃO, E. L. **Tratamentos para redução de metais alcalinos, enxofre e cloreto em celulignina destinada à obtenção de gás de síntese como substituto do gás natural para geração de energia termoeletrica em turbinas a gás**. 2011. 153f. Tese (Doutorado). Universidade de Sao Paulo, São Paulo, 2011.

SARTO, C.; SANSIGOLO, C. A. Cinética da remoção dos extrativos da madeira de *Eucalyptus grandis* durante polpação Kraft. **Acta Scientiarum: Technology**, São Paulo, v. 32 p. 227-235, 2010.

SCHUMACHER, M. V.; CALDEIRA, M. V. W. Estimativa da biomassa e do conteúdo de nutrientes de um povoamento de *Eucalyptus globulus* (Labillardière) sub-espécie maidenii. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 11, n. 1, p. 45-53, 2001.

SETTE JÚNIOR, C. R.; TOMAZELLO FILHO, M.; JÚNIOR, S.; LACLAU, J. P. Alterações nas características químicas da madeira com substituição do K por Na em plantações de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 38, p. 569-578, 2014.

SILVA, A. L. S. D. **Cloreto de Cálcio**. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/quimica/cloretos/>> Acesso em: 17 de junho de 2018.

SILVA, E.; NOGUEIRA, F. D.; GUIMARÃES, P. T. G. Análise de cloreto em tecido vegetal. **Lavras, MG: UFLA**, 1999.

SILVEIRA, E. L. C.; DE CALAND, L. B.; TUBINO, M. Simultaneous quantitative analysis of the acetate, formate, chloride, phosphate and sulfate anions in biodiesel by ion chromatography. **Fuel**, v. 124, p. 97-101, 2014.

SILVÉRIO, P. C. **Níveis de cloreto presentes no sorgo biomassa em função de fontes de adubação potássica e épocas de colheita**. 2016. 47f. Dissertação (Mestrado). Universidade do Sagrado Coração, São Paulo, 2016.

SIPPULA, O.; LIND, T.; JOKINIEMI, J. Effects of chlorine and sulphur on particle formation in wood combustion performed in a laboratory scale reactor. **Fuel**, v. 87, n. 12, p. 2425-2436, 2008.

SOARES, C. P. B. N., F.P.; SOUZA, A.L. **Dendrometria e Inventário Florestal**. 2 edição. ed. Editora UFV, Viçosa. 2011. 276 p.

SOARES, V. C.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; HÖFLER, J.; PEREIRA, A. J. Análise das propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto em três idades. **Cerne**, Minas Gerais, v. 21, n. 2, p. 191-197, 2015.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. Fisiologia do estresse. **Fisiologia vegetal**, v. 4, p. 738-772, 2004.

TAURO, R.; GARCÍA, C. A.; SKUTSCH, M.; MASERA, O. The potential for sustainable biomass pellets in Mexico: An analysis of energy potential, logistic costs

and market demand. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 380-389, 2018.

TEIXEIRA, A. C. C. G. **Atividade cambial em plantação de *Eucalyptus urograndis* fertilizados com fontes alternativas ao cloreto de potássio. F. Trabalho de conclusão de curso.** 2011. 58f. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

VAN DER STELT, M.J.C et al. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. **Biomass and Bioenergy**, v.35, p.3748-3762, 2011.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification. **Fuel**, v. 105, p. 40-76, 2013.

VIANA, F.; LEY, A.; CARVALHO, J.; FROTA, L.; AGUIAR, B.; VIVACQUA-GOMES, N.; VASCOCELOS, B. Avaliação do pH e da Liberação de Íons Cálcio e Fosfato pelos Cimentos Endodônticos AH Plus, MTA Fillapex e SmartPaste bio. **Journal of Health Sciences**, v. 19, n. 5, p. 30, 2018.

VIANELLO, R.; ALVES, A. **Meteorologia básica e aplicações**, v. 1. Universidade Federal de Viçosa-imprensa universitária, Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 1991.

WPAC – Wood Pellets Association of Canada. Global pellet market outlook in 2017. disponível em: <<https://www.pellet.org/wpac-news/global-pellet-market-outlook-in-2017>>. Acesso em: 20 de fevereiro de 2017.