



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE
GRADUAÇÃO**

**BACHARELADO EM ENGENHARIA FLORESTAL
CAMPUS SETE LAGOAS**

NÚBIA LUIZA MOTTA MAIA

**PREDIÇÃO DA RELAÇÃO S/G (SIRINGIL/GUAIACIL) DA LIGNINA E A
QUÍMICA IMEDIATA DA MADEIRA DE *Corymbia*"**

**Sete Lagoas, MG
2022**

NÚBIA LUIZA MOTTA MAIA

**PREDIÇÃO DA RELAÇÃO S/G (SIRINGIL/GUAIACIL) DA LIGNINA E A
QUÍMICA IMEDIATA DA MADEIRA DE *Corymbia*"**

Trabalho de Conclusão apresentado ao Curso de Engenharia de Florestal da Universidade Federal de São João del-Rei, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Florestal

Orientadora: Profa. Máira Reis de Assis

Coorientadora: Profa. Marina Donária Chaves Arantes

Sete Lagoas, MG

2022

NÚBIA LUIZA MOTTA MAIA

**PREDIÇÃO DA RELAÇÃO S/G (SIRINGIL/GUAIACIL) DA LIGNINA E A
QUÍMICA IMEDIATA DA MADEIRA DE *Corymbia*"**

Trabalho de Conclusão apresentado ao Curso de
Engenharia de Florestal da Universidade Federal
de São João del-Rei, como requisito parcial para
obtenção do grau de Bacharel em Engenharia
Florestal

Sete Lagoas, 09 de novembro de 2022

Banca avaliadora:

Dra. Maíra Reis de Assis, Orientadora - Universidade Federal de São João del-Rei

Dra. Marina Donária Chaves Arantes, Coorientadora - Universidade Federal de São João del-Rei

Dr. Paulo Fernando Trugilho - Universidade Federal de Lavras

Dra. Ana Flávia Neves Mendes - Universidade Federal de São João del-Rei

Eng. Florestal Reginaldo Arthur Glória Marcelino – Universidade Federal de Viçosa

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente à minha orientadora que enfrentou comigo os altos e baixos deste trabalho. Ao professor Trugilho pela imensa compreensão e auxílio; agradeço minha banca querida, formada por profissionais incríveis e que tanto me ajudaram. Aos meus pais e irmã, agradeço o amor, incentivo e paciência; à Fernanda pelo apoio moral e carinho.

Agradeço também ao universo, meus orixás, meu anjo da guarda e todas as energias positivas que, de alguma forma, conspiraram para que eu chegasse até aqui.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Relação entre os valores médios observados e estimados para o monômero	22
Figura 2 - Relação entre valores médios observados e estimados para o monômero G	23
Figura 3 - Relação entre os valores médios observados e estimados para a relação S/G	23

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Espécies selecionadas para a pesquisa e suas características dendrométricas	18
Tabela 2 - Valores mínimos médios e máximos das características químicas analisadas nas madeiras	19

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1.	Gênero <i>Corymbia</i> - Influência da matéria prima madeira na qualidade do carvão vegetal.....	10
1.2.	Química da madeira - Macrocomposição da madeira, lignina e a relação S/G	12
1.3.	Relação S/G da lignina para a produção de carvão vegetal	14
1.4.	Métodos para determinação da relação S/G	15
1.5.	Análise imediata e a relação com o carvão vegetal.....	16
2	MATERIAL E MÉTODOS	17
2.1	Material biológico e amostragem.....	17
2.2	Análise química imediata da madeira e determinação dos compostos fenólicos da lignina 18	
2.3	Análise de dados	19
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4	CONCLUSÃO	24
5	REFERÊNCIAS	25

RESUMO

Devido à complexidade e aos altos custos relacionados aos procedimentos utilizados para a determinação da relação entre os derivados fenólicos da lignina da madeira de folhosas (siringil/guaiacil), a possibilidade de se estimar estes valores a partir da correlação com análises de simples execução deve ser considerada. Neste viés, o presente trabalho teve como objetivo verificar a estimativa de valores da relação S/G da lignina de *Corymbia* com valores da análise imediata da madeira. Para o estudo em questão foram selecionados indivíduos de *Corymbia citriodora*, *Corymbia variegata*, *Corymbia henryi* e *Corymbia torelliana*, aos seis anos de idade, provenientes de plantios experimentais em espaçamento de 3,0 x 2,6 m (7,8 m²). Os materiais biológicos foram submetidos à análise imediata da madeira, com determinação de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo. A degradação da lignina das madeiras foi realizada pelo método da oxidação alcalina com nitrobenzeno, seguida da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Obtidos os compostos fenólicos da lignina, a relação siringil/guaiacil (S/G) foi calculada por árvore e por material genético, seguindo o delineamento inteiramente casualizado. A análise de regressão linear simples foi utilizada para estabelecer as relações funcionais entre os compostos fenólicos da lignina e a sua relação S/G com os teores de materiais voláteis e carbono fixo da madeira. Verificou-se que as relações mais expressivas entre o teor de materiais voláteis e o teor de carbono fixo ocorreram para o monômero siringil

(S) e a relação S/G. Para o monômero guaiacil (G) a relação pode ser considerada mediana, tanto para os teores de materiais voláteis (TMV) como de carbono fixo (TCF). A partir dos resultados concluiu-se que a estimativa dos monômeros S da lignina e a relação S/G pode ser realizada de forma eficiente a partir da análise imediata da madeira.

Palavras-chave: Teor de materiais voláteis; Teor carbono fixo; Análise indireta.

ABSTRACT

Due to the complexity, imprecision and high costs related to the procedures used to determine the relationship between the phenolic derivatives of hardwood lignin (syringyl/guaiacyl), the possibility of estimating these values from the correlation with simple execution must be considered. In this bias, the present work aimed to verify the correlations of values of the S/G ratio of *Corymbia* lignin with values of the immediate analysis of the wood. For the study in question, six-year-old individuals of *Corymbia citriodora*, *Corymbia variegata*, *Corymbia henryi* and *Corymbia torelliana* were selected from experimental plantations in a spacing of 3.0 x 2.6 m (7.8 m²). The biological materials were submitted to immediate analysis of the wood, with determination of volatile materials, ash and fixed carbon. The degradation of wood lignin was performed by the alkaline oxidation method with nitrobenzene, followed by high performance liquid chromatography (HPLC). After obtaining the lignin phenolic compounds, the syringyl/guaiacyl (S/G) ratio was calculated per tree and per genetic material, following a completely randomized design. Simple linear regression analysis was used to establish the functional relationships between lignin phenolic compounds and their S/G ratio with volatile materials and fixed carbon in wood. It was found that the most expressive relationships between the volatile material content and the fixed carbon content occurred for the syringyl monomer

(S) and the S/G ratio. For the guaiacyl monomer (G) the ratio can be considered median, both for volatile materials (TMV) and fixed carbon (TCF) contents. From the results, it was concluded that the indirect determination of the S monomers of lignin and the S/G ratio can be performed efficiently from the immediate analysis of the wood.

Key words: Content of volatile materials; Fixed carbon content; Indirect analysis.

Comentado [NM1]: Atualizar após correções

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores e consumidores de carvão vegetal do mundo, sendo o único país em que este insumo tem uma aplicação industrial em grande escala como combustível e biorredutor para a produção de ferro gusa, aço e ligas metálicas (LOUREIRO et.al., 2021). Em 2020, o Brasil ocupava o ranking de maior produtor de carvão vegetal representando 12% da produção mundial (FAO, 2022), tendo a madeira de espécies do gênero *Eucalyptus* como fontes dominantes de matéria-prima para esta indústria no Brasil (IBÁ, 2021). No entanto, apesar de largamente usado, o carvão vegetal apresenta dificuldades na utilização decorrentes da alta variabilidade em sua qualidade, justificada principalmente por ser um material biológico, o qual prejudica a operação dos altos fornos siderúrgicos, gerando desperdícios deste biotermorreduzidor (PEREIRA et al., 2013; ISBAEX, 2018; DONATO et al., 2020).

A qualidade do carvão vegetal está associada à influência da madeira que lhe deu origem, do sistema de carbonização utilizado e da mão de obra empregada em todas as etapas do processo. Desta forma, tem-se que o conhecimento da constituição química dos componentes macromoleculares da matéria prima é essencial para se obter um produto final com características adequadas (LOUREIRO et al., 2021). Ainda hoje a utilização de gêneros de eucalipto tem sido predominante na produção de carvão, no entanto, esforços tem sido feitos para aumentar a utilização de outros gêneros (LUCAS, 2022). Ligado a isso, materiais genéticos do gênero *Corymbia* têm se destacado no Brasil como matéria prima de alta qualidade para produção do carvão siderúrgico devido ao alto incremento volumétrico em menor tempo, alta densidade básica e maiores teores de lignina (CASTRO et al., 2013; LOUREIRO et al., 2021).

1.1. Gênero *Corymbia* - Influência da matéria prima na qualidade do carvão vegetal

De origem australiana, muitas espécies, hoje pertencentes ao gênero *Corymbia*, eram classificadas dentro do gênero *Eucalyptus* devido a semelhança nas características anatômicas e morfológicas (VALADARES, 2020). Bem adaptado ao clima brasileiro,

espécies do gênero *Corymbia*, de maneira geral, possuem crescimento inicial mais lento, sendo conhecido por possuir madeira de grande resistência mecânica e alta densidade se comparado às espécies de eucalipto (LOUREIRO et al., 2021).

No Brasil, antes da reclassificação de gêneros, os plantios de materiais genéticos de *Corymbia* iniciaram objetivando a adaptação fisiológica e de crescimento para usos múltiplos (VALADARES, 2020). Atualmente não está entre as espécies mais plantadas por grandes empresas, no entanto, são crescentes os investimentos em pesquisas para fins de utilização na siderurgia (LUCAS, 2022), pois para a produção de carvão vegetal, espécies de *Corymbia* surgem como a oportunidade de melhores características qualitativas quando comparados a espécies de eucalipto atualmente usadas para a finalidade energética (LOUREIRO, 2019).

Inerentes desses processos, a qualidade é a adequação da matéria-prima para o seu uso final. No caso da madeira, a qualidade é resultado da combinação das propriedades anatômicas e físicas, estando intimamente atreladas à umidade, densidade, diâmetro da árvore, extrativos, minerais, cristalinidade da celulose, espessura da parede celular, além da porcentagem e tipos de lignina (PROTÁSIO, 2016). Tais propriedades variam conforme a espécie, idade, posição no tronco e composições anatômicas, físicas e químicas, que interfere intimamente no rendimento gravimétrico e volumétrico e na qualidade do carvão vegetal (SANTOS, 2016; VALENTE, 2017).

Quanto aos atributos da madeira que interferem no carvão vegetal, muitas características possuem amplo estudo. Em relação à densidade, desde 1975, em estudos de Doat e Petroff, já havia afirmações sobre o quão bem aceita é a ideia de que madeira mais densa resulta em um carvão mais denso. Eles afirmam que “para um mesmo volume de madeira, normalmente fixo com a capacidade do forno, a obtenção de carvão mais denso resulta num maior rendimento volumétrico de carbonização” (DOAT e PETROFF, 1975).

Outro fator que interfere na qualidade do carvão é a idade. Em estudos de Protásio em 2014, foi afirmado que o teor de lignina apresentou significativo aumento com a idade. Neste sentido, Carneiro et al. (2014) afirmam em seus estudos que houve efeito da idade e do material genético na densidade básica da madeira e no poder calorífico superior.

Araújo (2015), em seu estudo, diz que a composição da lignina interfere na qualidade do biorredutor, embasando seu argumento ao dizer que a concentração de S,

G e relação S/G da madeira estão associadas, respectivamente, ao teor de materiais voláteis, teor de carbono fixo e densidade relativa aparente do carvão vegetal.

1.2. Química da madeira - Macrocomposição da madeira, lignina e a relação S/G

Desta forma, um importante parâmetro de qualidade para produção de celulose que tem sido objeto de estudo nos últimos anos no setor de carbonização é a lignina e sua composição, ou seja, a quantificação dos monômeros siringil e guaiacil e a relação entre eles (CASTRO et al., 2013; PEREIRA et al., 2013; SOARES et al., 2014; ARAÚJO et al., 2016, PROTÁSIO et al., 2017).

No entanto, qualquer madeira, independentemente de sua origem, é constituída essencialmente pelos componentes primários: celulose, hemiceluloses e lignina, que, distribuídos de forma heterogênea, formam a estrutura da parede celular lenhosa (VITAL, CARNEIRO e PEREIRA, 2013). A lignina representa aproximadamente 15 a 32% da biomassa vegetal (TRUGILHO et al., 2001; ZHANG et al., 2004; GOMIDE et al., 2005; BARBOSA et al., 2008), sendo o segundo mais importante componente da parede celular de todas as plantas vascularizadas.

Componente complexo, a lignina é de difícil caracterização, o que justifica a constante busca por métodos de análises rápidos e sensíveis para determinação de sua estrutura (MARCELO, 2007; GAMBARATO, 2014, ARAÚJO et al., 2016).

Descoberta em 1838, o nome lignina vem do latim “*lignum*”, e significa madeira (FENGEL & WEGENER, 1984), justamente pelo fato de ser a macromolécula responsável por conferir alta resistência mecânica, contribuindo para impermeabilização de elementos condutores do xilema, enrijecimento da célula e auxiliando na sustentação. Pesquisadores afirmam ser ainda impossível a remoção da lignina em quantidade significativa sem degradação da madeira, ademais, esta macromolécula é de extrema complexidade e de difícil caracterização (CARBALLO, 1990; ROWELL, 2005), não sendo encontrada isolada naturalmente (KLOCK, 2013).

A lignificação é um processo bioquímico que abrange desde a formação dos monolignóis (materiais de origem para a biossíntese de lignina) até a polimerização da lignina na parede celular (GURGEL, 2011). Quando o processo de lignificação é completado, geralmente coincide com a morte da célula, formando o que se denomina

tecido de resistência. Desta forma, conclui-se que a lignina é um produto do metabolismo da planta, sendo o último componente incorporado na parede celular (KLOCK, 2013).

Em contraste com a celulose, que constitui todas as plantas, a formação da lignina só ocorre em plantas vasculares que desenvolvem tecidos especializados em funções de transporte de soluções aquosas e suporte mecânico (FENGEL & WEGENER, 1984). A lignina configurou uma etapa fundamental na evolução das plantas terrestres, permitindo que aumentassem em diâmetro e altura devido a capacidade dos tecidos lignificados resistirem às forças de compressão e curvatura (GUIMARÃES, 2013).

Dessa forma, a estrutura da lignina, pode-se relacionar como uma das principais funções nas plantas o aumento da rigidez da parede celular, a união entre as células, a redução da permeabilidade da parede celular à água e a proteção da madeira contra microrganismos (MONTEIRO, 2004; KLOCK, 2013). Ademais, apesar de ser encontrada em muitas espécies do reino vegetal, em especial no grupos de plantas produtoras de madeira, a lignina está presente com diferentes proporções entre as unidades monoméricas, podendo variar entre espécies, ao longo da estrutura da própria planta, e, também, por razões externas, como as condições ambientais em que a árvore é cultivada (RODRIGUES et al., 2001).

Todas as ligninas consistem principalmente de guaiacil, siringil e p-hidroxifenil, existindo uma grande variação de arranjo destas estruturas dentro de diferentes espécies de madeira. Em relação às diferenças entre Gimnospermas e Angiospermas Eudicotiledôneas, há maior teor de lignina no primeiro grupo se comparado ao segundo (ROWELL, 2005). No que se refere à estrutura, as ligninas de Eudicotiledôneas, como as dos *Eucalyptus* e *Corymbia*, geralmente consistem em unidades de siringil e guaiacil (lignina S-G), monômeros derivados, respectivamente, dos álcoois coniferílico e sinapílico (SARKANEN & HERGERT, 1971; GUIMARÃES, 2013; VITAL, CARNEIRO e PEREIRA, 2013), sendo a siringil mais reativa em sistemas alcalinos se comparada a guaiacil (DEL RIO et al., 2005; BARBOSA, 2008). Assim, pode-se afirmar que a relação S/G nas ligninas pode afetar a eficiência de diferentes processos industriais (COLLINS et al., 1990; SANTOS, 2010).

1.3.Relação S/G da lignina para a produção de carvão vegetal

Em relação à produção de carvão vegetal, em destaque, tem-se o percentual e o tipo delignina presente na madeira, composto de maior relevância quando se objetiva a produção de biorredutor, devido ao seu potencial para aumentar o rendimento e a qualidade do produto gerado (GOUVÊA, 2015). A justificativa está diretamente relacionada aos teores deste composto na madeira, visto que este polímero proporciona estabilidade ao produto devido ao seu alto nível de aromaticidade, tamanho, alta massa molar e ao arranjo de sua estrutura (HAYKIRI-ACMA et al., 2010), conferindo por consequência, resistência térmica à degradação quando comparado à celulose e às hemiceluloses (SJÖSTRÖM, 1992; ROWELL, 2005).

Além disso, sabe-se que o rendimento da carbonização é afetado pelo posicionamento do grupo funcional no anel aromático, possibilitando estruturas mais condensadas e, conseqüentemente, estruturas mais estáveis termicamente, a relação siringil/guaiacil pode ser estabelecida como um parâmetro global da qualidade tecnológica da madeira, capaz de auxiliarnos processos de seleção de clones (SANTOS, 2010; CASTRO 2011; ARAUJO, 2016).

O grupo guaiacila possui uma posição aromática disponível para fazer fortes ligações entre átomos de carbono durante o processo de biossíntese da lignina (GUTIÉRREZ *et. al.* 2006), acarretando, por consequência, na necessidade de maior quantidade de energia para rompimento durante a pirólise (SOARES et al., 2015). O monômero siringil tem menos pontos de ligação com outros anéis de fenilpropano, isto é, é um monômero menos condensado que o guaiacil, porque o carbono 5 do anel aromático está ocupado pelo grupo metoxílico que impede ligações durante a polimerização. Espera-se que a menor relação entre os monômeros siringil e guaiacil (S/G) na estrutura da lignina proporcione maior rendimento em carvão vegetal em virtude dos monômeros do tipo guaiacil serem mais resistentes à degradação térmica (SANTOS, 2010; CASTRO *et al.*, 2011; SOARES, 2011; PEREIRA *et al.* 2013). Tendo em vista que o rendimento gravimétrico da carbonização industrial é cerca de 30%(ZANUNCIO et al., 2014; LOUREIRO et al., 2019), é nítido a intensa demanda por tecnologias que permitam maior aproveitamento da madeira no setor de carbonização, e a relação S/G apresenta-se como um parâmetro de qualidade promissor para contribuir com a redução de perdas neste setor (ARAÚJO, 2015; PROTÁSIO, 2017).

Em razão do seu grande potencial econômico, pesquisas são desenvolvidas para melhor conhecimento sobre a composição da lignina (quantificação dos monômeros S e G), principalmente a relação siringil/guaiacil, objetivando a seleção mais assertivas de clones e melhoria na performance dos processos de carbonização (GOMIDE et al., 2005; MARCELO, 2007; NUNES, 2008).

1.4. Métodos para determinação da relação S/G

Diferentes métodos têm sido utilizados para a determinação da relação siringil/guaiacil (S/G) em madeiras (TANAHASHI, 1988; MARCELO 2007). Dentre os métodos mais utilizados em pesquisas, podem ser citados os métodos químicos (OLIVEIRA, 2015), como a oxidação alcalina, que consiste na oxidação utilizando permanganato de potássio ou nitrobenzeno e a thioacidólise (GUIMARÃES, 2013). Dentre os métodos espectroscópicos (GAMBARATO, 2014), tem-se a ressonância magnética nuclear (RMN), técnica que atua analisando a interação dos núcleos com radiofrequências seletivas em um forte campo magnético (GUIMARÃES, 2013) e a espectroscopia no infravermelho com a Transformada de Fourier (FTIR), que fornecem evidências da presença de grupos funcionais na estrutura de uma substância (BARBOSA et al., 2008; GUIMARÃES, 2013).

Tem-se também estudos com objetivo de determinar a relação S/G de espécies do gênero *Eucalyptus* envolvendo pirólise analítica (GUIMARÃES, 2013), técnica que caracteriza determinado material, pelas reações de degradação química induzida por energia térmica na ausência de oxigênio (IRWIN, 1979; YOKOI et al., 2003). Esta separação dos produtos de pirólise resulta em pequenas espécies moleculares que posteriormente são separadas por um cromatógrafo a gás obtendo um pirograma (NUNES, 2011; OLIVEIRA, 2019).

Os métodos de degradação química, apesar de muito utilizados, necessitam de grande quantidade de amostra de madeira e procedimentos trabalhosos, demandam muito tempo (SILVA, 2006; ARAÚJO et al., 2016). Araújo (2015), com o objetivo de determinar a quantidade de monômeros siringil e guaiacil da lignina da madeira, fez modificações da metodologia descrita por Lin e Dence (1992). O procedimento adotado foi da oxidação da serragem da madeira de *Eucalyptus* com nitrobenzeno, seguida da análise de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Os métodos espectroscópicos, por sua vez, não acarretam grande confiabilidade na precisão dos resultados devido à necessidade de extrair a lignina da madeira, etapa demorada e trabalhosa, mas também pela baixa sensibilidade e resolução dos espectros (BARBOSA, 2008).

Silvério (2008) afirma em seu trabalho que os métodos envolvendo pirólise analítica requerem um controle minucioso em relação a parâmetros que influenciam diretamente os mecanismos de degradação térmica. Neste sentido, as temperaturas, quando excessivamente altas, acarretam uma significativa degradação das moléculas e, conseqüentemente, reduzem a reprodutibilidade das análises.

1.5. Análise imediata e a relação com o carvão vegetal

A qualidade da madeira para a produção de carvão pode ser determinada também se empregando a análise química imediata, a qual permite conhecer o teor de material volátil, carbono fixo e cinzas. A análise imediata de um combustível consiste em isolar os componentes de um material por meio da queima, permitindo determinar o conteúdo de materiais voláteis, ou seja, a fração em massa do combustível que volatiliza durante aquecimento até temperaturas de aproximadamente 950 °C durante 6 minutos, o percentual do material residual após a combustão completa, ou seja, matéria inorgânica (cinzas) e fornece uma indicação do material queimado no estado sólido (carbono fixo), e, eventualmente a umidade, baseado na massa do material (BRITO, 1978; CRNKOVIC, 2004; BRAND, 2010; ELOY et. al., 2015).

De forma geral, a composição química, composição elementar, a proporção de cada elemento na parede celular, bem como a quantidade e qualidade de extrativos presentes influenciam no potencial energético do combustível. Dentre os constituintes da parede celular das madeiras, ressalta-se que a lignina é rica em carbono e hidrogênio, elementos produtores de calor, e, portanto, com maior poder calorífico se comparado aos polissacarídeos (BRAND, 2010).

Diante da complexidade da execução dos métodos utilizados para a determinar os monômeros da lignina e a relação S/G em madeiras, que, de maneira geral, requerem procedimentos trabalhosos, onerosos, com significativa demora no preparo de amostra e/ou dificuldades em determinar de forma precisa a composição da lignina devido a problemas de sensibilidade e resolução de espectros (GUIMARÃES, 2013), há a

necessidade de estudos capazes de disponibilizar para o setor florestal brasileiro informações que conciliem características de fácil determinação, como, por exemplo, a análise química imediata da madeira, com a composição química da lignina. Estas informações poderão auxiliar na assertividade na seleção de melhores clones, otimização dos procedimentos produtivos, qualidade do produto, contribuindo, além disso, para a redução de impactos ambientais causados pelo setor produtivo (PICANCIO et al., 2018; PROTÁSIO et al., 2017).

Neste sentido, o presente trabalho busca verificar correlações entre análises diretas desimples execução com valores de monômeros siringil e guaiaxil. Procurou-se, assim, verificar a existência de correlações entre os valores da análise imediata da madeira, em especial o teor de materiais voláteis e o teor de carbono fixo, para avaliar o potencial de estimação das quantidades de unidades siringil e guaiaxil da lignina, bem como a relação S/G, de diferentes materiais genéticos de *Corymbia*.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material biológico e amostragem

Os materiais genéticos foram provenientes de plantio experimental de *Corymbia* (latitude 28° 48' e longitude 48° 54' e altitude de 711 m), em espaçamento de 3,0 x 2,6 m (7,8 m²), aos seis anos de idade, localizado no Município de Borebi, Estado de São Paulo, Brasil. Considerando a classificação de Köppen, o clima da região é tropical úmido com verões quentes e chuvosos, invernos secos e frios. A precipitação média anual é de 1.350 mm e temperatura média de 21 °C. O experimento foi implantado na empresa Bracell, pertencente a uma rede que compõe o “Projeto de Espécies Potenciais” do Programa Cooperativo de Melhoramento Florestal, do Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais (IPEF).

O Projeto de Espécies Potenciais consiste em experimento estabelecido em parcelas retangulares de 7 x 7 plantas, com 4 espécies do gênero *Corymbia* e 15 espécies do gênero *Eucalyptus*. No entanto, somente foram selecionadas quatro espécies de *Corymbia* com melhor adaptabilidade (Tabela 1). A análise de adaptabilidade foi realizada a partir dos dados de sobrevivência e do crescimento inicial, utilizando-se o método da Média Harmônica da Performance Relativa do Valor Genético (SILVA et al.,

2018). Foram selecionadas sete árvores por espécie, exceto no *C. torelliana*, em que foram selecionadas oito árvores. A amostragem na árvore consistiu na retirada de discos de 2,5 cm de espessura nas posições longitudinais de 0% (Base), DAP (1,30 m), 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial das árvores, considerada até o diâmetro mínimo de 4 cm.

Tabela 1 - Espécies selecionadas para a pesquisa e suas características dendrométricas.

Espécie	Subgênero	DAP (cm)	HC (m)	VCC (m ³)
<i>C. citriodora</i>	<i>Ochraria</i>	19,1	19,1	0,277393
<i>C. variegata</i>	<i>Ochraria</i>	23,2	22,2	0,497974
<i>C. henryi</i>	<i>Ochraria</i>	23,2	22,7	0,502175
<i>C. torelliana</i>	<i>Torellianae</i>	17,9	15,8	0,221879

DAP: Diâmetro aferido a 1,30 m do solo, HC: Altura comercial e VCC: Volume comercial com casca.

2.2 Análise química imediata da madeira e determinação dos compostos fenólicos da lignina

O material necessário para a análise química imediata das madeiras formou-se a partir de amostra composta por todas as posições longitudinais de amostragem. As amostras de madeira foram transformadas em serragem, utilizando-se moinho de facas tipo Willey. A serragem foi classificada nas peneiras de 40 (0,420 mm) e 60 *mesh* (0,250 mm), sendo a fração retida na peneira de 60 *mesh* utilizada nas análises químicas da madeira. A análise química imediata da madeira foi realizada para determinação do teor de cinzas com base na norma E1755-01 (ASTM, 2015), teor de matérias voláteis pela norma E872-82 (ASTM, 2019) e, por diferença, o teor de carbono fixo (Equação 1).

$$TCF = 100 - (TMV + TCZ) \quad \text{Eq. (1)}$$

em que, TCF: Teor de carbono fixo da madeira (% b.s.); TMV: Teor de matérias voláteis da madeira (% b.s.); TCZ: Teor de cinzas da madeira (% b.s.).

A degradação da lignina foi realizada pelo método da oxidação alcalina da madeira com nitrobenzeno, seguida da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE),

para quantificação dos seus derivados, conforme a metodologia descrita por Lin e Dence (1992), com adaptações de Araújo et al. (2016). Obtidos os compostos fenólicos da lignina, foi calculada a relação siringil/guaiacil (S/G) por árvore e espécie.

2.3 Análise de dados

O arranjo experimental utilizado foi o delineamento inteiramente casualizado, usando quatro tratamentos (espécies) e sete e oito repetições (árvores amostra). Os dados foram submetidos aos testes de Shapiro-Wilk ($p < 0,05$) e de Bartlett ($p < 0,05$) para testar a normalidade dos resíduos e a homogeneidade de variâncias, respectivamente. Os dados apresentaram normalidade, homogeneidade de variância e ausência de autocorrelação dos resíduos.

A análise de regressão linear simples foi utilizada para estabelecer as relações funcionais entre os compostos fenólicos da lignina e a sua relação S/G com os teores de materiais voláteis e carbono fixo da madeira.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos estudos, foi perceptível a diferença entre os resultados dos clones estudados. Na Tabela 2 estão os valores mínimos, médios e máximos das características químicas analisadas nas madeiras.

Tabela 2 - Valores mínimos médios e máximos das características químicas analisadas nas madeiras

Espécie	Valor	S (mmol L ⁻¹)	G (mmol L ⁻¹)	S/G	TCZ (%)	TMV (%)	TCF (%)
1	Mínimo	1,2576	0,5069	2,19	0,57	84,42	12,25
	Médio	1,3686	0,5764	2,38	0,83	85,51	13,66
	Máximo	1,4301	0,6086	2,55	1,18	86,63	14,92
2	Mínimo	1,3655	0,4397	2,78	0,40	85,93	11,24
	Médio	1,4705	0,4733	3,12	0,56	87,14	12,30
	Máximo	1,6075	0,5002	3,66	0,74	88,36	13,42
3	Mínimo	1,5521	0,4916	2,76	0,41	86,88	10,03
	Médio	1,6685	0,5377	3,12	0,57	88,01	11,42
	Máximo	1,7843	0,5882	3,63	0,71	89,31	12,45
	Mínimo	1,4607	0,3848	2,97	0,52	86,54	10,50

4	Médio	1,6071	0,4811	3,36	0,69	87,87	11,44
	Máximo	1,7635	0,5385	3,91	0,98	88,73	12,94

1 = *Corymbia torelliana*, 2 = *C. henryi*, 3 = *C. citriodora*, 4 = *C. variegata*. S = monômero siringil, G = monômero guaiacil, S/G = relação siringil/guaiacil, TCZ, TMV e TCF = teores decinzas, materiais voláteis e carbono fixo, respectivamente.

Em relação ao monômero siringil, no presente estudo verificou-se valor mínimo de 1,2576 e valor máximo de 1,7843 mmol L⁻¹, em espécies de *Corymbia torelliana* e *Corymbia citriodora*, respectivamente. A média, por sua vez, variou entre 1,3686 e 1,6685 mmol L⁻¹, estando atreladas às mesmas espécies.

Sobre o monômero guaiacil, a pesquisa obteve resultados mínimos de 0,3848 mmol L⁻¹ (*Corymbia variegata*), máximos de 0,6086 mmol L⁻¹ (*Corymbia torelliana*), estando a média entre 0,4733 e 0,5764 mmol L⁻¹, respectivamente relacionadas ao *Corymbia henryi* e ao *Corymbia torelliana*.

Em estudos de Araújo (2015), utilizando 12 clones de *Eucalyptus*, foram encontrados valores de siringil entre 1,46 e 2,30 mmol L⁻¹ e de guaiacil entre 0,44 e 0,71 mmol L⁻¹. A relação S/G, por sua vez, ficou entre 2,79 e 3,90.

Para as espécies estudadas no presente trabalho, os valores mínimo e máximo encontrados para a razão entre siringil e guaiacil foi de 2,19 encontrada em *Corymbia torelliana* e máximo 3,91 encontrada em indivíduos de *Corymbia variegata*, corroborando com os intervalos encontrados em diferentes pesquisas. Gutiérrez et al. (2006) afirmaram em seus estudos que a razão siringil/guaiacil em madeiras de eucalipto variou de 0,5 a 4,0. Gomes (2007), por sua vez, ao estudar seis clones de eucalipto aos 3 anos de idade, obteve valores entre 2,5 e 3,12, enquanto Rencoret et al. (2007) relataram relações S/G na faixa entre 2,7 e 4,1 para cinco espécies do gênero *Eucalyptus*. Progressivamente, em 2009, Campos obteve em estudos visando a produção de carvão vegetal com eucaliptos de 4,9 anos de idade, relação S/G de 3,82. Santos (2010), ao analisar quatro clones de *Eucalyptus* spp. aos 7 anos de idade, obteve relação S/G entre 2,6 e 3,25. Em 2011, Castro encontrou relações S/G para três clones de *Eucalyptus* spp., aos 3, 4, 5 e 7 anos, variando de 2,3 a 3,2. Em sequência, Soares (2011) constatou valores para o híbrido *E. grandis* x *E. urophylla*, aos 3, 5 e 7 anos, em torno de 2,3 a 3,4. Neste sentido, pode-se dizer que menores valores de S/G são mais interessantes para a produção de carvão pois indicam uma maior quantidade do polímero que fornece maior estabilidade térmica devido ao seu alto nível de

aromaticidade (G) e menor quantidade do polímero que confere menor resistência térmica à degradação (S).

Em estudos de análise imediata a partir da madeira de *Eucalyptus benthamii* aos 5 e aos 13 anos, Nones et. Al. (2014) observaram respectivamente, teores de materiais voláteis variando entre 81,47% e 82,74%, de carbono fixo entre 18,28% e 16,83% e de cinzas entre 0,25% e 0,43%.

Chaves (2013), ao avaliar as propriedades qualitativas da madeira de três clones de *Eucalyptus* encontrou valores entre 83,47 e 84,09% e 15,72% e 16,08% para materiais voláteis e carbono fixo, respectivamente. Para cinzas, o valor médio encontrado foi entre 0,29% e 0,45%.

Em estudos de Vasconcelos em 2017, o teor médio de materiais voláteis encontrado para o Eucalipto foi de 86,46%, de carbono fixo obteve valor médio de 12,12% e o teor de cinzas variou de 1,09% a 1,73%.

Os valores de materiais voláteis encontrados neste estudo utilizando *Corymbia* ficaram entre 84,42% e 89,31%, corroborando com os intervalos encontrados por Chaves (2013) e acima dos valores encontrados por Nones et. Al. (2014) e por Vasconcelos em 2017. Em relação aos resultados de carbono fixo, este estudo obteve resultados entre 10,03% e 14,92%, estando abaixo dos resultados encontrados por Nones et. Al. (2014) (16,83% e 18,28%) e dos resultados encontrados por Chaves (2013) (15,72% e 16,08%), no entanto, apresentam-se similares quando comparados a média encontrada por Vasconcelos (2017) (12,12%). Em relação aos valores de cinzas, este estudo apresentou mínimo de 0,40% e máximo de 1,18%, estando acima do intervalo encontrado por Nones et. Al. (2014) (0,25% e 0,43%) e Chaves (2013) (0,29% e 0,45%) e abaixo dos valores encontrados por Vasconcelos em 2017 1,09% a 1,73%.

Tais fatores podem ser explicados devido a relação de que menores teores de substâncias voláteis e maiores teores de carbono fixo estão associadas à madeira com altos teores de lignina (OLIVEIRA et al. 2010). Outro fator que também pode explicar os resultados é a idade, uma vez que o teor de lignina tende a aumentar em madeira juvenil se comparada a madeira madura (KUMAR et al., 2011). Outra explicação é dada por Santos et. al. (2016), ao afirmarem que maiores porcentagens de lignina na madeira proporcionam a possibilidade de se obter carvão com maiores teores de carbono fixo, uma vez que a lignina possui porcentagem de carbono elementar aproximadamente 50% maiores encontrados em polissacarídeos (VITAL, CARNEIRO

e PEREIRA, 2013).

O teor de cinzas representa a fração inorgânica da madeira, desta forma, baixos teores de cinzas são desejados para a conversão da madeira em biocombustíveis (SIMETTI et. al., 2017). Santos (2008) citou em seus estudos a necessidade de teores inferiores a 1% de cinzas para uso siderúrgico. Atendendo a esta premissa, Santos (2011) apresentou teor de cinzas entre 0,39% e 0,76%. Soares et al. (2014), em suas pesquisas com madeira de *Eucalyptus*, apresentanteores de cinzas inferiores a 0,5% em base seca, o que induz melhor combustibilidade. Simetti et. al. (2017), por sua vez, atestaram que os teores de cinzas presentes nos materiais foram baixos, entre 0,05% e 0,22%, sendo a média de 0,11%. No presente estudo, os resultados seguiram o esperado para a utilização em siderúrgicas, atingindo valor mínimo de 0,57 e máximo de 0,98, respectivamente, atribuídos às espécies *C. torelliana* e *C. variegata*.

Na Tabela 3 estão os modelos lineares simples estimados para os compostos fenólicos da lignina (S e G) e a sua relação S/G em função do teor de materiais voláteis e carbono fixo damadeira. Todos os modelos de regressão simples foram significativos a 1% de probabilidade, porém os modelos ajustados para o monômero guaiacil (G) apresentaram baixos coeficientes de determinação, tanto para o teor de materiais voláteis (TMV) como para o teor de carbono fixo (TCF) na madeira.

Tabela 3 - Modelos lineares simples ajustados para os compostos fenólicos da lignina e a sua relação S/G.

Modelo Ajustado	r ²
$S_i = -8,18193 + 0,111446 \times TMV_i$	89,59**
$S_i = 3,02590 - 0,122673 \times TCF_i$	91,53**
$G_i = 2,83573 - 0,0266101 \times TMV_i$	39,05**
$G_i = 0,174213 + 0,028096 \times TCF_i$	36,71**
$S/G_i = -27,4215 + 0,349084 \times TMV_i$	88,62**
$S/G_i = 7,61768 - 0,378753 \times TCF_i$	87,96**

S = monômero siringil, G = monômero guaiacil, S/G = relação siringil/guaiacil, TMV e TCF = teor de materiais voláteis e carbono fixo, respectivamente. ** significativo em nível de 1% de probabilidade.

As Figuras 1, 2 e 3 ilustram a relação entre os valores médios observados e os estimados pelas equações de regressão linear simples para os monômeros siringil (S) e guaiacil (G) e a sua relação S/G, respectivamente.

Figura 1- Relação entre os valores médios observados e estimados para o monômero S.

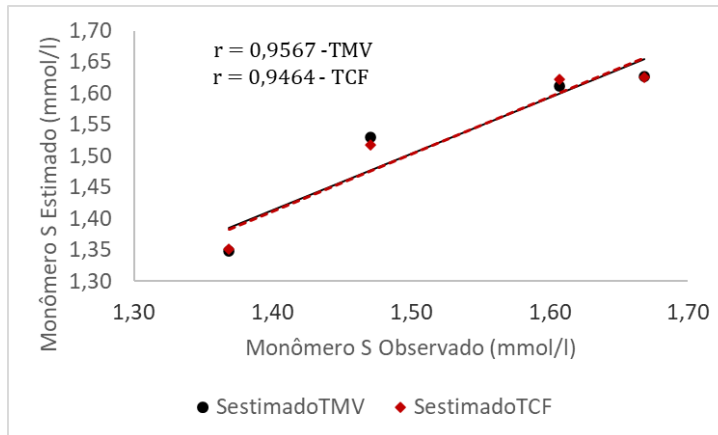


Figura 2 - Relação entre valores médios observados e estimados para o monômero G.

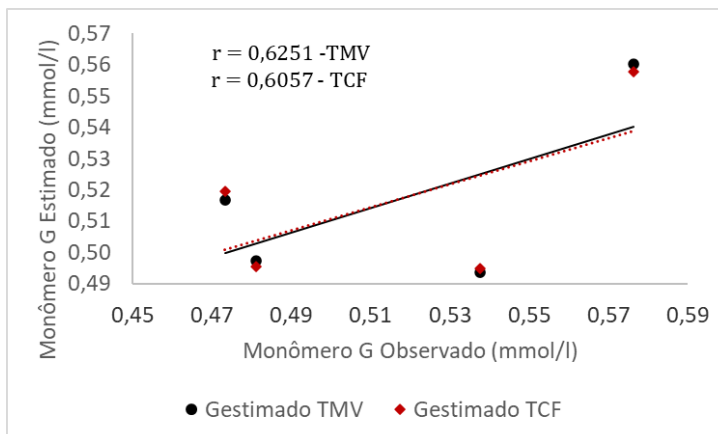
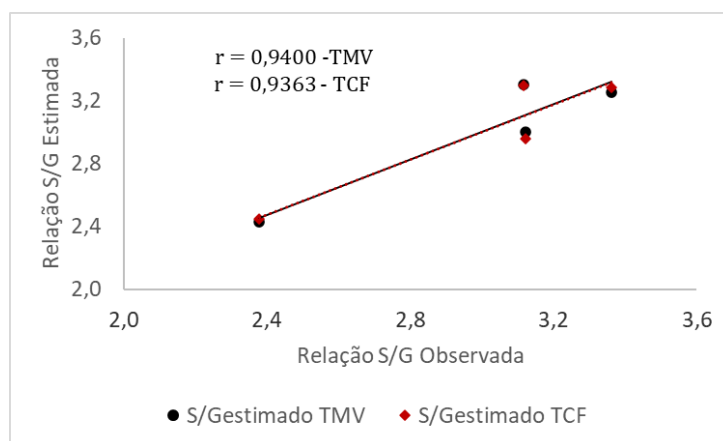


Figura 3 - Relação entre os valores médios observados e estimados para a relação S/G.



Pelas Figuras 1, 2 e 3 verificou-se que as relações mais expressivas entre o teor de materiais voláteis e o teor de carbono fixo ocorreram para o monômero siringil (S) e a relação S/G. Para o monômero guaiacil (G) a relação pode ser considerada mediana, tanto para os teores de materiais voláteis (TMV) como de carbono fixo (TCF). Evidencia, desta forma, que utilizar o TMV para a estimativa dos monômeros S e G e a relação S/G proporciona maior precisão na estimativa que utilizar o teor de carbono fixo, uma vez que a correlação (r) encontrada entre o primeiro parâmetro foi maior se comparado ao segundo nas três regressões desenvolvidas (S, G e S/G).

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados deste trabalho é perceptível que a quantidade de monômeros siringil é diretamente proporcional aos teores de materiais voláteis e inversamente proporcional aos teores de carbono fixo. O mesmo comportamento foi observado quando se correlacionou a relação S/G com as mesmas variáveis. Em relação ao monômero guaiacil, é possível inferir que não houve correlação significativa com os teores de materiais voláteis e teores de carbono fixo. Evidencia-se, também, que utilizar o teor de materiais voláteis para estimar os monômeros S e G e a relação S/G proporciona maior precisão que utilizar o teor de carbono fixo. Conclui-se assim que houve significativa correlação da S/G com a análise imediata da madeira, confirmando dessa forma, a possibilidade de estimar eficientemente este indicador por

modelagem de regressão simples. Desta forma, a partir dos resultados, neste estudo é possível afirmar que dentre as espécies estudadas, *Corymbia torelliana* é a mais indicada para produção de carvão vegetal, enquanto *Corymbia citriodora* e *Corymbia variegata* são as menos indicadas.

5 REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, A. C. C. **Composição química monomérica da lignina da madeira de *Eucalyptus* spp. para produção de carvão vegetal.** Lavras, UFLA, Dissertação de mestrado, 2015.
- ARAÚJO, A. C. C. et al. Efeito da relação siringil/guaiacil e de fenóis derivados da lignina nas características da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus* spp. **Scientia Forestalis**, v. 44, p.405-414, 2016.
- ASTM (2015) E1755 – 01-Standard Test Method for Ash in Biomass. Man Hydrocarb Anal 6th Ed 01:545-545–3. <https://doi.org/10.1520/mnl10913m>
- ASTM (2019) E872 - 82-Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis of Particulate Wood Fuels. ASTM Int 82:14–16. <https://doi.org/10.1520/E0872-82R19.2>
- BARBOSA L. C. A.; MALTHA C. R. A. E SILVA V. L. **Determinação da relação siringila/guaiacila da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (Pi-CG/EM).** Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, 36571-000 Viçosa – MG, Brasil. 2008
- BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal.** Rio de Janeiro: Interciência, 2010.
- BRITO J. O. e BARRICHELO L. E. G. Características do eucalipto como combustível: análisequímica imediata da madeira e da casca. **IPEF** n.16, p.63-70. 1978.
- CAMPOS, A. C. M. **Carvão de *Eucalyptus*: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR.** 2009. 118 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.
- CASTRO, A. F. N. M. **Efeito da idade e de materiais genéticos de *Eucalyptus* sp. na madeira e carvão vegetal.** 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011.
- CASTRO, A. F. N. M. et al. Análise multivariada para seleção de clones de eucalipto destinados à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 48, n. 6, p.627-635, jun. 2013.
- CARBALLO, L.R., “The influence of chemical composition and age of caribea pine wood(*Pinus caribea*) on the physical e mechanical pro perties as well as on the yield

of sul fite pulp”. 1990. Dissertação (Mestrado) – Universidade Escola de Floresta e Tecnologia da Madeira, Eslovaca.

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

CHAVES A M. B.; Vale A. T.; Melido R. C. N.; Zoch V. P. Características energéticas da madeira e carvão vegetal de clones de *Eucalyptus* spp. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.9, n.17; p. 2013 534

COLLINS, D.J.; PILOTTI, C.A.; WALLIS, A.F.A. Correlation of chemical composition and kraft pulping properties of some Papua New Guinea reforestation woods. **Appita Journal**, v.43, n.3, p. 193-198, 1990.

CRNKOVIC P. M.; POLITO, W. L.; FILHO, C. G. S.; MILIOLI, F. E.; PAGLIUSO, J. D. O efeito da granulometria na decrepitação durante a decomposição térmica de calcários e carvão. **Química Nova**, vol. 27, no. 1, pp. 58-61, 2004.

DOAT, J & PETROFF, O. Carbonization of tropical woods. Experimental tests and industrial perspectives. **Bois Forêts des Trop.** (159): 55-72 jan/fev. From: - ABIPC. 1975.

DONATO D. B. *et. al.* Influência do diâmetro da madeira de eucalipto na produtividade e propriedades do carvão vegetal. **Ciência da Madeira** (Brazilian Journal of Wood Science). 2020.

ELOY E.; SILVA D. A.; CARON B. O.; SOUZA V. Q.; BEHLING A.; ELLI E. F.; MONTEIRO G. C. Caracterização da biomassa da madeira e da casca de *Mimosa scabrella* Benth cultivada em dois diferentes espaçamentos. **Ciência da Madeira** (Brazilian Journal of Wood Science). 2015.

FAO. 2022. FAOSTAT: Forestry Data. (online) <<https://www.fao.org/faostat/en/#data/FO/visualize>> (Acesso em: 24 de outubro 2022).

FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Waster & Grugter, 1984.

FREDERICO, P.G.U. **Efeito da região e da madeira de eucalipto nas propriedades do carvão vegetal**. 2009. 86p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

GAMBARATO B. C. **Isolamento e caracterização de ligninas de palha de cana-de-açúcar**. Lorena, 2014.

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

Lavras, Lavras, 2007.

GOMIDE, J. L. et al. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, v. 29, p. 129-137, 2005.

GUIMARÃES C. C. J. **Determinação da relação siringila/guaiacila de lignina de *Eucalyptus* spp. Por pirólise analítica.** Viçosa -MG. 2013.

GURGEL M. M. **Caracterização da lignina da raque de *Couroupita guianensis* aubl. Por técnicas de microanálise.** Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. 2011.

GUTIÉRREZ, A.; RODRÍGUEZ, I. M.; DEL RIO, J.C. Chemical characterization of lignin and lipid fractions in industrial hemp bast fibers used for manufacturing high quality paper. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v.54, p.2138-2144, 2006.

HAYKIRI-ACMA, H.; YAMAN, S.; KUCUKBAYRAK, S. Comparison of the thermal reactivities of isolated lignin and holocellulose during pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v.91, p. 759–764, 2010.

IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. (2021). Relatório anual, 2021.

<<https://iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorioiba2021-compactado.pdf>>

(Acesso em: 29 de outubro de 2022).

ISBAEX C. **Influência da densidade do carvão vegetal na produção de ferro gusa.** Viçosa – MG. 2018.

IRWIN, W. J.; **Analytical pyrolysis – An overview; J. Anal. Appl. Pyrol.** 1979,

KLOCK U.; ANDRADE A. S. **Química da madeira.** Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2013.

KWON, G. J. et al. Tailoring the characteristics of carbonized wood charcoal by using different heating rates. **Journal of the Korean Physical Society**, Seoul, v. 64, n. 10, p. 1474-1478, 2014.

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

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

LINS T. R. S. et al. Rendimento e caracterização do carvão vegetal de galhos de *mimosa caesalpinifolia benth.* Universidade Federal Do Paraná - **Biofix Scientific Journal** v. 5 n. 1 p. 39-43 2020.

LOUREIRO, B. A. et al. Selection of superior clones of *Corymbia* hybrids based on wood and charcoal properties. **Maderas. Ciencia y Tecnología**, Concepción, v. 21, n. 4, p. 619-630. 2019.

LOUREIRO, B. A.; ASSIS, M. R.; MELO, I. C. N. A.; OLIVEIRA, A. F. F.; TRUGILHO,

P. F. Rendimento gravimétrico da carbonização e caracterização qualitativa do carvão vegetal em clones de híbridos de *Corymbia* spp. para uso industrial. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 31, n. 1, p. 214-232, 2021.

LUCAS B. D. V. *et. al.* Efeito da idade no rendimento gravimétrico de clones de *Corymbia*. **Fórum Nacional sobre Carvão Vegetal**. Belo Horizonte – MG. 2022.

MARCELO, C. R. **Determinação da relação siringila/guaiacila em ligninas de *Eucalyptus* spp. por pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas**. Universidade Federal de Viçosa, 2007.

MONTEIRO M. B. O. *et. al.* Bioquímica da lignificação de células xilemáticas. **Floresta e Ambiente**. V. 11, n.2, p. 48 - 57, ago./dez. 2004.

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

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

NONES D. L.; Brand M. A.; Cunha A. B.; Carvalho A. F.; Weise S. M. K. Determinação das propriedades energéticas da madeira e do carvão vegetal produzido a partir de *Eucalyptus benthamii*. **Floresta**, Curitiba, PR, v. 45, n. 1, p. 57 - 64, 2015.

NUNES, C. A. **Uso da pirólise acoplada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas na determinação da relação siringil/guaiacil em ligninas de *Eucalyptus* spp.** 2008. 48 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

NUNES, C. A. *et. al.* Determinação de constituintes químicos em madeira de eucalipto por Pi-CG/EM e calibração multivariada: comparação entre redes neurais artificiais e máquinas de vetor suporte. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 279-283, 2011.

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

OLIVEIRA F. C. **Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado**. Lorena; 2015.

OLIVEIRA C. C. **Estudo de catalisadores de níquel suportado na reação de hidrodesoxigenação (HDO) de guaiacol**. Universidade Federal de Uberlândia Uberlândia. 2019.

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

2013.

PICANCIO, A.C; ISBAEX, C; SILVA, M.L; RÊGO, L.J; SILVA, L.F. Controle do processo de produção de carvão vegetal para siderurgia. Caderno de Administração. **Revista do Departamento de Administração da FEA**. Vol. 12. n.1. 2018.

PROTÁSIO, T. P. et. al. Avaliação da qualidade do carvão vegetal de *Qualea parviflora*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 68, p. 295-307, 2011.

PROTÁSIO, T. P. et. al. **Efeito da idade e clone na qualidade da madeira de *Eucalyptus* spp visando à produção de bioenergia**. Lavras- MG. 2014.

PROTÁSIO, T. P. et. al. **Características de crescimento, madeira e carvão para classificação de clones de *Eucalyptus* spp. visando o uso energético**. Lavras- MG. 2016.

PROTÁSIO, T. P. et al. Classificação de clones de *Eucalyptus* por meio da relação siringil/guaiacil e das características de crescimento para uso energético. **Scientia Forestalis**, v. 45, n. 114, p. 327-341, 2017.

RENCORET, J.; GUTIÉRREZ, A.; DEL RÍO, J. C. **Lipid and lignin composition of woods from different eucalypt species**. *Holzforschung*, v. 61, n. 2, p. 165–174, 2007.

REIS, A. A. et al. **Composição da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla* em diferentes locais de plantio**. *Pesquisa Florestal Brasileira*, Colombo, v. 32, n. 71, p. 277-290, 2012a

RODRIGUES, J.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H. **Influence of tree eccentric growth on syringyl:guaiacyl ratio in *Eucalyptus globulus* wood lignina assessed by analytical pyrolysis**. *Jornal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.58-59, p.481-489,2001

ROUSSET P. et. al. Pressure effect on the quality of *Eucalyptus* wood charcoal for the steel industry: A statistical analysis approach. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 92, n. 10, p. 1890-1897. 2011.

ROWELL, R. M. et. al. **Cell Wall Chemistry. In: (Ed.). Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. Boca Raton: CRC p. 121-138 Press, 2005.

VASCONCELOS R. B. Análise imediata e avaliação do poder calorífico das espécies: eucalipto (*eucalyptus globulus*), marmeleiro (*croton sonderianus*) e ipê roxo (*Handroanthus impetiginosus*). Universidade Federal do Ceará. **Fortaleza**. 2017.

VITAL B. R.; CARNEIRO, A. C. O.; PEREIRA, B. L.C. Qualidade da madeira para fins energéticos. In: **Bioenergia & biorrefinaria: cana-de-açúcar & espécies florestais**, v. 1, p. 321-354, 2013.

SANTOS, I. D. **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica, contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Florestal) - Universidade de Brasília, Brasília, 2008

SANTOS R. C. et. al. Influência das propriedades químicas e da relação siringil/guaiacil da madeira de eucalipto na produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**. 2016.

SANTOS, R. C. **Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto**. - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

SANTOS, R. C. **Correlações entre os parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto** - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

SARKANEN, K.V; HERGERT, H.L. Lignins: occurrence, formation, struture and reaction. New York: Wiley, 1971.

SILVÉRIO F. O. **Caracterização de extrativos de madeira de *Eucalyptus* e depósitos de pitch envolvidos na fabricação de celulose e papel**. Universidade Federal de Minas Gerais Instituto de Ciências Exatas Departamento de Química. Belo Horizonte – MG. 2008.

SILVA V. L. **Caracterização de ligninas de *Eucalyptus* spp. Pela técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa- MG. 2006.

SILVA, P.H.M., BRUNE, A., ALVARES C.A., et al. Selecting for stable and productive families of *Eucalyptus urophylla* across a country-wide range of climates in Brazil. **Canadian Journal of Forest Research** 49:87–95. 2018. <https://doi.org/10.1139/CJFR-2018-0052>

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

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

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

STURION, J.A. et. al. Qualidade da madeira de *Eucalyptus viminalis* para fins energéticos em função do espaçamento e idade de corte. **Boletim de Pesquisa Florestal**, n.16, p.55-59, 1988.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry: fundamentals and applications**. New York: Academic Press, 1992.

TANAHASHI, M.; Higuchi, T.; **Methods in Enzimology** 1988

TRUGILHO, P. F. et al. Avaliação de clones de *Eucalyptus* para produção de carvão

vegetal. **Cerne**, v. 7, n. 2, p. 104-114, 2001.

VALADARES G. M. *et. al.* Dinâmica da produção agropecuária e da paisagem natural no Brasil nas últimas décadas produtos de origem animal e da silvicultura. **Capítulo 44 - Evolução da Produção de Eucalipto**. 2020

VALENTE, B. M. R. T. **Avaliação de clones híbridos de *Corymbia* para crescimento, qualidade da madeira e carvão vegetal na região do Rio Doce**. - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2017.

VITAL, B. R.; CARNEIRO, A. C. O.; PEREIRA, B. L. C. **Qualidade da madeira para fins energéticos**. Bioenergia & biorrefinaria: cana-de-açúcar & espécies florestais, v. 1, p. 321-354, 2013.

YOKOI, H.; NAKASE, T.; ISHIDA, Y.; OHTANI, H.; TSUGE, S.; SONODA, T.; ONA T.; Rapid characterization of wood extractives in wood by thermal desorption gas chromatography in the presence of tetramethylammonium acetate. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2003.

ZHANG, Y. H. P. *et al.* Toward an Aggregated Understanding of Enzymatic Hydrolysis of Cellulose: Noncomplexed Cellulase Systems. **Wiley InterScience**, 2004.

ZANUNCIO, A. J. V. *et al.* Secagem ao ar livre da madeira para produção de carvão vegetal. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 21, n. 3, p. 401-408. 2014.