Efeito da relação siringil/guaiacil e de fenóis derivados da lignina nas características da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus* sppEffects of the syringyl/guaiacyl ratio and of lignin-derived phenols on the wood and charcoal characteristics in *Eucalyptus* sppAna Clara Caxito de Araújo¹, Paulo Fernando Trugilho², Alfredo Napoli³,
Pedro Paulo de Carvalho Braga¹, Rafaeli Valério de Lima⁴ e Thiago de Paula Protásio¹

Resumo

Este estudo teve como objetivo determinar a relação existente entre os conteúdos dos fenóis siringaldeído (Sg) e vanilina (V), derivados de lignina, e a relação siringil/guaiacil com as características da madeira, do carvão vegetal bem como com a perda de massa durante a pirólise. O experimento foi conduzido com sete materiais genéticos de *Eucalyptus*, e os dados avaliados por meio da análise de correlação de Pearson. Observou-se correlações significativas do conteúdo de vanilina, siringaldeído e relação S/G com as características avaliadas na madeira, no carvão vegetal e com a perda de massa durante a pirólise. Tanto o conteúdo de vanilina como o de siringaldeído, apresentou correlação significativa com o rendimento gravimétrico da carbonização. A amostra com maior quantidade de vanilina apresentou menor perda de massa entre 315-390°C (48,10%) ocasionando maior massa residual aos 450°C (22,40%). A correlação observada entre o teor de vanilina e a perda de massa neste intervalo de temperatura evidencia o potencial das estruturas guaiacílicas da lignina para elevar o rendimento gravimétrico em carvão vegetal.

Palavras-chave: Guaiacil, Vanilina, Siringaldeído, Qualidade da madeira, Bioenergia.

Abstract

This study aimed to determine the relationship between the contents of phenols syringaldehyde (Sg) and vanillin (V), derived from lignin and syringyl / guaiacyl ratio (S/G) with the wood and charcoal characteristics, as well as the mass loss in the process of pyrolysis. The experiment was obtained with seven *Eucalyptus* taxa, and the data evaluated by Pearson correlation analysis. There were statistically significant correlations of the vanillin and syringaldehyde contents, and S / G ratio with the characteristics of the wood, charcoal and with the mass loss during pyrolysis process. Both the vanillin as the syringaldehyde contents showed a significant correlation with the gravimetric yield of carbonization. The sample with the highest amount of vanillin showed less weight loss between 315-390°C (48.10%) resulting in higher residual mass at 450°C (22.40%). The correlation between the vanillin content and the weight loss at this temperature range shows the potential of guaiacyl lignin structures to elevate the gravimetric yield of charcoal.

Keywords: guaiacyl, vanillin, syringaldehyde, wood quality, Bioenergy.

INTRODUÇÃO

A dependência de energia proveniente de fontes naturais no Brasil está acima da média mundial. Cerca de 41% da matriz energética é proveniente de matéria-prima renovável. A lenha e carvão vegetal representam, respectivamente, 6,2% e 1,6% de todo consumo energético nacional, sendo que 85,67% do carvão produzido é consumido pela indústria siderúrgica (BRASIL, 2014).

O processo de produção de carvão vegetal apresenta baixo rendimento da conversão da biomassa, o que eleva o custo de produção deste biorredutor. Industrialmente, o rendimento gravimétrico médio da carbonização, está em torno de 30%. Isso demonstra a forte demanda por tecnologias que permitam um melhor aproveitamento da biomassa vegetal no processo de carbonização.

¹Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira. UFLA - Universidade Federal de Lavras. - 37200000 - Lavras, MG, Brasil. E-mail: anacaxitoengflor@hotmail.com; pedropaulobraga22@yahoo.com.br; depaulaprotasio@gmail.com.

²Professor Titular do Departamento de Ciência Florestal. UFLA - Universidade Federal de Lavras. - 37200000 - Lavras, MG, Brasil. E-mail: trugilho@dcf.ufla.br.

³Pesquisador do CIRAD. Montpellier, França - E-mail: alfredo.napoli@cirad.fr.

⁴Mestre em Ciência e Tecnologia da Madeira. UFLA - Universidade Federal de Lavras. - 37200000 - Lavras, MG, Brasil. E-mail: rafaeli_valerio@hotmail.com.

No que se refere à carbonização, um dos atributos de qualidade da madeira que recentemente tem sido objeto de estudo, é a composição da lignina (SOARES et al. 2014; CASTRO et al., 2013; PEREIRA et al., 2013). A lignina é uma macromolécula formada pela polimerização de três álcoois precursores que dão origem às unidades fenilpropanóides denominadas siringil (S), guaiacil (G) e hidroxifenil (H). A proporção molar das unidades fenilpropanóides, H, S e G, na planta, depende principalmente do grupo vegetal. Em madeiras de folhosas existe uma mistura de quantidades significativas de subestruturas G e S. (CHEN, 1992b; SHIMADA; FUKUZUKA; HIGUCHI apud HIGUCHI et al., 1977).

A relação S/G da lignina da madeira é comumente determinada pela relação entre os derivados fenólicos da lignina, obtidos a partir da pirólise ou da oxidação alcalina da madeira com nitrobenzeno, como descrito em Lin e Dence (1992). A oxidação da madeira com nitrobenzeno fornece informações das quantidades mínimas e quantidades relativas das unidades fenilpropanóides (S e G) presente na lignina da madeira. Sendo que a lignina da madeira de angiospermas produz, durante a oxidação, siringaldeído e vanilina como produtos principais (CHEN, 1992).

Menor relação S/G da lignina pode estar relacionada ao maior rendimento gravimétrico da carbonização (SOARES et al., 2014; PEREIRA et al., 2013; CASTRO, 2011; SANTOS, 2010). Espera-se que elevadas proporções do monômero guaiacil na molécula da lignina proporcionem maior resistência à degradação térmica, durante a pirólise da madeira, pois nestas unidades tem uma posição aromática, C5, disponível para realizar ligações entre átomos de carbono durante o processo de biossíntese da lignina, ocasionando maior polimerização. Estas ligações apresentam elevada estabilidade e, consequentemente, maior quantidade de energia será necessária para quebrar as mesmas, o que confere maior resistência à degradação térmica (GUTIÉRREZ et al., 2006; PEREIRA et al., 2013).

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

Diante do exposto, o objetivo deste trabalho foi estudar a relação existente entre as características da lignina (conteúdo dos fenóis siringaldeído (Sg) e vanilina (V), derivados de lignina, e relação siringil/guaiacil) com as características da madeira e do carvão vegetal de clones de *Eucalyptus*, bem como o comportamento térmico da madeira durante a pirólise.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização do presente estudo foram selecionadas 12 árvores do gênero *Eucalyptus*, com base no DAP médio da população, entre os clones I-144 e I-220, provenientes da empresa Acesita Energética; 3334, 3335 e 3281, da empresa Plantar e o 1277 e 0321, da empresa Copener Bahia. A amostragem foi realizada em quatro plantios comerciais da empresa Saint-Gobain Pam Bioenergia, aos 6 anos de idade, plantadas em espaçamento de 3,5 m x 2,5 m e localizados nos municípios de Bom Jardim de Minas e Lima Duarte, ambos em Minas Gerais (Tabela 1).

De cada árvore, retiraram-se discos de 2,5 cm de espessura a 2%, 10%, 30%, 50% e 70% da altura comercial da árvore (considerada até um diâmetro mínimo de 5 cm com casca) (DOWNES et al., 1997).

Os discos foram descascados e seccionados em quatro cunhas opostas, passando pela medula. Duas cunhas menores foram utilizadas para determinação da densidade básica da madeira, conforme Norma NBR 11941 (ABNT, 2003) e, as demais, foram utilizadas para carbonização e parte transformada em serragem para compor as amostras destinadas às análises químicas e térmicas da madeira. Em todas as análises utilizaram-se os discos amostrados nos cinco pontos longitudinais de cada árvore para compor uma amostra composta, sendo cada árvore uma repetição.

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 em Lin e Dence (1992), com modificações. Para isso, utilizou-se a serragem classificada entre as granulometrias de 40 e 60 mesh. Foram removidos os extrativos e determinada a umidade da serragem da madeira, conforme a norma NBR14660 (ABNT, 2004). Foram colocados em reatores de aço inox: 200 mg a.s. de serragem livre de extrativos, 7 mL

de solução aquosa de NaOH (2 mol.L⁻¹) e 0,5 mL de nitrobenzeno. Os reatores foram lacrados e levados ao banho de óleo com glicerina por duas horas e trinta minutos, a 170 °C. Em seguida, o material oxidado foi transferido para funis de separação. Procederam-se três extrações de dois minutos, utilizando-se 30 mL de clorofórmio em cada uma. Na segunda extração adicionaram-se, além do clorofórmio, 2,5 mL de HCl 4N. A fase orgânica foi coletada e deixada em capela para evaporação do solvente.

Tabela 1. Clones de *Eucalyptus* spp. amostrados por local de plantio (fazenda).

Table 1. *Eucalyptus* spp. clones sampled by planting location (farm).

Município	Fazenda	Clones
Bom Jardim de Minas	Areão	I-220
		I-144
		3334
		3281
	Ponte	I-220
		I-144
		3334
		3335
Lima Duarte	Brejos	I-220
		I-144
	Aliança	0321
		1277

Após evaporação, a amostra foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL e o volume completado com solução de acetonitrila/água (1:1 v/v). Esta solução foi filtrada em membrana de celulose regenerada de 0,45 µm para remoção dos compostos de alta massa molar e analisada por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

A CLAE foi realizada em aparelho Shimadzu CBM-20A, equipado com detector UV-SPD-20A, operando em comprimento de onda de 280 nm. Foi utilizada coluna LC-18, com temperatura do forno de 40 °C e volume de injeção das amostras de 10 µL. A fase móvel foi injetada a um fluxo de 1,0 mL/min e consistiu em uma mistura de acetonitrila:água (1:6 v/v) com pH ajustado em 2,6 com ácido trifluoracético. A quantificação dos produtos da oxidação foi realizada por padronização externa, utilizando-se vanilina e siringaldeído como padrões.

A relação siringil/guaiacil (S/G) da madeira foi determinada pela relação entre siringaldeído e vanilina, já que estes produtos da oxidação refletem a quantidade relativa das unidades monoméricas S e G da lignina (CHEN, 1992).

A análise termogravimétrica foi realizada em equipamento Shimadzu TGA-60, sob atmosfera de gás nitrogênio, a uma vazão constante de 50 mL.minuto⁻¹ e razão de aquecimento de 10 °C.minuto⁻¹. Foram utilizados ±4 mg de serragem de madeira com granulometria entre 200 mesh e 270 mesh. Os termogramas foram obtidos a partir da temperatura ambiente, em torno de 25 °C, até temperatura máxima de 1.000 °C. Foi analisada a perda de massa em % da massa seca e sem cinzas nos seguintes intervalos de temperatura: 110 °C - 230 °C; 230 °C - 315 °C; 315 °C - 390 °C; 390 °C - 450 °C; 450 °C - 600 °C; 600 °C - 800 °C; 800 °C - 1000 °C.

As características da madeira: teor de lignina solúvel (Ls), lignina insolúvel (Li), lignina total (Lt), teor de extrativos (Ext), de cinzas (Cz), dos componentes elementares (carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio) e o poder calorífico superior já eram conhecidas, assim como o rendimento gravimétrico da carbonização (RGC), teor de carbono fixo (TCF), de cinzas (Cz), de materiais voláteis (TMV) e densidade relativa aparente do carvão vegetal. Tais características foram determinadas de acordo com os procedimentos descritos em Neves et al. (2013); Protásio et al. (2014a); Protásio et al. (2014b) e os resultados obtidos pelos autores estão apresentados na Tabela 2.

Foi realizada análise de correlação de Pearson do conteúdo de S e V por kg de madeira e relação S/G, com as características da madeira, do carvão vegetal e com a perda de massa durante a termogravimetria. As análises de correlação foram determinadas pelo software SAEG e testada a sua significância a 10% pelo teste t.

Tabela 2. Características da madeira e do carvão vegetal
Table 2. Characteristics of wood and charcoal.

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

Al: Aliança; Ar: Areão, Br: Brejo; P: Ponte, Ls: teor de lignina solúvel; Li: teor de lignina insolúvel; Lt: teor de lignina total; Ext: teor de extrativos; C: teor de carbono; H: teor de hidrogênio; N: teor de nitrogênio; O: teor de oxigênio; RGC: rendimento gravimétrico da carbonização; TCF: teor de carbono fixo; TMV: teor de materiais voláteis; Cz: teor de cinzas, DRA: densidade relativa aparente do carvão vegetal. FONTE: Neves et al. (2013); Protásio et al. (2014a) e Protásio et al. (2014b). Ls: soluble lignin content; Li: insoluble lignin content; Lt: total lignin content; Ext: extractives content; C: carbon content; H: hydrogen content; N: nitrogen content; O: oxygen content; RGC: charcoal gravimetric yield; TCF: content of fixed carbon; TMV: content of volatile matter; Cz: ash content, DRA: charcoal density.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em média foi observado 74,90 gramas de siringaldeído e 21,96 gramas de vanilina por quilograma de madeira seca. A relação siringil/guaiacil (S/G) da madeira de *Eucalyptus* spp. foi, em média, de 3,43 e encontra-se de acordo com os valores observados na literatura para este gênero (GOMIDE et al., 2005; GOMES, 2007; SOARES et al., 2014).

Em galhos grossos da serapilheira de eucalipto, Pegoraro et al. (2011), observaram 50,6 g.kg⁻¹ de siringaldeído e 5,5 g.kg⁻¹ de vanilina. O conteúdo dos derivados fenólicos da lignina se difere do observado neste estudo, o que pode ser atribuído à diferença da composição da lignina do material lenhoso utilizado como objeto de estudo.

O siringaldeído e a vanilina são, respectivamente, os principais produtos da oxidação das unidades monoméricas siringil e guaiacil da lignina (CHEN, 1992). Assim, espera-se que quanto maior o conteúdo destes componentes na madeira maior deverá ser a quantidade de unidades monoméricas do tipo siringil e guaiacil na lignina.

Tabela 3. Conteúdo de siringaldeído, vanilina e relação S/G da lignina na madeira de *Eucalyptus* spp., aos 6 anos de idade.

Table 3. Syringaldehyde and vanillin content, and S / G ratio of lignin in *Eucalyptus* spp., at 6 years old.

Clone	Local	Sg1	V1	Sg2	V2	S/G
321	ALIANÇA	77,97	25,45	27,46	8,96	3,06
1277	ALIANÇA	75,56	27,05	29,18	10,45	2,79
144	AREÃO	80,24	24,73	28,62	8,82	3,24
220	AREÃO	76,63	20,77	28,29	7,67	3,69
3281	AREÃO	55,71	18,87	22,81	7,73	2,95
3334	AREÃO	64,08	16,84	24,12	6,34	3,81
144	BREJOS	83,58	21,59	28,33	7,32	3,87
220	BREJOS	77,80	23,56	36,94	11,19	3,30
144	PONTE	87,54	22,42	41,82	10,71	3,90
220	PONTE	79,17	22,63	28,98	8,29	3,50
3334	PONTE	71,37	20,54	28,94	8,33	3,47
3335	PONTE	69,13	19,03	24,57	6,76	3,63
	Média	74,90	21,96	29,17	8,55	3,43
	CV(%)	11,63	13,52	18,27	18,20	10,76

Sg₁: massa de siringaldeído (g) por kg de madeira seca; V₁: massa de vanilina (g) por kg de madeira seca; Sg₂: rendimento de siringaldeído em % de lignina Klason; V₂: rendimento de vanilina em % de lignina Klason; S/G: relação siringil/guaiacil da lignina; CV: coeficiente de variação. Sg₁: syringaldehyde (g/kg of dry Wood); V₁: vanillin (g/kg of dry Wood); Sg₂: syringaldehyde, in % of Klason lignin; V₂: vanillin, in % of Klason lignin; S/G: syringyl/guaiacyl ratio; CV: coefficient of variation.

O CV (%) das características da lignina são de média magnitude, o que se deve aos diferentes materiais genéticos e locais de amostragem das árvores. As condições de solo e clima também são fatores que podem afetar a constituição da lignina de eucaliptos (MORAIS, 1987; MORAIS, 1992).

Correlações entre o conteúdo de fenóis derivados da lignina e as características da madeira

Na Tabela 4 estão apresentados os coeficientes de correlação de Pearson observados entre os derivados fenólicos da lignina, vanilina (V) e siringaldeído (Sg), e relação siringil/guaiacil (S/G) da lignina e as características avaliadas na madeira.

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

Tabela 4. Correlação entre o conteúdo de vanilina, siringaldeído e relação siringil/guaiacil da lignina e as características da madeira.

Table 4. Correlation between the content of vanillin, syringaldehyde and syringyl / guaiacyl ratio on lignin and wood characteristics.

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

V: vanilina (g/kg de madeira seca); Sg: siringaldeído (g/kg de madeira seca); S/G: siringil/guaiacil; DB_{dap}: densidade básica no disco retirado à altura do peito; Ls: teor de lignina solúvel; Li: teor de lignina insolúvel; Lt: teor de lignina total; C: carbono; H: hidrogênio; N: nitrogênio; O: oxigênio; C/H: relação carbono/hidrogênio PCS: poder calorífico superior; ***: significativo a 1% de probabilidade pelo teste t, **: significativo a 5% de probabilidade pelo teste t, *: significativo a 10% de probabilidade pelo teste t. V: vanillin (g/kg of dry Wood); Sg: syringaldehyde (g/kg of dry Wood); S/G: syringyl/guaiacyl ratio; DB_{dap}: density measured in the wood at breast height; Ls: soluble lignin content; Li: insoluble lignin content; Lt: total lignin content; C: carbon content; H: hydrogen content; N: nitrogen content; O: oxygen content; C/H: carbon/hydrogen ratio; PCS: Higher Heating Value; ***: Significant of 1% of probability; **: Significant of 5% of probability; *: Significant of 10% of probability.

O conteúdo de Sg apresentou correlação positiva significativa e de média magnitude com a densidade básica da madeira mensurada no disco retirado à altura do peito (DB_{dap}) e correlação significativa e negativa (R=-0,53) com o teor de cinzas madeira (Cz) demonstrando uma tendência de aumento do teor de cinzas com a redução de unidades S (possivelmente menor S/G).

O conteúdo de V e a relação S/G apresentaram correlação significativa e positiva com o componente elementar nitrogênio (N). A correlação positiva entre a relação S/G e nitrogênio é interessante para a produção de carvão vegetal já que, a seleção de materiais genéticos com menor relação S/G proporciona também menor teor de N. Alta concentração de N na madeira é indesejável ao processo de carbonização devido à emissão de óxidos nítricos, produzidos durante o processo de combustão e pirólise, além de prejudicar as propriedades do ferro-gusa.

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

O conteúdo de V e Sg apresentou correlação significativa de média magnitude, com a relação entre os constituintes elementares carbono e hidrogênio (C/H) da madeira. Os coeficientes de correlação foram, respectivamente, 0,58 e 0,66.

Correlações entre o conteúdo de fenóis derivados da lignina e as características do carvão vegetal

Os coeficientes de correlação de Pearson observados entre o conteúdo de vanilina (V) e de siringaldeído (Sg) e relação siringil/guaiacil da lignina e as características do carvão vegetal, estão apresentados na Tabela 5.

Houve tendência de incremento do rendimento gravimétrico da carbonização com o aumento do conteúdo de V e Sg na madeira. Entretanto, este comportamento foi mais expressivo para o aumento do conteúdo de Sg.

A correlação positiva entre o conteúdo de Sg e o rendimento em carvão vegetal não era esperada já que a estrutura química do álcool precursor do monômero siringil (S) (álcool sinapílico) não

favorece, durante a síntese da lignina, a ocorrência de ligações termicamente mais estáveis que aquelas formadas pelo monômero guaiacil. Além do mais, o conteúdo de Sg se relaciona significativa e positivamente com o TMV. Isso implica que, quanto maior o conteúdo de estruturas do tipo S na lignina, maior a formação de produtos voláteis durante a carbonização da madeira, o que pode ser provocado pela decomposição destas estruturas. Observou-se que o comportamento do RGC não pôde ser explicado pela variação da relação S/G.

Tabela 5. Correlação entre o conteúdo de vanilina e siringaldeído na madeira e relação siringil/guaiacil da lignina e as características do carvão vegetal.

Table 5. Correlation between the content of syringaldehyde and vanillin and syringyl/guaiacyl ratio in the wood lignin and charcoal characteristics.

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

S/G: relação das unidades siringil/guaiacil; RGC: rendimento gravimétrico da carbonização; RCF: rendimento em carbono fixo; TMV: teor de materiais voláteis; TCz: teor de cinzas; DRA: densidade relativa aparente; ***:significativo a 1% de probabilidade pelo teste t; **:significativo a 5% de probabilidade pelo teste t; *:significativo a 10% de probabilidade pelo teste t; ns: não significativo. S/G: syringyl/guaiacyl ratio; RGC: charcoal gravimetric yield; RCF: Fixed carbon yield; TMV: content of volatile matter; TCz: ash content; DRA: wood density; ***: Significant of 1% of probability; **: Significant of 5% of probability; *: Significant of 10% of probability; ns: it was not significant.

Em amostras da madeira de *Eucalyptus* spp. com sete anos e meio, provenientes de um teste clonal, Pereira et al. (2013) observaram correlação significativa ($R = -0,58$) da relação S/G com o RGC. Castro et al. (2013) relataram grande influência da relação S/G sobre o ranqueamento de clones de *Eucalyptus* spp., entre três e sete anos de idade, com base na qualidade da madeira para produção de carvão vegetal. Santos (2010) observou que não houve correlação significativa do RGC e a relação S/G ($R = 0,19$) para 4 clones de híbridos de *Eucalyptus* aos 7 anos de idade.

Uma das possíveis explicações para essa divergência de resultados, é que o RGC pode estar mais associado ao conteúdo de unidades estruturais guaiacílicas (G) do que com a relação S/G. Madeiras com alto teor de G, mesmo apresentando maior proporção de unidades S (alta relação S/G), podem ser favoráveis à produção da fração sólida da pirólise, em detrimento de madeiras, em que a lignina apresenta baixo teor de G e menor proporção de S (baixa relação S/G).

Outro ponto a ser considerado é o tipo e a força da ligação que irá ser formada nas unidades monoméricas do tipo G da lignina. A maior quantidade de unidades G não implica realização de ligações mais estáveis. As estruturas guaiacílicas podem se ligar por meio de diferentes ligações, as quais são quebradas em temperaturas distintas. Para que as unidades G possam contribuir para o incremento do RGC, estas estruturas devem estar unidas por ligações mais estáveis que devem oferecer resistência à degradação térmica até a temperatura de 450°C, que é a média de temperatura final nos fornos de carbonização.

Correlações entre o conteúdo de fenóis derivados da lignina e o comportamento de degradação térmica da madeira.

Na Figura 1A apresenta-se o perfil de degradação térmica (termograma) das amostras de madeira obtido a partir da análise termogravimétrica (TG) e os respectivos valores da relação siringil/guaiacil (S/G) da lignina das amostras.

A termogravimetria derivada (DTG) representa a derivada da perda de massa em relação ao tempo (dm/dt), registrada com o aumento da temperatura e está apresentada para as amostras na Figura 1B.

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

As curvas de DTG evidenciam que todas as amostras apresentaram três etapas de perda de massa, em que os picos de reação coincidem em posição e demonstram mínima variação de amplitude. Estes picos podem ser atribuídos à secagem da madeira e à decomposição de hemiceluloses e celu-

lose sem a identificação de um pico específico de decomposição da lignina. Isto ocorre devido ao comportamento térmico desta macromolécula. Segundo Yang et al. (2007) a decomposição térmica da lignina comercial ocorre de 160°C até os 900°C a uma taxa de perda de massa média de 0,14% da massa inicial/°C, sob pirólise com razão de aquecimento igual a 10°C.min⁻¹.

(...) Relação siringil/guaiacil da amostra.

(...) Syringyl / Guaiacyl ratio.

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

Figure 1. Thermogravimetric curves (A) and curves of the first derivative of the thermogravimetric curve (B) of the wood of *Eucalyptus* spp clones. on farms Aliança (Al), Areão (Ar), Brejo (Br) and Ponte (P) pyrolyzed in nitrogen atmosphere and with heating rate 10°C min⁻¹.

A perda de massa nos intervalos de temperatura da pirólise da madeira e a massa residual aos 450°C e 1.000°C estão apresentadas na Tabela 6. Na Tabela 7 encontram-se os coeficientes de correlação entre estas características e o conteúdo de Sg, V e relação S/G da lignina.

A madeira com maior conteúdo de V (maior quantidade das unidades estruturais do tipo G na lignina) apresentou a menor perda de massa entre 315°C e 390°C, resultando na maior massa residual aos 450°C (23,49%). Este resultado reforça a tendência de maior estabilidade térmica associada às unidades monoméricas do tipo guaiacil da lignina.

A madeira com menor conteúdo de V após a oxidação (menor quantidade das unidades estruturais do tipo G da lignina) correspondeu à maior perda de massa nos intervalos de temperatura de 450°-600°C e 600°-800°C, assim como à menor massa residual aos 1000°C (4,45%). Apesar dos máximos e mínimos estarem relacionados, a associação entre a perda de massa nestes intervalos de temperatura e o conteúdo de V foi de baixa magnitude. O coeficiente de correlação (R) entre o conteúdo de V e a perda de massa nos intervalos de 450°-600°C e 600°-800°C foi, respectivamente, de 0,02 e -0,12 (TABELA 7).

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

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

Tabela 6. Perda de massa, em porcentagem, nos intervalos de temperatura e massa residual a 450°C e 1.000°C para os valores de vanilina, siringaldeído e relação siringil/guaiacil da lignina da madeira de *Eucalyptus* spp.

Table 6. Loss of mass in percentage, in the temperature ranges and residual mass at 450°C and 1,000°C for vanillin content, syringaldehyde content and syringyl/guaiacyl ratio of lignin of *Eucalyptus* spp wood.

C	L	V	Sg	S/G	Perda de massa, em % da Ms, nos intervalos de temperatura (°C)							Massa residual (%)	
					110-230	230-315	315-390	390-450	450-600	600-800	800-1000	450°C	1000°C
3334	AREÃO	16,84	64,09	3,81	0,08	24,65	50,19	3,75	6,68	5,16	5,06	21,34	4,45
3281	AREÃO	18,88	55,71	2,95	0,47	23,65	52,28	3,07	3,86	3,34	5,45	20,54	7,88
3335	PONTE	19,03	69,13	3,63	0,05	24,17	49,95	3,06	5,08	5,01	5,73	22,77	6,94
3334	PONTE	20,54	71,38	3,47	0,62	23,31	54,12	3,99	3,61	1,99	3,10	17,96	9,25
220	AREÃO	20,78	76,63	3,69	0,26	23,90	52,94	3,28	4,16	4,01	5,41	19,62	6,04
144	BREJOS	21,59	83,59	3,87	0,42	24,73	51,47	3,32	4,42	3,74	5,76	20,06	6,14
144	PONTE	22,43	87,55	3,90	0,29	23,89	51,41	3,39	3,76	3,47	4,82	21,18	8,98
220	PONTE	22,64	79,18	3,50	0,27	25,02	49,65	2,94	4,66	4,36	4,09	22,39	9,28
220	BREJOS	23,56	77,80	3,30	0,19	24,15	51,75	3,53	6,21	4,33	4,84	20,38	5,00
144	AREÃO	24,74	80,24	3,24	0,26	24,68	50,50	3,61	4,19	3,02	3,95	20,95	9,79
321	ALIANÇA	25,45	77,98	3,06	0,77	26,34	48,00	3,65	6,36	4,60	5,88	21,24	4,40
1277	ALIANÇA	27,05	75,56	2,79	0,88	23,91	48,10	3,61	4,83	4,08	6,24	23,49	8,34

C: clone; L: local; V: vanilina (g.kg⁻¹ de madeira seca); Sg: siringaldeído (g.kg⁻¹ de madeira seca); S/G: relação das unidades siringil/guaiacil; Ms: massa seca. C: clone; L: planting site; V: vanillin (g/kg of dry Wood); Sg: syringaldehyde (g/kg of dry Wood); S/G: syringyl/guaiacyl ratio; Ms: dry mass.

Tabela 7. Coeficientes de correlação de Pearson entre valores de vanilina, siringaldeído e relação siringil/guaiacil e a perda de massa (%) nos intervalos de temperatura da pirólise e massa residual aos 450°C e 1.000°C.

Table 7. Pearson's correlation coefficients between vanillin content, syringaldehyde content, syringyl/guaiacyl ratio and the weight loss (%) in temperature ranges of pyrolysis and residual mass at 450°C and 1,000°C.

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

V: vanilina (g.kg⁻¹ de madeira seca); Sg: siringaldeído (g.kg⁻¹ de madeira seca); S/G: relação das unidades siringil/guaiacil; MR450: massa residual da pirólise da madeira aos 450°C; **, *: significativo a 5% e 10% de probabilidade pelo teste t; ns: não significativo. V: vanillin (g.kg⁻¹ of dry Wood); Sg: syringaldehyde (g.kg⁻¹ of dry Wood); S/G: syringyl/guaiacyl ratio; MR450: residual mass of the pyrolysis of wood to 450 °C; **, *: Significant of 5% and 10% of probability; ns: it was not significant.

Observou-se que as associações dos derivados fenólicos da oxidação, vanilina e siringaldeído, e a relação S/G com a perda de massa, após a temperatura de 390°C, foram praticamente inexistentes. Como a decomposição da lignina se inicia em baixas temperaturas, possivelmente, próximo aos 390°C, as estruturas monoméricas iniciais, S e G, desta macromolécula já se degradaram originando novos compostos e já não influenciam a perda de massa após esta temperatura. Desta forma, espera-se que a composição monomérica da lignina tenha pouca influência sobre a intensidade de decomposição térmica entre 390°C e 1000°C.

CONCLUSÕES

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

As madeiras com maior conteúdo de siringaldeído tenderam a apresentar maior relação carbono/hidrogênio, maior densidade básica à altura de 1,3 metros do solo (DAP) e menor teor de cinzas, enquanto que àquelas com maior conteúdo de vanilina; tenderam a apresentar maior relação carbono/hidrogênio e maior teor de nitrogênio.

O conteúdo de Sg, V e relação S/G da madeira associaram-se, respectivamente, ao teor de materiais voláteis, teor de carbono fixo e densidade relativa aparente do carvão vegetal, assim a composição da lignina interferiu na qualidade deste biorredutor.

O maior conteúdo de vanilina associou-se à menor perda de massa da madeira durante a pirólise, entre as temperaturas de 315°C e 390°C, evidenciando o potencial das unidades estruturais da lignina do tipo guaiacil em elevar o rendimento gravimétrico da carbonização.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FAPEMIG e Saint-Gobain Pam Bioenergia pelo auxílio concedido na realização do trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

BIANCHI, O.; DAL CASTEL, C.; OLIVEIRA, R. V. B.; BERTUOLI, P. T.; HILLIG, E. Avaliação da degradação não-isotérmica de madeira através de termogravimetria-TGA. **Polímeros**, Rio de Janeiro, v. 20, n. esp., p. 395-400, 2010.

BRASIL. **Balanço Energético Nacional 2014**: Ano base 2013. Rio de Janeiro: EPE, 2014. 288 p. Disponível em: < https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2014.pdf >. Acesso em: 03 set. 2014.

CASTRO, A. F. N. M.; CASTRO, R. V. O.; CARNEIRO, A. C. O.; LIMA, J. E.; SANTOS, R. C.; PEREIRA, B. L. C.; ALVES, I. C. N. Análise multivariada para seleção de clones de eucalipto destinados à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 48, n. 6, p. 627-635, jun. 2013.

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

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

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

DOWNES, G. M.; HUDSON, I. L.; RAYMOND, C. A.; DEAN, G. H. MICHELL, A. J.; SCHIMLECK, R.; EVANS, R. MUNERI, A. **Sampling plantation eucalypts for wood and fibre properties**. Collingwood: CSIRO, 1997. 126 p.

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

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

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* no Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129-137, jan./fev. 2005.

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

HIGUCHI, T.; SHIMADA, M.; NAKATSUBO, F.; TANAHASHI, M. Differences in biosyntheses of guaiacyl and syringyl lignins in woods. **Wood Science and Technology**, New York, v. 11, n. 2, p. 153-167, jun. 1977.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer Verlag, 1992. 578 p.

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

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

MORAIS, S. A. L. NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; VALLE, M. L. A.; SOUSA, L. C.; VIEIRA, C. M. Qualidade da madeira de clones de *Eucalyptus* em diferentes idades para a produção de bioenergia. **Revista de Ciências Agrárias**, Belém, v. 56, n. 2, p. 139-148, jun. 2013.

PEREIRA, B. L. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CARVALHO, A. M. M. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, A. C.; FONTES, M. P. F. Influence of chemical composition of *Eucalyptus* wood on gravimetric yield and charcoal properties. **Bioresources**, Railegh, v. 8, n. 3, p. 4574-4592, 2013.

PEGORARO, R. F.; SILVA, I. R.; NOVAIS, R. F.; BARROS, N. F.; FONSECA, S. Fenóis derivados da lignina, carboidratos e aminoaçúcares em serapilheira e solos cultivados com eucalipto e pastagem. **Revista Árvore**, Viçosa, v.35, n.2, p.359-370, dez. 2011.

POLETTTO, M.; ZATTERA, A. J.; FORTE, M. M. C.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, Barking, v. 109, p. 148-153, abr. 2012.

PROTÁSIO, T. P.; GOULART, S. L.; NEVES T. A.; ASSIS, M. R.; TRUGILHO, P. F. Clones comerciais de *Eucalyptus* de diferentes idades para o uso bioenergético da madeira. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n.101, p. 113-127, 2014a.

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

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

SOARES, V. C.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; PEREIRA, A. J.; HÖFLER, J. 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.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulos, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, London, [v. 86, n. 12-13](#), p. 1781-1788, ago. 2007.

Recebido em 25/06/2015

Aceito para publicação em 30/11/2015