



## DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DA MADEIRA DE *CORYMBIA* E *EUCALYPTUS* PARA FINS ENERGÉTICOS

Allan Motta COUTO<sup>1</sup>, Paulo Fernando TRUGILHO<sup>2</sup>, Luiz Orlando dos SANTOS<sup>3</sup>

- 1 - Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Aquidauana - [allan@uems.br](mailto:allan@uems.br).
- 2 - Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- 3 - Departamento de Engenharia Florestal, Instituto Federal de Mato Grosso, Cáceres.

**Resumo:** Este estudo teve por objetivo determinar a composição elementar da madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia* bem como padrão de variação radial das concentrações elementares. Para tal utilizou-se três materiais genéticos distintos representados por três indivíduos cada. Dentre os materiais genéticos estão dois clones híbridos de *Eucalyptus urophylla* (VM04 e MN463) e *Corymbia citriodora*, destes foram retirados amostras em três posições radiais, próximo a medula (interno), próximo a casca (externo) e uma região intermediária entre estas (intermediário). A madeira foi então moída e destinada a determinação da composição química elementar que contempla os elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Os materiais genéticos VM04 e o *Corymbia citriodora* apresentaram maior teor de hidrogênio elementar e relação atômica H/C. Portanto, podem ser considerados de melhor qualidade energética comparados ao material MN463. Há uma clara tendência de decréscimo do teor de carbono elementar e relação atômica O/C no sentido medula-casca. Assim sendo pode-se inferir, com base na composição química elementar, que a madeira próxima a medula é mais interessante sob o ponto de vista energético.

Palavras Chave: Variação radial, carbono, oxigênio, hidrogênio, índices energéticos.

**Abstract:** The purpose of this research was to determine the elemental composition of *Eucalyptus* and *Corymbia* and standard radial variation of elemental content. For this we used three distinct genetic materials each represented by three individuals. Among the genetic material refers to two clones hybrids of *Eucalyptus urophylla* (VM04 and MN463) and *Corymbia citriodora*, these samples were taken in three radial positions near the core (internal), near the bark (external) and an intermediate region between these (intermediary). The wood was ground and aimed at determining the chemical composition that includes the elements carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen. The genetic materials VM04 and *Corymbia citriodora* had higher elemental hydrogen content and atomic relation H/C. Therefore, they can be considered better energy quality compared to MN463. There is a clear downward trend in the elemental carbon and atomic relation O/C ratio in the pith-bark. Therefore it can be inferred, based in the elemental chemistry, that the wood nearest of the core is more interesting to energy.

Key Words: Radial variation, carbon, oxygen, hydrogen, energy indexes



## 1 INTRODUÇÃO

A energia é um recurso estratégico que desempenha extrema influência sobre o planejamento do desenvolvimento de uma região ou país. O crescimento/desenvolvimento de um país baseado em fontes de energia não renováveis é um cenário considerado nada otimista a longo prazo. Portanto, o desenvolvimento de fontes de energia consideradas renováveis e ambientalmente corretas tem se tornado um desafio mundial no intuito de tornar a matriz energética mundial mais sustentável. Uma forma alternativa de suprir o substancial aumento na demanda mundial por energia é por meio da diversificação e descentralização energética, ou seja, existência de diversas fontes energéticas alternativas e, se possível, renováveis (GARCÍA et al., 2012).

Neste contexto a energia advinda da biomassa, seja ela agrícola, animal ou florestal, é um foco de ação no objetivo de desenvolver alternativas energéticas sustentáveis e ambientalmente mais corretas comparadas as fontes energéticas comumente utilizadas. A energia baseada na biomassa florestal vem sendo amplamente utilizada pela humanidade desde o homem primitivo. Na atualidade a madeira tem sido utilizada industrialmente para produção de energia por meio da queima direta em termoelétricas ou produção de carvão vegetal consumido principalmente pelo setor siderúrgico. Assim sendo, a aquisição de informações quali-quantitativas sobre tal alternativa energética é primordial para a ampliação e otimização dos processos energéticos nos quais a madeira se faz presente.

Dentre os parâmetros qualitativos inerentes a madeira destinada a liberação de energia pode-se citar a densidade básica, teor de umidade, concentração dos principais componentes químicos (celulose, hemiceluloses, lignina e minerais) e a sua composição química elementar. Sabe-se que a concentração elementar dos materiais orgânicos tem estreita relação com a quantidade de energia liberada durante a combustão. Portanto, estudos neste sentido apresentam relevância científica e consequentemente industrial para os setores que utilizam a madeira como fonte de energia.

A composição química elementar constitui o alicerce dos cálculos inerentes à reação de combustão, pois é a partir da concentração de cada um dos elementos é possível o cálculo do potencial energético ou a entalpia de combustão de um material combustível (BRAND, 2010). Devido a este fato, para efetuar a análise do potencial energético da biomassa florestal é imprescindível à determinação da composição química elementar da madeira.

Diante do exposto, este estudo teve por objetivo determinar a composição elementar da madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia*, bem como o padrão de variação radial do teor de nitrogênio, carbono, hidrogênio e oxigênio elementar.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Material biológico

Neste estudo foram utilizados três materiais genéticos distintos, o VM04 e MN463 (clones de híbridos naturais do *Eucalyptus urophylla*) e *Corymbia citriodora*, todos aos sete anos de idade implantados com espaçamento 3 x 3 metros, sendo os dois primeiros provenientes da empresa Vallourec Florestal Ltda. (Paraopeba - MG) e o último da CENIBRA - Celulose Nipo-Brasileira (Belo Oriente - MG).

## 2.2 Amostragem e preparo do material

Cada clone foi representado por três indivíduos com diâmetro médio do povoamento. De cada indivíduo foi retirado um torete de um metro de comprimento, que inclui a altura do DAP (1,30 metros do solo), como apresentado na Figura 1.

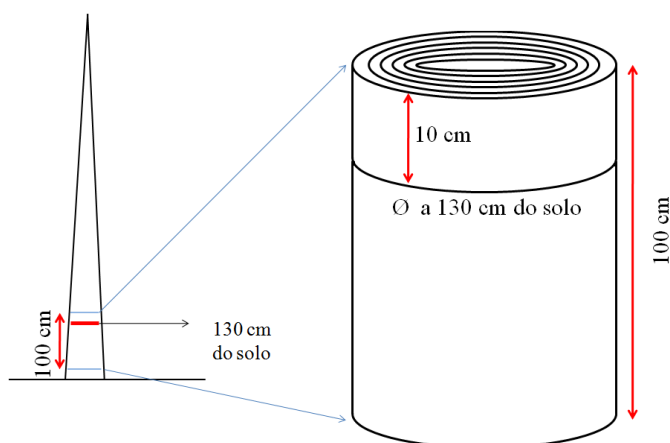


Figura 1: Esquema gráfico para amostragem da madeira destinada às análises laboratoriais.

Cada torete foi processado mecanicamente com o objetivo de obter um pranchão central de 4 cm de espessura e 100 cm de comprimento. Estes, por sua vez, foram subdivididos radialmente de forma a obter as amostras destinadas à avaliação laboratorial. A subdivisão do pranchão central foi planejada de modo a se obter materiais destinados à determinação da composição química elementar em três posições radiais distintas: próximo à medula (Interno), próximo ao câmbio (Externo) e uma posição entre as duas anteriores (Intermediário).

Para determinação da composição química elementar das amostras foram utilizados dois miligramas de material com granulometria entre 200 e 270 mesh, as quais foram secas em estufa a  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ . A massa de serragem foi envolta em uma película de estanho e, posteriormente, acondicionada em analisador elementar.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros analíticos utilizados na determinação do teor de carbono, hidrogênio e oxigênio elementares dos materiais.

Tabela 1: Parâmetros analíticos da composição elementar

Parâmetros de análise	
Temperatura do tubo de combustão	1150°C
Temperatura do tubo de redução	850°C
Gás de arraste	Hélio (99,9999%)
Fluxo do gás de arraste	200 ml.min <sup>-1</sup>
Gás oxidante	Oxigênio (99,9999%)
Fluxo do gás oxidante durante análise	10 ml.min <sup>-1</sup>
Fluxo do gás oxidante durante a combustão	35 ml.min <sup>-1</sup>
Pressão interna do sistema	1350±100 mbar



### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os valores médios da composição elementar da madeira para cada material genético e posição radial. Observa-se que os teores de nitrogênio elementar variaram de 1,10 a 1,32%, já o carbono elementar variou de 48,63 a 50,43, o hidrogênio por sua vez variou de 6,14 a 6,37% e finalmente o teor de oxigênio elementar variou de 41,99 a 43,96%. Os valores observados estão em conformidade com diversos autores (PROTASIO et al. 2011; REIS et al. 2012; COUTO et al. 2013). Na Tabela 2 está presente ainda as relações elementares N/C, H/C e O/C, sendo estas consideradas como índices de qualidade de materiais orgânicos destinados a produção de energia.

Para a produção de energia a partir da biomassa é desejável que esta apresente baixas concentrações em nitrogênio elementar, pois, a liberação de gases nitrogenados durante as reações de combustão pode resultar na acidificação da água das chuvas culminando em corrosão dos equipamentos e malefícios ao meio ambiente (BILGEN; KAYGUSUZ, 2008; KUMAR et al., 2010; BUFALINO et al., 2012). Além disso, o nitrogênio elementar apresenta menor importância energética comparado a elementos como carbono e hidrogênio, pois a liberação de energia pela reação de oxidação do nitrogênio é menor comparado a reação de oxidação dos demais elementos citados (HUANG et al., 2009).

A Tabela 3 apresenta o resumo da análise de variância para a composição química elementar da madeira. Observa-se que para o teor de carbono e oxigênio elementar houve diferença estatística significativa para a fonte de variação posição radial, enquanto que para o teor de hidrogênio houve diferença estatística significativa para a fonte de variação material genético. Nenhuma das características elementares apresentou efeito significativo da interação. Ainda na Tabela 3 pode-se observar o resumo da análise de variância dos dados relativos às relações atômicas N/C, O/C e H/C. Estes índices são importantes na caracterização de um material destinado a produção de energia devido a relação molecular ser um indicativo de qualidade combustiva. Não foi observado diferença estatística significativa em nenhuma fonte de variação para a relação atômica N/C. A relação atômica O/C apresentou diferença estatística para a fonte de variação posição radial, já a relação atômica H/C apresentou diferença estatística para as fontes de variação material genético e posição radial.



Tabela 2: Valores médios dos componentes elementares da madeira para cada material genético e posições radiais.

Material Genético	Posição Radial	Nitrogênio		Carbono		Hidrogênio		Oxigênio		Relação N/C	Relação O/C	Relação H/C			
		-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----						
VM 04	Externo	1,101	0,148*	49,058	0,515	6,296	0,136	43,544	0,688	0,022	0,003	0,888	0,024	0,128	0,003
	Intermediário	1,201	0,281	50,217	0,699	6,367	0,105	42,212	1,042	0,024	0,005	0,841	0,032	0,127	0,001
	Interno	1,285	0,227	50,427	0,597	6,295	0,117	41,991	0,914	0,025	0,004	0,833	0,028	0,125	0,001
MN463	Externo	1,223	0,138	48,633	1,052	6,122	0,113	43,956	1,145	0,025	0,003	0,905	0,043	0,126	0,001
	Intermediário	1,319	0,174	49,752	0,547	6,138	0,145	42,781	0,665	0,027	0,004	0,860	0,022	0,123	0,002
	Interno	1,200	0,158	50,196	0,593	6,246	0,063	42,344	0,616	0,024	0,003	0,844	0,022	0,124	0,001
<i>C. citriodora</i>	Externo	1,101	0,148	49,058	0,515	6,296	0,136	43,544	0,688	0,022	0,003	0,888	0,024	0,128	0,003
	Intermediário	1,201	0,281	50,217	0,699	6,367	0,105	42,212	1,042	0,024	0,005	0,841	0,032	0,127	0,001
	Interno	1,285	0,227	50,427	0,597	6,295	0,117	41,991	0,914	0,025	0,004	0,833	0,028	0,125	0,001

\*Valores sobrescritos referem-se ao desvio padrão dos dados obtido entre as repetições de cada tratamento; C: Carbono elementar; N: Nitrogênio elementar; H: Hidrogênio elementar; O: Oxigênio elementar.

Tabela 3: Análise de variância para a composição química elementar da madeira.

Fonte de variação	GL	Quadrado médio													
		Nitrogênio		Hidrogênio		Carbono		Oxigênio		Relação N/C		Relação O/C		Relação H/C	
Material genético (MG)	2	0,02	ns	0,14	*	0,84	ns	1,19	ns	0,000010	ns	0,001456	ns	0,000026	*
Posição radial (PR)	2	0,07	ns	0,01	ns	10,35	*	12,59	*	0,000014	ns	0,016415	*	0,000037	*
MG x PR	4	0,03	ns	0,02	ns	0,03	ns	0,03	ns	0,000012	ns	0,000037	ns	0,000005	ns
Erro	45	0,04		0,01		0,44		0,77		0,000016		0,000845		0,000003	
$CV_{exp}$ (%)		16,91		1,87		1,34		2,05		16,28		3,38		1,38	

GL: Graus de liberdade;  $CV_{exp}$  (%): Coeficiente de variação experimental; N: Teor de nitrogênio elementar; C: Teor de carbono elementar; H: Hidrogênio elementar; O: Teor de oxigênio elementar; ns: Não significativo a 0,05 de significância; \*: Significativo a 0,05 de significância.



A Figura 2 apresenta a distribuição gráfica do teor de hidrogênio para os materiais genéticos juntamente com a classificação segundo o teste de comparação múltipla de médias Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ). Observou-se que o clone MN463 apresentou menor teor de hidrogênio elementar comparado aos demais materiais genéticos. A oxidação do hidrogênio libera grande quantidade de energia, logo, um maior teor deste elemento no material combustível confere a este maior potencial energético. Os elementos químicos elementares têm uma alta relação com o valor calórico dos combustíveis (HUANG et al., 2009; BRAND, 2010; PROTÁSIO et al., 2011).

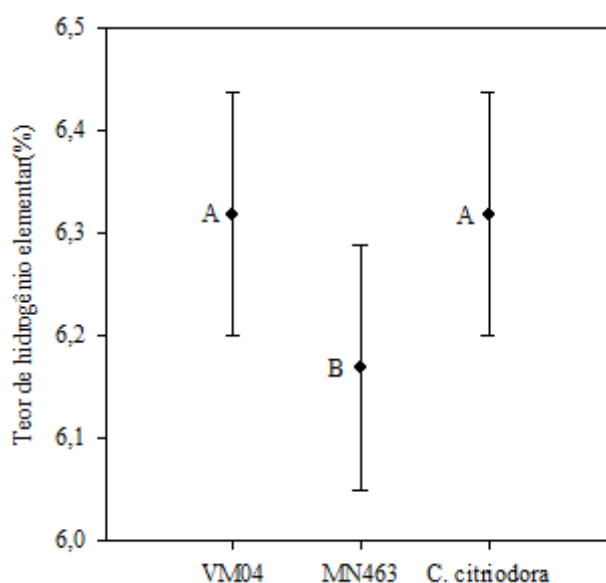


Figura 2: Distribuição gráfica do teor de hidrogênio elementar para os materiais genéticos juntamente com o teste de comparação múltipla de médias.

A Figura 3 apresenta o comportamento do teor de carbono e oxigênio elementar para as posições radiais juntamente com o teste de comparação múltipla de médias Scott-Knott ( $\alpha=0,05$ ). Observou-se que as médias dos teores de carbono e oxigênio elementar apresentaram comportamento inverso no sentido medula-casca. Há uma clara tendência de a região mais interna do fuste apresentar maiores teores em carbono e menores teores em oxigênio elementar. Tal comportamento pode ser explicado com base na concentração dos principais componentes químicos da madeira. Couto (2014) avaliando o padrão de variação radial dos componentes químicos da madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia* aos sete anos de idade observou que na região mais próxima a medula, a madeira apresentava maior teor em lignina comparada as regiões mais próximas a casca. A lignina é o composto químico que apresenta alta quantidade em carbono e baixa em oxigênio elementar. Logo, a maior concentração em carbono e menor concentração em oxigênio elementar na porção mais interna do fuste está conexo ao fato de esta região apresentar maior concentração em lignina.



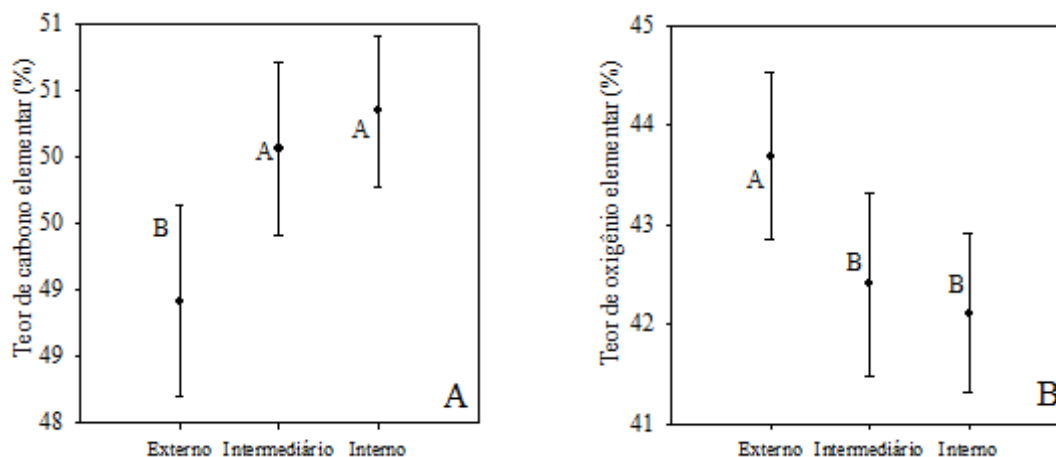


Figura 3: Distribuição gráfica do teor de carbono (A) e oxigênio (B) elementar para os materiais genéticos juntamente com o teste de comparação múltipla de médias.

A Figura 4 apresenta o comportamento da variação radial da relação atômica O/C. É possível observar que há uma tendência de incremento da relação atômica O/C no sentido medula-casca. Quanto menor este índice há um indicativo de maior qualidade do material para finalidade energética. Tal relação é esperada, pois quanto maior o teor de carbono e menor de oxigênio elementar maior a quantidade de energia liberada durante a combustão. Portanto, com base na composição química elementar, a madeira da região mais externa do fuste apresenta qualidade inferior comparada a região mais próxima a medula quando o objetivo é a liberação de energia por meio da combustão.

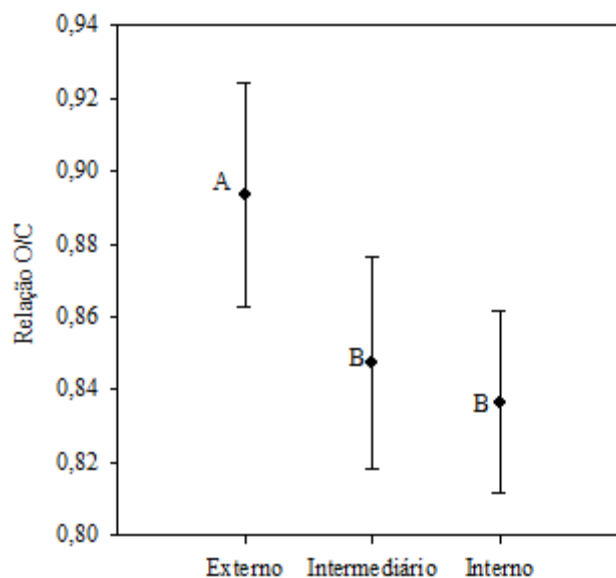


Figura 4: Distribuição gráfica da relação atômica O/C para os materiais genéticos juntamente com o teste de comparação múltipla de médias.

Segundo Chun et al. (2004) o menor valor obtido pela relação atômica O/C indica que as superfícies do material apresenta maior afinidade com a água, esta maior afinidade se deve ao oxigênio reagir com o hidrogênio formando hidroxilas, molécula hidrófila. Portanto quanto maior o teor de oxigênio maior a possibilidade desta ligação ocorrer e maior a quantidade de



hidroxilas no material. Assim sendo, a maior relação atômica O/C é pejorativa aos materiais que apresentam finalidade energética, pois a umidade afeta negativamente o potencial energético do material combustível (BRAND, 2010).

A Figura 5 apresenta o padrão de variação radial da relação atômica H/C e o comportamento desta entre os materiais genéticos. Nota-se que o clone MN463 apresentou menor relação H/C comparado aos demais materiais, tal resultado indica que a madeira do material genético citado apresenta uma qualidade inferior quando o objetivo é a liberação de energia. A oxidação do hidrogênio é uma reação química que libera uma maior quantidade de energia quando comparada a reação de oxidação do carbono. Logo, quanto maior o teor de hidrogênio e menor concentração carbono maior será a energia liberada durante a combustão do material, considerando constante o teor de oxigênio obviamente.

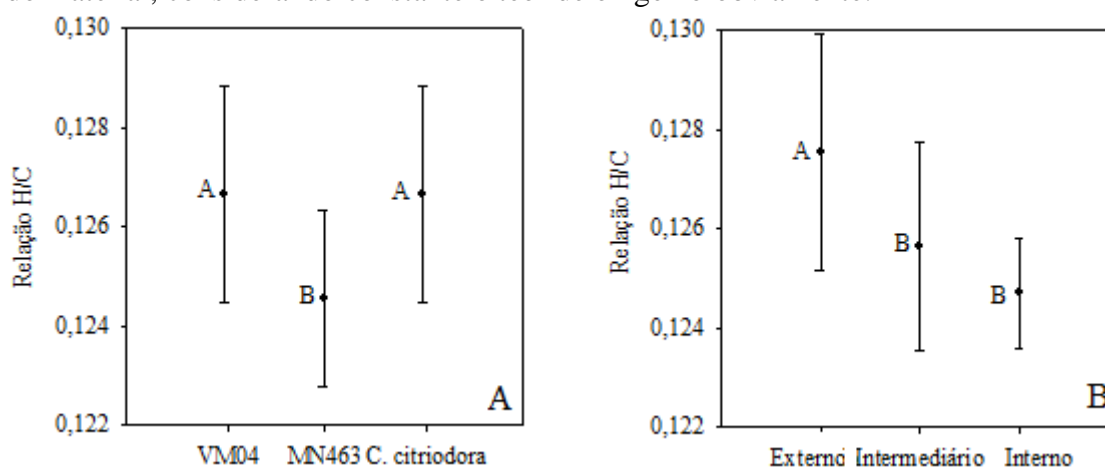


Figura 5: Distribuição gráfica da relação atômica H/C entre os materiais genéticos (A) e o comportamento da variação radial desta (B) juntamente com o teste de comparação múltipla de médias.

Ainda na Figura 5 é possível observar uma clara tendência de incremento da relação atômica H/C no sentido medula-casca. Como anteriormente discutido, há uma tendência de a madeira mais interna do fuste apresentar maior teor em lignina, o que culmina em um maior teor de carbono elementar. Levando em consideração apenas este índice, pode-se dizer que a madeira mais próxima a casca apresenta uma maior qualidade energética, entretanto deve-se ressaltar que esta mesma região apresenta maior teor em oxigênio elementar, elemento pejorativo quando o objetivo é a liberação de energia. Portanto, tal índice apresenta maior valor qualitativo quando o teor de oxigênio apresenta baixa variação.

#### 4 CONCLUSÕES

- Os materiais genéticos VM04 e o *Corymbia citriodora* apresentaram maior teor de hidrogênio elementar e relação atômica H/C. Portanto, podem ser considerados de melhor qualidade energética comparado ao material MN463.

- Há uma clara tendência de decréscimo do teor de carbono elementar e relação atômica O/C no sentido medula-casca. Assim sendo pode-se inferir que a madeira mais próxima a medula é mais interessante sob o ponto de vista energético.

- A madeira próxima a casca apresentou maior relação atômica H/C, inferindo assim que esta seria mais interessante quando o objetivo for a liberação de energia. Entretanto tal





índice somente pode ser utilizado quando o teor de oxigênio apresentar variação praticamente nula.

## REFERÊNCIAS

BILGEN, S.; KAYGUSUZ, K. The calculation of the chemical exergies of coal-based fuels by using the higher heating values. *APPLIED ENERGY*, v. 85, p. 776–785, 2008.

BRAND, M. A. Energia de biomassa florestal. Rio de Janeiro, 2010. 131 p.

BUFALINO, L. et al. Caracterização química e energética para aproveitamento da madeira de costaneira e desbaste de cedro australiano. *PESQUISA FLORESTAL BRASILEIRA*, v. 32, n. 70, p. 129-137, 2012.

CHUN, Y. Compositions and sorptive properties of crop residue derived chars. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, v. 38, n. 17, p. 4649-4655, 2004

COUTO, A. M. et al. Multivariate analysis applied to evaluation of *Eucalyptus* clones for bioenergy production. *CERNE*, v. 19, n. 4, p. 525-533, 2013.

COUTO, A. M. Influência das características anatômicas, químicas e físicas da madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia* na qualidade do carvão vegetal para uso siderúrgico. 2014, 173 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.

GARCÍA, R. et al. Characterization of Spanish biomass wastes for energy use. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, v. 103, n. 1, p. 249–58, 2012.

HUANG, C. et al. Ultimate analysis and heating value prediction of straw by near infrared spectroscopy. *WASTE MANAGEMENT*, v.29, n. 6, p.1793–1797, 2009.

KUMAR, R. et al. Effect of tree-age on calorific value and other fuel properties of *Eucalyptus* hybrid. *JOURNAL OF FORESTRY RESEARCH*, v. 21, n. 4, p.514 – 516, 2010.

PROTÁSIO, T. P. et al. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. *PESQUISA FLORESTAL BRASILEIRA*, v. 31, n. 66, p. 122 -133, 2011.

REIS, A. A. et al. Composição da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla* em diferentes locais de plantio. *PESQUISA FLORESTAL BRASILEIRA*, v. 32, n. 71, p. 277–290, 2012.