

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL

Carline Andréa Welter

**BIOPRODUTOS OBTIDOS DA MADEIRA DE *Paulownia tomentosa*
Steud.**

Santa Maria, RS
2021

Carline Andréa Welter

**BIOPRODUTOS OBTIDOS DA MADEIRA DE *Paulownia tomentosa*
Steud.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Área de concentração em Tecnologia de Produtos Florestais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora em Engenharia Florestal**.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Cristiane Pedrazzi

Santa Maria, RS
2021

Welter, Carline Andréa
BIOPRODUTOS OBTIDOS DA MADEIRA DE Paulownia tomentosa
Steud. / Carline Andréa Welter.- 2021.
89 p.; 30 cm

Orientadora: Cristiane Pedrazzi
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Florestal, RS, 2021

1. kiri 2. bioenergia 3. celulose nanocristalina I.
Pedrazzi, Cristiane II. Título.

AGRADECIMENTOS

A concretização desse trabalho ocorreu, principalmente, pelo auxílio, compreensão e dedicação de várias pessoas. Agradeço a todos que de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste estudo e, de uma maneira especial, agradeço:

- À minha orientadora Cristiane Pedrazzi pela oportunidade concedida, pela confiança em mim depositada, e pela pessoa humana e incentivadora. Grata pela orientação!

- Aos integrantes da banca de avaliação, que abriram mão de compromissos para contribuir com esse estudo;

- Aos professores Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori (UFPR), Félix Alexandre Antunes Soares, Cristiane Lenz Dalla Corte, Cristiane de Bona da Silva, Thiago Augusto de Lima Burgo (UFSM), que disponibilizaram tempo e estrutura para viabilização deste estudo;

- Aos colegas do Laboratório de Química da Madeira (Laquim/UFSM), cuja ajuda e apoio foi fundamental para esse trabalho. Agradeço em especial ao Daniel Tavares, primordial para a conclusão desse estudo, também pela amizade construída nesse período;

- Às amigas que fiz ao longo desses mais de 10 anos de UFSM, e que levo no coração e para a vida. Grata por todo incentivo e pelos momentos de descontração;

- Aos meus pais Silvério Welter e Sônia Maria Schmitt Welter pelo amor incondicional e apoio em todos os momentos, por sempre acreditarem na minha capacidade e nunca me deixarem desistir. Vocês são a razão da minha vida!

- À Universidade pública, gratuita e de qualidade, pela oportunidade de desenvolver e concretizar este estudo; agradeço ao quadro de professores e servidores técnico-administrativos, pelo excelente serviço prestado à Educação.

Enfim a todos àqueles que fazem parte da minha vida e que são essenciais à minha evolução como profissional e ser humano.

MUITO OBRIGADA!

“O destino quer que eu cante
E ao cantar eu me concentro
A querência eu levo dentro
O resto eu toco por diante

Podem me chamar de louco
Mas aprendi com os mais quebrados
A não galopar nas pedras
Nem pelear por muito pouco

A lição número um
Eu aprendi com meu pai
Quem não sabe pra onde vai
Não vai a lugar nenhum [...]”

(Destinos – Jayme Caetano Braun e Luiz Marengo)

RESUMO

BIOPRODUTOS OBTIDOS DA MADEIRA DE *Paulownia tomentosa* Steud.

AUTORA: Carline Andréa Welter
ORIENTADORA: Cristiane Pedrazzi

A motivação para o estudo de *Paulownia tomentosa* Steud., de nome comum kiri, como objeto desta tese, foi decorrente das escassas divulgações do meio científico brasileiro a respeito desta espécie de alto potencial produtivo, especialmente quanto aos potenciais tecnológicos da madeira e no desenvolvimento de produtos de alto valor agregado. Este trabalho teve como objetivo a valorização da madeira de *P. tomentosa*, através da sua caracterização física e química, e eficiência na obtenção de bioprodutos. Especificamente objetivou-se apontar as potencialidades energéticas da madeira de kiri através de processos de carbonização, torrefação e briquetagem; e avaliar o uso de serragem da madeira para produção de celulose nanocristalina via hidrólise ácida. Cinco árvores de *P. tomentosa* foram abatidas aos 13 anos de idade, seccionado 25 discos em alturas proporcionais, os quais foram utilizados nos processos de caracterização e obtenção dos bioprodutos. A densidade básica da madeira de *P. tomentosa* foi de 0,269g/cm³, e o percentual dos componentes químicos foi 17,3% para extrativos totais, 17,1% para lignina Klason (com relação S/G de 1,15) e 67,7% para holocelulose (62,1% de alfa-celulose). A análise química imediata indicou 86,5% de materiais voláteis, 12,9% de carbono fixo e 0,6 % de cinzas. O valor da densidade energética foi de 1,28 Gcal/m³ e o IVC foi de 283. O teor de compostos fenólicos totais do extrato etanólico da madeira foi 60,35 mg de AGE/100 g de extrato, e o valor de EC50 foi 0,24mg/mL. A carbonização da madeira de *P. tomentosa* proporcionou um aumento de 19,5% na densidade energética da biomassa e para o rendimento de carbono fixo e energético, de 25,6% e 55,3%, respectivamente. A torrefação da serragem da madeira de kiri a 250 °C aumentou consideravelmente o teor de carbono fixo em 31,5%, a densidade energética em 2,3% e o poder calorífico superior em 280,3kcal/kg. A densificação da biomassa através da confecção de briquetes, proporcionou efeitos positivos em relação a densidade energética, mesmo para o material que não foi torreficado. Houve o isolamento das celuloses nanocristalinas (CNC) a partir da madeira de *P. tomentosa*, com elevada estabilidade coloidal. Sendo assim, os briquetes torreficados e a celulose nanocristalina, produzidos a partir de serragem da madeira de *P. tomentosa*, ganham destaque também na questão ambiental, agregando valor à espécie e contribuindo para a economia circular.

Palavras-chave: Kiri. Bioenergia. Celulose Nanocristalina.

ABSTRACT

BIOPRODUCTS OBTAINED FROM *Paulownia tomentosa* Steud. WOOD

AUTHOR: Carline Andréa Welter

ADVISOR: Cristiane Pedrazzi

The motivation for the study of *Paulownia tomentosa* Steud., with the common name kiri, as the object of this thesis, was due to the limited knowledge of the forest sector, especially from the Brazilian scientific community, regarding this species with high productive potential, in addition to the possibilities development of high added value products. This work had as objective the valorization of the wood of *Paulownia tomentosa* Steud., through its physical and chemical characterization, and efficiency in obtaining bioproducts. Specifically, the objective was to point out the energy potential of kiri wood through carbonization, torrefaction and briquetting processes; and evaluate the use of wood sawdust for the production of cellulose nanocrystals by acid hydrolysis. Five trees of *Paulownia tomentosa* with 13 years old, discs were removed at proportional heights, from which the material was obtained for the characterization processes and bioproduct manufacturing. The basic density of *Paulownia tomentosa* wood was 0.269 g/cm³, and the percentage of wood chemical composition was 17.3% for total extractives, 17.1% for klason lignin (with S/G ratio of 1.15) and 67.7% for holocellulose (62.1% alpha-cellulose). Proximate chemical composition indicated 86.5% volatile materials, 12.9% fixed carbon and 0.6% ash. The energy density was 1.28 Gcal/m³ and the IVC = 283. The total phenolic content of the ethanolic wood extract was 60.35 mg of AGE/100 g of extract, and the EC50 value was 0.24 mg/mL. The carbonization of *Paulownia tomentosa* wood provided an increase of 19.5% in the energy density of biomass and for the fixed carbon yield and energetic yield, of 25.6% and 55.3%, respectively. The sawdust torrefaction at 250 °C considerably increased the fixed carbon content by 31.5%, the energy density by 2.3% and the higher calorific value by 280.3 kcal/kg. The densification of biomass through the confection of briquettes provided positive effects in relation to energy density, even for the material that was not torrefied. The isolation of cellulose nanocrystals (CNC) from *Paulownia tomentosa* wood, with high colloidal stability, was confirmed through different analyses. The torrefied briquettes and cellulose nanocrystals, produced from sawdust, are also highlighted in the environmental issue, adding value to the species and contributing to the circular economy.

Keywords: Kiri. Bioenergy. Cellulose Nanocrystals.

SUMÁRIO

1	CAPÍTULO I: ASPECTOS GERAIS DA PESQUISA	9
1.1	INTRODUÇÃO GERAL	9
1.2	OBJETIVOS	9
1.2.1	OBJETIVO GERAL	9
1.2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
1.3	ESTRUTURA DA PESQUISA	10
1.4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
1.4.1	KIRI (<i>Paulownia spp.</i>)	11
1.4.2	ENERGIA DE BIOMASSA	14
1.4.3	NANOCELULOSE	16
1.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	18
2	CAPÍTULO II: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DA MADEIRA DE <i>Paulownia tomentosa</i> Steud.	23
2.1	INTRODUÇÃO	23
2.2	MATERIAL E MÉTODOS	23
2.2.1	OBTENÇÃO DO MATERIAL	24
2.2.2	DENSIDADE BÁSICA DA MADEIRA	25
2.2.3	ANÁLISES QUÍMICAS DA MADEIRA	26
2.2.4	PODER CALORÍFICO SUPERIOR	35
2.2.5	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA.	37
2.2.6	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	37
2.2.7	CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO DA MADEIRA DE <i>P. tomentosa</i>	38
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
2.3.1	DENSIDADE BÁSICA	41
2.3.2	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	42
2.3.3	PODER CALORÍFICO E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	47
2.3.4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	49
2.3.5	CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO	50
2.4	CONCLUSÃO	51
2.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
3	CAPÍTULO III: Artigo “POTENCIAL BIOENERGÉTICO DA MADEIRA DE <i>Paulownia tomentosa</i> STEUD.”	58
4	CAPÍTULO IV: Artigo “CELULOSE NANOCRISTALINA OBTIDA DA MADEIRA DE <i>Paulownia tomentosa</i> Steud.”	73
5	CAPÍTULO V: CONSIDERAÇÕES FINAIS	89

1 CAPÍTULO I: ASPECTOS GERAIS DA PESQUISA

1.1 INTRODUÇÃO GERAL

A motivação para o estudo de *Paulownia tomentosa* Steud., popularmente conhecido como kiri, foi decorrente das escassas divulgações do meio científico brasileiro a respeito desta espécie de alta capacidade produtiva e de seus potenciais usos tecnológicos. O kiri tem sido apontado internacionalmente como uma espécie-chave para o futuro, pois se adapta bem a inúmeros tipos e condições de solo e clima, com potencial da madeira para uso como fonte de biomassa energética e na polpação (LÓPEZ et al., 2012; CAPARRÓS et al., 2008); na fabricação de chapas (CANDAN et al., 2013) e compósitos de madeira (AYRILMIS; KAYMAKCI, 2013).

Espécies de kiri de folha larga estão entre as que mais crescem no mundo, e são amplamente plantadas em regiões subtropicais e temperadas para produção de madeira e melhoria do microclima em sistemas consorciados com culturas anuais. A madeira de kiri é um excelente material para a fabricação de compensados, móveis e papel, por sua coloração clara, textura macia e padrões finos. Os limites dos anéis de crescimento são distintos, cerne de cor branca ou acinzentada e uniforme; coloração do alburno similar à do cerne; odor indistinto ou ausente e peso específico básico: 0,25-0,3 g/cm³ (BOBADILLA, 2005). O autor considera o kiri como uma espécie com bom mercado externo e com a possibilidade de agregar um alto valor com produtos semiacabados ou acabados.

Além dos usos convencionais, dezenas de estudos citados por Schneiderová; Smejkal (2014), avaliaram o perfil fitoquímico dos extrativos da planta, em especial os obtidos das flores e frutos. Tem-se, portanto, um campo vasto de estudo a serem realizados sobre os potenciais tecnológicos dessa espécie, seja ele energético, devido à sua boa produtividade e excelente potencial de rebrota ou pelo aproveitamento de resíduos; no campo da nanotecnologia, como a produção de nanocelulose, espumas e aerogéis; além dos extratos com potenciais ainda desconhecidos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo valorizar a madeira de *Paulownia tomentosa* Steud. para fins distintos.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a madeira de *P. tomentosa* através de análises químicas e físicas;
- Apontar as potencialidades energéticas de *P. tomentosa* através de processos de carbonização, torrefação e briquetagem;
- Avaliar o uso da madeira de *P. tomentosa* para produção de celulose nanocristalina via hidrólise ácida.

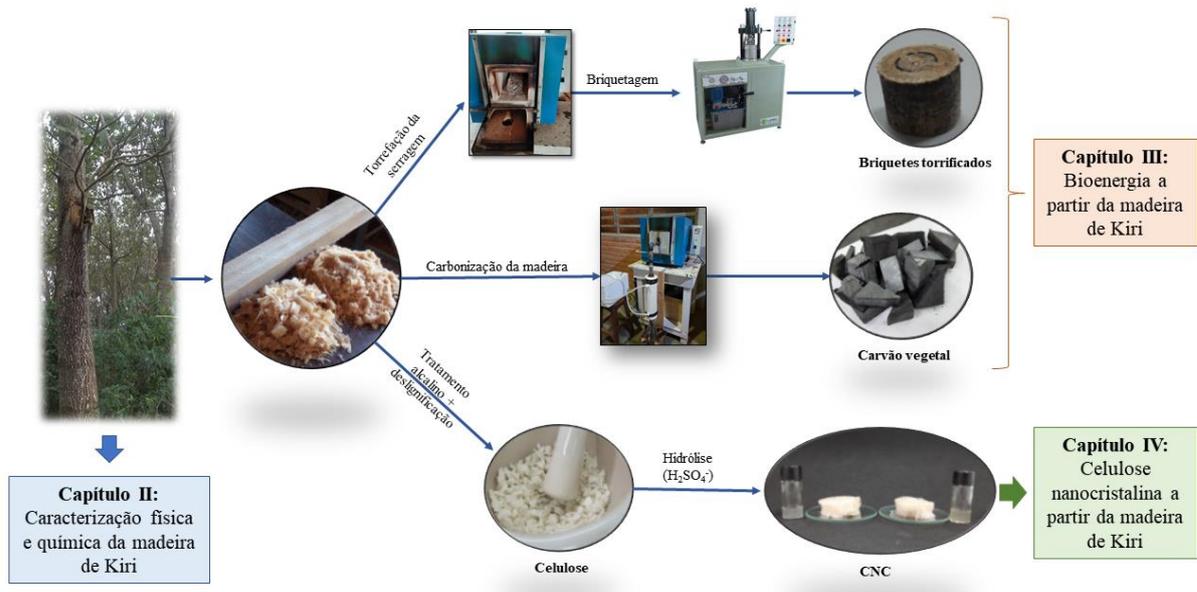
1.3 ESTRUTURA DA PESQUISA

A Tese está estruturada em 5 capítulos:

- Capítulo 1: Aborda os aspectos gerais da tese: introdução geral, objetivos, estrutura e revisão bibliográfica;
- Capítulo 2: Aborda a caracterização da madeira de *P. tomentosa*, apresentando as análises químicas e físicas;
- Capítulo 3: Artigo “Potenciais usos bionergéticos da madeira de *Paulownia tomentosa* Steud.”;
- Capítulo 4: Artigo “Celulose nanocristalina a partir da madeira de *Paulownia tomentosa* Steud. usando hidrólise ácida”;
- Capítulo 5: Considerações finais referentes aos estudos desenvolvidos na tese.

A Figura 1.1 ilustra a divisão dos capítulos II, III e IV realizados na tese.

Figura 1.1 - Representação gráfica dos capítulos II, III e IV da tese



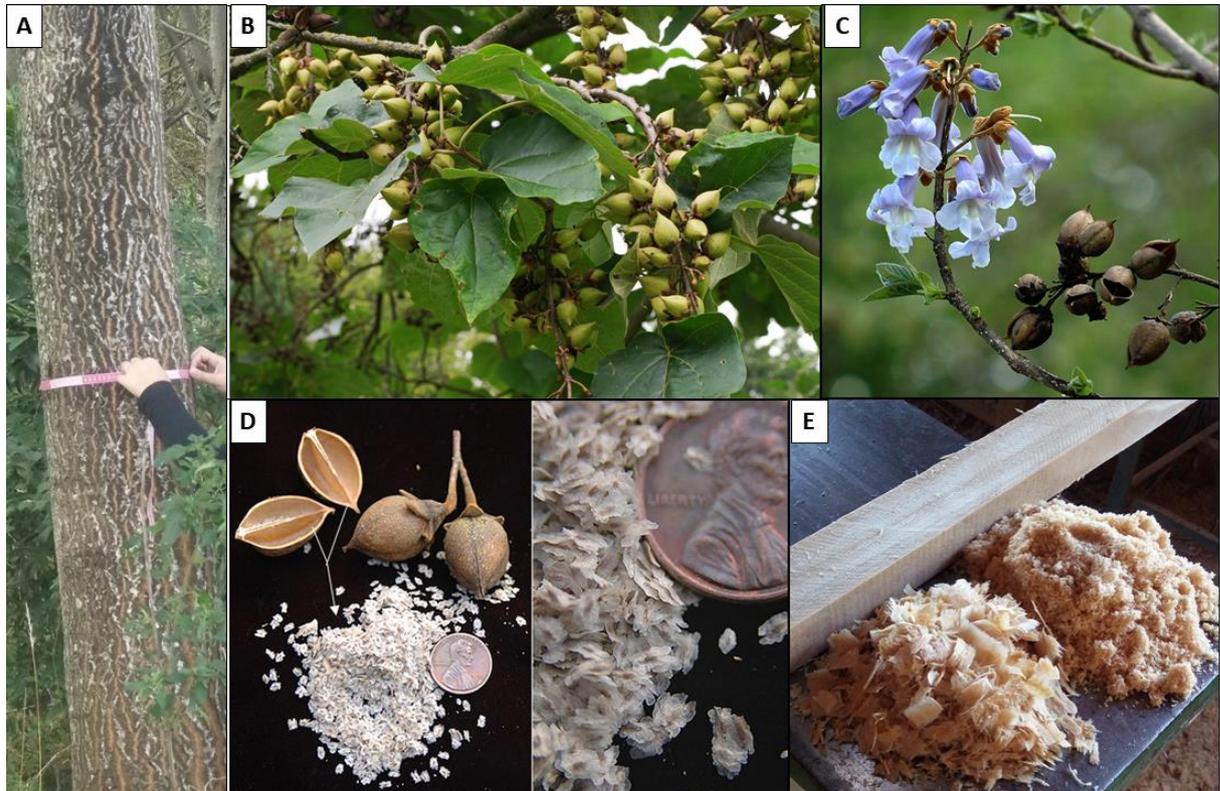
1.4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.4.1 KIRI (*Paulownia* spp.)

O gênero *Paulownia* foi primeiro atribuído à família Bignoniaceae pelo botânico suíço Thunderberg (1971), transferido para a família Scrophulariaceae pelos holandeses Zuccarini e Siebold (1835) (ZHU et al., 1986). Por fim, foi caracterizado como uma família própria, Paulowniaceae, com base nos dados dos estudos filogenéticos moleculares (ERBAR; GULDEN, 2011), contando com 6 – 10 espécies.

Paulownia é um gênero caducifólio nativo do sudeste da China e tem sido usado para a produção de madeira de alta qualidade, já em 1049 aC (SILVESTRE et al., 2005). Conforme Figura 1.2, a espécie apresenta folhas caducas e um fuste cilíndrico, reto e longo, com casca rugosa e pouco espessa, folhas simples, cartáceas e pecíolo longo (LORENZI et al., 2003). Muito apreciado pelas características de sua madeira, o kiri, como é comumente conhecido, destaca-se pelo crescimento acelerado, madeira de baixa densidade, associados a uma resistência natural ao ataque de insetos xilófagos e ao apodrecimento (PRESTON, 1983).

Figura 1.2 - Detalhes da espécie *Paulownia tomentosa* Steud.



Sendo: A – detalhes do tronco e aspecto da casca; B – folhas e frutos imaturos; C – flores e frutos; D – detalhes do fruto aberto e formato das sementes; E – coloração da madeira em três formas.

Nativa da China e do Japão, o Kiri naturalizou-se desde a sua introdução nos Estados Unidos. Tem sido altamente valorizado há mais de 2000 anos na Ásia Oriental (KALAYCIOGLU; DENIZ; HIZIROGLU, 2005). No Brasil, a existência do kiri foi verificada pela primeira vez em 1906, no Instituto Florestal de São Paulo (MURAIAMA; SAKAMOTO, 1976).

É uma árvore com um crescimento muito rápido e, em condições favoráveis, pode atingir até 5 metros no primeiro ano. Utiliza uma fotossíntese altamente eficiente para fixar o carbono. O nível de carbono do solo aumenta nas plantações pela acumulação de matéria orgânica, pela queda das folhas, e o sistema de raízes extenso tem um papel importante na captação do carbono. O kiri suporta gamas de temperatura ambiente entre os -20 e os 47 °C, mas a temperatura ótima para o crescimento é de 27 °C (LAWRENCE, 2011).

Seu sistema radicular bem desenvolvido é um dos principais fatores da capacidade de adaptação a diversas condições de solo; sendo as plantações utilizadas inclusive para reduzir a erosão, como abrigos ou quebra-ventos de terras

agrícolas e em vários sistemas consorciados com outras culturas (WU et al., 2014). Espécies de kiri podem sobreviver a queimadas, desmatamento e até inundações porque suas raízes tem a habilidade de regenerar-se rapidamente. Ela pode ser instalada em solos com baixa demanda de água, apesar de não crescer nas zonas áridas (CAPARRÓS et al., 2008).

A maioria das espécies de kiri é de crescimento extremamente rápido e pode ser colhida em 15 anos para madeira de alto valor. As árvores crescem até 10 a 20 m de altura e 30 a 40 cm de diâmetro dentro de 7 a 10 anos. Como cada árvore poderia produzir um metro cúbico de madeira com a idade de 5 a 7 anos, pode crescer em plantações intensivas com cerca de 2000 árvores por ha. Então, pode-se calcular uma produção anual de 330 t/ha, no entanto, um número mais conservador seria de 150t/ha (CAPARRÓS et al., 2008).

A madeira de kiri é macia, leve, com poros retos, e principalmente madeira sem nós com um brilho acetinado. A massa específica média da madeira é relatada como 0,35 g/cm³. Facilmente seca ao ar sem sérios defeitos de secagem, a madeira de kiri tem uma alta força específica, um baixo coeficiente de contração e não deforma ou trava com facilidade. As propriedades de usinagem e acabamento da madeira são excelentes (KALAYCIOGLU; DENIZ; HIZIROGLU, 2005; SILVESTRE et al., 2005).

Na China e em alguns outros países asiáticos, a madeira é usada para uma variedade de aplicações, como móveis, construção, instrumentos musicais, construção naval, aeronaves, caixas de embalagem, caixões, papel, compensado, marcenaria e moldagem (AKYILDIZ; KOL, 2010; KALAYCIOGLU; DENIZ; HIZIROGLU, 2005). Comercializada principalmente para produtos de madeira sólida especializada, painéis de fibras orientadas, folheados e para celulose para produzir papéis finos (BERGMANN, 1998).

Apesar de não ser adequada para usos que exigem resistência mecânica, é amplamente usada em casas como vigas de telhado e terças. A madeira de kiri é leve, resistente à podridão e livre de deformações, rachaduras e nós, portanto, pode ser usada para aeromodelos, aviões, planadores e material de construção para cadeiras e mesas de madeira compensada (AKYILDIZ; KOL, 2010).

Além disso, o kiri pode ser usado para várias aplicações como, por exemplo, como fonte de polpa celulósica. A variante mais adequada para esse fim é a *Paulownia fortunei*, caracterizada pelo rápido desenvolvimento e crescimento uniforme e regular (CAPARRÓS et al., 2008). As fibras de kiri por possuírem alto teor de celulose exibem

uma série de propriedades que satisfazem as exigências de uma boa matéria-prima para a fabricação de papel, como alta resistência à tração, maleabilidade, resistência à deformação plástica, hidrofília e capacidade para absorver aditivos modificadores. Devido ao comprimento curto e paredes finas das fibras, a madeira de *Paulownia fortunei* poderia fornecer papéis relativamente densos, que são fracos em termos de resistência ao rasgo, mas são superiores às propriedades de ruptura e tração, além de possuir razão de Runkel aceitável. Em geral, as fibras de kiri prometem matéria-prima fibrosa para a produção de papel (ASHORI; NOURBAKHS, 2009).

Além desse aspecto da madeira, a casca do kiri tem sido usada na fitoterapia chinesa como um componente de remédios para doenças infecciosas, como gonorreia e erisipela (ASAI et al., 2008; KANG et al., 1999). Além de seu uso ornamental contínuo, o kiri também é usado entre os chineses para tratar bronquite, disenteria, disenteria bacteriana, enterite aguda, parotidite e conjuntivite aguda, etc. (LIAO et al., 2008).

Kiri é considerada uma espécie subutilizada e atualmente não tem uso comercial em países como os Estados Unidos, embora seja usada para projetos de oficinas domésticas. Há também várias tentativas de gerar energia a partir dos cavacos (KALAYCIOGLU; DENIZ; HIZIROGLU, 2005).

1.4.2 ENERGIA DE BIOMASSA

Considerando a importância do emprego de fontes alternativas de energia na indústria, produção elétrica e agricultura, que sejam renováveis e provoquem menores danos ao meio-ambiente, se destaca a biomassa florestal, fonte de energia provinda das florestas plantadas que carrega sustentabilidade em seu emprego. A biomassa é toda matéria orgânica de origem não fóssil – renovável - provinda de materiais orgânicos de origem do reino animal ou vegetal (SOARES et al., 2006), que pode ser utilizada como fonte de energia em indústrias, na agricultura e produção de energia termoelétrica. A biomassa ainda pode ser revertida para produtos de origem sólida como briquetes e carvão vegetal, gasosa como o biogás do lixo, ou ainda líquida, como o etanol e biodiesel, tornando-se fonte alternativa de energia (BRASIL, 2014).

A justificativa para ser uma fonte renovável e limpa de energia, decorre da existência do ciclo do carbono, onde este, na forma de dióxido de carbono, é incorporado da atmosfera e fixado na planta através da fotossíntese, tendo como

consequência, dentro de uma utilização racional, a não alteração da qualidade do ar atmosférico. O uso desse tipo de energia limpa iniciou a partir da crise do petróleo que ocorreu na década de 1970, onde novos conceitos de sustentabilidade socioeconômica e ambiental foram lançados e assim estabelecidos novos padrões ideais de geração e de consumo de energia (ABREU; SILVA; NASCIMENTO, 2014).

O uso da biomassa florestal como produto energético está intrinsecamente ligado as qualidades físicas e químicas da madeira (MIRANDA, 2015), a qual é composta predominantemente por fibras de celulose e hemiceluloses, unidas pela substância denominada lignina que é rica em carbono e hidrogênio (SALMÉN; OLSON, 1998). Assim, as estimativas de biomassa seca e de lignina são fatores importantes quando a madeira é destinada para a produção de bioenergia (LIMA; SILVA; LAVORANTI, 2011; TRUGILHO et al., 1997).

A capacidade energética da madeira sofre influência de diversos fatores, tais como a espécie/clone, idade, local de plantio e interações (TRUGILHO et al., 1997), também grande relação com a densidade básica da madeira, pois influencia no dimensionamento das unidades de geração de energia, no rendimento e eficiência da mesma (BRAND, 2010). E por fim, sofre grande influência da umidade, pois devido a presença de água livre na madeira ocorre uma diminuição do poder calorífico, sendo que parte do calor gerado é consumido na evaporação desta água (SANTOS et al., 2013).

Produtos de origem de biomassa florestal como o carvão vegetal, lenha, pellets e briquetes são os principais produtos utilizados para queima, além do aproveitamento de resíduos na produção de energia, como ocorre nas indústrias de celulose e papel e sucroalcooleiras. O Brasil é o maior produtor e consumidor de carvão vegetal do mundo, utilizado principalmente nos processos industriais de obtenção do ferro gusa, ao invés dos produtos de origem fóssil, aumentando a produção com menor quantidade de material empregado e diminuindo os custos de produção (ABREU et al., 2014).

Os processos de densificação da biomassa florestal (briquetes e pellets), possibilitam o aproveitamento de resíduos florestais, aumentando a densidade energética do briquete, além de serem mais uniformes, terem boa forma e fáceis de armazenar. A tendência é que o consumo destes bioprodutos seja ampliado nas atividades industriais, pois são de mais fácil manuseio e passíveis de automatização na alimentação das fornalhas, por exemplo.

Segundo o Balanço Energético Nacional (2020), as fontes renováveis de energia correspondem à 46%, 18% dessas é do bagaço de cana (aproveitamento dos resíduos). Ainda, com a geração de energia a partir da biomassa, provinda de aproveitamento de resíduos florestais, a geração de empregos pode ser 10 a 20 vezes maior se comparado com a geração de energia a partir de combustíveis fósseis (BRASIL, 2006).

1.4.3 NANOCELULOSE

O interesse e as pesquisas em relação à produção de nanocelulose vêm tendo grande destaque, já que se recomenda cada vez mais substituir os derivados de petróleo do mercado (BRINCHI et al., 2013). Além disso, pode ser aplicada em diversos setores, tais como, produção de papel nanoestruturado, indústrias alimentícias, automotivas, produção de embalagens, cosméticos, alimentação animal, entre outros (TRAVALINI et al., 2016).

A nanocelulose é um polímero constituído por moléculas que apresentam maior cristalinidade e empacotamento da celulose sendo que sua obtenção é realizada a partir da celulose, que é o biopolímero mais abundante da terra e está presente na biomassa vegetal, portanto uma fonte renovável, contribuindo com a sustentabilidade e ainda sendo biodegradável (BRINCHI et al., 2013). Pode ser produzida por diferentes tipos de matérias-primas e diferentes processos, podendo resultar em várias dimensões, como é possível ver na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Processos empregados na obtenção de nanocelulose e as estruturas típicas do nanomaterial

Classificação	Processos de obtenção/ Fontes típicas	Tipo de nanocelulose obtida/ Tamanho típico
Top - Down	Métodos mecânicos com possibilidades de pré-tratamento químico ou enzimático/ Madeira, bagaço de cana-de-açúcar, beterraba, tubérculo de batata, cânhamo e linho	Nanofibrilas de celulose/ Diâmetro: 5-60 nm; Comprimento: até vários micrômetros.
	Hidrólise ácida em meio aquoso/ Madeira, algodão, cânhamo, linho, palha de trigo, casca de amoreira, bagaço de cana-de-açúcar	Nanocristais de celulose/ Diâmetro: 5-70 nm; Comprimento: 100-250 nm

Bottom - up	Biossíntese bacteriana em meio agitado ou estático (bactérias do gênero <i>Gluconacetobacter</i>)/ Açúcares e álcoois de baixo peso molecular	Celulose bacteriana (cristalina)/ Diâmetro: 20- 100 nm; Configuração: diferentes tipos de rede de nanofibras.
--------------------	--	---

Fonte: Vieira, 2018

A produção de celulose em escala nanométrica apresentou um crescente avanço por apresentar alto módulo de elasticidade, boa resistência (mais forte que o aço e a fibra de vidro), grande área superficial específica, e tem grande facilidade de atuar como reforço em baixas concentrações, além de ser biocompatível, possuir caráter não tóxico e ser biodegradável (BELBEKHOUCHE et al., 2011; BRINCHI et al., 2013). A nanocelulose pode ser aplicada na indústria farmacêutica, alimentícia, automobilística, papelaria, áreas médicas e produção de compósitos (SIRÓ, 2010; BRINCHI et al., 2013).

É possível obter duas classes de nanocelulose a partir da celulose, tais como, nanofibrilas de celulose e nanocristais de celulose (ou “nanowhiskers”). As nanofibrilas apresentam seu perfil longo e flexível, são formadas por regiões amorfas e cristalinas, já os nanocristais apresentam cristalinidade elevada em relação às nanofibrilas (AZEREDO, 2009; KLEMM, 2011; DUFRESNE, 2012).

A celulose nanocristalina (CNC) é considerada basicamente como um nanomaterial valioso, sustentável e com características desejáveis, capaz de melhorar propriedades químicas, físicas, mecânicas, ópticas e térmicas quando aplicados em filmes, revestimentos, embalagens inteligentes, dispositivos biomédicos, hidrogéis, tratamento de águas residuais, produtos da indústria automobilística entre outras aplicações nanoengenheiradas (CURVELLO et al. 2019; LASRADO; AHANKARI; KAR, 2020; LOPEZ-POLO et al. 2020).

A CNC é derivada de fibras celulósicas de ocorrência natural, constituído de cadeias de celulose com configuração organizacional que resulta em cristalinos no formato de haste rígida. Esses cristalinos estão naturalmente presentes nas fibrilas celulose da biomassa lignocelulósica, intercalados com regiões onde as ligações inter e intramoleculares das moléculas de celulose ocorrem sem orientação, e recebem o nome de regiões amorfas.

A obtenção da CNC a partir de fibras lignocelulósicas acontece em duas fases. A primeira é a etapa de pré-tratamento, onde ocorre a remoção parcial da lignina e hemiceluloses, seguido do branqueamento onde acontece a remoção total desses

componentes, deixando apenas a celulose exposta e por fim a homogeneização da matéria-prima (MOON, 2011). A segunda etapa desse processo consiste no isolamento dos domínios cristalinos da estrutura celulósica, e isso acontece utilizando normalmente processos mecânicos, hidrólise enzimática e hidrólise ácida (SIQUEIRA et al., 2010; MOON, 2011).

Métodos químicos ácidos são amplamente utilizados para hidrolisar as regiões amorfas das fibrilas de celulose que podem ser rapidamente degradadas na presença do ácido, com um ajuste fino nas condições de tempo e temperatura para obter os cristalinos de celulose em escala nanométrica; que são mais resistentes as condições do tratamento ácido (BECK-CANDANEDO et al. 2005; DHALI et al. 2021; NADUPARAMBATH et al. 2018). O requisito vital no processo de hidrólise é manter a estrutura básica da espinha dorsal da celulose. Nesse processo, o oxigênio (cíclico ou glicosídico) da celulose é rapidamente protonado pela ação de H⁺ do ácido. Posteriormente, as ligações glucosídicas são rompidas tardiamente pela adição de moléculas de H₂O (SHAHEEN; EMAM, 2018).

1.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, Y. V., SILVA, C. M. da; NASCIMENTO, H. R. Energia verde no aproveitamento da biomassa florestal. **Revista da Madeira (REMADE)** - edição n°138 – janeiro de 2014.

AKYILDIZ, M. H.; KOL, H. S. Some technological properties and uses of paulownia (*Paulownia tomentosa* Steud.) wood. **Journal of Environmental Biology**, v. 31, n. 3, p. 351–355, 2010.

ASAI, T. et al. Geranylated flavanones from the secretion on the surface of the immature fruits of *Paulownia tomentosa*. **Phytochemistry**, v. 69, n. 5, p. 1234–1241, 2008

ASHORI, A.; NOURBAKHS, A. Studies on Iranian cultivated paulownia—a potential source of fibrous raw material for paper industry. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 67, n. 3, p. 323–327, 2009.

AYRILMIS, N.; KAYMAKCI, A. Fast growing biomass as reinforcing filler in thermoplastic composites: *Paulownia elongata* wood. **Industrial Crops and Products**, n.43, p.457– 464, 2013. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.07.050.

AZEREDO, H. M. C. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**, Fortaleza, v. 42, p. 1240-1253, 2009.

- BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, v. 6, n. 2, p. 1048-1054, 2005. DOI: 10.1021/bm049300p
- BELBEKHOUCHE, S.; BRAS, J.; SIQUEIRA, G.; CHAPPEY, C.; LEBRUN, L.; KHELIFI, B.; MARAIS, S.; DUFRESNE, A. Water sorption behavior and gas barrier properties of cellulose whiskers and microfibrils films. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1740-1748, 2011.
- BERGMANN, B. A. Propagation method influences first year field survival and growth of Paulownia. **New Forests**, v. 16, n. 3, p. 251–264, 1998.
- BOBADILLA, E. A. Durabilidad natural de la madera de cinco especies aptas para la industria de la construcción. **Maderas, Cienc. tecnol.** v.7 n.2, p. 2005. DOI: 10.4067/S0718-221X2005000200008.
- BRAND, M. A. **Energia de biomassa florestal**. Rio de Janeiro: Interciência, 2010. 131 p.
- BRASIL, Ministério da Agricultura. Secretaria de Produção e Agroenergia. **Plano Nacional de Agro energia 2006-2011**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2006.
- BRASIL, Portal Brasil. **Brasil é destaque global no uso de biomassa**. 2014. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/12/brasil-e-destaque-global-no-uso-de-biomassa>. Acesso em: 02 nov. 2018.
- BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, p. 154-169, 2013.
- CANDAN, Z. et al. Effect of thermal modification by hot pressing on performance properties of paulownia wood boards. **Industrial Crops and Products**, n.45, p.461–464, 2013. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.12.024.
- CAPARRÓS, S. et al. New perspectives for Paulownia fortunei L. valorisation of the autohydrolysis and pulping processes. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 4, p. 741–749, 2008.
- CURVELLO, Rodrigo; RAGHUWANSHI, Vikram, Singh; GARNIER, Gil. Engineering nanocellulose hydrogels for biomedical applications. **Advances in colloid and interface science**, v. 267, p. 47-61, 2019. DOI: 10.1016/j.cis.2019.03.002
- DHALI, K.; GHASEMLOU, M.; DAVER, F., CASS, P.; ADHIKARI, B. A review of nanocellulose as a new material towards environmental sustainability. **Science of the Total Environment**, v. 775, p. 145871. 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145871
- DUFRESNE, A. **Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials**. Walter de Gruyter, 2012.

ERBAR C, GULDEN C (2011) Ontogeny of the flowers in *Paulownia tomentosa*—a contribution to the recognition of the resurrected monogeneric family Paulowniaceae. **Flora** 206: 205–218

KALAYCIOGLU, H.; DENIZ, I.; HIZIROGLU, S. Some of the properties of particleboard made from paulownia. **Journal of Wood Science**, v. 51, n. 4, p. 410–414, 2005.

KANG, K. H. et al. An antiviral furanoquinone from *Paulownia tomentosa* Steud. **Phytotherapy Research**, v. 13, n. 7, p. 624–626, 1999.

KHALIL, H. P. S. A.; DAVOUDPOUR, Y.; ISLAM, Md. N.; MUSTAPHA, A.; SUDESH, K.; DUNGANI, R.; JAWAID. M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical process: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649-665, 2014.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS. M.; GRAY, D.; DORRIS, A. Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie**, v. 50, n. 24, p. 5438-5466, 2011.

LASRADO, D. S.; AHANKARI, S.; KAR, K. Nanocellulose-based polymer composites for energy applications—A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, p. 48959, 2020. DOI: 10.1002/app.48959

LAWRENCE, J. **Paulownia biomass production: a concise report**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://www.toadgully.com.au/files/PaulowniaBiomassProduction.pdf>>. Acesso em: 15 dez. 2018.

LIANG, H.-W.; WU, Z.-Y.; CHEN, L.-F.; LI, C.; YU, S.-H. Bacterial Cellulose Derived Nitrogen-Doped Carbon Nanofiber Aerogel: An Efficient Metal-Free Oxygen Reduction Electrocatalyst for Zinc-Air Battery. **Nano Energy** 2015, 11, 366–376.

LIAO, L. et al. Estimation and prediction on retention times of components from essential oil of *Paulownia tomentosa* flowers by molecular electronegativity-distance vector (MEDV). **Journal of Molecular Structure: Theochem**, v. 850, n. 1–3, p. 1–8, 2008.

LIMA, E.A.; SILVA, H.D.; LAVORANTI, O.J. Caracterização dendroenergética de árvores de *Eucalyptus benthamii*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 65, p. 09-17, 2011.

LÓPEZ, F. et al. Paulownia as raw material for solid biofuel and cellulose pulp. **Biomass and bioenergy**, n. 45, p. 77 – 86, 2012. DOI:10.1016/j.biombioe.2012.05.010.

LOPEZ-POLO, J.; SILVA-WEISS, A.; ZAMORANO, M.; F. OSORIO, F. A. Humectability and physical properties of hydroxypropyl methylcellulose coatings with liposomecellulose nanofibers: Food application, **Carbohydrate Polymers**, v. 231, p. 115702, 2020.

LORENZI, H., **Árvores Exóticas no Brasil** - Madeiras, ornamentais e aromáticas. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2003, 382 p.

MOON, R. J.; MARTINI, A.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD, J. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

MURAIAMA, S.J.; SAKAMOTO, N. **O fantástico kiri**: instruções práticas sobre seu cultivo. São Paulo: Nobel, 1976.

NADUPARAMBATH, S.; JINITHA, T. V.; SHANIBA, V.; SREEJITH, M. P.; BALAN, A. K, PURUSHOTHAMAN, E. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. *Carbohydrate Polymers*, v. 180, p. 13-20, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.09.088

PRESTON, D. J. Paulownia: miracle tree or passing fancy? **American forests**, v. 89, n. 5, p. 15-20, 1983.

RUDAZ, C.; COURSON, R. M.; BONNET, L.; CALAS-ETIENNE, S.; SALLÉE, H. B.; BUDTOVA, T. Aeropectin: Fully Biomass-Based Mechanically Strong and Thermal Superinsulating Aerogel. **Biomacromolecules** 2014, 15, 2188–2195.

SANTOS, F.; COLODETTE, J.; QUEIROZ, J. H. **Bioenergia e Biorrefinaria**: Cana-de-Açúcar e Espécies Florestais. Ed. UFV, Viçosa, MG, 2013.

SÃO PAULO, Secretaria de Energia e Mineração. **Biomassa representa 8,8% da matriz elétrica do Brasil**. 2016. Disponível em: <http://www.energia.sp.gov.br/2016/07/biomassa-representa-88-da-matriz-eletrica-do-brasil/> Acesso: 29 de nov. 2018

SCHNEIDEROVÁ, K.; SMEJKAL, K. Phytochemical profile of *Paulownia tomentosa* (Thunb). Steud. **Phytochem Rev** 2014. DOI 10.1007/s11101-014-9376-y

SHAHEEN, T.I.; EMAM, H.E. Sono-chemical synthesis of cellulose nanocrystals from wood sawdust using Acid hydrolysis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 1599-1606, 2018. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.028

SI, Y.; WANG, X.; YAN, C.; YANG, L.; YU, J.; DING, B. Ultralight Biomass-Derived Carbonaceous Nanofibrous Aerogels with Superelasticity and High Pressure-Sensitivity. **Adv. Mater.** 2016, 28, 9512– 9518.

SILVESTRE, A. J. D. et al. Lignans from a hybrid Paulownia wood. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 33, n. 12, p. 1298–1302, 2005.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. **Polymers**, v. 2, n. 4, p. 728-765, 2010.

SOARES, T. S.; CARNEIRO, A. C.O.; GONÇALVES, E. O.; et al. Uso da biomassa florestal na geração de energia. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal**. Garça, ano IV, n. 08, agosto, 2006.

TOIVONEN, M. S.; KASKELA, A.; ROJAS, O. J.; KAUPPINEN, E. I.; IKKALA, O. Ambient-Dried Cellulose Nanofibril Aerogel Membranes with High Tensile Strength and Their Use for Aerosol Collection and Templates for Transparent, Flexible Devices. **Adv. Funct. Mater.** 2015, 25, 6618–6626.

TRAVALINI, A. P.; PRESTES, E.; PINHEIRO, L. A.; DEMIATE, I. M. Nanocelulose de elevada cristalinidade extraída da fibra do bagaço de mandioca. **O Papel**, v. 77, p. 73-80, 2016

TRUGILHO, P. F.; VITAL, B. R.; REGAZZI, A. J.; et al. Aplicação da análise de correlação canônica na identificação de índices de qualidade da madeira de eucalipto para a produção de carvão vegetal. **Revista Árvore**, Viçosa/MG, v. 21, n. 2, p. 259 -267, 1997.

VIEIRA, A.C. **Produção de nanocelulose a partir da casca de eucalipto biodegradada por “Pycnoporus sanguineus”** (Dissertação Mestre em Agronomia: Energia na Agricultura) Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp: Botucatu, 2018. 86f.

WU, L. et al. Effects of trunk-extension pruning at different intensities on the growth and trunk form of *Paulownia fortunei*. **Forest Ecology and Management**, n.327, p.128–135, 2014.

WU, X.-L.; WEN, T.; GUO, H.-L.; YANG, S.; WANG, X.; XU, A.-W. Biomass-Derived Sponge-like Carbonaceous Hydrogels and Aerogels for Supercapacitors. **ACS Nano** 2013, 7, 3589–3597.

WU, Z. Y.; LI, C.; LIANG, H. W.; CHEN, J. F.; YU, S. H. Ultralight, Flexible, and Fire-Resistant Carbon Nanofiber Aerogels from Bacterial Cellulose. **Angew. Chem.** 2013, 125, 2997–3001.

ZHU ZH, CHAO CJ, LU XY et al (1986) **Paulownia in China**: cultivation and utilization. Asian Network for Biological Science and International Development Research Centre, Chinese Academy of Forestry, Beijing. <http://idl-bnc.idrc.ca/dspace/bitstream/10625/8226/1/71235.pdf>.

ZHU, J. Y.; SABO, R.; LUO, X. Integrated Production of Nano-Fibrillated Cellulose and Cellulosic Biofuel (Ethanol) by Enzymatic Fractionation of Wood Fibers. **Green Chem.** 2011, 13, 1339–1344.

2 CAPÍTULO II: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DA MADEIRA DE *Paulownia tomentosa* Steud.

2.1 INTRODUÇÃO

O gênero *Paulownia* compreende nove espécies de crescimento rápido, nativas da China e do Sudeste Asiático. São cultivadas como árvores ornamentais ou comercialmente para a produção de madeiras leves e resistentes, destinadas a diversas aplicações (HE et al., 2016). Conhecidas popularmente como kiri, o principal uso é em produtos de madeira sólida, devido a sua madeira macia, leve, brilho acetinado, além das excelentes propriedades de usinagem e acabamento da madeira (KALAYCIOGLU; DENIZ; HIZIROGLU, 2005; SILVESTRE et al., 2005).

A madeira é um material poroso, extremamente heterogêneo e complexo, com estrutura química e anatômica variável e com características diferentes nos três sentidos de crescimento. Muitas das propriedades físicas e mecânicas conferidas às madeiras, como densidade, permeabilidade, condutividade, etc, possuem origem ou são explicadas pela sua composição química e estrutura anatômica (KLOCK; ANDRADE, 2013). Essas características diferem entre espécies e, até mesmo dentro de uma única espécie florestal, em função de idade, genética e fatores ambientais (TRUGILHO et al., 2005).

As propriedades químicas da madeira estão relacionadas diretamente com as características físicas e anatômicas, e vice-versa, influenciando o comportamento da madeira no processamento, obtenção de produtos e derivados (ZIECH, 2008). Resistência mecânica, durabilidade natural e cor também são influenciadas pelos diferentes componentes químicos presentes na sua estrutura (ROWEL, 2005).

Cada espécie possui diferentes características, havendo necessidade de analisar diferentes aspectos que podem afetar a qualidade de uso do material (MELO et al., 2006). Através da descrição das características da madeira e seu comportamento é possível prognosticar o desempenho do material em diferentes utilizações (PAES et al., 1995). Portanto, este capítulo teve o objetivo de avaliar as características físicas e químicas da madeira de *Paulownia tomentosa* Steud., a fim de recomendar potenciais usos.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 OBTENÇÃO DO MATERIAL

Como material da pesquisa foi utilizada madeira obtida de cinco árvores de *P. tomentosa* (Tabela 2.1), retiradas de um povoamento florestal com idade de 13 anos, localizado no município de Tuparendi, região noroeste do estado do Rio Grande do Sul, com coordenadas geográficas 27°42'28.04" S e 54°31'10.77" O, e altitude de 274 m. A região pertence à Bacia Hidrográfica dos rios Turvo, Santa Rosa e Santo Cristo. Segundo a classificação climática de Köppen, a região apresenta clima do tipo Cfa: subtropical, sem estação seca definida e temperatura do mês mais quente superior 22 °C. A temperatura média anual varia de 18 a 20 °C e a precipitação média anual varia de 1750 a 2000 mm.

Tabela 2.1 – Dados dendrométricos das árvores amostradas

Árvore	DAP (cm)	Hc (m)
1	46,0	9,0
2	54,1	8,2
3	57,3	8,0
4	49,0	9,5
5	55,7	9,0

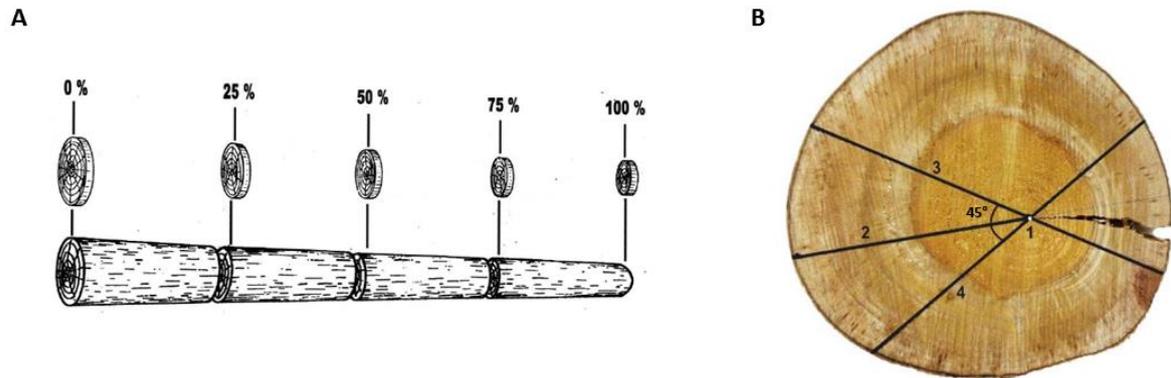
Legenda: Diâmetro a altura do peito (DAP) e altura comercial (Hc)

O espaçamento do plantio era de 4 m x 5 m, totalizando 500 árvores por hectare, havendo nos primeiros anos plantio agrícola intercalar nas entrelinhas. O corte das árvores foi realizado em novembro de 2018. No processo de amostragem das árvores (Figura 2.1 A), com o auxílio de motosserra, retiraram-se cinco discos de cada árvore, dispostos nas alturas: 0% ou base, 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial da árvore (diâmetro mínimo de 12 cm), totalizando 25 amostras (5 árvores x 5 alturas).

Dos discos, retirou-se cunhas opostas (Figura 2.1 B) para caracterização física e química da madeira, totalizando 50 cunhas. A demarcação ocorreu primeiramente com a localização e marcação da medula (1), medição e marcação do maior raio na direção medula-casca (2) e, posterior marcação à direita (3) e à esquerda (4) da linha

central, com auxílio de esquadro de 45°, de duas linhas que cruzam nas direções casca-medula-casca. A retirada das cunhas foi realizada com auxílio de serra-fita.

Figura 2.1 – Processo de amostragem



Fonte: A: GIESBRECHT (2017); B: COLDEBELLA (2016)

2.2.2 DENSIDADE BÁSICA DA MADEIRA

Uma cunha de cada disco de madeira, totalizando 25 cunhas, foram identificadas e submergidas em água, para completa impregnação acima do ponto de saturação das fibras. Na sequência, determinou-se o volume saturado pelo método de imersão com a medição do empuxo (imersão da cunha de madeira em água desloca uma quantidade de líquido igual ao seu volume), conforme norma ASTM D 2395-93 (1997). A água é um líquido de densidade igual a 1,0 g, dessa forma, o peso de líquido deslocado corresponde ao volume de água deslocado pela peça imergida, na relação 1g/1cm³, conforme apresentado na Figura 2.2.

Na sequência, as amostras foram secas em estufa à 105 ± 2 °C até massa constante, e registrado a massa seca das amostras. O cálculo da densidade básica da madeira segue a equação 2.1:

$$\rho_b = \frac{P_s}{V_v} \quad (2.1)$$

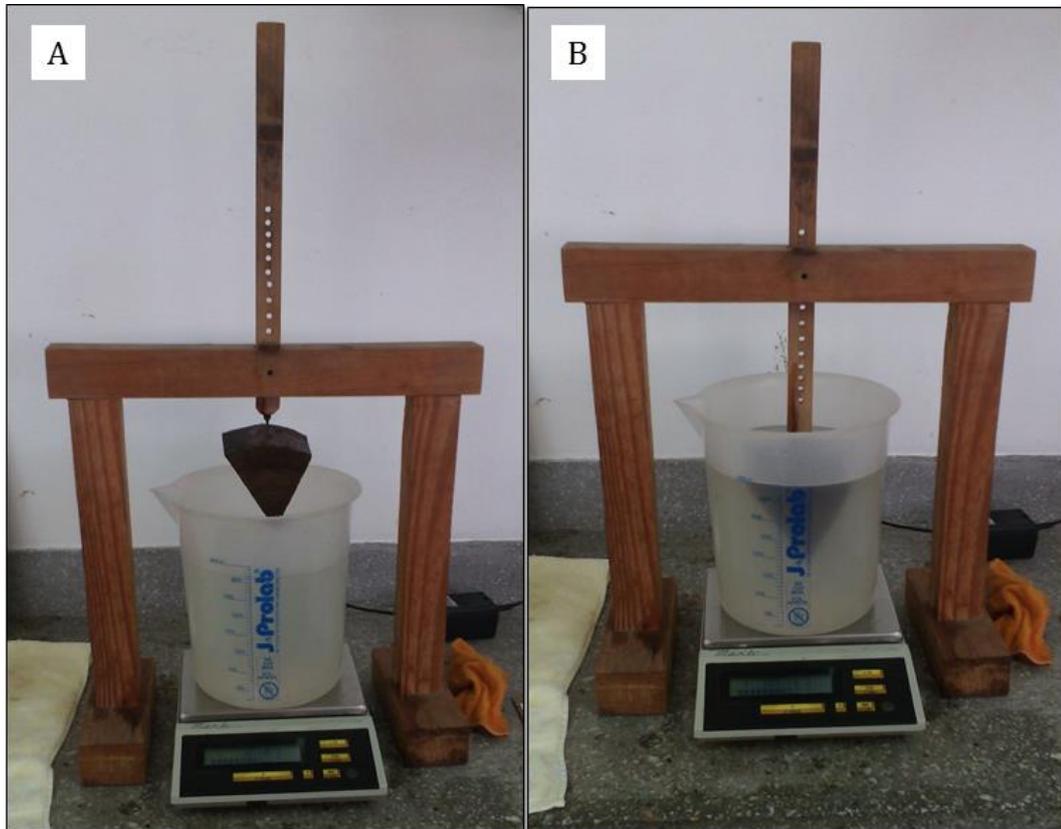
Onde:

ρ_b : densidade básica (g cm⁻³);

P_s : peso seco da amostra (g);

V_v : volume verde da amostra (cm³).

Figura 2.2 – Determinação da densidade básica da madeira.

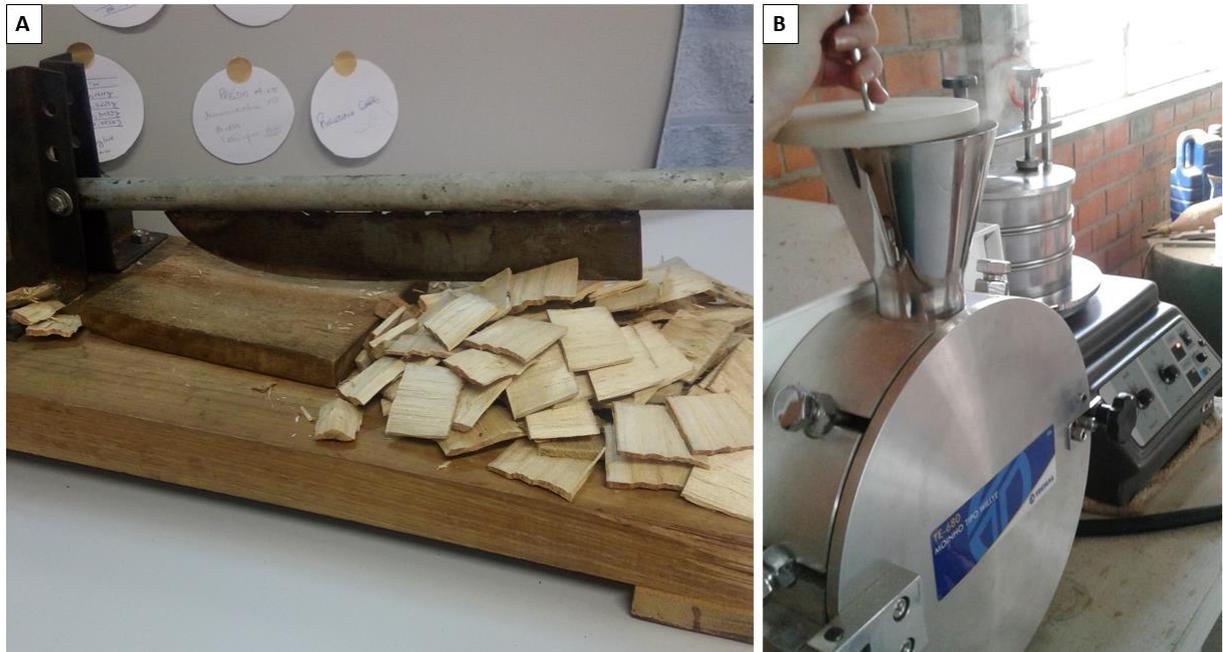


Legenda: A - Acessórios utilizados para a determinação de volume das cunhas. B - Submersão da cunha e anotação do peso de líquido deslocado
Fonte: WELTER, 2017.

2.2.3 ANÁLISES QUÍMICAS DA MADEIRA

Uma cunha de cada disco, totalizando 25 cunhas, foram primeiramente transformadas em palitos com auxílio de uma guilhotina e na sequência em serragem através de moinho de facas do tipo Willey, marca Tecnal® modelo TE-680 (Figura 2.3). Após esse processo, a serragem foi classificada para a uniformização do tamanho das partículas, em um agitador de peneiras com aberturas de 40 mesh (0,420 mm) e 60 mesh (0,250 mm). O padrão de agitação foi frequência 3 e tempo de 15 min para cada amostra. Posteriormente, as serragens classificadas foram misturadas compondo uma única amostra, que foi armazenada em frasco de vidro hermeticamente fechado e utilizada para as análises químicas.

Figura 2.3 - Processo de preparo das amostras para análise química.



Legenda: A - Guilhotina para seccionamento das cunhas e cavacos em palitos; B - moinho de facas (à esquerda) e agitador de peneiras (à direita).

2.2.3.1 Teor de umidade

A norma TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry) t210 cm-93 estabelece que o procedimento seja a pesagem da serragem e transferência para estufa a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$, até sua secagem completa ou peso constante. Posteriormente, as amostras foram transferidas para um dessecador até resfriar e pesadas em balança analítica laboratorial, de precisão 0,1 mg. O procedimento foi realizado em triplicata para cada árvore, e o teor de umidade definido conforme Equação 2.2:

$$TU = \frac{P1-P2}{P1} \times 100 \quad (2.2)$$

Onde:

TU: teor de umidade (%);

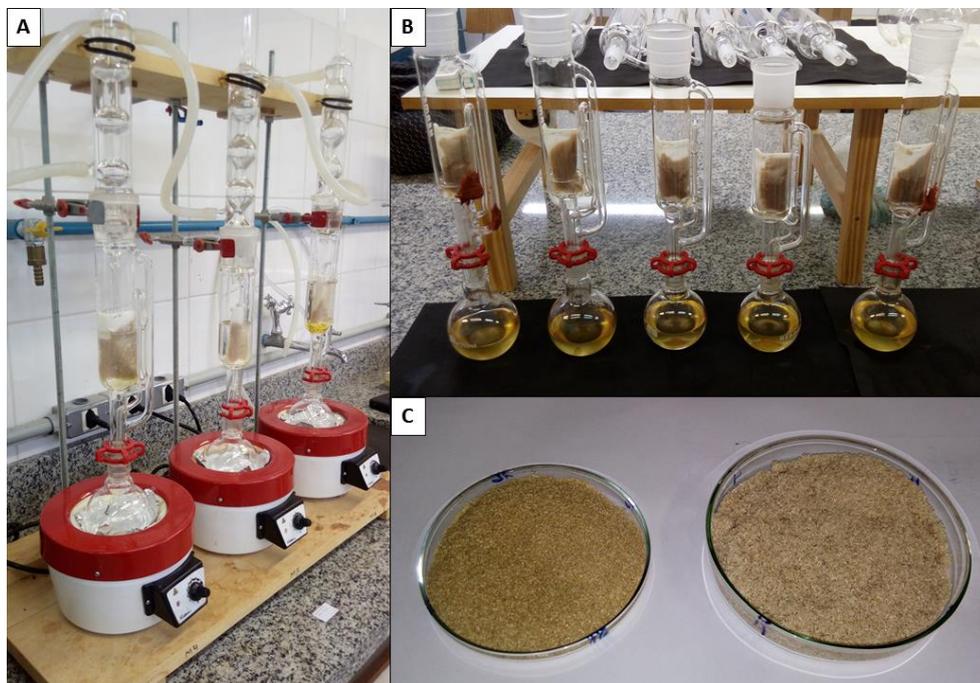
P1: peso inicial da amostra (g);

P2: peso da amostra seca em estufa (g).

2.2.3.2 Teor de extrativos totais – Norma TAPPI T264 cm-97 (adaptada)

Para a quantificação dos extrativos totais da madeira de *P. tomentosa*, foi utilizado o método de perda de massa, isto é, o valor é definido pelo desconto do material lixiviado (extrativos) em relação à composição natural da madeira. A extração da serragem pré-classificada e com teor de umidade definido, ocorreu em aparelho Soxhlet (Figura 2.4), com cinco repetições.

Figura 2.4 - Processo de extração de madeira



Legenda: A – Bancada com kit de extração Soxhlet; B – Tubos de extração e balões volumétricos após a primeira extração em álcool-tolueno; C – Madeira com extrativos (à esquerda) e livre de extrativos (à direita).

Primeiramente, dois gramas de serragem absolutamente seca (a.s.) foram pesados e acondicionados em cartucho de papel filtro, que foi inserido no tubo de extração do Soxhlet. O volume de 170 mL do solvente foi transferido para o balão volumétrico de 250mL do aparelho Soxhlet, volume que possibilita o refluxo.

A primeira extração foi realizada com a solução de álcool etílico absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e Toluol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) na proporção 1:2, com duração de sete horas, contadas a partir do primeiro refluxo do solvente. Desligou-se a bancada de extração

para resfriamento do solvente, que foi posteriormente acondicionado em frascos de vidro âmbar. A segunda extração foi realizada usando apenas o álcool etílico absoluto como solvente, com duração de cinco horas, contadas a partir do primeiro refluxo.

Após resfriamento, as amostras foram transferidas para funil de papel filtro, anexado a kitassato e à bomba de vácuo, no processo de lavagem e filtragem. Essa primeira lavagem objetiva retirar o excesso de solvente, sendo realizada com 300 mL de água destilada quente. Em seguida, as amostras foram transferidas para béqueres de 600 mL, adicionados 400 mL de água destilada e levadas a banho-maria, permanecendo por 1 hora a temperatura de 90 °C. Após esse período, ocorreu a segunda lavagem, com 100 mL de água destilada quente com auxílio da bomba de vácuo e em funil de papel filtro.

O material foi então transferido para placas de petri (de peso previamente conhecido) e inserido em estufa a 105 °C, onde permaneceu até peso constante. O teor de extrativos totais foi calculado pela Equação 2.3:

$$TE = \frac{P1-P2}{P1} \times 100 \quad (2.3)$$

Onde:

TE: teor de extrativos totais (%);

P1: peso inicial da amostra (g);

P2: peso da amostra livre de extrativos, seca em estufa (g).

2.2.3.3 Lignina Klason

A metodologia segue a Norma TAPPI T222 om-98, que consiste na remoção dos polissacarídeos totais (holocelulose), ficando como resíduo a lignina propriamente dita, através de hidrólise ácida com ácidos minerais (H₂SO₄ a 72%). No processo de hidrólise ácida da madeira livre de extrativos, o ácido sulfúrico (15 mL) foi adicionado lentamente e sob agitação a 1 g de amostra de madeira absolutamente seca, em béquer de 600 mL. Essa mistura permaneceu em banho-maria a 20 °C por 2 horas, utilizando-se gelo e termômetro para o controle da temperatura. A cada 10 minutos a amostra era friccionada e agitada para que o ácido penetrasse na serragem de forma uniforme.

Após esse período, foi adicionado água destilada (560mL), homogeneizada a mistura e os béqueres transferidos para o cozimento em banho-maria por mais 4 horas, mantendo o volume de água constante, por adição ocasional de água destilada quente (Figura 2.5 A). Posteriormente, as amostras foram filtradas em cadinhos filtrantes (com peso previamente conhecido), com auxílio de bomba de vácuo, sendo então levados à estufa a 105 °C, permanecendo por oito horas, até peso constante (Figura 2.5 B). O teor de lignina Klason ou insolúvel em ácido foi calculado segundo à Equação 2.4:

$$\%L = \frac{P1}{P2} \times 100 \quad (2.4)$$

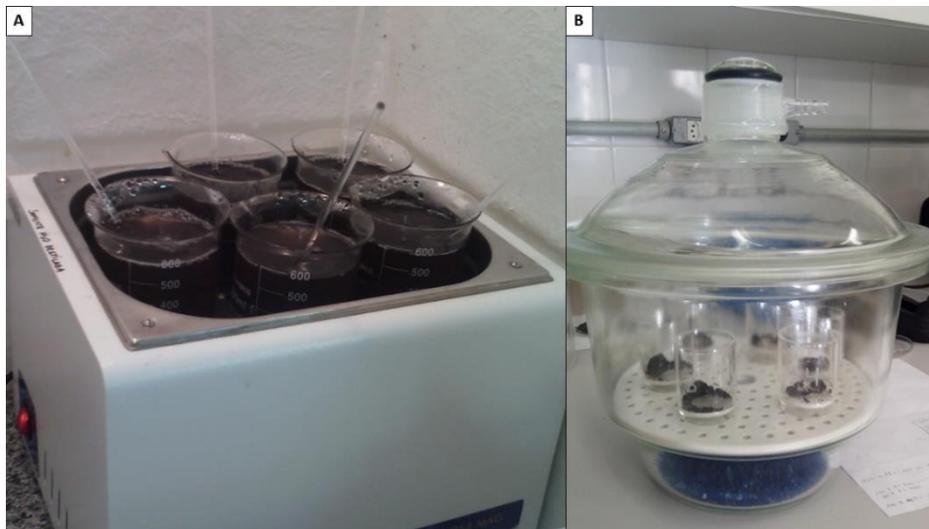
Onde:

%L: teor de lignina (%);

P1: peso da amostra residual (g);

P2: peso inicial da amostra, a.s. e livre de extrativos (g).

Figura 2.5 - Determinação do teor de lignina insolúvel em ácido



Legenda: A – fervura das amostras em banho-maria por 4h; B – cadinhos filtrantes com os resíduos de lignina em dessecador para resfriamento e posterior pesagem.

Como o cálculo anterior considerou a madeira livre de extrativos como 100%, o valor foi corrigido descontando o percentual de extrativos (TE%), definida pela Equação 2.5:

$$\%Lcor = \frac{P1}{P2} \times (100 - TE\%) \quad (2.5)$$

Onde:

%Lcor: teor de lignina corrigida (%);

P1: peso da amostra residual (g);

P2: peso inicial da amostra, a.s. e livre de extrativos (g);

TE%: teor de extrativos da amostra (%).

2.2.3.4 Relação Siringil/Guaiacil

A análise da relação S/G foi realizada no Laboratório de Celulose e Papel, da Universidade Federal de Viçosa. Foram analisados por Py-CG-MS, a pirólise foi realizada em um pirolisador de micro-forno (Frontier Laboratories Ltd., Fukushima, Japão) conectado a um aparelho GC-MS (Shimadzu, modelo QP2020), utilizando uma coluna capilar Ultra-ALLOY® (UA5, 30m x 0,25 mm ID Espessura de filme de 0,25 µm). A análise da amostra composta foi realizada em duplicata, conforme metodologia adaptada de Barbosa et al. (2008). Os picos com a maior área foram mensurados e a relação S/G foi calculada através de marcadores de lignina S e G, como proposto por Fernández-Rodríguez et al. (2020) e Silva et al. (2020).

2.2.3.5 Holocelulose

A metodologia utilizada foi a do Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa (LCP/UFV), que consiste na deslignificação, em meio ácido, da serragem de madeira livre de extrativos com teor de umidade definido, com cinco repetições. Primeiramente, pesou-se dois gramas de serragem a.s., livre de extrativos e transferiu-se para um erlenmeyer de 250 mL.

Na capela de exaustão, em banho-maria a 70 °C, adicionou-se inicialmente 80 mL de água destilada quente ao erlenmeyer com a amostra. Em seguida, adicionou-se 0,5 g de clorito de sódio (NaClO₂) e 1g de acetato de sódio (CH₃COONa) e 1 mL de ácido acético glacial (CH₃COOH) ao erlenmeyer. Após cada adição dos reagentes, o erlenmeyer foi tampado com balão volumétrico de 100 mL, colocado invertido, com o objetivo de manter o dióxido de cloro formado preso aos recipientes, otimizando a

reação e evitando a fuga do gás tóxico. Esse procedimento foi repetido a cada uma hora, por mais quatro vezes, totalizando cinco horas de reação.

Terminado o tempo de reação, o erlenmeyer foi transferido para banho-maria com gelo, para parar a reação e diminuir a produção de dióxido de cloro, o que facilita o processo de filtragem. Após esse procedimento, filtrou-se a amostra com auxílio de vácuo, lavando com 1L de água destilada morna. O cadinho filtrante com amostra foi levado a estufa a 70 °C, onde permaneceu por oito horas, após transferiu-se para dessecador para resfriamento e pesou-se em balança analítica de precisão. Foram realizadas três repetições. O teor de holocelulose, em porcentagem, foi definido pela Equação 2.6:

$$\%H = \frac{Ph}{P} \times 100 \quad (2.6)$$

Onde:

%H: teor de holocelulose (%);

Ph: peso da holocelulose (g);

P: peso inicial da amostra, a.s. e livre de extrativos (g).

Da mesma forma que para a determinação de lignina, o teor de holocelulose também foi corrigido considerando-se o teor de extrativos da amostra, conforme Equação 2.7:

$$\%H_{cor} = \%H \times (100 - TE\%) \quad (2.7)$$

Onde:

%H_{cor}: teor de holocelulose corrigido (%);

%H: teor de holocelulose;

TE%: teor de extrativos.

2.2.3.6 Alfa-celulose

A metodologia segue a Norma TAPPI T203 cm-99, e consiste na dissolução, em meio ácido, da serragem livre de extrativos e deslignificada, isto é, utiliza-se a

fração holocelulose. A amostra foi colocada em papel filtro e levada à estufa a 70 °C para secagem durante 24 horas, para que não ocorra a degradação dos carboidratos.

Uma amostra de um grama de holocelulose a.s. foi transferido para o almofariz, adicionou-se 15 mL de solução de hidróxido de potássio (KOH) a 17,5%, deixando reagir por dois minutos. Após esse período, triturou-se o material com o pistilo por mais oito minutos. Adicionou-se 40 mL de água destilada ao almofariz e o conteúdo então foi transferido para cadinho filtrante de vidro sinterizado e filtrado com auxílio de vácuo, lavando com 1L de água destilada a fim de neutralizar o pH.

O cadinho filtrante contendo a alfa-celulose lavada foi transferido para estufa a 70 °C, pelo período de oito horas, para posterior resfriamento em dessecador e pesagem em balança analítica de precisão. Foram realizadas três repetições. Os teores de alfa-celulose e alfa-celulose corrigido foram definidos pelas Equações 2.8 e 2.9, respectivamente:

$$\% \alpha = \frac{P\alpha}{P} \times 100 \quad (2.8)$$

Onde:

% α : teor de alfa-celulose (%);

P α : peso da alfa-celulose (g);

P: peso inicial da amostra, a.s. (g).

$$\alpha_{COR} = \frac{\%H_{COR} \times \% \alpha}{100} \quad (2.9)$$

Onde:

α_{COR} : teor de alfa-celulose corrigido (%);

%H $_{COR}$: teor da holocelulose corrigido;

% α : teor de alfa-celulose.

Através da relação simples, podemos obter o teor de hemiceluloses, conforme Equação 2.10:

$$\%Hem = \%H_{COR} - \alpha_{COR} \quad (2.10)$$

Onde:

%Hem: teor de hemicelulose (%);

%H $_{COR}$: teor de holocelulose corrigido;

acor: teor de alfa-celulose corrigido.

2.2.3.7 Análise química imediata

A metodologia seguiu a adaptação do Laboratório de Painéis e Energia da Madeira (LAPEM/UFV) à norma ASTM D1762-84. Determinou-se os teores de materiais voláteis, cinzas e carbono fixo na amostra de serragem composta. Primeiramente, os cadinhos de porcelana foram levados à mufla a 525 °C, durante três horas, em seguida transferidos para dessecador até seu completo resfriamento e pesados em balança analítica.

Para a determinação do teor de materiais voláteis, os cadinhos contendo 1 g (a.s) de serragem cada foram tampados e colocados sobre a porta da mufla aquecida à 950 ± 10 °C por 2 minutos. Posteriormente, o cadinho foi transferido para o interior da mufla, e a porta da mufla foi fechada até completar 11 minutos. Terminado o tempo, o cadinho foi transferido para o dessecador até resfriamento e pesado em balança analítica (Figura 2.6).

Figura 2.6 - Quantificação de materiais voláteis da madeira de *P. tomentosa*



Sendo: A – Período de aquecimento por 2 minutos na porta da mufla; B – Amostras em dessecador para resfriamento.

Para determinação do teor de cinzas da madeira, os cadinhos com as amostras resultantes da etapa anterior, retornaram à mufla, à 600 °C por mais 6 horas. Terminado o tempo, os cadinhos com as amostras foram transferidos para o dessecador até seu resfriamento e pesados em balança analítica. As análises foram realizadas em triplicata e os teores de materiais voláteis e de cinzas foram calculados, respectivamente pelas Equações 2.11 e 2.12. O teor de carbono fixo foi calculado de acordo com a Equação 2.13.

$$MV = \frac{P1-P2}{P1} \times 100 \quad (2.11)$$

Onde:

MV: teor de materiais voláteis (%);

P1: peso inicial da amostra a.s. (g);

P2: peso da amostra após incineração dos materiais voláteis (g).

$$TC = \frac{PC}{P} \times 100 \quad (2.12)$$

Onde:

TC: teor de cinzas (%);

Pc: peso das cinzas (g);

P: peso da amostra inicial a.s. (g).

$$CF = 100 - MV - TC \quad (2.13)$$

Onde:

CF: teor de carbono fixo (%)

TC: teor de cinzas (%)

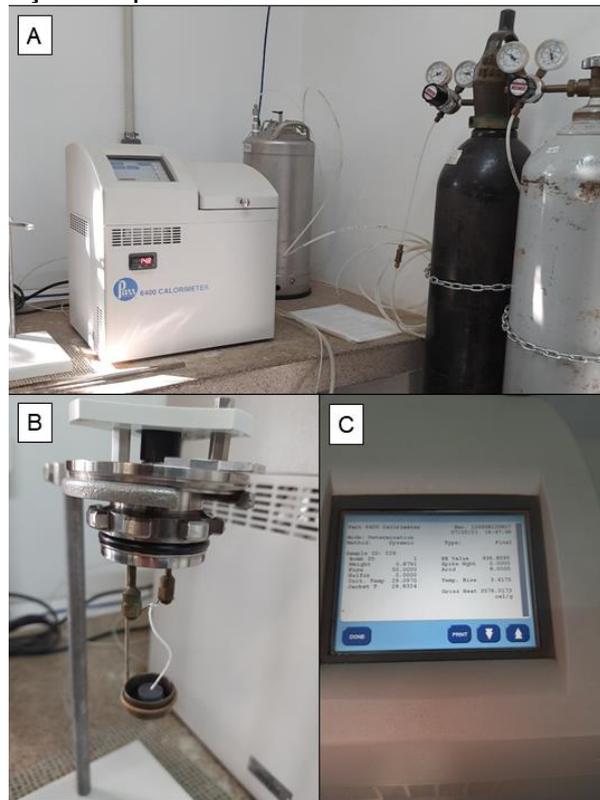
MV: teor de materiais voláteis (%)

2.2.4 PODER CALORÍFICO SUPERIOR

Para análise de poder calorífico superior (PCS), um briquete com 0,5 g a.s. de serragem classificada foi formado e inserido em um cadinho metálico (Figura 2.7 B), sendo o conjunto inserido na bomba calorimétrica (Parr 6400 Calorimeter) (Figura 2.7 A e C). Essa análise foi realizada em duplicata no Laboratório de Bromatologia da

Universidade Federal de Santa Maria (Labrumen/UFSM). O poder calorífico inferior (PCI) foi determinado conforme Equação 2.14.

Figura 2.7 - Determinação de poder calorífico da madeira de *Paulownia tomentosa*



Sendo: A – Bomba calorimétrica Parr 6400; B – Cápsula de inserção da amostra; C – Detalhe da tela do equipamento, onde é informado o valor da medição.

$$PCI = PCS - \left(600 \times \frac{9H}{100}\right) \quad (2.14)$$

Onde:

PCI= poder calorífico inferior (kcal/kg)

PCS= poder calorífico superior (kcal/kg)

H = teor de hidrogênio de 6% (SILVA, 2001).

Também foram calculados o índice de valor combustível (Equação 2.15) (SOARES, 2016) e a densidade energética (Equação 2.16) de acordo com Moreira et al. (2012).

$$IVC = \frac{(Db \times PCI)}{(TC \times TU)} \quad (2.15)$$

$$DE = \frac{DB \times PCS}{10^6} \quad (2.16)$$

Onde:

IVC= índice de valor combustível,

PCI = poder calorífico inferior

Db= densidade (kg/m³),

TC= teor de cinzas (%),

TU= teor de umidade (%);

DE = densidade energética (Gcal/ m³).

2.2.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA.

A análise termogravimétrica é uma técnica que permite o registro constante da perda de massa de uma amostra submetida a uma variação de temperatura. Com base nessa técnica é possível interpretar como é o comportamento da amostra durante a sua decomposição térmica, além de fornecer informações sobre quais faixas de temperatura a decomposição é mais pronunciada (RODRIGUES, 2010).

Essa análise foi realizada com o equipamento NETZSCH TG 209F1, pertencente ao laboratório de Física da Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Pelotas, RS. As amostras foram analisadas em uma faixa de temperatura de 0 a 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio (10 mL/min). Ao final da análise, foi possível obter curvas (termogramas), que mostram a perda de massa (em mg ou %) a partir da temperatura ambiente, necessárias para o cálculo da energia de ativação do material. Calculou-se então a primeira derivada para a identificação dos pontos onde ocorreram os picos de perda de massa.

2.2.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

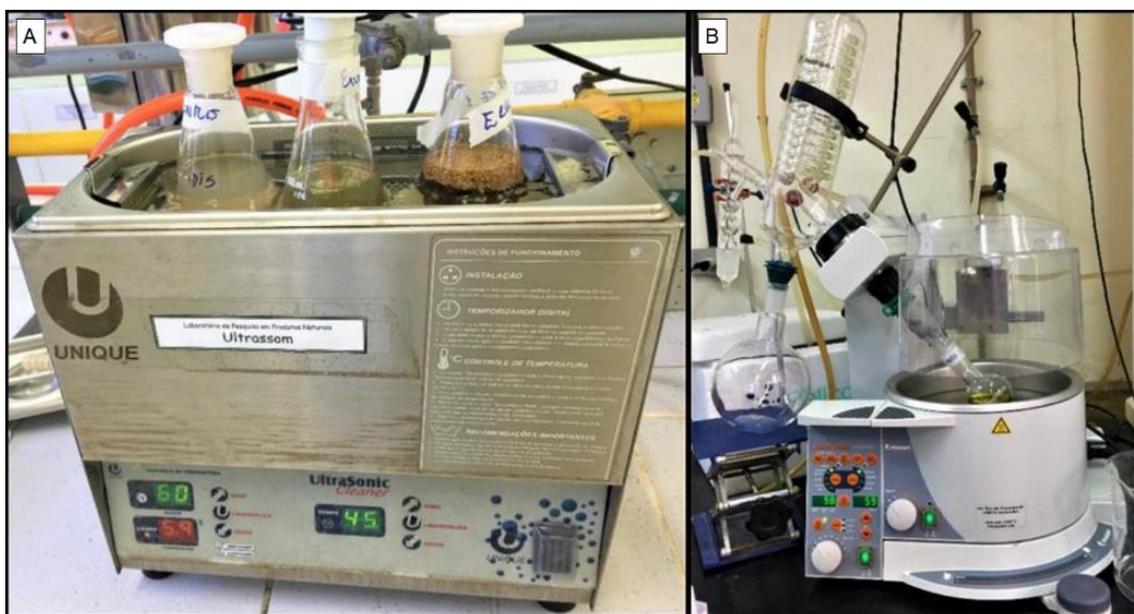
A análise de espectrometria no infravermelho foi realizada na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química (CADEQ/UFSM), no aparelho IR Prestige, da marca Shimadzu, pelo método de transmitância direta utilizando a técnica de pastilhas (em forma de discos) de KBr. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4500 cm^{-1} , com varredura de 45 scans e resolução de 2 cm^{-1} .

2.2.7 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO DA MADEIRA DE *P. tomentosa*

2.2.7.1 Extração etanólica

Para extração etanólica, 25 g de amostra de madeira de kiri, juntamente com 200 mL de Etanol P.A, foram levadas para banho de ultrassom (marca UNIQUE) por 60 min à 60 °C (Figura 2.8 A), ao término da extração o material foi filtrado e o solvente rotaevaporado (Figura 2.8 B), e o extrato foi liofilizado, para obtenção do extrato seco para posteriores análises.

Figura 2.8 - Extração etanólica da madeira de *P. tomentosa*



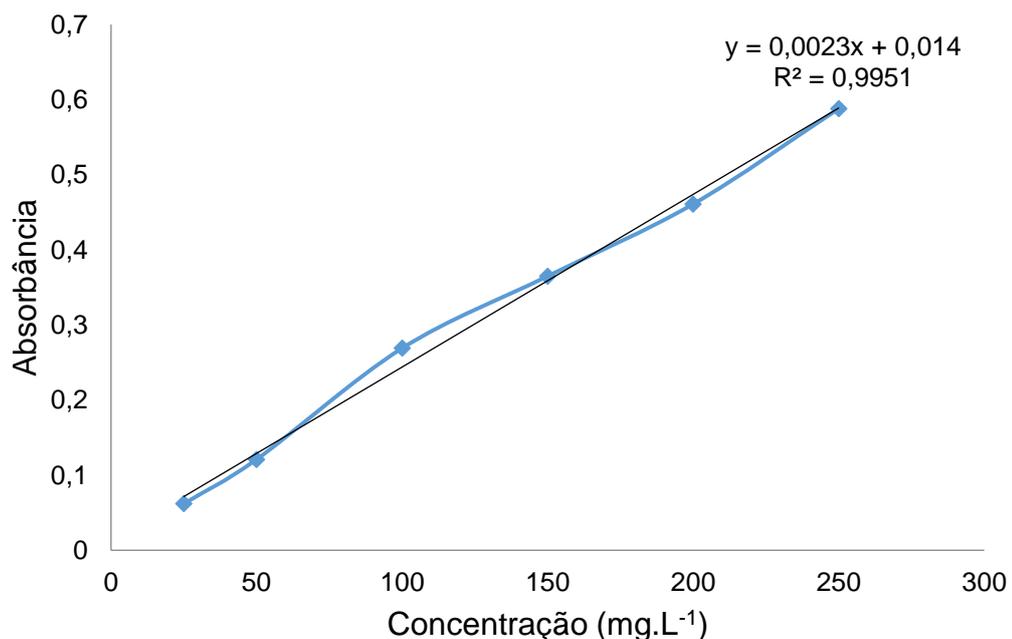
Legenda: A: banho de ultrassom; B: rotaevaporação
Fonte: ROSA, 2020.

2.2.7.2 Fenólicos totais

O teor de compostos fenólicos totais foi determinado pelo método de Folin-Ciocalteu segundo metodologia adaptada de Singleton et al. (1999). Para sua quantificação uma amostra de 0,1 mL do extrato, 3 mL de água destilada e 0,3 mL de reagente 4N de Folin-Ciocalteu foram transferidos para um tubo de ensaio. A suspensão foi agitada e permaneceu em repouso por três minutos. Em seguida, foram acrescentados 2 mL de carbonato de sódio 7,5% (m/v), e os tubos de ensaio foram tampados com papel alumínio e transferidos para o banho maria à 37 °C por 30 min (ROSA, 2020).

A absorção foi medida a 765 nm usando um espectrofotômetro UV visível. Para medir o branco que deve ser descontado da absorbância dos extratos utilizou-se 0,1 mL de água no lugar dos extratos. A curva de calibração do ácido gálico, que foi diluído em metanol, foi realizada nas concentrações de 25, 50, 100, 150, 200 e 250 mg/L (Figura 2.9) para quantificação dos fenólicos totais. A análise foi realizada com três repetições e o teor total de fenólicos foi expresso em miligramas equivalentes de ácido gálico por grama de extrato (mg AGE/g) (MISSIO et al., 2017; ROSA, 2020).

Figura 2.9 - Curva padrão de ácido gálico a 765nm, utilizada para compostos fenólicos



A equação da curva padrão (Figura 2.9) foi utilizada para o cálculo da concentração (mg/L) de ácido gálico equivalente no extrato. O teor de ácido gálico equivalente na madeira foi calculado de acordo com a equação 2.17:

$$AGE \left(\frac{mg}{100g} \right) = \frac{(C \times Ve) / 1000}{m} \times M \quad (2.17)$$

Onde:

C = Concentração (mg/L) de ácido gálico equivalente no extrato;

Ve = Volume do extrato (mL);

m = Massa (g) de amostra usada na extração (g);

M = Massa (g) obtida a partir da liofilização de 100 g de amostra úmida.

2.2.7.3 Atividade antioxidante

Para avaliação da atividade antioxidante do extrato, o método utilizado foi o DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil). Foram utilizadas alíquotas crescentes do extrato (0,15; 0,25; 0,50 e 1,00), misturadas com uma solução metanólica de DPPH. A solução de DPPH foi preparada e armazenada ao abrigo de luz e sob refrigeração à 4 °C. Após esse preparo, as amostras foram incubadas no escuro por um período de 15 min em temperatura ambiente. Ao término da incubação, realizou-se a leitura em Espectrofotômetro UV-Vis a 517 nm. O branco foi medido em mistura contendo 2,7 mL de metanol e 300 µL de DPPH.

Uma amostra de padrão de ácido ascórbico também foi preparada em triplicata com as quatro concentrações. A curva de % de inibição/µL de extrato (Figura 2.10) foi usada para identificar a concentração de extrato na qual ocorreu a eliminação de 50% do radical (EC50). A %inibição foi calculada de acordo com equação 2.18:

$$\% \text{ inibi\c{c}ao} = \frac{ADPPH - A_{\text{extr}}}{ADPPH} \times 100 \quad (2.18)$$

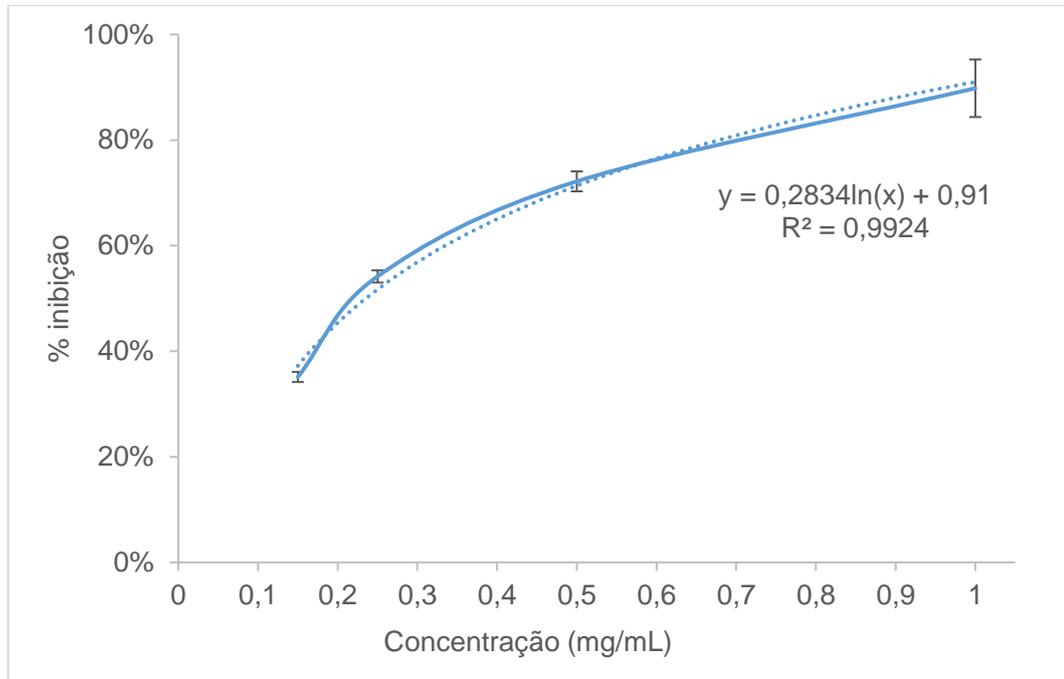
Onde:

% inibição = Concentração da inibição;

ADPPH = Valor da absorbância do DPPH;

A_{Extr} = Valor da absorção da solução teste.

Figura 2.10 - Gráfico de %inibição (DPPH) do extrato da madeira de *P. tomentosa*



2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 DENSIDADE BÁSICA

A densidade básica da madeira de *P. tomentosa* foi de $0,269 \pm 0,10 \text{ g/cm}^3$. Os valores são próximos aos descritos na literatura para as espécies do gênero, que variaram de $0,240$ a $0,350 \text{ g/cm}^3$ (AKYILDIZ; KOL, 2010; ATES et al., 2008; BOBADILLA, 2004; FLYNN, 2001; GONG; BUJANOVIC, 2014; KALAYCIOGLU et al., 2005; KAYMAKCI et al., 2011), e ainda, similares aos encontrados por alguns autores para o pau-de-balsa (*Ochroma pyramidalis*), de $0,25$ e $0,35 \text{ g/cm}^3$ (LOBÃO et al., 2011; VALE et al., 2005).

A densidade constitui uma propriedade importante da madeira, que influencia as demais propriedades físicas e tecnológicas, servindo como uma referência para a classificação da madeira. Além disso, devido à sua variabilidade, a densidade é reflexo de influências externas e internas sobre a organização e dimensões das

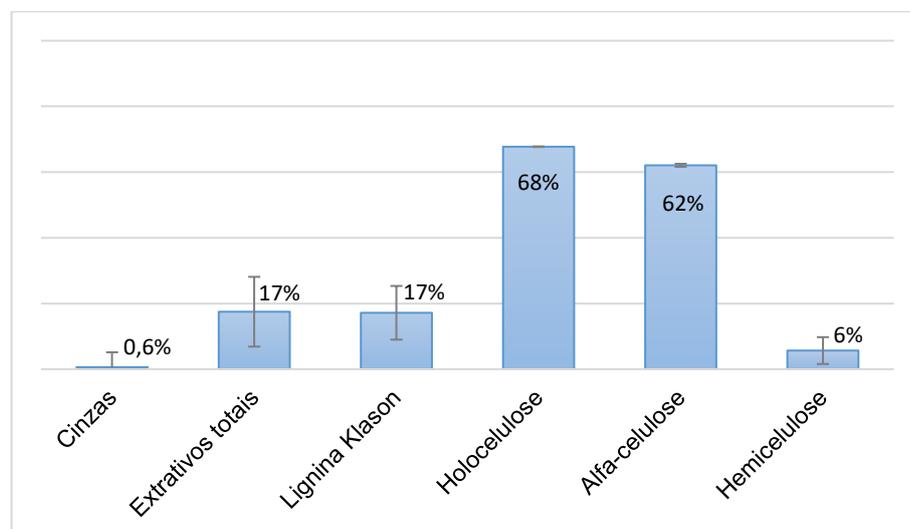
células do lenho (MORESCHI, 2014). Exemplos de influências internas pode-se citar a espécie, o percentual de lenho inicial e tardio, a largura dos anéis de crescimento, a posição no tronco; e de externas, o local de crescimento e os métodos silviculturais.

As observações feitas por Ashori e Nourbakhsh (2009) indicaram que os elementos estruturais da madeira de *Paulownia* spp. são vasos, fibras, parênquima e raios, sendo o parênquima bem desenvolvido em torno do vaso. Os grandes vasos estão reunidos na área do anel anual, e outros são distribuídos uniformemente em outras áreas. A estrutura é de madeira porosa, mas tem a tendência de porosidade difusa. A parede celular do parênquima é mais fina que a fibra. Esta é uma das razões para a qualidade do peso leve da madeira (LI; ODA, 2007).

2.3.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Os materiais lignocelulósicos contêm celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos em várias quantidades e composições químicas. O conhecimento a respeito da constituição química da madeira é um fator relevante como indicativo para suas futuras aplicações. Os resultados obtidos de composição química da madeira de *P. tomentosa* são apresentadas na Figura 2.11. O teor de umidade das amostras de serragem foi de $7,0 \pm 0,5\%$.

Figura 2.11 – Composição química da madeira de *P. tomentosa*



As médias encontradas dos componentes químicos da madeira de *P. tomentosa* foram de $17,3 \pm 1,9\%$ para extrativos totais, $17,1 \pm 1,3\%$ para lignina Klason, $0,60 \pm 0,03\%$ para cinzas; $67,7 \pm 0,07\%$ para holocelulose, o teor de alfa-celulose de $62,1 \pm 0,29\%$, e hemiceluloses de $5,7 \pm 0,23\%$.

A holocelulose e a lignina são consideradas os principais componentes moleculares da biomassa. Para a produção de energia, maiores teores de lignina e menores teores de holocelulose são desejáveis, porém o inverso, ocorre para a produção de celulose e derivados. Destaca-se o baixo teor de lignina de *P. tomentosa* neste estudo (17,1%), característica esta, desejável na obtenção de produtos de base celulósica, que tem por objetivo a retirada da lignina e isolamento de carboidratos. Apesar disso, a madeira possui um alto teor de extrativos (17,3%) quando comparada às madeiras de eucalipto (Tabela 2.2), por exemplo, as quais são amplamente utilizadas na produção de polpa de celulose.

Por outro lado, dependendo da resistência à degradação térmica dos extrativos presentes na madeira, altos teores deste componente são desejáveis na produção de energia, pelo aumento do poder calorífico (FREDERICO, 2009). O importante no caso dos extrativos é que são constituintes que ocupam espaços externos às paredes celulares (lúmens e vacúolos), logo eles somam peso seco às biomassas das paredes celulares, acarretando em ganhos energéticos.

Na Tabela 2.2 são apresentados valores obtidos da composição química de diferentes madeiras de folhosas encontrados na literatura e comparados com os resultados obtidos nesse estudo. Observa-se que os valores de holocelulose dos trabalhos da literatura com kiri (*b* e *c*) são superiores ao verificado neste estudo, porém salienta-se que se referem ao teor de holocelulose não corrigido, uma vez que os autores não determinaram o teor de extrativos totais. Neste estudo, o teor de holocelulose da madeira livre de extrativos (não corrigido) foi de $81,9 \pm 0,1\%$. Mori et al. (2003) indicam que os teores de holocelulose de diversas espécies do gênero *Eucalyptus* e espécies nativas variam entre 56,71% a 69,18%, sendo composta de polissacarídeos como celulose (constituído de vários monômeros de β - D- glicose) e hemiceluloses (constituídos de diferentes tipos de açúcares e ácidos).

Tabela 2.2 – Composição química da madeira de *P. tomentosa* e de outras espécies de folhosas

Espécie	Holocelulose (%)	Lignina Klason (%)	Extrativos totais (%)	Cinzas (%)
<i>Paulownia tomentosa</i> ^(a)	67,7	17,1	17,3	0,6
<i>Paulownia tomentosa</i> ^(b)	78,8	22,1	-	-
<i>Paulownia fortunei</i> ^(c)	81,2	24,6	-	-
<i>Toona ciliata</i> (Cedro australiano) ^(d)	70,3	18,6	10,0	1,0
<i>Eucalyptus</i> spp. ^(e)	71,4	24,3	2,5	-
<i>Eucalyptus saligna</i> ^(f)	69,9	26,0	4,5	0,5
<i>Ilex paraguariensis</i> (Erva-mate) ^(g)	66,6	16,2	18,5	3,6
<i>Ochroma pyramidalis</i> (Pau-de-balsa) ^(h)	67,9	26,5	5,6	1,1

^{a)}Este estudo; ^{b)}Kalaycioglu et al. (2005); ^{c)}Ashori e Nourbakhsh (2009); ^{d)}Bufalino et al. (2012); ^{e)}Andrade et al. (2010); ^{f)}Trugilho et al. (1996); ^{g)}Rosa (2020); ^{h)}Caldeira (2017)

A lignina, componente fundamental da madeira, ocorre entre 15 e 35% de seu peso, sendo que as madeiras de folhosas possuem de 20 a 25% de lignina (KLOCK; ANDRADE, 2013), sendo ainda o principal constituinte responsável pelo aumento do poder calorífico, pois ela possui entre 60 a 64% de carbono elementar em sua composição molecular, enquanto a celulose e as hemiceluloses possuem valores inferiores (42 a 46%) (FOELKEL, 2016). Esse maior poder calorífico pode ser atribuído às ligações carbono-carbono entre as unidades monoméricas de fenil-propano presentes na estrutura desse componente químico, que dificultam sua decomposição (BUFALINO et al., 2012).

Além disso, do ponto de vista energético, na fabricação de produtos densificados como briquetes e pellets, por se tratar de um adesivo natural, a lignina ainda pode contribuir para melhorar a adesão entre partículas, devido a transição vítrea desse componente. Klock; Andrade (2013) afirmam que a lignina, sendo um polímero amorfo, possui um ponto de transição vítrea (ou de amolecimento), que varia geralmente entre as temperaturas de 135 ~ 190 °C, sendo influenciada pela umidade.

Apesar do baixo teor de lignina verificado neste estudo, a fabricação de briquetes/pellets é interessante para valorização dos resíduos dessa madeira. Rosa (2020) trabalhando com resíduos de erva-mate, com teores de lignina de aproximadamente 16%, produziu com sucesso briquetes com densidade aparente de 1,54 g/cm³ e densidade energética de 6,1 Gcal/m³.

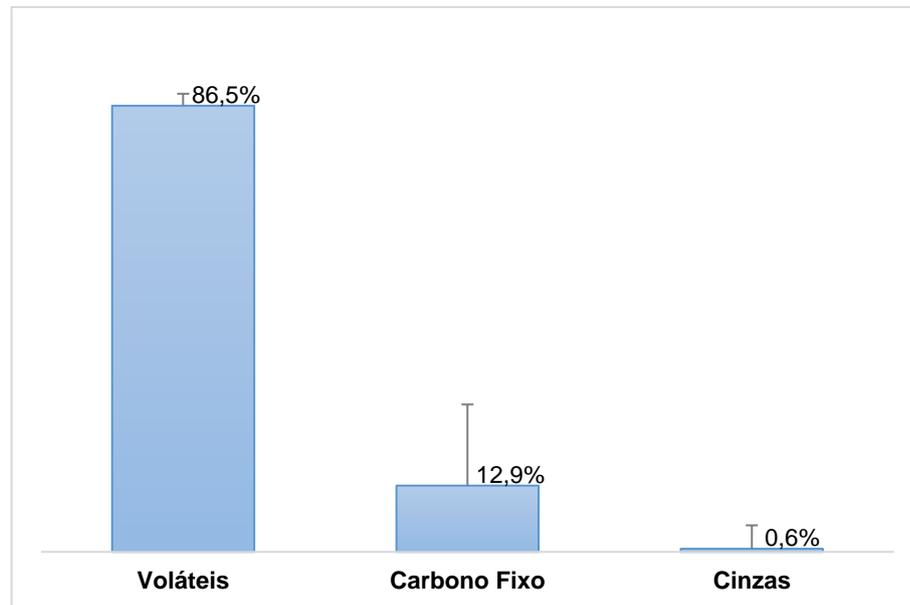
A relação Siringil/Guaiacil (S/G) foi de $1,15 \pm 0,25$. De acordo com Carvalho (2002), dependendo da espécie de madeira, a relação siringil/guaiacil varia de 0,51 a 5,2. O valor verificado neste estudo foi inferior aos encontrados na literatura para espécies de eucalipto, os quais variaram de 2 a 4,3 (CAMPOS, 2009; GOMES, 2007; MARCELO, 2007; SANTOS et al., 2016). Menores relações S/G podem afetar positivamente o rendimento em energia, pois o grupo guaiacila tem posição aromática C5, disponível para fortes ligações entre átomos de carbono durante a biossíntese da lignina (GUTIÉRREZ et al., 2006), conseqüentemente possibilita estruturas mais condensadas e estáveis termicamente (SANTOS, 2010). Com isso, para o processo de carbonização, quanto maior o teor de lignina total e menor a relação S/G, maior rendimento em carvão vegetal, devido a maior resistência à degradação térmica, promovida pela presença de estruturas mais condensadas (SANTOS, 2010; CASTRO, 2011).

Do ponto de vista dos produtos de base celulósica, a deslignificação, além da acessibilidade, depende da reatividade da lignina, que é influenciada pela relação S/G. Madeiras com alta relação S/G são mais fáceis de deslignificar, e a relação S/G influencia mais no rendimento do cozimento, do que apenas o conteúdo de lignina (GOMES, 2007).

Para produção de celulose e derivados, o alto teor de holocelulose, bem como o baixo teor de lignina e de cinzas da madeira de *P. tomentosa* é positivo, pois resultaria em maior rendimento, porém o alto teor de extrativos é um fator a ser considerado, visto que pode afetar o rendimento e interferir na qualidade do produto final. A pré-hidrólise dessa madeira pode se tornar uma alternativa interessante, e inclusive gerar um potencial destino comercial ao extrato resultante, sendo, portanto, a identificação e estudo dos componentes presentes nesses extrativos de fundamental importância.

2.3.2.1 Análise química imediata

Os resultados da análise química imediata da madeira de *Paulownia tomentosa* foram de $86,5 \pm 2,0\%$ de materiais voláteis, $12,9 \pm 2,0\%$ de Carbono Fixo e $0,6 \pm 0,03\%$ para teor de cinzas (Figura 2.12).

Figura 2.12 - Análise química imediata da madeira de *P. tomentosa*

Segundo Foelkel (2016), o teor de carbono fixo da biomassa costuma variar entre 14% a 16,5%, o que corresponde a teores de materiais voláteis entre 83,5 a 86%. Quanto mais alto o teor de carbono fixo mais energética será a biomassa, embora os materiais voláteis também gerem energia em processos de combustão. Os resultados apontados para o pau-de-balsa (*Ochroma pyramidale*) aos 14 anos, foram de 13,36% de carbono fixo, 85,53% de materiais voláteis e 1,11% de cinzas (CALDEIRA, 2017), muito próximos aos valores de química imediata verificados neste estudo (Figura 2.11), uma vez que ambas são espécies de madeira com baixa densidade.

Os teores de cinzas de diversas espécies e clones de *Eucalyptus* variaram entre 0,15 e 0,83% nos trabalhos realizados por Neves et al. (2011), Protásio et al. (2011) e Ferreira et al. (1997). Segundo Cardoso et al. (2001), altos teores de cinzas podem atrapalhar o processo de obtenção de celulose na indústria, causando problemas como corrosão, erosão e entupimentos, levando a redução da vida útil dos materiais e perdas de produção. Também sendo desvantajoso para energia, porque diminuem a transferência de calor no combustível e aumentam a corrosão dos equipamentos utilizados no processo (TAN; LAGERKVIST, 2011), além de diminuir o poder calorífico da biomassa (BRAND, 2010; PAULA et al., 2011; PROTÁSIO et al.,

2011). No entanto, o teor de cinzas de 0,6% encontrado neste estudo está dentro da faixa aceitável para os usos comerciais da madeira.

Combustíveis com teores mais elevados de carbono fixo são preferíveis quando se objetiva o uso para energia, porque queimam mais lentamente e emitem mais calor. Os voláteis compreendem a parte do combustível que se evapora quando ele é aquecido a altas temperaturas e têm um importante papel na combustão. Após a evaporação, misturam-se com o oxigênio do ar e entram em combustão. De um modo geral, as madeiras com altos teores de voláteis queimam mais rapidamente (PEREIRA et al., 2000).

Segundo Gouvêa (2012), quanto maior for o teor de lignina nas amostras, menor será a quantidade de materiais voláteis produzidos, pois como a lignina tem anel aromático, possui conseqüentemente maior quantidade de carbono fixo. Essa afirmação é condizente com os resultados encontrados neste estudo, pois verificou-se baixo teor de lignina e um alto teor de materiais voláteis. A fim de superar esta limitação da biomassa de *P. tomentosa* para energia, a redução do teor de materiais voláteis via processo de torrefação, que é uma pirólise mais branda, em temperaturas de até 300 °C pode ser utilizada.

2.3.3 PODER CALORÍFICO E ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Os valores de poder calorífico, densidade energética e índice de valor combustível são apresentados na Tabela 2.3. O PCI (Poder Calorífico Inferior) refere-se à quantidade de energia disponível considerando a água de constituição (teor de hidrogênio) presente no combustível. Ou seja, o calor efetivamente possível de ser utilizado nos combustíveis. Já o PCS (Poder Calorífico Superior) é um valor teórico da quantidade de energia disponível, pois é obtido em laboratório em ambiente hermeticamente controlado com umidade de 0%, medido através de bomba calorimétrica (BRAND, 2010). Na comparação de diferentes fontes de energia, a Densidade Energética pode ser considerada a principal característica da biomassa, pois ela revela a quantidade de energia por unidade de volume de um combustível, ela depende da densidade básica, poder calorífico inferior e superior, umidade básica e do teor de hidrogênio da madeira (CARASCHI; GARCIA; VENTORIM, 2012).

Tabela 2.3 – Caracterização da madeira de *P. tomentosa* para energia

<i>Paulownia tomentosa</i>	PCS kcal/kg	PCI	DE Gcal/m ³	IVC
Rep. A	4734,09	4410,09	1,27	282,18
Rep. B	4759,45	4435,45	1,28	283,80
Média	4746,77	4422,77	1,28	282,99

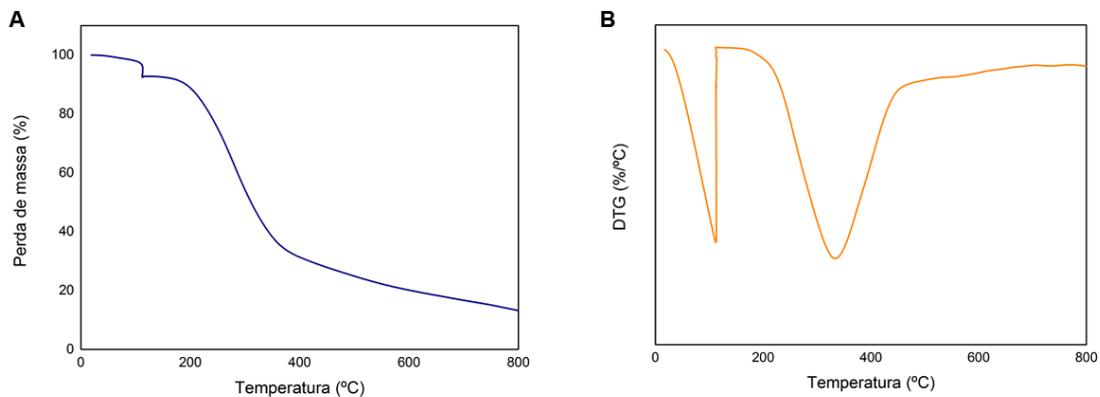
Legenda: PCS: Poder calorífico superior; PCI: Poder calorífico inferior; DE: densidade energética; IVC: índice de valor combustível

Para um combustível ideal, as características mais desejadas, dentre outras, são: alto poder calorífico, alta densidade da madeira, baixo teor de cinzas e baixo teor de umidade. Nesse sentido o Índice de Valor Combustível (IVC) se torna um excelente parâmetro para comparação entre biomassas destinadas a energia. Neste estudo, para esses dois principais indicadores, obtivemos densidade energética de 1,28 Gcal/m³ e IVC de 283 para a madeira de *P. tomentosa*. Em cavacos de eucalipto com e sem casa, os IVC foram de 114,6 e 439,9, respectivamente, sendo a variável teor de cinzas a responsável pela grande diferença (SAORES, 2016). Purohit; Nautiyal (1987, p.7 apud SOARES, 2016), encontraram em seu estudo o valor mais baixo de 291 para *Pyrus Pashia* e o mais alto de 3.366,0 para *Dalbergia sissoo*.

Pinheiro; Rendeiro; Pinho (2005), analisando 32 tipos de resíduos florestais e agroindustriais constataram que há pouca influência do tipo de biomassa no poder calorífico superior, com valores na faixa de 4.500 a 5.000 kcal/kg, sendo que o parâmetro que mais influenciou a densidade energética foi a densidade das amostras. Os autores ainda indicaram que para a densidade energética podem ser adotados valores na faixa de 4,5 a 6,0 Gcal/m³. Devido à baixa densidade da madeira de *P. tomentosa*, a densidade energética foi baixa, apesar de o poder calorífico estar dentro da faixa esperada para madeiras. Uma alternativa para a melhoria dessa característica é a densificação e produção de briquetes e pellets.

O comportamento de degradação térmica da madeira de *P. tomentosa* foi investigado por TGA e DTG, e os resultados obtidos são apresentados na Figura 2.13 A e B, respectivamente.

Figura 2.13 - Degradação térmica (TG e DTG) da madeira de *P. tomentosa*



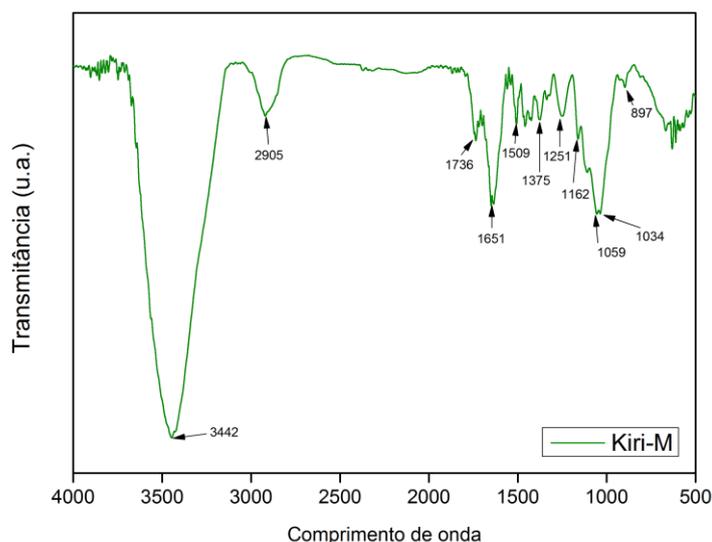
Legenda: A: perda de massa (%) em função da temperatura, determinado por TGA; B: taxa de perda de massa, determinada pelo cálculo da primeira derivada (%/°C)

A perda de massa para a amostra de madeira (Figura 2.13), indicou a ocorrência de três principais eventos: (1) evaporação de água até a temperatura de 100°C; (2) degradação térmica da celulose, com taxa máxima na faixa de 300 a 325°C; e (3) degradação de resíduos carbonáceos para temperaturas acima de 400°C (OUAJAI; SHANKS, 2005). A degradação térmica da madeira começou em aproximadamente 226 °C, e a taxa de degradação atingiu seu pico máximo a 334 °C (determinado a partir da curva DTG), que foi atribuído à degradação de hemiceluloses e lignina.

2.3.4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Na Figura 2.14 é apresentado o espectro FT-IR para a madeira de *P. tomentosa*. A presença das bandas espectrais em 1251 cm^{-1} de baixa intensidade é característica do grupo éster C-O atribuído à lignina (XIA et al. 2016), e a banda em 1736 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento C=O dos grupos carbonila e acetila das hemiceluloses (OUN; RHIM, 2016). Além disso, as bandas a 1509 cm^{-1} e 1251 cm^{-1} (vibrações do anel aromático) foram relacionadas à presença de lignina e ao modo de vibração de estiramento do oxigênio associado às hemiceluloses, respectivamente (MOHAMED et al., 2015).

Figura 2.14 - Espectros de FT-IR para madeira de *P. tomentosa*



A banda presente entre 3500 e 3200 cm^{-1} refere-se ao estiramento O-H característico da celulose (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011). As bandas presentes em 897 e 1059 cm^{-1} também corresponderam à estrutura da celulose (ALEMDAR; SAIN, 2008; FLAUZINO NETO et al., 2013), e a banda centrada em 1162 cm^{-1} foi associada ao estiramento assimétrico C-O-C da celulose (CHEN et al., 2016).

Ainda, foram observados os picos: 1375 cm^{-1} (dobramento C-H); 1338 cm^{-1} (dobramento no plano de ligação O-H); 1109 cm^{-1} (C-O-C de ligação éter glicosídica); 1059 cm^{-1} (vibração de estiramento C-O-C de anel de piranose); 1034 cm^{-1} (C-O-C de ligação éter de hemicelulose ou lignina) (JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012; SILVÉRIO et al., 2013).

2.3.5 CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO

Os valores de rendimento da extração etanólica, compostos fenólicos totais (TFC) e atividade antioxidante (EC50) são apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Caracterização do extrato da madeira de *P. tomentosa*

	Rendimento da extração etanólica (%)	TFC mgAGE/100g	EC50 mg/mL
<i>P. tomentosa</i>	4,44	60,35	0,24

Legenda: TFC : compostos fenólicos totais e EC50: concentração do extrato necessária para reduzir 50% do radical DPPH

Os compostos fenólicos totais do extrato etanólico da madeira de *P. tomentosa* foram de 60,35 mg de AGE/100 g de extrato, e o valor de EC50 foi de 0,24 mg/mL. Santos et al. (2021) estudando resíduos de madeira de maçaramduba (*Manilkara huberi*), verificaram teor de fenólicos totais de 48,02 µg de AGE/mg e EC50 de 0,70 mg/mL, para as extrações realizadas por ultrassom. Sousa et al. (2007) avaliando cinco plantas medicinais encontraram valores de EC50 que variaram de 0,27 a 1,11 mg/mL. Isso comprova que os extratos da madeira de *P. tomentosa* tem potencial para obtenção de compostos bioativos, possibilitando o aproveitamento integral dos resíduos de madeira e agregando valor a espécie.

2.4 CONCLUSÃO

A densidade básica da madeira de *P. tomentosa* foi de 0,269 g/cm³, e a composição química da madeira foi 17,3% para extrativos totais, 17,1% para lignina Klason (com relação S/G de 1,15) e 67,7% para holocelulose (62,1% de alfa-celulose). A análise química imediata indicou 86,5% de materiais voláteis, 12,9% de carbono fixo e 0,6 % de cinzas. A densidade energética foi de 1,28 Gcal/m³ e o IVC = 283. O teor de compostos fenólicos totais do extrato etanólico da madeira foi de 60,35 mg de AGE/100 g de extrato, e o valor de EC50 foi de 0,24 mg/mL.

Considerando-se os resultados verificados, é possível identificar potenciais usos para essa madeira, com valorização e agregação de valor à espécie. A baixa densidade básica da madeira de *P. tomentosa*, bem como o baixo teor de lignina e de carbono fixo da madeira são pontos desfavoráveis do ponto de vista energético. Contudo, devido ao rápido crescimento das árvores e possibilidade de condução silvicultural por rebrota, além de um elevado teor de extrativos, a espécie se torna

interessante para plantios energéticos. Além disso, técnicas como carbonização ou a torrefação desse material e a densificação para produção de briquetes torreficados pode ser uma alternativa para aumentar a qualidade da biomassa e consequentemente aumentar o valor agregado do produto final. Por outro lado, devido ao alto teor de holocelulose, em especial o conteúdo de alfa-celulose, e baixo teor de lignina, a madeira de *P. tomentosa* se mostra promissora para a produção de bioprodutos de base celulósica, como a nanocelulose.

E por fim, devido ao alto teor de extrativos totais presentes na madeira de *P. tomentosa*, da concentração de fenólicos totais e da atividade antioxidante, estudos mais detalhados à cerca do perfil fitoquímico dos componentes presentes nos extrativos, bem como diferentes métodos de extração, podem possibilitar a obtenção de compostos bioativos.

2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKYILDIZ, M. H.; KOL, H. S. Some technological properties and uses of paulownia (*Paulownia tomentosa* Steud.) wood. **Journal of Environmental Biology**, v. 31, n. 3, p. 351–355, 2010.

ANDRADE, M.C.N.; MINHONI, M.T.A.; SANSÍGOLO, C.A.; ZIED, D.C. Análise química da madeira e casca de diferentes tipos de eucalipto antes e durante o cultivo de shiitake em toras. **R. Árvore**, Viçosa-MG, v.34, n.1, p.165-175, 2010.

ASHORI, A.; NOURBAKSH, A. Studies on Iranian cultivated paulownia—a potential source of fibrous raw material for paper industry. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 67, n. 3, p. 323–327, 2009

ASTM – American Society of Testing Materials. Standard test methods for specific gravity of wood and wood-based materials. **Annual Book of ASTM Standards Des. D 2395-93** (Reapproved 1997) vol – 4.10. Philadelphia, PA, 1997.

BARBOSA, L. C. A.; SILVÉRIO, F.O.; MALTHA, C.R.A.; FIDÊNCIO, P.H.; CRUZ, M.P.; PILÓ-VELOSO, D.; MILANEZ, A.F. Effect of storage time on the composition and content of wood extractives in eucalyptus cultivated in Brazil. **Bioresour. Technol.** 99, 4878 – 4886, 2008.

BARRICHELO L.E.G.; FOELKEL, C.E.B. Processo nítrico-acético para maceração de madeira. **Silvicultura**, n.28, p. 732 – 733. 1993

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

BUFALINO, L.; PROTÁSIO, T.P.; COUTO, A.M.; NASSUR, O.A.C.; SÁ, V.A.; TRUGILHO, P.F.; MENDES, L.M. Caracterização química e energética para aproveitamento da madeira de costaneira e desbaste de cedro australiano. **Pesq. flor. bras.**, Colombo, v. 32, n. 70, p. 129-137, abr./jun. 2012. doi: 10.4336/2012.pfb.32.70.13

BURGER, L.M.; RICHTER, H.G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel, 154p. 1991

CALDEIRA, R. A. P. F. **Propriedades da madeira de pau-de-balsa em duas idades**. 2017. Monografia (Graduação em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá-MT. 2017. 31 p.

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.

CAPARRÓS, S. et al. New perspectives for *Paulownia fortunei* L. valorisation of the autohydrolysis and pulping processes. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 4, p. 741–749, 2008.

CARASCHI, J. C.; GARCIA, D. P.; VENTORIM, G. **Caracterização física e química dos pellets de madeira produzidos no Brasil**. In.: XIII EBRAMEN. Vitória, 2012.

CARDOSO G. V. et al. Adequação de metodologia amostral de madeira de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus globulus* para determinação do teor de cinzas. **Anais** - 34º Congresso Anual de Celulose e Papel, p. 1-7, São Paulo, 2001.

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

CHAVES, A. M. B. et al. Características energéticas da madeira e carvão vegetal de clones de *Eucalyptus* spp. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer, Goiânia, n.17; p. 533-542, 2013.

COLDEBELLA, R. **Caracterização das propriedades físicas, químicas e anatômicas da madeira de *Maclura tinctoria* (L.) D. Don ex Steud.** 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016, 87 p.

D'ALMEIDA, M. L. O. et al. **Composição química da madeira e matérias-primas fibrosas**. Senai-SP, São Paulo, 352 p., 2013.

FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, J., ERDOCIA, X., HERNÁNDEZ-RAMOS, F., GORDOBIL, O., ALRIOLS, M. G., LABIDI, J. Direct lignin depolymerization process from sulfur-free black liquors. **Fuel Processing Technology**, v. 197, p. 106201, 2020.

FERREIRA, G. W.; GONZAGA, J. V.; FOELKEL, C. E. B.; ASSIS, T. F.; RATNIEKS, E.; SILVA, M. C. M. Qualidade da celulose kraft antraquinona de *Eucalyptus dunnii* plantado em cinco espaçamentos em relação ao *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, RS, v. 7, n. 1, p. 41-63, 1997.

FOELKEL, C. E. B. Utilização da Biomassa do Eucalipto para Produção de Calor, Vapor e Eletricidade Parte 1: Biomassa Florestal & Florestas Energéticas. In: **Eucalyptus Online Book & Newsletter**, 2016.

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

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.

GOUVÊA, A. F. G. **Produção de briquete a partir da adição da lignina kraft com resíduo da indústria moveleira**. 2012. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG, 2012.

GUMA, R.L. **Propriedades tecnológicas da madeira de *Tetrorchidium rubrivenium* Poeppig & Endlicher**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2013. 62 p.

GUTIÉRREZ, A. et al. 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, 2006.

HE, T.; VAIDYA, B.; PERRY, Z.; PARAJULI, P.J.N. Paulownia as a medicinal tree: traditional uses and current advances. **European J. Med. Plants** 14, 1–15. 2016. <https://doi.org/10.9734/EJMP/2016/25170>.

HOWARD, E. T. Heat of combustion of various Southern pine materials. **Wood Science**, v.5, n. 3, p.194- 197, 1973.

IAWA Committe. **IAWA list of microscopic feature for hardwood identification**. IAWA Bulletin, v. 10, n.2, 1989.

KALAYCIOGLU, H.; DENIZ, I.; HIZIROGLU, S. Some of the properties of particleboard made from paulownia. **Journal of Wood Science**, v. 51, n. 4, p. 410–414; 2005

KLOCK, U.; ANDRADE, A.S. **Caderno didático de Química da Madeira**. 4ª ed. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal – Universidade Federal do Paraná. 2013.

LI, P.; ODA, J. Flame retardancy of paulownia wood and its mechanism. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 20, p. 8544–8550, 2007

LIMA, E.A.; SILVA, H.D.; LAVORANTI, O.J. Caracterização dendroenergética de árvores de *Eucalyptus benthamii*. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 65, p. 09-17, 2011.

MARCELO, C. R. **Determinação da relação siringila/guaiacila em ligninas de *Eucalyptus* spp. por pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas**. 2007. 63 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

METROUH-AMIR, H.; DUARTE, C.M.M.; MAIZA, F. Solvent effect on total phenolic contents, antioxidant, and antibacterial activities of *Matricaria pubescens*, **Ind. Crops Prod.** 67: 249–256, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.01.049>.

MELO, R.R.; PAES, J.B.; LIMA, C.R.; FERREIRA, A.G. Estudo da variação radial da densidade básica de sete madeiras do semi-árido. **Revista Científica Eletrônica de Engenharia Florestal**, ano IV, n. 7, p. 1-8, 2006

MISSIO, A.L. et al. Analytical characterization of purified mimosa (*Acacia mearnsii*) industrial tannin extract: Single and sequential fractionation. **Separation and Purification Technology** 186: 218–225, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.010>

NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. P.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, V. O.; VIEIRA, C. M. M. Avaliação de clones de *Eucalyptus* em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, PR, v. 31, n. 68, p. 319–330, 2011. DOI: 10.4336/2011.pfb.31.68.319

PAES, J.B.; LIMA, C.R.; SILVA, J.M. **Variação longitudinal e radial da densidade básica da madeira de algaroba (*Prosopis juliflora* D.C.)**. In: Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira, 5, Belo Horizonte – MG, p. 225 – 234, 1995

PAULA, L. E. R.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BIANCHI, M. L. Characterization of residues from plant biomass for use in energy generation. **Cerne**, Lavras, MG, v. 17, n. 2, p. 237-246, 2011

PEREIRA, J.C.D.; STURION, J.A.; HIGA, A.R.; HIGA, R.C.V.; SHIMIZU, J.Y. **Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil**. Colombo: Embrapa Florestas, 2000. 113p. (Embrapa Florestas. Documentos, 38).

PINHEIRO, G.F.; RENDEIRO, G.; PINHO, J.T. Densidade energética de resíduos vegetais. **Biomassa & Energia**, v.2, n.2, p. 113-123, 2005.

PROTÁSIO, T. P. et al. Análise de correlação canônica entre características da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 95, p. 317-326, 2012.

PROTÁSIO, T. P.; BUFALINO, L.; TONOLI, G. H. D.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; GUIMARÃES JÚNIOR, M. Relação entre o poder calorífico superior e os componentes elementares e minerais da biomassa vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, PR, v. 31, n. 66, p. 122 -133, 2011. DOI: 10.4336/2011.pfb.31.66.113

QUIRINO, W.F.; VALE, A.T.; ANDRADE, A.P.A.; et al. Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos. **Revista da Madeira**, nº 89, 2005. p 100-106.

RODRIGUES, V. A. J. **Valorização energética de lodo biológico da indústria de polpa celulósica através da briquetagem**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

ROWE, J.W.; CONNER, A.H. **Extractives in eastern hardwoods – Review**. Forest Products Laboratory, Forest Service, U.S. Department of Agriculture, University of Wisconsin, Madison. 1979

ROWEL, R.M. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**, 2ª ed. Taylor and Francis Group, TCC. 2005

SANTOS, R. C. **Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto**. 2010. 173 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.

SANTOS, R.C.; CARNEIRO, A.C.O.; VITAL, B.R.; CASTRO, R.V.O.; VIDAURRE, G.B.; TRUGILHO, P.F.; CASTRO, A.F.N.M. Influência das propriedades químicas e da relação siringil/guaiacil da madeira de eucalipto na produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 2, p. 657-669, 2016.

SANTOS, M.A.C. dos; VIANA, A.F.S.; SILVA, B.A. da; SANTOS, A.S.; ABREU, A.S.; MOREIRO, D.K.T. Avaliação de diferentes métodos de extração e atividade antioxidante de compostos bioativos do resíduo madeireiro de maçaranduba (*Manilkara huberi* (Ducke) Standl.). **Revista Fitos**, v.15, n.1, p. 32-39, 2021. DOI: <http://dx.doi.org/10.32712/2446-4775.2021.948>

SILVA, S. H. F., GORDOBIL, O., & LABIDI, J. Organic acids as a greener alternative for the precipitation of hardwood kraft lignins from the industrial black liquor. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.142, p. 583-591, 2020.

SILVESTRE, A. J. D. et al. Lignans from a hybrid Paulownia wood. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 33, n. 12, p. 1298–1302, 2005. DOI: 10.1016/j.bse.2005.07.004

SINGLETON, Vernon L.; ORTHOFER, Rudolf; RAVENTÓS, Rosa M. L. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods of Enzymology**, v. 299, p. 152-178, 1999.

SOUSA, C.M.M.; SILVA, H.R. e; VIEIRA JR, G.M. et al. Fenóis totais e atividade antioxidante de cinco plantas medicinais. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 2, 351-355, 2007

TAN, Z.; LAGERLIVIST, A. Phosphorous recovery from the biomass ash: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 3588-3602, 2011.

TAPPI. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **Tappi Test methods**. Atlanta, TAPPI Press, 1994 – 1995.

TRUGILHO, P.F. et al. Clones de Eucalyptus versus a produção de polpa celulósica. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 15, n. 2, p. 145 - 155, 2005.

TRUGILHO, P. F.; VITAL, B. R.; REGAZZI, A. J.; et al. Aplicação da análise de correlação canônica na identificação de índices de qualidade da madeira de eucalipto para a produção de carvão vegetal. **Revista Árvore**, Viçosa/MG, v. 21, n. 2, p. 259 -267, 1997.

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

WELTER, C. **Uso da biomassa florestal como estratégia de redução dos gases de efeito estufa**: estudo de caso na fumicultura do sul do Brasil (Dissertação Mestrado em Engenharia Florestal). Universidade Federal de Santa Maria: Santa Maria. 2017. 69p.

ZIECH, R.Q.S. **Características tecnológicas da madeira de cedro australiano (*Toona ciliata* M. Roem) produzida no sul do estado de Minas Gerais**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras. Lavras, MG. 2008

**3 CAPÍTULO III: ARTIGO “POTENCIAL BIOENERGÉTICO DA MADEIRA DE
Paulownia tomentosa STEUD.”**

POTENCIAL BIOENERGÉTICO DA MADEIRA DE *Paulownia tomentosa* STEUD.

RESUMO

Paulownia tomentosa (kiri) é uma espécie com potencial para fins energéticos, devido as suas propriedades físicas e químicas e a alta produção de biomassa e tolerância a condições de estresse abiótico. O objetivo desse estudo foi identificar os efeitos da aplicação de tratamento térmico e do processo de briquetagem nas propriedades energéticas da madeira de *P. tomentosa*, através da produção de carvão vegetal e briquetes torreficados. A carbonização da madeira ocorreu em forno tipo mufla na temperatura de 450 °C por um tempo de 4,5 horas, e em seguida, determinou-se o rendimento gravimétrico de carvão (RC), o rendimento de carbono fixo (RCF) e o rendimento energético (RE). A torrefação ocorreu na temperatura de 200 e 250 °C. A densificação ou briquetagem da serragem da madeira sem torreficar (BT-0), torreficada a 200 °C (BT-200) e a 250 °C (BT-250) ocorreu nas condições: 15 Mpa, 125 °C e 8 min de prensagem. No carvão e briquetes foram determinados a densidade, a análise química imediata, o poder calorífico e a análise termogravimétrica. Os valores obtidos para RC, RCF e RE do carvão foram 35%, 25,6% e 55,3%, respectivamente. Além disso, houve aumento significativo do teor de carbono fixo e do poder calorífico para o carvão vegetal produzido e aumento de 19,5% em densidade energética. O rendimento em carbono fixo do BT-250 foi de 16,6%. A densificação da serragem através da confecção de briquetes, proporcionou efeitos positivos em relação a densidade energética quando comparadas ao material *in natura*.

Palavras-chave: Kiri. Carbonização. Torrefação. Briquetes.

1. INTRODUÇÃO

O gênero *Paulownia* compreende nove espécies de crescimento rápido, nativas da China e do Sudeste Asiático. São cultivadas como árvores ornamentais ou comercialmente para a produção de madeiras leves e resistentes, destinadas a diversas aplicações (HE et al., 2016). Além disso, o gênero, conhecido popularmente como kiri, tem se destacado pelo potencial para plantações com fins bioenergéticos e matéria-prima industrial com boa adaptabilidade a solos pobres, sem competir com culturas alimentares (FERIA et al., 2009; JIMÉNEZ et al., 2005). Por essas razões, espécies de kiri foram introduzidas em diferentes países, como Espanha, Itália, Áustria, Turquia, Israel, Índia, Estados Unidos, Canadá, México e Brasil (LUCAS et al., 2010).

Considerando a importância do emprego de fontes alternativas de energia na indústria, produção elétrica e agricultura, que sejam renováveis e provoquem menores danos ao meio-ambiente, a biomassa florestal se destaca como fonte de energia

provinda das florestas plantadas que carrega sustentabilidade em seu emprego, permitindo inclusive o reaproveitamento dos resíduos de colheita ou do processamento industrial da madeira. A biomassa vegetal pode ser convertida em energia/calor, biocombustíveis e matéria-prima química usando diferentes tecnologias físicas, químicas e biológicas (MCKENDRY, 2002). Entre a conversão termoquímica, combustão, gaseificação, pirólise e liquefação são as opções de processo; e entre as opções bioquímicas, digestão anaeróbia (biogás) e fermentação (etanol).

A madeira tem um papel importante no Brasil como fonte de energia desde o período colonial. Produtos de origem de biomassa vegetal como o carvão vegetal, lenha, pellets e briquetes são os principais produtos utilizados (ABREU et al., 2014). As propriedades físicas e químicas e a alta produção de biomassa e tolerância a condições de estresse abiótico tornam a madeira de kiri uma biomassa interessante para fins energéticos, por exemplo na produção de briquetes e pellets (KAMPERIDOU et al., 2018).

O carvão vegetal é obtido da pirólise, através da ação do calor, que elimina a maior parte dos componentes voláteis da madeira, e com isso ocorre uma concentração de carbono no carvão vegetal, graças a eliminação da maior parte do hidrogênio e oxigênio da madeira. Dessa concentração de carbono vem o termo carbonização, que identifica o processo (CARNEIRO et al., 2011). Qi et al. (2016) relataram aumento do poder calorífico e diminuição do rendimento gravimétrico de carvão com a madeira de ramos de *Paulownia tomentosa* e afirmam que esses parâmetros dependem da composição da madeira, em especial teor de lignina, carbono fixo e densidade.

Świechowski et al. (2019) propuseram a torrefação por um processo termoquímico (200–300 °C) para obter material hidrofóbico de alta densidade energética a partir dos resíduos de poda de uma variedade clonal de kiri. A torrefação é um procedimento em que se submete o material a temperaturas relativamente baixas, comparadas às de carbonização e a baixas taxas de aquecimento, com o objetivo de obter um produto com baixa umidade, menor teor de materiais voláteis e maior poder calorífico que a biomassa *in natura*, concentrando energia da biomassa em curto tempo e com maiores rendimentos (PAULA, 2014). Durante o processo de torrefação, as hemiceluloses e a celulose amorfa sofrem degradação térmica e a estrutura da celulose cristalina e lignina são modificadas (LIAW et al., 2015). A torrefação melhora as propriedades físicas e químicas da biomassa, aumentando sua

densidade energética, uniformizando a qualidade da biomassa e tornando-a menos hidrofílica (DUDYŃSKI et al., 2015). O produto mais promissor pode ser formado a partir da densificação da biomassa torrificada, na forma de pellets ou briquetes (WILK et al., 2016).

O objetivo desse trabalho foi identificar os efeitos da aplicação de tratamento térmico e briquetagem nas propriedades energéticas da madeira de *Paulownia tomentosa*, através da produção de carvão vegetal e briquetes torrificadas.

2. METODOLOGIA

2.1 Caracterização da madeira

Cinco árvores de *Paulownia tomentosa* foram abatidas aos 13 anos de idade. Discos em cinco posições proporcionais da altura comercial de cada árvore foram seccionados, totalizando 25 discos de madeira. Uma cunha de cada disco de madeira foi utilizada na determinação da densidade básica (ABNT NBR 11.941-2003). Uma amostra de cada disco de madeira foi transformada em serragem em moinho de faca tipo Willey, classificada em peneira de 40/60 mesh e misturadas formando uma única amostra de serragem que foi utilizada para análise química imediata (ASTM D1762-84), poder calorífico superior (ABNT NBR 8633-1984) e análise termogravimétrica.

2.2 Produção e propriedades do carvão vegetal

A carbonização foi realizada, com três repetições, em forno elétrico adaptado, dotado de sistema de recuperação de gases condensados resultantes do processo de pirólise. O sistema de carbonização era constituído de um forno elétrico (mufla), uma cápsula metálica cilíndrica com tampa rosqueável (de dimensões de 22,5 cm de comprimento e 8,3 cm de diâmetro), um condensador resfriado à água e um recipiente para coleta do gás condensável.

O controle de aquecimento foi manual, com incrementos de 50 °C a cada 30 minutos, taxa de aquecimento média de 1,67 °C/min. A temperatura inicial foi de 100 °C e a final de 450 °C, estabilizada nesta última por um período de 60 minutos, totalizando 4,5 horas de carbonização. O rendimento de carvão foi determinado pela

razão de massa, e o carvão foi avaliado quanto a densidade relativa aparente, poder calorífico, teor de carbono fixo e análise termogravimétrica.

As densidades energéticas da madeira e do carvão vegetal foram calculadas de acordo com as Equações 1. O rendimento de carbono fixo e o rendimento de energia, de acordo com as Equações 2 e 3, respectivamente, onde o primeiro representa a quantidade de carbono fixo retido no produto final e o segundo representa a fração de energia da madeira retida no carvão vegetal (SIMETTI et al., 2018).

$$DE = D \times PCS \quad (1)$$

$$RCF = RC \times CF \quad (2)$$

$$RE = RC \times \frac{PCS_c}{PCS_m} \quad (3)$$

Onde, DE = densidade energética (Gcal/m³), D = densidade básica da madeira ou densidade relativa aparente do carvão (kg/m³), PCS = poder calorífico superior (kcal/kg) (m: da madeira; c: carvão); RCF = rendimento de carbono fixo (%), RC = rendimento gravimétrico de carvão (%), CF = teor de carbono fixo do carvão (%); RE = rendimento energético (%).

2.3 Torrefação da serragem e densificação

Inicialmente a temperatura da mufla foi ajustada para 100 °C, e a serragem de *P. tomentosa* acondicionada em recipiente confeccionado com folha de alumínio foi inserida na mufla. O tempo total de torrefação foi de 2 horas, em duas condições: (1) Uma hora de elevação da temperatura de 100 até 200 °C (3,33 °C/min) e uma hora na temperatura de 200 °C, sendo o material resultante nomeado BT-200; (2) Uma hora de elevação da temperatura de 100 até 250 °C (4,16 °C/min) e uma hora na temperatura de 250 °C, sendo o material resultante nomeado BT-250. A serragem de *P. tomentosa* sem torreficar foi utilizada como referência e nomeada BT-0. As serragens torrificadas foram avaliadas quanto a perda de massa por gravimetria, ao poder calorífico, a análise química imediata e a termogravimétrica.

Uma amostra de 30 g a.s. de serragem da madeira de *P. tomentosa* (BT-0, BT-200 e BT-250) foi compactada em briquetadeira de laboratório (Lippel® LB 32). A pressão empregada foi de 15 MPa e temperatura de 125 °C, com tempo de compressão de 8 minutos, conforme Paula et al. (2011). Foram confeccionados 5 briquetes para cada tratamento, totalizando 15 briquetes (5 repetições x 3

tratamentos). A densidade aparente dos briquetes foi determinada pelo método estequiométrico e a densidade energética calculada de acordo com a Equação 1.

2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica de BT-0, BT-200, BT-250 e do carvão vegetal foi realizada em equipamento NETZSCH TG 209F1. As amostras foram aquecidas até temperatura de 800°C, a uma taxa de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (10 mL/min). Ao final da análise, foi possível obter curvas (termogramas), que demonstram a perda de massa (%) a partir da temperatura ambiente. Calculou-se então a primeira derivada para a identificação dos pontos onde ocorreram os picos de perda de massa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito da carbonização da madeira *Paulownia tomentosa* nas propriedades energéticas

O rendimento gravimétrico do carvão vegetal da madeira de *P. tomentosa* obtido foi de 35,0 ±1,6%, superior aos 27,9% encontrado para a mesma espécie por Qi et al. (2016); e próximo aos valores encontrados na literatura para outras espécies, a exemplo, 36% para *Eucalyptus benthamii* aos 13 anos (NONES et al., 2015); de 30,4 a 35,4% para cinco espécies de eucalipto (SIMETTI et al., 2018); 29,5% para resíduos de poda de *Peltophorum dubium* (canafístula) e *Caesalpineia leiostachya* (pau-ferro) e 28,6% para resíduos de *Ochoma pyramidale* (pau-de-balsa) (VALE et al., 2005); 33% em média para três espécies de madeira amazônica (DA SILVA et al., 2020). A média de rendimento em carvão vegetal no Brasil é em torno de 35% (ROSSILO-CALLE; BEZON, 2005).

Na Tabela 3.1, são apresentados os resultados médios da análise química imediata, poder calorífico e densidade energética da madeira e do carvão produzido de *Paulownia tomentosa*. Observou-se que houve um aumento significativo em relação ao teor de carbono fixo e poder calorífico superior para o carvão vegetal.

A análise química imediata indicou valores de 86,5% de materiais voláteis, 0,6% de cinzas e 12,86% de carbono fixo para a madeira de *Paulownia tomentosa*,

muito próximos aos encontrados para o pau-de-balsa (*Ochoma pyramidale*) (VALE et al., 2005). Em estudo com a espécie kiri, foram encontrados valores de 0,52% para cinzas, 75,4% de voláteis e 16,9% de carbono fixo na madeira, e a carbonização elevou este último à 80,8%, um acréscimo de 79% no conteúdo de carbono fixo, para a temperatura experimental de 800 °C (QI et al., 2016). Nesse estudo, o conteúdo de carbono fixo foi elevado em 82,4%, à temperatura de carbonização de 450 °C.

Tabela 3.1 - Propriedades energéticas da madeira e do carvão vegetal de *P. tomentosa*

	MV	TC	CF	D	PCS	DE
		%		Kg/m ³	Kcal/kg	Gcal/m ³
Madeira	86,54 a	0,60 b	12,86 b	269,12 a	4746,77 b	1,28
Carvão	25,33 b	1,56 a	73,10 a	212,16 b	7506,10 a	1,59

Legenda: MV = teor de materiais voláteis; TC = teor de cinzas; CF = teor de carbono fixo; D = densidade básica da madeira ou densidade relativa aparente do carvão; PCS = poder calorífico superior; DE = densidade energética.

O poder calorífico superior da madeira de *P. tomentosa* é próximo aos relatados para 240 espécies florestais por Quirino et al. (2005), e o poder calorífico superior do carvão de kiri, 4.746,77 kcal/kg, também está de acordo com a literatura, que apresenta valores de 7.468,55 kcal/kg para *Tabebuia* spp (DA SILVA et al., 2018) e de 7.493,60 kcal/kg em média para espécies de eucalipto (SIMETTI et al., 2018), em temperaturas de carbonização de 450 °C. Espécies nativas do cerrado apresentaram média de 7.730 kcal/kg para *Trema micrantha* e 7.135 kcal/kg para *Luehea divaricata* (COSTA et al., 2014).

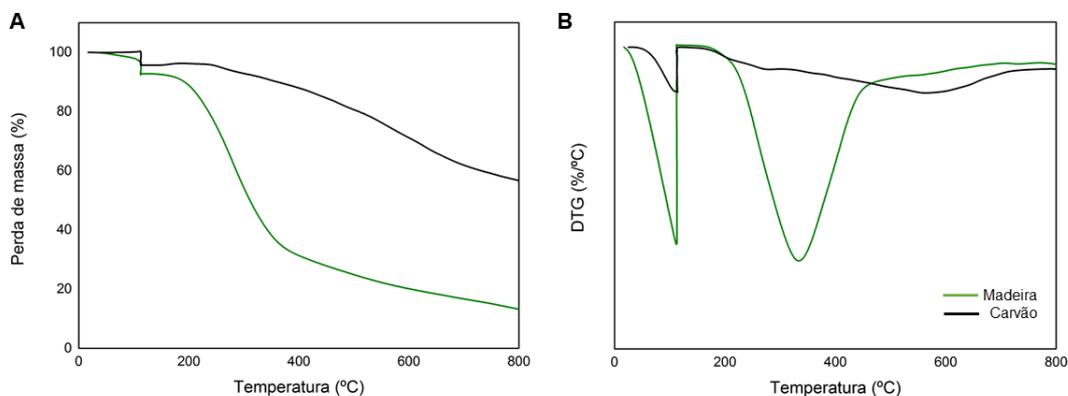
O *Eucalyptus* é o gênero mais utilizado para produção de carvão vegetal no Brasil. Estudo apontou que as médias de densidade aparente do carvão foram: 0,36 g/cm³ para *E. camaldulensis*, 0,38 g/cm³ para *E. grandis* de 0,40 g/cm³ para *E. urophylla* (PEREIRA et al., 2016). Conforme Vale et al. (2010), a densidade básica da madeira está diretamente ligada à densidade aparente do carvão, ou seja, quanto maior for a densidade da madeira, mais denso será o carvão vegetal e maior será a quantidade de energia liberada por unidade de volume. Nesse estudo, para a madeira de *Paulownia tomentosa*, a densidade básica foi de 0,26 g/cm³ e a densidade aparente do carvão produzido foi de 0,21 g/cm³. Segundo Bobadilla (2005), a densidade da madeira de kiri varia de 0,25-0,3 g/cm³.

A carbonização melhorou as propriedades físicas e químicas da madeira de *P. tomentosa*, acarretando em rendimento de carbono fixo e rendimento energético de 25,6% e 55,3%, respectivamente. Além disso, proporcionou aumento de 19,5% em densidade energética.

O teor de cinzas do carvão vegetal usado na indústria siderúrgica pode afetar a qualidade do aço, resultando em rachaduras nas ligas metálicas (VITAL et al., 2013). Teores médios de carbono fixo, superiores a 75%, combinado com baixos teores médios de cinzas (<1%), qualificam o carvão vegetal como potencial agente redutor no setor siderúrgico (PROTÁSIO et al., 2014). O Estado de São Paulo, criou o “Selo Premium”, especificando padrões e normas de qualidade mínima para que o carvão vegetal seja comercializado (SÃO PAULO, 2003). Entre elas, o carvão deve ter origem de florestas plantadas, não possuir madeira semicarbonizada (atiços), e a análise imediata deve indicar um teor de carbono fixo acima de 75%, cinzas abaixo de 1,5% e teor de umidade abaixo de 5%. Tais especificações e critérios de qualidade quanto a teor de voláteis e de cinzas não foram atingidos pelo carvão vegetal de *Paulownia tomentosa*. O aumento do teor de cinzas ocorreu, provavelmente, devido à degradação de moléculas menos estáveis em baixas temperaturas, como extratos polares e holocelulose (NHUCHHEN et al., 2014).

O comportamento de degradação térmica da madeira de *P. tomentosa* e do carvão vegetal produzido foi investigado por TGA e DTG, e os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.1 (A e B), respectivamente.

Figura 3.1 - Termogramas da madeira e carvão vegetal de *P. tomentosa*



Legenda: A: Perda de massa (%) e B: taxa de perda de massa (%/°C) para madeira e carvão vegetal de *P. tomentosa*

A perda de massa para a amostra de madeira (Figura 3.1), indicou a ocorrência de três principais eventos: (1) evaporação de água até a temperatura de 100 °C; (2) degradação térmica da celulose, com taxa máxima na faixa de 300 a 325 °C; e (3) degradação de resíduos carbonáceos para temperaturas acima de 400 °C (OUAJAI; SHANKS, 2005). A degradação térmica da madeira começou em aproximadamente 226 °C, e a taxa de degradação atingiu seu pico máximo a 324 °C (determinado a partir da curva DTG), que foi atribuído à degradação de hemiceluloses e ligninas, respectivamente.

Para o carvão vegetal de *P. tomentosa* observou-se que a perda de massa foi gradativa, com pico máximo de degradação acima de 550 °C. O carvão também exibiu três etapas de perda de massa. A primeira etapa resulta principalmente da remoção de umidade e compostos voláteis das amostras, porém já de forma bem reduzida devido a menor higroscopicidade e teor de voláteis em comparação com a madeira. A segunda etapa é causada pela degradação oxidativa, e a terceira refere-se à combustão do carvão vegetal (MUNIR et al. 2009).

3.2 Efeito da torrefação e densificação da madeira *Paulownia tomentosa* nas propriedades energéticas

Os resultados médios das avaliações energéticas dos briquetes sem torreficar (BT-0) e torreficados (BT-200 e BT-250) estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Avaliação energética dos briquetes de madeira de *P. tomentosa* não torreficado (BT-0) e torreficados (BT-200 e BT-250).

	MV	TC	CF	D	PCS	DE
		%		Kg/m ³	Kcal/kg	Gcal/m ³
BT-0	86,54 a	0,60 a	12,86 b	1272,48 a	4746,77 b	6,04
BT-200	83,57 ab	0,45 b	15,98 a	1223,48 b	4738,86 b	5,80
BT-250	80,69 b	0,55 ab	18,76 a	1228,88 b	5027,04 a	6,18

Legenda: MV = teor de materiais voláteis; TC = teor de cinzas; CF = teor de carbono fixo; D = densidade aparente do briquete; PCS = poder calorífico superior; DE = densidade energética.

A perda de massa da serragem de madeira de *P. tomentosa* na torrefação a 200 e 250 °C foi de 4,4% e 11,5%, respectivamente. Portilho et al. (2020) reportou

perda de massa inicial de 12,3% para *Eucalyptus* e *Pinus*, em torrefação a 300 °C. O rendimento gravimétrico foi diretamente proporcional ao conteúdo de material volátil da biomassa, e o menor rendimento da biomassa torrificada em relação à *in natura* foi devido à degradação de compostos à base de nitrogênio e hidrogênio, como holocelulose e extrativos (DE CASTRO et al., 2019).

A torrefação da serragem de madeira de *P. tomentosa* proporcionou aumento no conteúdo de carbono fixo para BT-200 e BT-250, diferindo estatisticamente da serragem não torrificada (BT-0). Apesar disso, a torrefação a 200 °C não foi satisfatória, pois acarretou em efeito negativo sobre o poder calorífico e densidade energética. Já a torrefação a 250 °C aumentou o teor de carbono fixo em 31,5%, a densidade energética em 2,3% e o poder calorífico superior em 280,3 kcal/kg, quando comparada com a referência (serragem sem torrefação). O rendimento em carbono fixo da BT-250 foi de 16,6%, o que neutralizou a perda de massa inicial no processo de torrefação.

O aumento no teor de carbono fixo nos materiais torificados foi devido à concentração proporcional de lignina durante o tratamento (ALMEIDA et al., 2010; CAI et al., 2017; NHUCHHEN et al., 2014). Mudanças químicas em resíduos agroindustriais melhoram seu potencial para bioenergia, enquanto a qualidade da matéria-prima os melhora para outros fins, como o biocarvão (MAROUŠEK et al., 2019; MAROUŠEK et al., 2017).

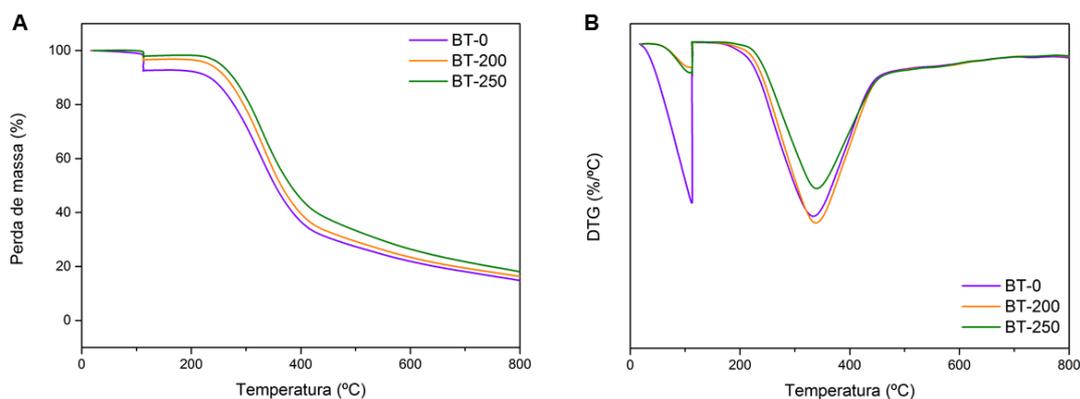
A densidade aparente dos briquetes ficou entre 1.229 e 1.273 kg/m³, em conformidade com o Banco de Dados de Biomassa do Brasil, que estipula uma densidade aparente de briquetes de 1000 kg/m³ a 1300 kg/m³. Densidades aparentes similares foram apontadas por Saccol et al. (2020), em briquetes produzidos a partir de quatro categorias de resíduos florestais de *Eucalyptus* e *Pinus*, variando de 1.073 a 1.227 kg/m³.

A densificação da serragem sem o processo de torrefação através da confecção de briquetes, aumentou a densidade energética de 1,28 para 6,04 Gcal/m³, ou seja, um aumento de 4,7 vezes. A maior densidade energética do briquete BT-250 foi principalmente relacionada ao seu poder calorífico superior (ÖZYUGURAN; YAMAN, 2017; PINHEIRO et al., 2005). O aumento neste parâmetro foi devido à degradação de componentes com baixo poder calorífico, como as hemiceluloses, aumentando o teor de carbono fixo e reduzindo a higroscopicidade (ZHOU et al., 2015). A densidade energética, ou quantidade de calor por unidade de volume

(Gcal/m³), é importante porque permite a avaliação do desempenho da biomassa como combustível, somando as características físicas e químicas entre esses parâmetros (PINHEIRO et al., 2005).

O comportamento de degradação térmica dos briquetes produzidos a partir da madeira de *Paulownia tomentosa*, sem torrefação (BT-0), torreficado a 200 °C (BT-200) e torreficado a 250 °C (BT-250) foi investigado por TGA e DTG, e os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.2 (A e B), respectivamente.

Figura 3.2 – Termogramas dos briquetes da madeira de *P. tomentosa*



Legenda: A: Perda de massa (%) e B: taxa de perda de massa (%/°C) para briquetes não torreficado (BT-0), briquetes torreficados a 200 °C (BT-200) e briquetes torreficados a 250 °C (BT-250).

A perda de massa para serragem de madeira de *P. tomentosa* (com e sem torrefação), seguiram a mesma tendência da madeira (Figura 3.1). É possível observar que a torrefação teve efeito positivo quanto a degradação térmica, com a elevação da curva de TGA (Figura 3.2 A), além da menor higroscopicidade, perceptível nos picos ocorridos próximos a 100° C, decorrente da remoção de umidade.

4. CONCLUSÕES

A carbonização da madeira de *P. tomentosa* proporcionou um aumento de 19,5% na densidade energética da biomassa e de rendimento de carbono fixo e energético, de 25,6% e 55,3%, respectivamente. A torrefação da serragem a 250 °C aumentou consideravelmente o teor de carbono fixo em 31,5%, a densidade energética em 2,3% e o poder calorífico superior em 280,3 kcal/kg. A densificação da

biomassa através da confecção de briquetes, proporcionou efeitos positivos em relação a densidade energética, mesmo para a serragem não torreficada. Portanto, os processos de carbonização, torrefação e compactação da madeira de *Paulownia tomentosa* aplicados neste trabalho se mostraram eficientes em garantir a melhoria das propriedades energéticas dos bioprodutos.

5. REFERÊNCIAS

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **NBR 8633** - Carvão Vegetal: Determinação Do Poder Calorífico Superior. ABNT, Rio de Janeiro. 1984.

ABNT (Associação Brasileira de Normas). **NBR 11941** Madeira - Determinação da densidade básica. ABNT, Rio de Janeiro. 2003.

ABREU, Y. V., SILVA, C. M. da; NASCIMENTO, H. R. Energia verde no aproveitamento da biomassa florestal. **Revista da Madeira (REMADE)** - edição nº138 – janeiro de 2014.

ALMEIDA, G.; BRITO, J.O.; PEDRO, P. Alterations in energy properties of eucalyptus wood and bark subjected to torrefaction: The potential of mass loss as a synthetic indicator. **Bioresour. Technol.** v. 101, p. 9778–9784. 2010.

BOBADILLA, E. A. Durabilidad natural de la madera de cinco especies aptas para la industria de la construcción. **Maderas, Cienc. tecnol.** v.7 n.2, p. 2005. DOI: 10.4067/S0718-221X2005000200008.

CAI, J.; HE, Y.; YU, X.; BANK, S.W.; YANG, Y.; ZHANG, X.; YU, Y.; LIU, R.; BRIDGWATER, A.V. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renew. Sustain. Energy Rev.** v. 76, p. 309–322. 2017.

CARNEIRO, A. C. O.; BARCELLOS, D. C.; SANTOS, R. C. **Treinamento carvão vegetal**: apostila teórica e prática. Viçosa-MG, 2011. 129p.

COSTA, TG; BIANCHI, ML; PROTÁSIO, TP; TRUGILHO, PF; PEREIRA, AJ. Qualidade da madeira de cinco espécies de ocorrência no cerrado para produção de carvão vegetal. **Cerne**, v. 20, p. 37–46. 2014.

DA SILVA, R.C.; MARCHESAN, R.; FONSECA, M.R.; DIAS, A.C.C.; VIANA, L.C. Influência da temperatura final de carbonização nas características do carvão vegetal de espécies tropicais. **Pesq. flor. bras.**, Colombo, v. 38, p. 1-10, 2018. doi: 10.4336/2018.pfb.38e201801573

DE CASTRO, V.R.; DE CASTRO FREITAS, M.P.; ZANUNCIO, A.J.V.; ZANUNCIO, J.C.; SURDI, P.G.; CARNEIRO, A.D.C.O.; VITAL, B.R. Resistance of in natura and torrefied wood chips to xylophage fungi. **Sci. Rep.**, 9, 11068. 2019

DUDYŃSKI, M.; DYK, J.C. VAN; KWIATKOWSKI, K.; SOSNOWSKA, M. Biomass gasification: Influence of torrefaction on syngas production and tar formation. **Fuel Processing Technology**. v. 131, p. 203-212. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.018>

FERIA, M.J., LOPEZ, F., GARCIA, J.C., ZAMUDIO, M.A.M., PEREZ, A. Energy and products by hydrolysis from forestry and industrial crops. **Afinidad** 66, 458–464. 2009.

HE, T.; VAIDYA, B.; PERRY, Z.; PARAJULI, P.J.N. *Paulownia* as a medicinal tree: traditional uses and current advances. **European J. Med. Plants** 14, 1–15. 2016. <https://doi.org/10.9734/EJMP/2016/25170>.

JIMENEZ, L., RODRIGUEZ, A., FERRER, J.L., PÉREZ, A., ANGULO, V. Paulownia, a fast-growing plant, as a raw material for paper manufacturing. **Afinidad** 62, 100–105. 2005.

KAMPERIDOU, V., LYKIDIS, C., BARMPOUTIS, P. Utilization of wood and bark of fast-growing hardwood species in energy production. **J. For. Sci.** 64, 164–170. 2018. <https://doi.org/10.17221/141/2017-JFS>.

LIAW, S.S.; FREAR, C.; LEI, W.; ZHANG, S.; GARCIA-PEREZ, M. Anaerobic digestion of C1–C4 light oxygenated organic compounds derived from the torrefaction of lignocellulosic materials. **Fuel Processing Technology**. v. 131, p. 150-158. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.012>

LUCAS BORJA, M.E., MARTINEZ GARCIA, E., GARCIA MOROTE, F.A., LOPEZ SERRANO, M., ABELLAN, A., CANDEL, D., DEL CERRO BARJA, A. El cultivo de paulonia (*Pawlonia elongata x fortunei*) para la obtencion de madera y biomasa en Castilla-La Mancha: primeros resultados – **Dialnet. Foresta** 47–48, 103–110. 2010.

MAROUŠEK, J.; VOCHOZKA, M.; PLACHY, J.; ZAK, J. Glory and misery of biochar. **Clean Technol. Environ. Policy** v. 19, p. 311–317. 2017.

MAROUŠEK, J.; STRUNECKÝ, O.; STEHEL, V. Biochar farming: Defining economically perspective applications. **Clean Technol. Environ. Policy** v. 21, p. 1389–1395. 2019.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresour. Technol.** 83, 47–54. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00119-5).

MUNIR, S; DAOOD, SS; NIMMO, W; CUNLIFFE, AM; GIBBS, BM. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. **Bioresour Technol** v. 100, p. 1413–1418. 2009.

NONES, DL; BRAND, MA; CUNHA AB, DA; CARVALHO AF, DE; WEISE, SMK. Determinação das propriedades energéticas da madeira e do carvão vegetal produzido a partir de *Eucalyptus benthamii*. **Floresta**, v. 45, p. 57–64. 2015.

NHUCHHEN, D.R.; BASU, P.; ACHARYA, B.A. Comprehensive review on biomass torrefaction. **Int. J. Renew. Energy Biofuels**, 2014, p. 1–56. 2014

OUAJAI, S.; SHANKS, R. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, n. 2, p. 327-335, 2005. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2005.01.016

ÖZYUGURAN, A.; YAMAN, S. Prediction of calorific value of biomass from proximate analysis. **Energy Procedia**, v. 107, p. 130–136. 2017.

PAULA, L.E. de R. e. **Efeito da torrefação e briquetagem nas propriedades energéticas de resíduos agroindustriais**. 2014. 88f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras. Lavras/MG: UFLA, 2014

PAULA, L.E.R.; TRUGILHO, P.F.; REZENDE, R.N.; ASSIS, C.O. de; BALIZA, A.E.R. Produção e avaliação de briquetes de resíduos celulósicos. **Pesq. flor. bras.**, v.31, n.66, p. 103-112. 2011. doi: 10.4336/2011.pfb.31.66.103

PEREIRA, B. L. C. et al. Efeito da carbonização da madeira na estrutura anatômica e densidade do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Ciência Florestal**, v. 26, n. 2, p. 545-557, 2016. <https://doi.org/10.5902/1980509822755>.

PINHEIRO, G.F.; RENDEIRO, G.; PINHO, J.T. Densidade energética de resíduos vegetais. **Biomassa Energ.** v. 2, p. 113–123. 2005.

PORTILHO, G.R.; CASTRO, V.R. de; CARNEIRO, A.C.O.; ZANUNCIO, J.C.; ZANUNCIO, A.J.; SURDI, P.G.; GOMINHO, J.; ARAÚJO, S.O. Potential of briquette produced with torrefied agroforestry biomass to generate energy. **Forests**, v. 11. 2020. doi:10.3390/f11121272

PROTÁSIO, TP; GOULART, SL; NEVES, TA; TRUGILHO, PF; RAMALHO, FMG; QUEIROZ, LMRS. Qualidade da madeira e do carvão vegetal oriundos de floresta plantada em Minas Gerais. **Pesquisa Florestal Brasileira** v. 34, p. 111–123. 2014.

QI, Y., JANG, J.-H., HIDAYAT, W., LEE, A.-H., LEE, S.-H., CHAE, H.-M., KIM, N.-H. Carbonization of reaction wood from *Paulownia tomentosa* and *Pinus densiflora* branch woods. 2016. **Wood Sci. Technol.** 50, 973–987. <https://doi.org/10.1007/s00226-016-0828-y>.

QUIRINO, W.F.; VALE, A.T. do; ANDRADE, A.P.A. de; ABREU, L.S.; AZEVEDO, A.C.S. Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos. **Revista da Madeira** nº 89, p. 100-106, 2005.

ROSILLO-CALLE, F.; BEZZON, G. Produção e uso industriais do carvão vegetal. In: ROSILLO-CALLE, F.; BAJAY, S. V.; ROTHMAN, H. **Uso da biomassa para a produção de energia na indústria brasileira**. Campinas, SP: Unicamp, 2005. 447p.

SACCOL, A.F.O.; WELTER, C.A.; ROSA, R.C., COLDEBELLA, R.; LONGHI, S.J.; PEDRAZZI, C. Aproveitamento da biomassa florestal na fabricação de briquetes. **revista Matéria**, v.25, n.2, 2020. DOI: 10.1590/S1517-707620200002.1034

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Agricultura e Abastecimento de São Paulo. **Resolução nº10 SAA**, de 11 de julho de 2003. São Paulo: 2003.

SILVA, L.F.F. da; CASTRO, A.R.S. de; OLIVEIRA, R.S.; SILVA, S.S. da; PAMPLONA, V.M.S.; BAROS, D.S.; NOBRE, J.R.C.; NUMAZAWA, S. Seleção de espécie, temperatura e tempo de carbonização na produção de carvão vegetal com resíduos madeireiros da Amazônia. **Pesq. flor. bras.**, Colombo, v. 40, p. 1-11, 2020. <https://doi.org/10.4336/2020.pfb.40e201801737>

SIMETTI R.; BONDUELLE G.M.; DA SILVA, D.A. Wood quality of five *Eucalyptus* species planted in Rio Grande do Sul, Brazil for charcoal production. **Journal of Tropical Forest Science**, v. 30, n. 2, p. 175–181. 2018. <https://doi.org/10.26525/jtfs2018.30.2.175181>

VALE, A.T. do; SARMENTO, T.R.; ALMEIDA, A.N. Caracterização e uso de madeiras de galhos de árvores provenientes da arborização de Brasília, DF. **Ciência Florestal**, v. 15, n. 4, 2005.

VALE, A. T. et al. Relação entre as propriedades químicas, físicas e energéticas da madeira de cinco espécies do cerrado. **Ciência Florestal**, v. 20, n. 1, p. 137-145, 2010. <https://doi.org/10.5902/198050981767>.

VITAL, B.R; CARNEIRO, A.D.C.O; PEREIRA, B.L.C. Qualidade da madeira para fins energéticos. In: SANTOS, F. et al. (eds). **Bioenergia & Biorrefinaria: Cana-de-Açúcar & Espécies Florestais**. Editora da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2013.

ZHOU, H.; LONG, Y.; MENG, A.; CHEN, S.; LI, Q.; ZHANG, Y. A novel method for kinetics analysis of pyrolysis of hemicellulose, cellulose, and lignin in TGA and macro-TGA. **RSC Adv.**, v. 5, p. 26509–26516. 2015.

**4 CAPÍTULO IV: Artigo “CELULOSE NANOCRISTALINA OBTIDA DA
MADEIRA DE *Paulownia tomentosa* Steud.”**

CELULOSE NANOCRISTALINA OBTIDA DE MADEIRA DE *Paulownia tomentosa* Steud.

RESUMO

A madeira de *Paulownia tomentosa* possui alto teor de celulose e propriedades químicas que satisfazem as exigências de uma boa matéria-prima para a obtenção de produtos de base celulósica, como a nanocelulose. A celulose nanocristalina (CNC) é derivada de fibras celulósicas de ocorrência natural, constituído de cadeias de celulose com configuração organizacional que resulta em cristalinus no formato de haste rígida. Nesse estudo, o objetivo foi avaliar a madeira de *P. tomentosa* como matéria-prima para a produção de celulose nanocristalina (CNC) utilizando tratamentos alcalino e de deslignificação, seguido de processo de hidrólise com ácido sulfúrico nas concentrações de 52% e 58%. O isolamento da CNC a partir da madeira de *P. tomentosa* foi confirmado através de análises espectroscópicas. Foram obtidas CNCs com elevada qualidade de dispersão em água e com aumento de 32% no índice de cristalinidade em relação à madeira. Os espectros FT-IR indicaram que o processo de hidrólise ácida produziu CNCs com manutenção da estrutura principal da espinha dorsal da celulose. A diminuição da estabilidade térmica das CNCs foi ocasionada pela presença de grupos sulfato em sua estrutura. Por outro lado, a maior concentração do ácido sulfúrico (58%) proporcionou uma CNC mais estável, devido aos grupos sulfatos aderidos aos nanocristais.

Palavras-chave: Kiri; biopolímeros, nanocristal, hidrólise ácida

1. INTRODUÇÃO

As espécies do gênero *Paulownia*, conhecidas popularmente como kiri, são comercializadas principalmente para produtos de madeira sólida, devido a sua madeira macia, leve, com poros retos, brilho acetinado, além das excelentes propriedades de usinagem e acabamento da madeira (KALAYCIOGLU; DENIZ; HIZIROGLU, 2005; SILVESTRE et al., 2005). Contudo, as indústrias de processamento florestal geram resíduos da ordem de 27.750.000 t/ano, na forma de costaneiras, refilos, aparas, cascas, serragem, cepilhos ou maravalhas (VIEIRA et al., 2018). A utilização da serragem para a obtenção de produtos de alto valor agregado, atrai atenção devido às questões ambientais, quando comparadas aos materiais sintéticos de base petrolífera. Dentre esses produtos, destaca-se a nanocelulose, com oportunidades de aplicações promissoras, como por exemplo, indústria de papel, fármacos e cosméticos, produção de produtos para o setor de construção civil, embalagens, indústria eletrônica e elétrica, setor têxtil, nos modernos tratamentos

terapêuticos, entre outros (YU et al., 2021), possuindo um elevado potencial econômico e de inovação.

A biomassa vegetal é a principal fonte de biopolímero para usos sustentáveis e renováveis na manufatura de bioprodutos químicos, materiais e combustíveis (EMAM et al., 2016; VALLEJOS et al., 2016). Os biopolímeros são materiais de alto valor agregado, atrativos por sua biodegradabilidade, baixa densidade e excelentes propriedades mecânicas (COLLAZO-BIGLIARDI et al., 2018).

A nanocelulose vegetal é o biopolímero mais abundante da terra e pode ser extraída de resíduos de biomassa vegetal como coroa de abacaxi (PRADO; SPINACÉ, 2019), palha de milho (MENDES et al., 2015), sementes de limão (ZHANG et al., 2020), casca da madeira de acácia (TAFLICK et al., 2017) e também de matérias-primas como polpa de madeira (WANG et al., 2021); portanto uma fonte renovável e biodegradável (BRINCHI et al., 2013). A madeira de *Paulownia* spp. possui alto teor de celulose, além de uma série de propriedades que satisfazem as exigências de uma boa matéria-prima para a obtenção de produtos de base celulósica, como a nanocelulose (ASHORI; NOURBAKHSH, 2009).

A nanocelulose inclui principalmente três categorias, a celulose nanocristalina (CNC), obtida por métodos químicos, a partir da hidrólise ácida de fibras celulósicas vegetais, celulose nanofibrilada (CNF), isolada por processamento mecânico ou misto (químico e mecânico) das fibras celulósicas, e a nanocelulose bacteriana (BC) produzida por bactérias do grupo *Acetobacteraceae*. A CNC é considerada como um nanomaterial valioso, sustentável e com características desejáveis, capaz de melhorar propriedades químicas, físicas, mecânicas, ópticas e térmicas quando aplicados em filmes, revestimentos, embalagens inteligentes, dispositivos biomédicos, hidrogéis, tratamento de águas residuais, produtos da indústria automobilística, entre outras aplicações nanoengenheiradas (CURVELLO et al. 2019; LASRADO; AHANKARI; KAR, 2020; LOPEZ-POLO et al. 2020).

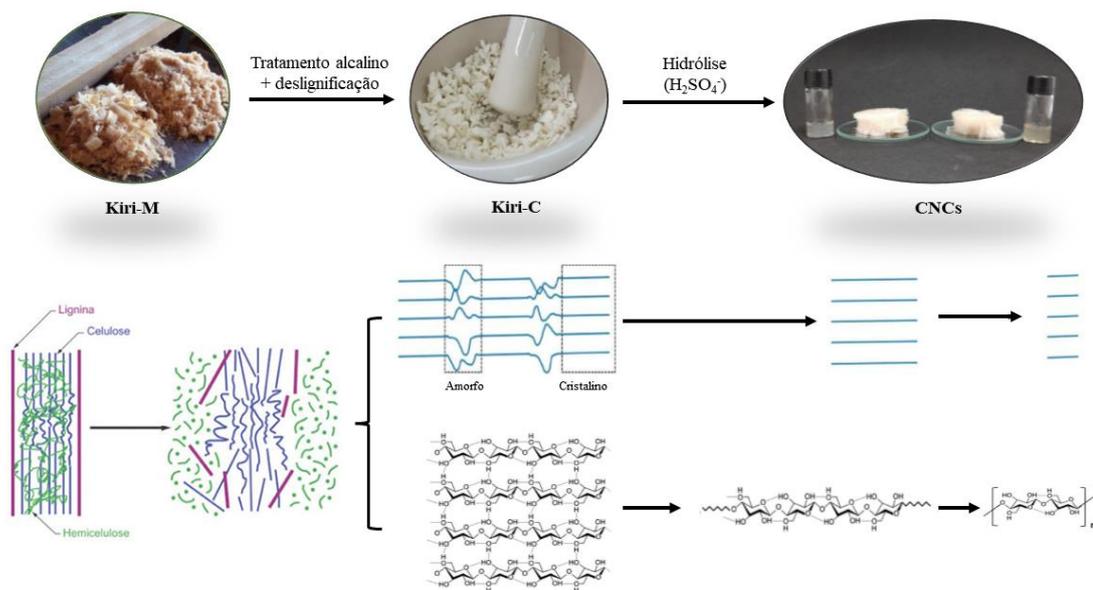
Esse nanomaterial é derivado de fibras celulósicas de ocorrência natural, constituído de cadeias de celulose com configuração organizacional que resulta em cristalinos no formato de haste rígida. Os cristalinos estão naturalmente presentes nas fibrilas celulose da biomassa lignocelulósica, intercalados com regiões onde as ligações inter e intramoleculares das moléculas de celulose ocorrem sem orientação, e recebem o nome de regiões amorfas. Métodos químicos ácidos são amplamente utilizados para hidrolisar as regiões amorfas das fibrilas de celulose que podem ser

rapidamente degradadas na presença do ácido, com um ajuste fino nas condições de tempo e temperatura para obter os cristalinicos de celulose em escala nanométrica (BECK-CANDANEDO et al. 2005; DHALI et al. 2021; NADUPARAMBATH et al. 2018).

Sendo assim, nesse estudo o objetivo foi avaliar a madeira de *Paulownia tomentosa* Steud. como matéria-prima para a produção de celuloses nanocristalinas (CNCs), utilizando tratamentos alcalino e de deslignificação, seguido de processo de hidrólise ácida.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Figura 4.1 - Mecanismo para a hidrólise química da serragem de madeira de *P. tomentosa* com ácido sulfúrico.



Fonte: adaptado de Shaheen; Emam (2018)

2.1 Materiais

Nesse estudo foi utilizada serragem da madeira de *Paulownia tomentosa* (teor de holocelulose: 67,7%), hidróxido de sódio, clorito de sódio 80%, acetato de sódio, ácido acético glacial e ácido sulfúrico 98,08%, todos reagentes padrão analítico.

2.2 Extração da celulose da madeira de *Paulownia tomentosa*

A madeira de *Paulownia tomentosa* foi inicialmente transformada em palitos, triturada em moinho de facas do tipo Willey e a serragem de granulometria < 60 mesh foi obtida e identificada como Kiri-M. A obtenção da celulose a partir da serragem foi realizada através da extração sequencial de hemiceluloses e lignina da matéria-prima, utilizando procedimentos alcalino e de deslignificação, conforme descrito por Moriana; Vilaplana; Ek. (2016) e Vallejos et al. (2016). A serragem foi inicialmente fervida em água por 20 min a 100 °C e seca em estufa a 70 °C por 48h. Em seguida, a amostra foi submetida ao tratamento alcalino com solução de NaOH 1,0 M por 2h a 80 °C sob agitação constante e razão de 50 g/L de serragem para solução. Decorrido o tempo do tratamento alcalino, a amostra foi lavada com água quente, e a serragem alcalina residual foi deslignificada em solução ácida de 15 g de acetato de sódio, 15 g de clorito de sódio a 80% e 100 gotas de ácido acético glacial diluídas em 1600 mL de água destilada, usando a proporção de material para licor de 1:16 (m/v), por 1h a 80°C, sob agitação constante. Este procedimento foi repetido 3 vezes, e ao final de cada ciclo, a amostra foi lavada exaustivamente com água quente para remover os produtos químicos em excesso/não reagidos. A amostra de celulose obtida da madeira de *P. tomentosa* foi seca em estufa à 40 °C e identificada como Kiri-C.

2.3 Extração de celulose nanocristalina (CNC)

O método de obtenção dos nanocristais de celulose da amostra de Kiri-C foi realizado conforme descrito na literatura (KUMAR et al. 2014). A amostra de Kiri-C foi hidrolisada com ácido sulfúrico (H₂SO₄) diluído nas concentrações de 52% e 58%, com razão de ácido para celulose de 1:10 (m/v) em banho-maria aquecido a 45 °C sob agitação mecânica vigorosa durante 60 min. A hidrólise foi interrompida adicionando água destilada gelada num volume de 8 vezes o volume inicial da reação. A suspensão obtida foi centrifugada por 15 minutos a 15.000 rpm, na temperatura de 10 °C (centrífuga himac CR 21GII, Hitachi), e então lavada com água destilada. O procedimento foi realizado por 5 vezes, até o sobrenadante adquirir coloração turva. Na sequência, o precipitado coletado na centrifugação foi dialisado em membranas de celulose regenerada (10.000 DA) durante dias até que a neutralidade do efluente de diálise fosse alcançada. A suspensão de CNC resultante foi submetida à

sonicação, à 30% de amplitude, 50 °C, por 30 minutos, em banho de gelo. Parte desse material foi coletado e encaminhado para as análises em Zetasizer e Microscopia de Força Atômica. Foram coletadas alíquotas de 5 mL para a determinação da concentração das suspensões de nanocelulose, por gravimetria, através de secagem em estufa à 40 °C. O restante do material foi liofilizado (-50 °C, 0,1 mbar) para obtenção de CNCs secas, utilizadas nas demais análises. As amostras de celulose nanocristalina obtidas a partir das hidrólises ácidas com ácido sulfúrico nas concentrações de 52% e 58% foram identificadas como CNC-52 e CNC-58, respectivamente.

2.4 Caracterização física e química da CNC

2.4.1 Potencial Zeta

O potencial zeta é uma medida da carga elétrica na superfície das nanoesferas, sendo uma medida indireta de sua estabilidade física. Os valores do potencial zeta foram avaliados pela determinação da mobilidade eletroforética usando o Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instrument). As amostras para potencial zeta foram colocadas em uma célula zeta (cell1070) a uma temperatura de 25°C. A medição foi repetida três vezes para cada amostra e a média foi realizada.

Também foram realizadas medidas do tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz (DLS). Devido a celulose nanocristalina possuir geometria acicular, os dados foram representados pela conversão em esferas de igual volume, indicando então o diâmetro médio da esfera equivalente.

2.4.2 Difração de raios-X (DRX)

Os padrões de DRX da madeira e das CNCs secas foram obtidos por Difratorômetro Rigaku (modelo Miniflex® 300) operado a 30 kV e 10 mA, utilizando uma fonte de radiação Cu K α ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$). O grau de cristalinidade IC [%] foi calculado de acordo com a Equação de Segal, comumente utilizada para materiais lignocelulósicos (EL ACHABY et al., 2018):

$$IC = \left(1 - \frac{I_{am}}{I_{200}}\right) \times 100$$

Onde: $I_{(200)}$ representa a intensidade do pico entre 22 e 23° para a parte cristalina e amorfa; $I_{(am)}$ é a intensidade do pico entre 15 e 16° e representa a parte amorfa das celuloses.

2.4.3 Espectroscopia infravermelha transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de espectrometria no infravermelho foram realizadas nas amostras de serragem, celulose e CNC's, no aparelho IR Prestige, da marca Shimadzu, pelo método de transmitância direta utilizando a técnica de pastilhas (em forma de discos) de KBr. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4500 cm^{-1} , com varredura de 45 scans e resolução de 2 cm^{-1} .

2.4.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas da madeira, da celulose e das CNC-52 e CNC-58 após secagem foram realizadas em equipamento NETZSCH TG 209F1. Esta técnica foi utilizada para detecção de alterações na estabilidade térmica da celulose, principalmente em decorrência do procedimento de hidrólise ácida. As amostras foram aquecidas até temperatura de 800 °C, a uma taxa de 10 °C/min.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Extração da celulose nanocristalina e análise Zetasizer

Na produção da CNC, o ácido sulfúrico utilizado na hidrólise ataca seletivamente as áreas amorfas da celulose, que ocorre em dois níveis, fraturando a ligação de hidrogênio intramolecular dentro das cadeias celulósicas levando à quebra da ligação glicosídica, de forma a produzir cadeias mais curtas com estrutura morfológica e cristalina semelhante (SHAHEEN; EMAM, 2018). Muito provavelmente, a hidrólise completa dos domínios amorfos da celulose é acompanhada junto com a hidrólise parcial das regiões cristalinas. Isso significa que as regiões cristalinas também diminuem à medida que aumenta ainda mais a temperatura ou a duração do processo.

As suspensões de celulose nanocristalina CNC-52 e CNC-58 apresentaram concentração de 3,3 e 3,5 g/L, e rendimentos de 8,34 e 7,62% em relação a celulose (Kiri-C), respectivamente. O tamanho da CNCs, determinado pela técnica de DLS, foi estatisticamente igual com valor médio de 170,45 d.nm (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Rendimento da extração e dados Zetasizer das CNCs produzidas a partir da serragem de madeira de *P. tomentosa*

Material	Concentração	Rendimento	Potencial Zeta	DLS
	mg/mL	%	ZP mV	d.nm
CNC-52	3,33 a	8,34 a	-37,80 a	171,87 a
CNC-58	3,54 a	7,62 a	-53,40 b	169,03 a

A estabilidade das CNCs produzidas foi confirmada por meio do monitoramento da carga de partículas dispersas em solução aquosa usando a análise de potencial zeta, que foi de $-37,8 \pm 0,36$ mV para CNC-52 e de $-50,4 \pm 0,78$ mV para a CNC-58. Pode-se considerar que a suspensão é estável - sem tendência a flocular - quando o valor (em módulo) é superior a 25 mV (EMAM; EL-HAWARY; AHMED, 2017; MORIANA; VILAPLANA; EK, 2016). Adicionalmente, a carga superficial negativa foi decorrente da esterificação com grupamentos sulfato, um efeito do processo de hidrólise com ácido sulfúrico.

Sabe-se que a hidrólise ácida por ácido sulfúrico diminui o tamanho dos coloides de celulose gradativamente com o aumento da concentração ácida e duração do tempo de hidrólise, resultando em ganhos significativos na área superficial dos CNCs. Simultaneamente, grupos sulfatos são enxertados aleatoriamente na superfície dos nanocristais, gerando uma carga de repulsão eletrostática, conferindo estabilidade coloidal às partículas em meio aquoso, evitando a sedimentação e formação de agregados fora da escala de nanômetros (HEBEISH et al., 2013), o que permite que seja facilmente ressuspensa em água (SHAHEEN; EMAM, 2018).

Neste estudo, verificou-se que a concentração ácida teve efeito significativo no potencial zeta, e o aumento da concentração do ácido sulfúrico de 52% para 58% conferiu a amostra CNC-58 maior repulsão eletrostática partícula a partícula (Tabela 1). Portanto, a partir dos valores obtidos é possível afirmar que a as celuloses nanocristalinas produzidas da madeira de *P. tomentosa* por meio de tratamento ácido

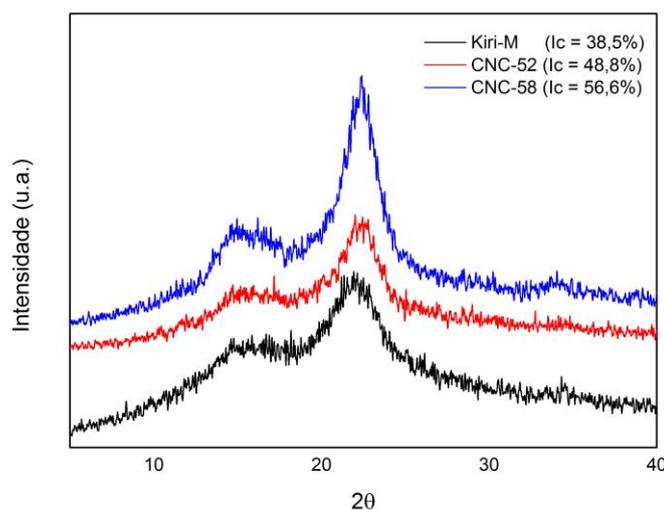
nas concentrações de 52% e 58%, resultaram em elevada qualidade de dispersão em água, sendo este efeito mais pronunciado para a CNC-58.

3.3 Índice de Cristalinidade

Os resultados obtidos da análise de difração de raios-X para madeira (Kiri-M) e celuloses nanocristalinas (CNC-52 e CNC-58) são apresentados na Figura 2. Os padrões de difração foram característicos da estrutura cristalina de celulose tipo I, devido a presença dos picos próximos a $2\theta = 15^\circ$ (plano 001), $22,5^\circ$ (002), e 34° (040) (KUMAR et al., 2014; LU; HSIEH, 2010; MORELLI et al., 2012; SILVÉRIO et al., 2013; ZHAO et al., 2007).

O índice de cristalinidade das amostras (IC) foi 38,5%, 48,8% e 56,6% para madeira (Kiri-M), CNC-52 e CNC-58, respectivamente (Figura 4.2). Houve um aumento de 21% no IC para a CNC-52 e de 32% para a CNC-58, em relação à madeira. Morelli et al. (2012), produziu CNC a partir da madeira de *Ochroma pyramidalis* (pau-de-balsa) (IC = 42%), com ácido sulfúrico à 65%, e obteve IC de 62% para a CNC, isto é, valor de acréscimo muito próximo ao obtido neste estudo para a CNC-58.

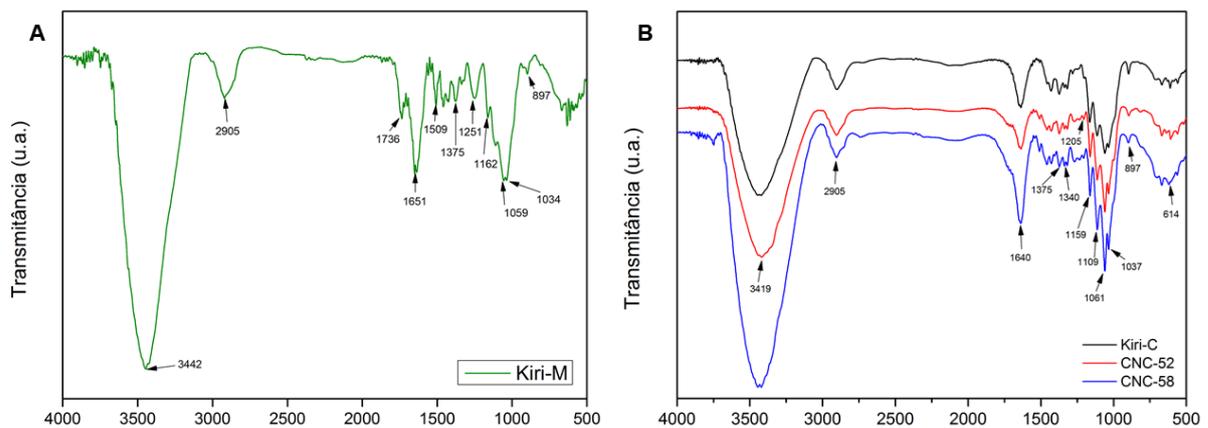
Figura 4.2 - Padrão DRX da madeira (Kiri-M) e celuloses nanocristalinas (CNC-52 e CNC-58)



3.4 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para confirmar a eficácia do tratamento alcalino e da deslignificação na remoção da hemicelulose, lignina e componentes químicos de baixo peso molecular, foram analisados nas amostras de Kiri-M, Kiri-C, CNC-52 e CNC-58 (Figura 4.3).

Figura 4.3 - Espectros de FT-IR. **A:** madeira de *Paulownia tomentosa* (Kiri-M); **B:** Celulose (Kiri-C) e celuloses nanocristalinas (CNC-52 e CNC-58).



Na amostra Kiri-M, a presença das bandas espectrais em 1251 cm^{-1} de baixa intensidade é característica do grupo éster C-O atribuído à lignina (XIA et al. 2016), e a banda em 1736 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento C=O dos grupos carbonila e acetila das hemiceluloses (OUN; RHIM, 2016). Além disso, as bandas a 1509 cm^{-1} e 1251 cm^{-1} (vibrações do anel aromático) foram relacionadas à presença de lignina e ao modo de vibração de estiramento do oxigênio associado às hemiceluloses, respectivamente (MOHAMED et al., 2015).

A banda presente entre 3500 e 3200 cm^{-1} refere-se ao estiramento O-H característico da celulose, mais evidente devido a elevada concentração desse componente nos materiais (MANDAL; CHAKRABARTY, 2011). As bandas presentes em 897 e $1059\text{-}1061\text{ cm}^{-1}$ também corresponderam à estrutura da celulose (ALEMDAR; SAIN, 2008; FLAUZINO NETO et al., 2013), e a banda centrada em $1159\text{-}1162\text{ cm}^{-1}$ foi associada ao estiramento assimétrico C-O-C da celulose (CHEN et al., 2016).

A banda em 1640-1650 cm^{-1} observada em todos os espectros é atribuída às vibrações de dobramento O-H da água adsorvida (LI et al., 2009; ROSA et al., 2012; YU et al., 2013). Ainda, em todos os espectros foram observados os picos: 1375 cm^{-1} (dobramento C-H); 1340 cm^{-1} (dobramento no plano de ligação O-H); 1109 cm^{-1} (C–O–C de ligação éter glicosídica); 1060 cm^{-1} (vibração de estiramento C–O–C de anel de piranose); 1034-1037 cm^{-1} (C-O-C de ligação éter de hemicelulose ou lignina) e 897 cm^{-1} (associado com as ligações β -glicosídicas da celulose) (JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012; SILVÉRIO et al., 2013).

Nos espectros das CNCs, o pico em 1205 cm^{-1} correspondeu à vibração da ligação S=O, cuja presença está relacionada com a sulfatação que ocorreu durante o processo de hidrólise com ácido sulfúrico (SILVÉRIO et al., 2013). Portanto, a hidrólise ácida da celulose com ácido sulfúrico envolve a esterificação dos grupos hidroxilas (YU et al. 2013).

O requisito vital no processo de hidrólise é manter a estrutura básica da espinha dorsal da celulose (SHAHEEN; EMAM, 2018). Os espectros obtidos nesse estudo indicam que o processo de hidrólise da celulose produziu nanocelulose cristalina com manutenção da estrutura principal da espinha dorsal da celulose (Figura 4.3-B).

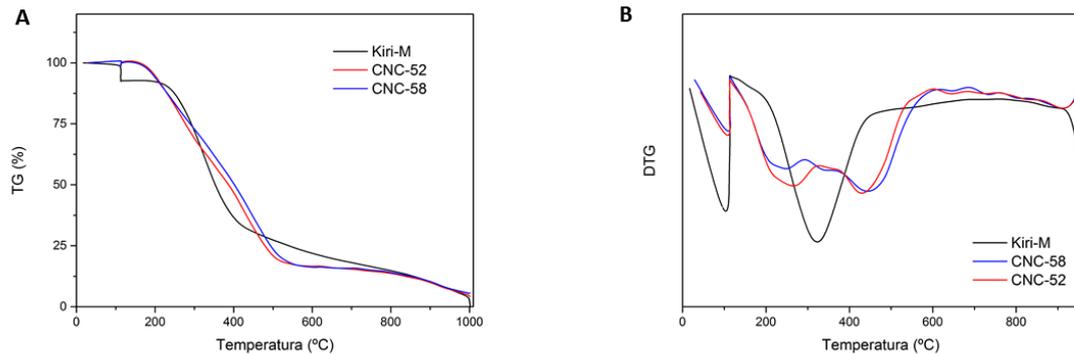
3.5 Degradação térmica (TGA e DTG)

O comportamento de degradação térmica de Kiri-M e das CNC-52 e CNC-58 foi investigado por TGA e DTG, e os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.4 (A e B), respectivamente. Todas as amostras apresentaram perda de massa em torno de 100 ° C como resultado da evaporação da umidade adsorvida, o que está relacionado à natureza hidrofílica dos materiais celulósicos (EL ACHABY et al., 2017; LI et al., 2009).

A perda de massa de Kiri-M (Figura 4.4) indicou a ocorrência de três principais eventos: (1) evaporação de água até a temperatura de 100 °C; (2) degradação térmica da celulose, com taxa máxima na faixa de 300 a 325 °C; e (3) degradação de resíduos carbonáceos para temperaturas acima de 400 °C (OUAJAI; SHANKS, 2005). A degradação térmica da madeira começou em aproximadamente 226 ° C, e a taxa de degradação atingiu seu pico máximo a 324 °C (determinado a partir da curva DTG), que foi atribuído à degradação das hemiceluloses e lignina. Já as CNCs iniciaram sua degradação térmica em temperatura inferior a 150 ° C, com dois picos máximos em

torno 255 e 440 ° C. A diminuição da estabilidade térmica foi ocasionada pela presença de grupos sulfato na superfície da celulose nanocristalina, que catalisam a sua degradação (TRAVALINI et al., 2016).

Figura 4.4 – Análise termogravimétrica de serragem da madeira de *P. tomentosa* e das CNCs.



Legenda: A: Perda de massa (%) e B: taxa de perda de massa (%/°C) para Kiri-M, CNC-52 e CNC-58

4. CONCLUSÃO

As celulosas nanocristalinas (CNCs) extraídas da madeira de *P. tomentosa* por hidrólise ácida nas concentrações de 52% e 58% de ácido sulfúrico, resultaram em rendimento médio estatisticamente igual de 7,98% (p/p) e índice de cristalinidade 21% (CNC-52) e 32% (CNC-58) superior a madeira (38,5%). O tamanho médio das CNCs foi 170 nm. Os resultados de FT-IR e DRX demonstraram que não houve diferença na estrutura da rede cristalina e na composição química entre celulose (Kiri-C) e as CNCs. As suspensões de CNCs apresentaram estabilidade, porém, o aumento na concentração do ácido sulfúrico proporcionou uma CNC mais estável, devido aos grupos sulfatos aderidos aos nanocristais.

5. REFERÊNCIAS

ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 6, p. 1664-1671, 2008. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.04.029

ASHORI, A.; NOURBAKHS, A. Studies on Iranian cultivated paulownia—a potential source of fibrous raw material for paper industry. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 67, n. 3, p. 323–327, 2009. DOI: 10.1007/s00107-009-0326-0

BECK-CANDANEDO, S.; ROMAN, M.; GRAY, D. G. Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 2, p. 1048-1054, 2005. DOI: 10.1021/bm049300p

BRINCHI, L.; COTANA, F.; FORTUNATI, E.; KENNY, J. M. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 94, p. 154-169, 2013. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.01.033

CHEN, Y.W.; LEE, H.V.; JUAN, J.C.; PHANG, S.M. Production of new cellulose nanomaterial from red algae marine biomass *Gelidium elegans*. **Carbohydr. Polym.** v. 151, p. 1210–1219. 2016. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.06.083

COLLAZO-BIGLIARDI, S.; ORTEGA-TORO, R.; CHIRALT BOIX, A. Isolation and characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk, **Carbohydr. Polym.** v. 191 p. 205–215. 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.03.022

CURVELLO, R.; RAGHUWANSHI, V.S.; GARNIER, G. Engineering nanocellulose hydrogels for biomedical applications. **Advances in colloid and interface science**, v. 267, p. 47-61, 2019. DOI: 10.1016/j.cis.2019.03.002

DELGADO, G.C. Economics and governance of nanomaterials: potential and risks. **Technology in Society**, v. 32, n. 2, p.137-144, 2010. DOI: 10.1016/j.techsoc.2010.03.002

DHALI, K.; GHASEMLOU, M.; DAVER, F., CASS, P.; ADHIKARI, B. A review of nanocellulose as a new material towards environmental sustainability. **Science of the Total Environment**, v. 775, p. 145871. 2021. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145871

EL ACHABY, M.; EL MIRI, N.; HANNACHE, H.; GMOUH, S.; BEN YUCEF, H.; ABOULKAS, A. Production of cellulose nanocrystals from vine shoots and their use for the development of nanocomposite materials. **Int. J. Biol. Macromol.** v. 117 p. 592-600. 2018. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2018.05.201

EL ACHABY, M.; KASSAB, Z.; ABOULKAS, A.; GAILLARD, C.; BARAKAT, A. Reuse of red algae waste for the production of cellulose nanocrystals and its application in polymer nanocomposites. **Int. J. Biol. Macromol.** v. 106 p. 681–691. 2017. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.08.067

EMAM, H.E.; EL-HAWARY, N.S.; AHMED, H.B. Green technology for durable finishing of viscose fibers via self-formation of AuNPs. **Int. J. Biol. Macromol.** v. 96, p. 697–705, 2017. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2016.12.080

FLAUZINO NETO, W.P.; SILVÉRIO, H.A.; DANTAS, N.O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agroindustrial residue - Soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480-488, 2013. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.06.041

HEBEISH, A.; FARAG, S.; SHARAF, S.; RABIE, A.M.; SHAHEEN, T.I. Modulation of the nanostructural characteristics of cellulose nanowhiskers via sulfuric acid concentration. **Egypt. J. Chem.** v. 56, n.4, p. 271–28, 2013. DOI: 10.21608/EJCHEM.2013.1113

JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, v. 37, pp. 93-99. 2012. DOI: 10.1016/j.indcrop.2011.12.016

KALAYCIOGLU, H.; DENIZ, I.; HIZIROGLU, S. Some of the properties of particleboard made from paulownia. **Journal of Wood Science**, v. 51, n. 4, p. 410–414, 2005. DOI: 10.1007/s10086-004-0665-8

KUMAR, A.; NEGI, Y. S.; CHOUDHARY, V.; BHARDWAJ, N. K. Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. **Journal of materials physics and chemistry**, v. 2, n. 1, p. 1-8, 2014. DOI: 10.12691/jmpc-2-1-1

LASRADO, D. S.; AHANKARI, S.; KAR, K. Nanocellulose-based polymer composites for energy applications—A review. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, p. 48959, 2020. DOI: 10.1002/app.48959

LI, R.; FEI, J.; CAI, Y.; LI, Y.; FENG, J.; YAO, J. Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 94–99, 2009. DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.09.034

LOPEZ-POLO, J.; SILVA-WEISS, A.; ZAMORANO, M.; F. OSORIO, F. A. Humectability and physical properties of hydroxypropyl methylcellulose coatings with liposomecellulose nanofibers: Food application, **Carbohydrate Polymers**, v. 231, p. 115702, 2020. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115702

LU, P.; HSIEH, Y.-L. Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network. **Carbohydr. Polym.** v. 82, n. 2, p. 329–336. 2010. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.04.073

MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1291-1299, 2011. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.06.030

MENDES, C.A.C.; FERREIRA, N.M.S.; FURTADO, C.R.G.; DE SOUSA, A.M.F. Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from corn husk. **Materials Letters**. v. 148. p. 26-29. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.047>

MOHAMED, M.A.; SALLEH, W.N.W.; JAAFAR, J.; ASRI, S.E.A.M.; ISMAIL, A.F. Physicochemical properties of “green” nanocrystalline cellulose isolated from

recycled newspaper. **RSC Adv.** v. 5 p. 29842–29849. 2015. DOI: 10.1039/C4RA17020B

MORELLI, C.L.; MARCONCINI, J.M.; PEREIRA, F.V.; BRETAS, R.E.S.; BRANCIFORTI, M.C. Extraction and characterization of cellulose nanowhiskers from balsa wood. **Macromolecular Symposia**, vol. 319, pp. 191-195. 2012. DOI: 10.1002/masy.201100158

MORIANA, R.; VILAPLANA, F.; EK, M. Cellulose nanocrystals from forest residues as reinforcing agents for composites: A study from macro-to nano-dimensions. **Carbohydrate polymers**, v. 139, p. 139-149, 2016. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.12.020

NADUPARAMBATH, S.; JINITHA, T. V.; SHANIBA, V.; SREEJITH, M. P.; BALAN, A. K, PURUSHOTHAMAN, E. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, p. 13-20, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.09.088

OUAJAI, S.; SHANKS, R. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, n. 2, p. 327-335, 2005. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.016

OUN, A.A.; RHIM, J.W. Isolation of cellulose nanocrystals from grain straws and their use for the preparation of carboxymethyl cellulose-based nanocomposite films. **Carbohydr. Polym.** v. 150, p. 187–200. 2016. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.05.020

PRADO, K.S.; SPINACÉ, M.S. Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from pineapple crown waste and their potential uses. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 122, p. 410-416. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.187>

ROSA, S.M.L.; REHMAN, N.; DE MIRANDA, M.I.G.; NACHTIGALL, S.M. B.; BICA, C.I.D. Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation, **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 1131-1138. 2012. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.08.084

SHAHEEN, T.I.; EMAM, H.E. Sono-chemical synthesis of cellulose nanocrystals from wood sawdust using Acid hydrolysis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 107, p. 1599-1606, 2018. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.028

SILVÉRIO, H.A.; FLAUZINO NETO, W.P.; DANTAS, N.O.; PASQUINI, D. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 427-436. 2013. DOI: 10.1016/j.indcrop.2012.10.014

SILVESTRE, A. J. D. et al. Lignans from a hybrid Paulownia wood. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 33, n. 12, p. 1298–1302, 2005. DOI: 10.1016/j.bse.2005.07.004

T AFLICK, T.; SCHWENDLER, L.A.; ROSA, S.M.L.; BICA, C.I.D.; NACHTIGALL, S.M.B. Cellulose nanocrystals from acacia bark–Influence of solvent extraction. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 101, p. 553-561. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.076>

V ALLEJOS, M. E.; FELISSIA, F. E.; AREA, M. C.; EHMAN, N. V.; TARRÉS, Q.; MUTJÉ, P. Nanofibrillated cellulose (CNF) from eucalyptus sawdust as a dry strength agent of unrefined eucalyptus handsheets. **Carbohydrate polymers**, v. 139, p. 99-105, 2016. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.12.004

V IEIRA, A. T. O., NASCIMENTO, A. M., ANDRADE, A. M., et al. Propriedades termoquímicas de briquetes produzidos com finos de carvão vegetal e resíduos de Pinus spp, **Scientia Forestalis**, v. 46, n.119, pp.483-493, 2018. DOI: 10.18671/scifor.v46n119.15

W ANG, J.; CHAE, M.; BEYENE, D.; SAUVAGEAU, D.; BRESSLER, D.C. Co-production of ethanol and cellulose nanocrystals through self-cycling fermentation of wood pulp hydrolysate. **Bioresource Technology**. v. 330, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124969>

W ISE, L.E. et al. Chlorite holocelulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemiceluloses. **Paper Trade Journal**, v. 122, p. 35-43. 1946.

X IA, G.; WAN, J.; ZHANG, J.; ZHANG, X.; XU, L.; WU, J.; ZHANG, J. (2016). Cellulose-based films prepared directly from waste newspapers via an ionic liquid. **Carbohydrate polymers**, v; 151, p. 223-229, 2016. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.05.080

Y U, H.; QIN, Z.; LIANG, B.; LIU, N.; ZHOU, Z.; CHEN, L. Facile extraction of thermally stable cellulose nanocrystals with a high yield of 93% through hydrochloric acid hydrolysis under hydrothermal conditions, **J. Mater. Chem. A** 1. p. 3938–3944. 2013. DOI: 10.1039/C3TA01150J

Y U, S.; SUN, J.; SHI, Y.; WANG, Q.; WU, J.; LIU, J. Nanocellulose from various biomass wastes: Its preparation and potential usages towards the high value-added products. **Environmental Science and Ecotechnology**, v. 5, p. 100077, 2021. DOI: 10.1016/j.es.2020.100077

Z HANG, H.; CHEN, Y.; WANG, S.; MA, L.; YU, Y.; DAI, H.; ZHANG, Y. Extraction and comparison of cellulose nanocrystals from lemon (Citrus limon) seeds using sulfuric acid hydrolysis and oxidation methods. **Carbohydrate Polymers**. v. 238. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116180>

Z HAO, H. et al., Studying cellulose fiber structure by SEM: XRD, NMR and acid hydrolysis. **Carbohydr. Polym.** v. 68, n. 2, p. 235–241. 2007. DOI: 10.1016/j.carbpol.2006.12.013

5 CAPÍTULO V: CONSIDERAÇÕES FINAIS

A espécie *Paulownia tomentosa* Steud., devido a sua boa produtividade e capacidade de adaptação a inúmeras condições de solo e clima, além das propriedades físicas e químicas, possibilita um campo vasto de estudo sobre os potenciais tecnológicos dessa espécie. Este trabalho teve como objetivo a valorização da madeira de *P. tomentosa*, através da sua caracterização física e química (Cap II), e eficiência na obtenção de bioprodutos (Cap. III e IV).

Considerando-se os resultados verificados no Cap. II “Caracterização física e química da madeira de *Paulownia tomentosa* Steud.”, foi possível identificar potenciais usos para essa madeira, com valorização e agregação de valor à espécie. A partir de então, de acordo com os recursos e infraestrutura disponíveis para a realização do trabalho, optou-se por desenvolver o estudo nas áreas de bioenergia (através da carbonização, torrefação e densificação dessa madeira, como forma de melhoria das propriedades energéticas) e de nanotecnologia (através da produção de nanocelulose, um biopolímero com diversas aplicações tecnológicas). O carvão vegetal e os briquetes torreficados foram avaliados no Cap. III e redigidos em forma de artigo (Potencial bioenergético da madeira de *Paulownia tomentosa* Steud.) e a extração e avaliação da celulose nanocristalina foi descrita também em forma de artigo no cap. IV (“Celulose nanocristalina obtida de madeira de *Paulownia tomentosa* Steud.).

Por fim, conclui-se que os processos aplicados no Cap. III se mostraram eficientes em garantir a melhoria das propriedades física e químicas da madeira de *P. tomentosa* para bioenergia. Além disso, o isolamento da celulose nanocristalina a partir da madeira de *P. tomentosa* foi confirmado, conforme apresentado no Cap. IV. Os briquetes torreficados e a celulose nanocristalina, por terem sido produzidos a partir de serragem, ganham destaque também na questão ambiental, pois apresentam um potencial de aproveitamento de resíduos do processamento da madeira, agregando valor e contribuindo para a economia circular.

Sugere-se que novos trabalhos sejam realizados com a espécie *P. tomentosa*, entre eles: quanto à produção de celulose nanofibrilada (CNF); à cerca do perfil fitoquímico dos componentes presentes nos extrativos, métodos de extração; e a integração de ambos na formulação de compostos bioativos.