



UNIVERSIDADE DO VALE DO TAQUARI – UNIVATES

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*

DOUTORADO EM AMBIENTE E DESENVOLVIMENTO

AVALIAÇÃO QUÍMICA DE LENHOS CARBONIZADOS DE *Araucaria columnaris* SOB DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO COMO COMPARATIVO DE ANÁLISE DE *charcoal* FÓSSIL

Fernanda Marder

Lajeado, março de 2021

Fernanda Marder

AVALIAÇÃO QUÍMICA DE LENHOS CARBONIZADOS DE *Araucaria columnaris* SOB DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO COMO COMPARATIVO DE ANÁLISE DE *charcoal* FÓSSIL

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, da Universidade do Vale do Taquari - UNIVATES, como parte da exigência para obtenção do grau de Doutor em Ambiente e Desenvolvimento na área de concentração Tecnologia e Ambiente.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Simone Stülp

Lajeado, março de 2021

Fernanda Marder

**AVALIAÇÃO QUÍMICA DE LENHOS CARBONIZADOS DE *Araucaria columnaris* SOB DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO
COMO COMPARATIVO DE ANÁLISE DE *charcoal* FÓSSIL**

A Banca examinadora abaixo aprova a Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento, da Universidade do Vale do Taquari - UNIVATES, como parte da exigência para a obtenção do grau de Doutor em Ambiente e Desenvolvimento, na área de concentração Tecnologia e Ambiente:

Lajeado, 15 de março de 2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que ao longo desses quatro anos colaboraram para o estudo desse projeto de pesquisa.

Aos meus pais, que estão sempre ao meu lado me apoiando e me incentivando a ser cada dia melhor.

Meus irmãos, Günther e Franklin, meus sobrinhos, Augusto e Daniel e minha família.

Ao meu noivo Robson que encontrei ao longo dessa jornada. Pelo apoio, incentivo e paciência nessa importante etapa da minha vida.

A minha orientadora, Dr^a Simone Stülp. Uma excelente profissional, além de ser uma pessoa maravilhosa que gosto muito. Obrigada, professora!

Ao professor Eduardo Ethur, pela paciência nas intermináveis horas de aula para compreender a química envolta do FTIR.

Ao professor André Jasper, por me apresentar um mundo novo; dos paleoincêndios e charcoal.

Ao professor Dr. Dieter Uhl, pelas contribuições ao projeto e por ser uma pessoa incrivelmente receptiva pelos poucos momentos que passamos juntos.

A Daniela Mueller de Lara, minha colega de UNISC e amiga, ao qual tive o prazer de reencontrar pela vida.

Aos profissionais e pesquisadores do NEMP/UNIVATES, pelas contribuições e desenvolvimento da pesquisa.

A todos os professores e colegas do PPGAD que contribuíram para o meu crescimento e amizade ao longo dos anos.

Aos colegas de laboratório pelo companheirismo e chimarrão ao longo deste estudo.

Ao Museu de Ciências da Univates pela contribuição e esforços neste trabalho.

A CAPES, pelo auxílio financeiro durante toda essa jornada e pela oportunidade de desenvolvimento que essa Bolsa me concedeu.

Muito obrigada a todos por esses quatro anos!

“O mundo mudou. Posso senti-lo na água, posso senti-lo na terra, posso senti-lo no ar. Muito do que havia está perdido, pois nenhum dos que se lembram está vivo”

Senhor dos Anéis – A Sociedade do Anel

J. R. R. Tolkien

RESUMO

Diante do cenário de preocupações com as mudanças ambientais, o estudo das alterações climáticas se tornam essenciais para entendermos a trajetória de vida da Terra. Com esse intuito, a pesquisa busca a compreensão das mudanças climáticas e das flutuações da quantidade de oxigênio atmosférico através das eras geológicas, carbonizando o lenho de *Araucaria columnaris* em concentrações de oxigênio variadas e temperaturas de 450 °C e 600 °C, e comparando-os ao *charcoal* fóssil do Afloramento Quitéria. Nesse estudo, a queima do lenho ocorreu com o uso do TGA, sob atmosferas de 21% O₂ (450 °C e 600 °C) e 30% (450 °C e 600 °C) de O₂, como também em atmosfera inerte. Posteriormente analisadas em FTIR, no qual indicaram que a quantidade de oxigênio tem influência na degradação do lenho e amostras em 450°C tem maiores semelhanças com lenho *in natura*, e em atmosfera de 30%, houve maior degradação do lenho que em 21% de O₂. Aplicando a análise multivariada, no cruzamento de dados, observou-se uma distinção dos lenhos carbonizados com o *charcoal* fóssil, sendo inconclusiva a temperatura de queima do *charcoal* bem como a composição de oxigênio atmosférico. A anatomia do lenho se observou em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) sob diferentes aumentos as faces dos planos estruturais e comparados a bibliografias de estudos desenvolvidos nessa área. Assim, o trabalho destacou um padrão na carbonização do lenho em ambas as atmosferas estudadas, com alterações significativas na estrutura física e química em todas as amostras. A queima com oxigênio e temperaturas elevadas degradou com maior rapidez e intensidade, observando nos detalhes anatômicos que caracterizam as gimnospermas. Conclui-se que a quantidade de oxigênio disponível na atmosfera tem influência no processo dos incêndios, mas a temperatura de carbonização também acelera o processo de decomposição dos lenhos. O estudo da estrutura atmosférica se tornou vital para entendimento e compreensão das mudanças climáticas e das flutuações de oxigênio atmosférico.

Palavras-chave: *Charcoal*. Oxigênio atmosférico. Análise Termogravimétrica. Análise multivariada. Microscopia eletrônica de varredura.

ABSTRACT

Faced with the scenario of concerns about environmental changes, the study of climate change becomes essential to understand the life trajectory of Earth. Therefore the research seeks to understand climate change and fluctuations in the amount of atmospheric oxygen across geological eras, carbonizing the *Araucaria columnaris* wood at varying oxygen concentrations and temperatures of 450 °C and 600 °C, and comparing it those to the fossil coal of the Quitéria Outcrop. In this study, pyrolysis occurred with the use of TGA, under atmospheres of 21% O₂ (450 °C and 600 °C) and 30% O₂ (450 °C and 600 °C), as well as in an inert atmosphere. Subsequently analyzed in FTIR, which indicate that the amount of oxygen has an influence on the degradation of the wood and samples at 450 °C have greater similarities with fresh wood. The pyrolysis with oxygen and elevated temperatures degraded with greater speed and intensity, observing the anatomical details that characterize the gymnosperms. Applying the multivariate analysis, in the crossing of data, a distinction was made between the charred wood and the fossil charcoal, with the charcoal burning temperature as well as the atmospheric oxygen composition being inconclusive. The wood anatomy was observed in Scanning Electron Microscopy (SEM) under different magnifications on the faces of the structural planes and compared to bibliographies of studies developed in this area. Thus, the work highlighted a pattern in the carbonization of wood in both studied atmospheres, with significant changes in the physical and chemical structure in all samples. Burning with oxygen and elevated temperatures degraded with greater speed and intensity, observing the anatomical details that characterize gymnosperms. It is concluded that the amount of oxygen available in the atmosphere has an influence on the fire process, but the carbonization temperature also accelerates the wood decomposition process. The study of the atmospheric structure has become vital for understanding and understanding of climate changes and fluctuations in atmospheric oxygen.

Keywords: *Charcoal*. Atmospheric oxygen. Thermogravimetric analysis. Multivariate analysis. Scanning electron microscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição geográfica das Araucariaceae	24
Figura 2 – Floresta de <i>Araucaria columnaris</i> , popularmente conhecida como araucária-de-cook	25
Figura 3 – Porcentagem de O ₂ livre na paleoatmosfera para que ocorra a combustão na “janela de fogo”	28
Figura 4 – Exemplar de sedimento rochoso com a presença de <i>charcoal</i> do Afloramento Quitéria	32
Figura 5 – Amostra de <i>charcoal</i> com características anatômicas preservadas	33
Figura 6 – Classificação dos incêndios florestais e o tipo de combustível carbonizado. A) Incêndios de superfície. B) Incêndios de dossel. C) Incêndios subterrâneos	36
Figura 7 – Mudanças químicas no lenho durante o processo de carbonização.	37
Figura 8 – Estrutura molecular da celulose	39
Figura 9 – Monômeros de açúcar, componentes da hemicelulose	40
Figura 10 – Esquema geral da lignina	41
Figura 11 – Constituintes químicos dos lenhos	42
Figura 12 – Um termograma de carvão betuminoso em atmosfera controlada	44
Figura 13 – Exemplo de espectro de absorção infravermelho de um filme de poliestireno	46
Figura 14 – Desenho esquemático representando os componentes básicos do MEV	51
Figura 15 – Distribuição dos continentes durante o Período Permiano	53
Figura 16 – Tabela de correlação cronoestratigráfica global	54
Figura 17 – Mapa da área da Bacia do Paraná e distribuição no território brasileiro	57
Figura 18 – Simulação do ecossistema costeiro dominado por leques de <i>washover</i> preservado no Afloramento Quitéria Reconstrução paleoecológica do intervalo de deposição de <i>charcoal</i> (A); detalhe da comunidade vegetal formadora da turfeira (A1); reconstrução paleoecológica do intervalo clástico sobreposto (B); detalhe da comunidade vegetal do intervalo clástico (B1)	58
Figura 19 – Afloramento Quitéria no município de Pantano Grande/RS	59
Figura 20 – Resumo ilustrativo da tese	62
Figura 21 – Fragmento de lenho da espécie <i>Araucaria columnaris</i> com amostras utilizadas	63

Figura 22 – Vista do Afloramento Quitéria e amostras de <i>charcoal</i> fóssil localizadas	64
Figura 23 – Resumo dos procedimentos realizados no TGA	65
Figura 24 – Resumo dos procedimentos adotados na confecção das pastilhas de KBr e leitura no espectro de infravermelho	67
Figura 25 – Procedimento da análise multivariada dos dados de estudo	69
Figura 26 – Procedimentos adotados na análise das características anatômicas dos <i>charcoal</i>	69
Figura 27 – Curvas TGA para o lenho carbonizado, produzidos em diferentes concentrações de oxigênio e taxa de aquecimento de 25 °C min ⁻¹	73
Figura 28 – Curvas DTG para o lenho carbonizado, produzidos em diferentes concentrações de oxigênio e taxa de aquecimento de 25 °C min ⁻¹ .	75
Figura 29 – Curvas TGA para o lenho carbonizado, <i>in natura</i> e <i>charcoal</i> fóssil produzidos em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 25 °C min ⁻¹ .	77
Figura 30 – Curvas DTG para o lenho carbonizado, <i>charcoal</i> fóssil e lenho <i>in natura</i> produzidos em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 25 °C min ⁻¹ . Gráfico contendo tratamento de 50 pontos de <i>Smooth</i> para melhor análise	79
Figura 31 – Espectros de FTIR do lenho carbonizado a 21% e 30% de O ₂ , a 600 °C e <i>in natura</i> . Gráfico contendo tratamento de 67 pontos de <i>Smooth</i> e linha e correção de linha de base para melhor análise	82
Figura 32 – Espectros de FTIR do lenho carbonizado à 30% de O ₂ , à 450 e 600 °C, e <i>in natura</i> . Gráfico contendo tratamento de 67 pontos de <i>Smooth</i> e correção de linha de base para melhor análise.	84
Figura 33 – Espectros de FTIR do <i>charcoal</i> fóssil, proveniente do Afloramento Quitéria. Gráfico contendo tratamento de 50 pontos de <i>Smooth</i> e correção de linha de base para melhor análise	86
Figura 34 – Representação dos <i>scores</i> para PC1 versus PC2 para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente em TGA para <i>A. Columnaris</i> em 450 °C e 600 °C em atmosferas de 21% e 30% O ₂ , <i>charcoal</i> fóssil e lenhos <i>in natura</i> .	87
Figura 35 – <i>Loadings</i> da componente principal 1 (a) e da componente principal 2 (b) para as amostras de lenhos carbonizados em TGA para <i>A. Columnaris</i> em 450 °C e 600 °C em atmosferas de 21% e 30% de O ₂ .	89
Figura 36 – Amostras de lenho carbonizadas em TGA a 21% O ₂ 450 °C, posteriormente analisadas em FTIR e observadas no MEV. (A) Corte transversal; (B) Corte radial; (C) Corte tangencial.	94
Figura 37 – Amostras de lenho carbonizadas em TGA a 30% O ₂ 450 °C, posteriormente analisadas em FTIR e observadas no MEV. (A) Corte transversal; (B) Corte radial; (C) Corte tangencial.	94
Figura 38 – Amostras de lenho carbonizadas em TGA a 21% O ₂ 600°C, posteriormente analisadas em FTIR e observadas no MEV. (A) Corte transversal; (B) Corte radial; (C) Corte tangencial.	95
Figura 39 – Amostras de lenho carbonizadas em TGA a 30% O ₂ 600°C, posteriormente analisadas em FTIR e observadas no MEV. (A) Corte transversal; (B) Corte radial; (C) Corte tangencial.	95

LISTAS DE QUADROS

Quadro 1 – Composição química do lenho	38
Quadro 2 – Carbonização do lenho em diferentes temperaturas	42
Quadro 3 – Quantidade de amostras utilizadas nos experimentos realizados	66

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CP	Componentes Principais
CP1	Primeira Componente Principal
CP2	Segunda Componente Principal
CTPPA/Univates	Centro Tecnológico de Pesquisa e Produção de Alimentos da Univates
DTG	<i>Derivative Thermogravimetry</i> - Termogravimetria Derivada
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
HCA	<i>Hierarchical Clustering Analysis</i> - Análise por Agrupamento Hierárquico
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> - União Internacional da Química Pura e Aplicada

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIR	Infravermelho Médio
NEMP/Univates	Núcleo de Eletroquímica e Materiais Poliméricos da Univates
PAH	<i>Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos</i>
PCA	<i>Principal Component Analysis</i> - Análise de Componentes Principais
PPGAD/Univates	Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Desenvolvimento da Univates
Ro	Refletância da vitrinita
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> – Análise por Termogravimetria

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Percentual
°C min ⁻¹	Grau Celsius por minuto
atm	Pressão Atmosférica (pressão)
Au	Ouro (elemento químico)
C	Carbono (elemento químico)
Ca	Cálcio (elemento químico)
Cl	Cloro (elemento químico)
Cl ₂	Cloro gasoso (composto de químico)
cm	Centímetro (comprimento)
cm ⁻¹	Comprimento de onda (comprimento)
cm ³	Centímetro cúbico (volume)
Ca	Cálcio (elemento químico)
CO ₂	Gás carbônico (composto de químico)
H	Hidrogênio (elemento químico)

K	Potássio (elemento químico)
KBr	Brometo de Potássio (composto de químico)
m	Metro (comprimento)
Mg	Magnésio (elemento químico)
mg	Miligrama (massa)
mm	Milímetro (comprimento)
Mg	Magnésio (elemento químico)
N	Nitrogênio (elemento químico)
N ₂	Nitrogênio gasoso (composto de químico)
Na	Sódio (elemento químico)
°	Graus
O ₂	Oxigênio Atmosférico (composto de químico)
O	Oxigênio (elemento químico)
°C	Grau Celsius (temperatura)
P	Fósforo (elemento químico)
μm	Micrômetro (comprimento de Onda)
C%	Teor de carbono, em %

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1 Família Araucariaceae	22
2.2 Incêndios vegetacionais	25
2.2.1 Janela do Fogo	25
2.2.2 Flutuações do oxigênio atmosférico	29
2.3 <i>Charcoal</i> – carvão vegetal macroscópico	31
2.4 Processo de carbonização do material vegetal	34
2.5 Composição química dos lenhos <i>in natura</i>	38
2.6 Análise e caracterização dos materiais	43
2.6.1 Análise por Termogravimetria	43
2.6.2 Método de Espectroscopia de infravermelho	45
2.6.3 Método de análise multivariada	48
2.6.4 Análise por Componentes Principais (PCA)	48
2.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	50
2.7 Mudanças climáticas e evolução dos biomas terrestres	52
2.7.1 Período Permiano	52
2.7.2 Bacia do Paraná	55
2.7.3 Afloramento Quitéria	57
3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	61
3.1 Caracterização e coleta da <i>Araucaria columnaris</i>	62
3.2 Localização e característica do <i>charcoal</i> fóssil	63
3.3 Análise por termogravimetria	64
3.4 Análise por Espectroscopia no infravermelho por transformada de <i>Fourier</i>	66
3.5 Análise multivariada	68
3.6 Microscópio Eletrônico de Varredura	69
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.1 Caracterização dos lenhos por análise termogravimetria	71
4.1.1 Caracterização dos lenhos em atmosfera contendo oxigênio	71

4.1.2 Caracterização dos lenhos em atmosfera inerte	76
4.2 Caracterização do lenho por espectroscopia do infravermelho	80
4.3 Análise multivariada dos lenhos e <i>charcoal</i> fóssil	86
4.4 Análise das amostras de lenho em Microscópio Eletrônico de Varredura	93
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	98
REFERÊNCIAS	102
APÊNDICE	118

1 INTRODUÇÃO

A importância do fogo aumentou e diminuiu em associação com as mudanças no clima e nas condições paleoatmosféricas. Muito antes do surgimento dos humanos na Terra, o fogo desempenhou um papel fundamental na origem das adaptações das plantas, bem como na distribuição dos ecossistemas (PAUSAS; KEELEY, 2009). Essa perspectiva contrasta com a visão clássica de que a distribuição de plantas e animais podem ser explicadas apenas pelo clima e pelo solo. Ecologistas, biogeógrafos e paleobotânicos há muito ignoram o fogo como um processo chave do ecossistema, porém sua importância está sendo revelada pelas tentativas de modelar a mudança global da vegetação (PAUSAS; KEELEY, 2009; BOND; KEELEY, 2005).

Na busca da compreensão das mudanças dos sistemas terrestres em tempos profundos, os paleoincêndios devem ser levados em consideração. A investigação do fogo no meio ambiente, o modo atuante no papel na atmosfera/clima e a regulação do oxigênio atmosférico do planeta, ainda é um tema que está se desenvolvendo em pesquisas (FLANNIGAN *et al.*, 2009; SCOTT *et al.*, 2017; GLASSPOOL *et al.*, 2015).

As mudanças na concentração de oxigênio atmosférico é um dos fatores a serem estudados nos paleoincêndios, uma vez que a ignição do combustível e a subsequente propagação dos incêndios dependem da disponibilidade de oxigênio (BELCHER; MCELWAIN, 2008; BELCHER *et al.*, 2010; UHL; JASPER; SCHWEIGERT, 2012). Os estudiosos Scott e Glasspool (2006), Scott (2000),

abordam que o registro fóssil de *charcoal* pode ter sido influenciado, em longo prazo, nas variações nas concentrações de oxigênio atmosférico e que tais mudanças têm sido uma das principais causas de variações na ocorrência de paleoincêndios.

O *charcoal*, detrito lenhoso, é um dos poucos legados duradouros dos incêndios florestais (PINGREE *et al.*, 2016) que fornece informações do registro de atividades culturais, condições climáticas passadas e de um meio de controle cronológico de vida (ASCOUGH *et al.*, 2011). Há uma necessidade urgente de documentar e entender sua ocorrência no passado geológico e o *charcoal* se destaca como um dos mecanismos para entender a história da Terra. Sendo um indicador paleoambiental, paleoclimático e geodinâmico inestimável, devido a registros detalhados e a longo prazo, são interpretados pelo estudo de sua composição botânica, geoquímica, mineralógica, palinológica e petrológica (DAI *et al.*, 2020).

Os autores Scott e Glasspool (2006) revelaram que ao longo de milhões de anos da Terra, flutuações dos níveis de oxigênio na atmosfera influenciaram a evolução biológica e desempenharam um papel integral nos ciclos biogeoquímicos. Uma vez que o oxigênio atmosférico atingiu concentração adequada, os incêndios puderam estar presentes no planeta. Este aumento para a concentração de O₂ está convenientemente acoplado à diversificação nas plantas terrestres (combustível), de forma que desde o início da invasão do solo pelas plantas, o fogo não só tinha combustível, mas também oxigênio suficiente para permitir a reação de combustão (BELCHER, 2013).

O estudo das características anatômicas do lenho após a combustão pode fornecer alguma ideia sobre a intensidade do fogo no passado ou o tipo de material vegetal queimado, (GOSLING; CORNELISSEN; MCMICHAEL, 2019; UMBANHOWAR; MCGRATH, 1998). Estimativas da disposição de oxigênio na atmosfera no momento dos incêndios passados não são comumente feitos, sendo que os *charcoal* nos fornecem informações das interações entre clima, ecologia do fogo e vegetação, interpretando tais interações sob as mudanças climáticas que ocorreram no passado (JASPER *et al.*, 2011).

Diante do cenário de preocupações com as mudanças ambientais que o mundo vem demonstrando, o estudo de alterações climáticas se tornou essencial para entendermos a trajetória de vida da Terra. Trabalhos relacionados a flutuações climáticas vêm sendo realizados para compreender como a quantidade de oxigênio atmosférico varia e influencia nas queimadas da Terra ao longo dos milhões de anos. Utilizando modelos climáticos capazes de reproduzir coerentemente situações do paleoclima, simulando de forma robusta, os acontecimentos que ocorreram na paleoatmosfera. Os estudos relacionados aos paleoincêndios buscam um maior entendimento de como o fogo tem agido no nosso planeta e como as flutuações de oxigênio tiveram influência sobre ele e sobre os ecossistemas (SCOTT; GLASSPOOL, 2006, 2010; BERNER, 2006; BELCHER, 2013; BERGMAN *et al.*, 2004; DAHL *et al.*, 2010; BELCHER; MCELWAIN, 2008).

Nesse contexto, o trabalho desenvolvido busca a compreensão das mudanças climáticas a partir das flutuações da quantidade de oxigênio atmosférico ao longo das eras geológicas. O experimento avaliou as alterações que ocorrem durante o processo de carbonização do lenho da família Araucariaceae, aplicando condições de paleoatmosferas e, posteriormente, comparando quimicamente com amostras encontradas em campo, no caso, *charcoal* fóssil do Período Permiano do Afloramento Quitéria.

O estudo está concentrado na área de **Tecnologia e Ambiente**, aplicando práticas de desenvolvimento de tecnologias e metodologias numa maior compreensão das flutuações atmosféricas ao longo dos milhares de anos. Assim, para o desenvolvimento do presente trabalho, foram propostos os seguintes objetivos:

Realizar o estudo das alterações físico-químicas que ocorrem durante o processo de carbonização dos lenhos de *Araucaria columnaris* sob diferentes concentrações atmosféricas de oxigênio como comparativo de análise de *charcoal* fóssil.

Objetivos específicos:

O trabalho aborda a temática das mudanças atmosféricas, na compreensão de como a flutuação de oxigênio possam ter ocorrido ao longo dos milhares de anos, com:

- a) avaliação do lenho carbonizado em um ambiente atmosférico com níveis de oxigênio variados, como também, em temperaturas variadas.
- b) avaliação da termodegradação entre os lenhos carbonizados em diferentes concentrações de oxigênio e temperaturas variadas e o *charcoal* fóssil por análise termogravimétrica.
- c) obtenção da avaliação e características química dos lenhos carbonizados pelo forno acoplado ao equipamento de TGA, em diferentes níveis de oxigênio e em diferentes temperaturas e a avaliação ocorre via FTIR.
- d) utilização dos dados espectrais dos lenhos carbonizados artificialmente e de *charcoal* fóssil associados à análise multivariada para inferir condições paleoambientais presentes no momento de sua formação.
- e) análise da influência das diferentes concentrações de oxigênio e temperatura sobre a anatomia do lenho gerado a partir da carbonização por termogravimetria.

Para que os objetivos elencados possam ser atingidos, o estudo foi dividido em quatro etapas. Primeiramente, com a **Fundamentação Teórica**, uma revisão teórica abordando temas utilizados neste trabalho, como janela do Fogo, flutuações da concentração de oxigênio atmosférico, carvão vegetal macroscópico (*charcoal*), processo de carbonização de material vegetal, composição química dos lenhos *in natura*, processos térmicos e de análise de materiais, o Período Permiano, Bacia do Paraná e Afloramento Quitéria. Essas contextualizações contribuíram para o desenvolvimento e justificativa para o tema do projeto.

Os **Procedimentos Metodológicos** descreve os procedimentos utilizados na abordagem do estudo, com primeiramente, a localização e da coleta da espécie de Araucária, a localização e características dos *charcoal* fóssil, referente ao Afloramento Quitéria. Seguida pelas análises propostas, termogravimétrica (TGA),

análise de infravermelho (FTIR), análise de microscópio eletrônico de varredura (MEV) e análise multivariada.

Os **Resultados e Discussões** apresentam dados coletados a partir da aplicação da metodologia proposta, com explanação e comparação em forma crítica com artigos, livros e trabalhos já publicados. Por fim, nas **Considerações Finais**, os desfechos construídos com base na integração dos elementos em todo o projeto de estudo.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O capítulo descreve a fundamentação teórica que serviu de embasamento para o desenvolvimento e justificativa do tema do projeto. Assuntos como janela do fogo, flutuações da concentração de oxigênio atmosférico, carvão vegetal macroscópico (*charcoal*), processo de carbonização de material vegetal, composição química dos lenhos *in natura* foram abordados. Os processos térmicos e de análise de materiais, o Período Permiano, Bacia do Paraná e Afloramento Quitéria.

2.1 Família Araucariaceae

Os fósseis encontrados da família Araucariaceae estão entre os mais antigos existentes dos gêneros de coníferas, catalogados desde os períodos Cretáceo, Jurássico e Triássico (KLABUNDE, 2012). Evidências do registro fóssil (ROBINSON, 1989; HE; LAMONT, 2018) mostram que as coníferas se originaram durante o Carbonífero Médio, 340 – 310 Ma, seguindo por uma vasta diversificação durante o Carbonífero até o Permiano e atingindo o pico em 300 – 280 Ma de novas famílias de coníferas existentes e extintas.

As florestas boreais são caracterizadas por coníferas altamente inflamáveis e de alta latitude que queimam durante o verão seco, atualmente. O fogo desempenhou uma função de adaptação das plantas, sendo essencial na origem

das espécies das coníferas e moldagem da evolução dos principais traços funcionais que permitem que persistam no fogo (HE *et al.*, 2012, 2015; HE; LAMONT, 2018). Os fogos da coroa equivalentes hoje são comuns em florestas de coníferas de alta latitude e arbustos temperados. A casca espessa (> 30 mm) fornece proteção contra incêndios de superfície intensos (temperaturas acima de 800 °C por > 10 min) (HE *et al.*, 2012).

Na Eurásia, as florestas boreais são dominadas por espécies coníferas, possuindo casca grossa, espessa e ramos inferiores esparsos, que podem suprimir os incêndios na copa. Dada a antiguidade das florestas de coníferas e seus traços adaptados ao fogo, e as paisagens recém-formadas de 12.000 anos atrás, características funcionais de nível de espécie controlam o regime de fogo nas florestas boreais atuais, destacando o *feedback* positivo das floras em atividades de fogo (HE; LAMONT, 2018).

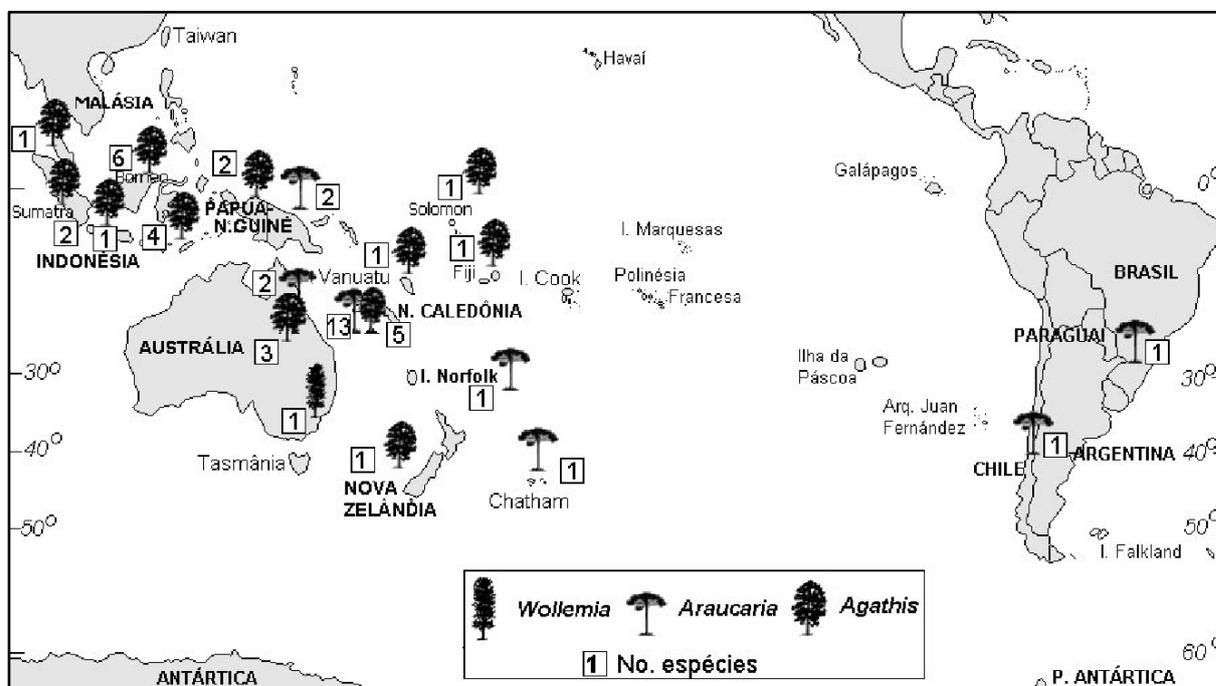
Para a realização deste estudo, foram selecionadas as espécies da família Araucariaceae, gimnospermas atuais que se assemelham a espécies de fósseis catalogadas. As espécies de Araucária são um modelo vivo para o gênero do lenho fóssil das coníferas, um táxon anatomicamente semelhante aos atuais. As coníferas possuem registro fósseis através das eras, iniciando no Carbonífero, Cenozóico, Jurássico, Neogene, Permiano, Paleogene, Triássico (RENNER, 2009).

Cones petrificados de sementes e troncos de árvores de Araucárias estão entre os fósseis vegetais mais preservados e também os mais raros. Estudos paleobotânicos atribuíram Araucariaceae como o mais 'basal' entre as famílias das coníferas, distintos no Triássico Superior alinhado com os Voltziales. No Mesozóico, mostram um padrão de distribuição bi-hemisférico com registros em Gondwana e Laurasia. Evidências fósseis sugerem que, do limite cretáceo-paleogênico até o presente, a família diminuiu gradualmente em número de taxa e distribuição geográfica, desaparecendo no Cretáceo na maior parte do hemisfério norte (KUNZMANN, 2007).

As Araucariaceae vivas (FIGURA 1) consistem em três gêneros, o *Agathis* (Salisbury, 1807), *Araucaria* (Jussieu, 1789) e *Wollemia* (Jones; Hill; Allen, 1995) (KUNZMANN, 2007). São uma das famílias mais interessantes com uma distribuição

principalmente do Hemisfério Sul, América do Sul, Austrália, Nova Zelândia, Nova Guiné, Nova Caledônia e outras ilhas do Pacífico Sul (SETOGUCHI *et al.*, 1998).

Figura 1 – Distribuição geográfica das Araucariaceae.



Fonte: RENNER (2009).

As coníferas são exemplares de componente arbóreo das florestas modernas do Hemisfério Sul (LARA, 2017). A *Araucaria columnaris* (FIGURA 2), tema deste estudo, é conhecida como araucária-de-cook e é de origem da Nova Caledônia, ilha do Pacífico Sul. Com até 60 m de altura, sua principal característica é o formato de coluna estreita e alta, que geralmente é inclinada (BACKES; IRGANG, 2004).

A maior concentração de diversidade específica de Araucariaceae é na Nova Caledônia. Apesar de sua pequena área (19.000 km²), a Nova Caledônia possui uma flora muito rica e distinta, 13 das 19 espécies de *Araucaria* e cinco das 13 espécies de *Agathis* são endêmicas para esta ilha e são bem diversificadas em suas características anatômicas (SETOGUCHI *et al.*, 1998).

Figura 2 – Floresta de *Araucaria columnaris*, popularmente conhecida como araucária-de-cook.



Fonte: BBC (2017).

Podendo atingir até 60 m, com diâmetro maior de 1,0 m, a espécie possui acículas com até 3,5 cm de comprimento de forma ovado-lanceolada aguda e pungente, com folhas curtas, alternadas e algumas mais longas. A floração ocorre na primavera; a frutificação no outono, são comestíveis e se multiplicam por sementes (BACKES; IRGANG, 2004).

2.2 Incêndios Vegetacionais

2.2.1 Janela do Fogo

O fogo é um agente de perturbação no meio ambiente e seus efeitos podem persistir por séculos ou milênios na superfície terrestre. Desencadeando reorganizações bióticas e impulsionando mudanças em muitos biomas e ecossistemas com amplas consequências nos territórios. Impactam profundamente

processos ecológicos, química atmosférica e no ciclo global do carbono (IGLESIAS, YOSPIN, WHITLOCK, 2015; MARLON *et al.*, 2013; VAN ETTEN, 2010).

As reconstruções dos paleoincêndios em diferentes paleoambientes descrevem que os incêndios iniciaram simultaneamente com a origem das plantas terrestres que forneciam combustível e liberavam quantidade suficiente de O₂ para suportar o fogo (JASPER *et al.*, 2013; HE, LAMONT, 2018), desde o Siluriano até o Quaternário (JASPER *et al.*, 2013; GLASSPOOL; EDWARDS; AXE, 2004).

O fogo é um fenômeno físico-químico em que a energia contida nas ligações químicas dos compostos orgânicos são liberadas como luz e calor em um processo de oxidação (MORFIN-RÍOS *et al.*, 2012). No entanto, para a ignição do fogo são necessários elementos do chamado “triângulo do fogo”, como o combustível (os materiais orgânicos), o comburente (oxigênio) e calor (que inicia o processo de combustão) (MORFIN-RÍOS *et al.*, 2012; HE; LAMONT, 2018).

A intensidade das chamas, velocidade e direção de propagação são determinadas pelos combustíveis, pelas condições meteorológicas (vento, temperatura, umidade relativa) e pela topografia da região (MORFIN-RÍOS *et al.*, 2012). O processo de ignição mais importante para inflamar a vegetação, são descargas elétricas presentes em toda a história da Terra. Globalmente, existem cerca de 1,4 bilhão de flashes por ano, e apesar da propagação imediata do fogo que pode ser evitada com a chuva, o combustível pode continuar a arder e levar ao desenvolvimento do fogo após a tempestade (HE; LAMONT, 2018).

A ocorrência dos paleoincêndios está ligada a fatores ambientais, como concentração de oxigênio atmosférico, disponibilidade de combustível e fonte de ignição (SCOTT; GLASSPOOL, 2006; SCOTT; DAMBLON, 2010; MANFROI *et al.*, 2015). Sendo que a interpretação de tais eventos fornece informações significativas paleoambientais (MANFROI *et al.*, 2015). Ao longo dos tempos geológicos, flutuações nos níveis de oxigênio atmosférico influenciaram na evolução biológica e tiveram um papel integral nos mecanismos de *feedback* que regem os ciclos biogeoquímicos da Terra (SCOTT; GLASSPOOL, 2006). Afetando, assim, dramaticamente os regimes de incêndios no passado e as quantidades de *charcoal*

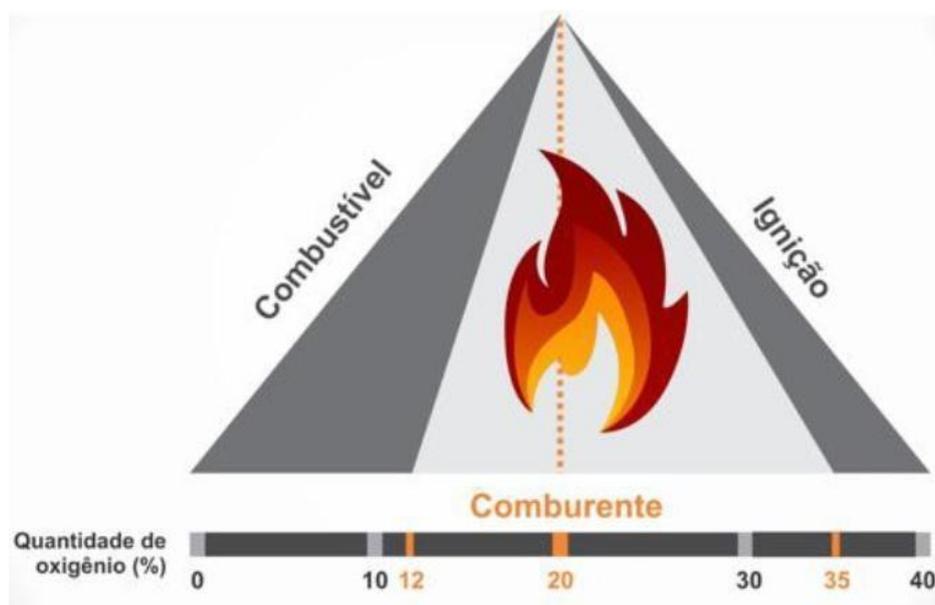
fóssil, que variaram de perto com os níveis atmosféricos estimados de O_2 (HE; LAMONT, 2018).

Estudos de Berner *et al.*, (2003) demonstram alterações do fogo em relação à mistura atmosférica do oxigênio e refletindo nas mudanças dos padrões das antigas queimadas. Segundo dados experimentais descritos por Scott e Glasspool (2006), fornecem as seguintes observações sobre os níveis de O_2 e o fogo no registro fóssil:

- a) em níveis $< 13\%$, exceto em circunstâncias excepcionais, não há incêndios, independentemente do teor de umidade.
- b) entre 13% e 16% , os incêndios seriam raros e só queimariam material vegetal muito seco.
- c) entre 18% e 23% das ocorrências de fogo seriam semelhantes ao nível atmosférico atual de 21% , onde a matéria vegetal (combustível) deve ter um baixo teor de umidade; as estações secas ajudam a efetuar este declínio na umidade do combustível e permitem a rápida propagação da frente da chama e propagação do fogo.
- d) em níveis $> 25\%$ os incêndios se tornam generalizados, especialmente em áreas climáticas mais úmidas, devido à prevalência de ataques de relâmpagos.
- e) em níveis $> 30\%$ de atividade de fogo seria distribuída globalmente.
- f) em níveis $> 35\%$ plantas foram propensas a queimar, independentemente da secagem, resultando em um limite superior de O_2 além do qual os incêndios não podem ser extintos.

Sendo assim, limites estabelecidos definem a “janela do fogo”, dentro da qual os níveis de O_2 são limitados (FIGURA 3). O *charcoal* fóssil, produto de queima do lenho, é classificado como um paleoindicador no registro fóssil (SCOTT, GLASSPOOL, 2006).

Figura 3 – Porcentagem de O₂ livre na paleoatmosfera para que ocorra a combustão na “janela de fogo”.



Fonte: LARA (2017, p. 34).

Altos níveis de oxigênio atmosféricos significavam que a vegetação era passível de incêndios em qualquer época do ano, dependendo somente do processo de ignição para a sua dispersão. A pressão dos incêndios teria superado a morte da vegetação por seca, uma vez que os relâmpagos frequentes e altos níveis de oxigênio promoveram a incidência e intensidade do fogo. Rapidamente, os incêndios se tornaram a principal fonte de morte generalizada das plantas e o gatilho para a liberação de sementes (HE *et al.*, 2015).

Hamad, Jasper e Uhl (2012) descrevem que para obter informações sobre os incêndios são necessários os estudos sobre o registro fóssil de *charcoal* e inertinita, como outras evidências diretas do fogo, como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos pirogênicos (PAHs).

2.2.2 Flutuações do oxigênio atmosférico

Estima-se que ao longo da história da Terra o O₂ atmosférico foi capaz de influenciar a atividade de incêndios florestais onde quer que haja combustível e fontes de ignição. Incêndios florestais consomem grandes quantidades de biomassa, significando que compreender a influência do O₂ no passado na atividade do fogo, tem consequência e longo alcance para a evolução da vida e da biodiversidade da Terra em escalas de tempo geológica (BELCHER et al., 2010).

A abundância do *charcoal* fóssil e o fogo variaram consideravelmente ao longo da história da Terra. Picos de abundância ocorreram durante o Carbonífero e Permiano, consideravelmente mais no Cretáceo. Inversamente, baixa abundância de fósseis durante o Triássico Inferior, Jurássico Inferior, Cretáceo Inferior e o Eoceno para o Holoceno. Vários desses altos e baixos parecem ser explicáveis por variações na concentração de oxigênio na atmosfera (BELCHER, 2013; GLASSPOOL; SCOTT, 2010; SCOOT et al., 2017).

Estudos paleoecológicos oferecem informações sobre a variabilidade do fogo a longo prazo e sua relação com um conjunto mais amplo de condições ambientais do que pode ser observado no momento. Assim, fornecendo um contexto para atividades de incêndio modernas e futuras e identificando as causas e consequências dos incêndios nas escalas locais e globais (IGLESIAS, YOSPIN, WHITLOCK, 2015).

Bergmann, Lenton e Watson (2004), Berner (2001), Glasspool e Scott (2010) revelam que estudos são realizados para estimar a concentração de O₂ durante todo o passado da Terra. Revelando períodos de maiores e menores concentrações atmosféricas e em alguns casos < 12 - 13% O₂ atmosférico. Essas estimativas demonstram um cenário de quando a atividade do fogo poderia ter sido significativamente aumentada, suprimida ou mesmo totalmente desligada (BELCHER et al., 2010).

Estudos apontam que o fogo adquiriu maior frequência no Período Devoniano, quando as folhas e caules de madeira evoluíram. Com o surgimento das

florestas sazonalmente secas, houve o fornecimento de combustível suficiente para incêndios de larga escala generalizados, regulares e condizentes com a evolução de plantas de sementes tolerantes ao fogo (HE; LAMONT, 2018).

A conexão clima/ambiente/fogo e o papel que os incêndios desempenham em diferentes ciclos de nutrientes-chave, alteraram paralelamente o clima global e/ou regional nas mudanças ambientais ao longo do tempo, se tornaram um importante meio de conhecer os palaeoincêndios (HAMAD; JASPER; UHL, 2012). Em relação à presença humana, a partir do Holoceno, evidências arqueológicas e etnográficas indicam o uso do fogo em queimadas para suprimento de alimentos e recursos. No entanto, não há indícios que o fogo humano tenha interferido nas concentrações atmosféricas (MARLON *et al.*, 2013).

Durante o Paleozoico, a vegetação passou por uma maior diversificação e transformação, com as mudanças dos níveis de O₂. No início do Devoniano os níveis O₂ caíram para ≈ 13%, voltando-se a elevar de forma constante até 21% no Mississipiano Médio. Continuando através do Carbonífero e Permiano, atingindo 30% de O₂ no início do Guadalupiano (SCOTT; GLASSPOOL, 2006).

O oxigênio atmosférico mostra um grande pico, aproximadamente 30% no Paleozoico Tardio – Permiano, e valores menos elevados vistos na fronteira do Siluriano/Devoniana; uma variação entre 15% e 20% de O₂ durante o Período Cambriano e Ordoviciano (BERNER, 2006).

As condições climáticas e de combustível foram propícias à combustão no Período Permiano; tendo altas temperaturas, chuvas moderadas, forte sazonalidade e O₂ atmosférico chegando a 30% no final do período. É possível afirmar que a frequência do fogo aumentou progressivamente em muitos ecossistemas (HE; LAMONT, 2018; HE *et al.*, 2015). O "evento" de extinção em massa final do Permiano representa a crise biológica mais grave durante todo o Paleozoico, durante o qual vários grupos de organismos marinhos e terrestres sofreram grandes perdas de biodiversidade (HAMAD; JASPER; UHL, 2012).

No limite Permo-Triássico, o O₂ obteve uma queda acentuada de 30% para 15% (BERNER, 2006), tornando os palaeoincêndios escassos ou mesmo

inexistente, conforme registros (publicados) do *charcoal* e outras evidências diretas (HAMAD; JASPER; UHL, 2012; BELCHER; MCELWAIN, 2008; SCOTT, 2000; UHL *et al.*, 2008, 2010).

2.3 *Charcoal* – carvão vegetal macroscópico

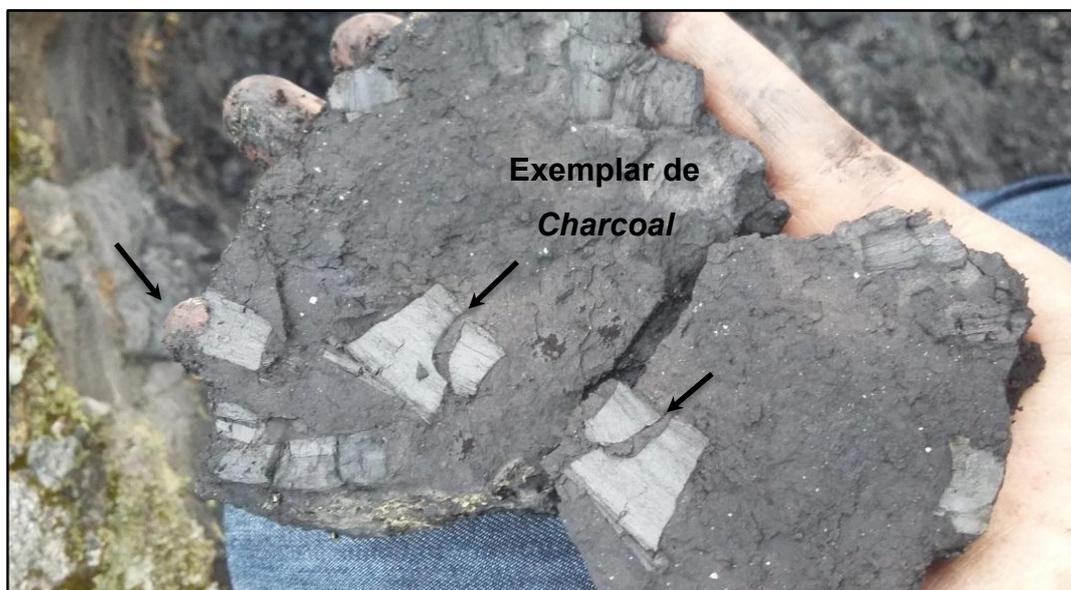
O Carvão Vegetal Macroscópico, *charcoal*, é produzido da combustão da vegetação (SCOTT, 2010), resultado da ausência de oxigênio. Sofrendo carbonização a partir do soterramento em ambiente anóxico, dos quais as estruturas vegetais permanecem preservadas ao longo de milhões de anos (LARA, 2017; O'KEEFE *et al.*, 2013)

Quando o lenho é queimado passa pelo processo de diagênese/carbonificação, com o soterramento e aumento da temperatura. A compactação e carbonificação dos tecidos (LARA, 2017), transformando em carvão vegetal macroscópico, o *charcoal*. Antes de ser depositado em sequencias sedimentares, o *charcoal* pode flutuar por um tempo considerável (horas, dias ou semanas) e transportado por longas distâncias para lagos e pântanos através de escoamento superficial e vento (POWER *et al.*, 2010; SCOTT, 2010).

O tamanho e a anatomia das partículas de *charcoal* são um controle importante das distâncias de transporte e a quantificação de cada fração de tamanho informa sobre as áreas de origem (HAWTHORNE *et al.*, 2018) depositados em sequências terrestres, em sedimentos costeiros e mesmo em profundidades marinhas (SCOTT, 2010).

O *charcoal* (FIGURA 4) possui coloração preta, brilhante sedosa e paredes celulares homogeneizadas, além de detalhes anatômicos preservados facilmente identificadas a olho nu, mais facilmente reconhecido quando os espécimes estão secos (GLASSPOOL; EDWARDS; AXE, 2006; SANTOS *et al.*, 2016; BELCHER, 2013).

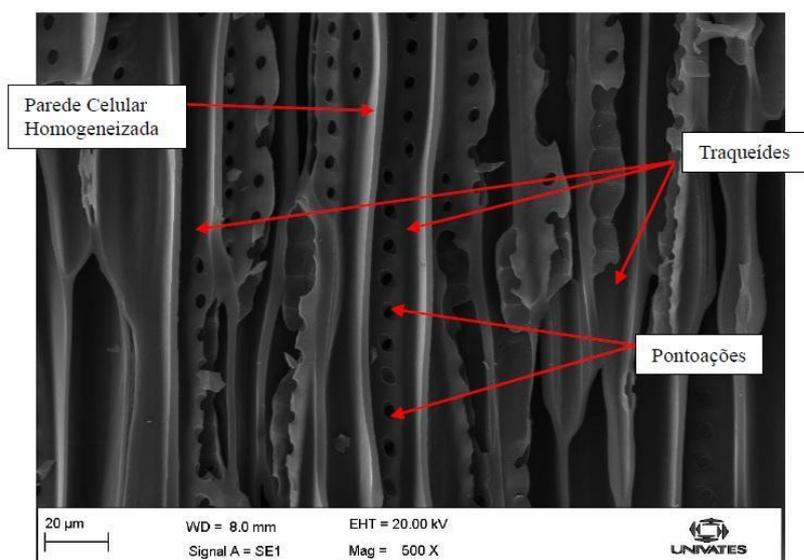
Figura 4 – Exemplo de sedimento rochoso com a presença de *charcoal* do Afloramento Quitéria.



Fonte: Autora, (2019)

Durante a carbonização, as unidades estruturais predominantemente não aromáticas de tecidos orgânicos são convertidas em unidades aromáticas condensadas, processo que resulta em *charcoal* altamente reflexivo, quimicamente inerte e fisicamente quebradiço. Também, preservando os detalhes anatômicos (FIGURA 5) e fornecendo um meio pelo qual estes tecidos podem ser identificados (GLASSPOOL; EDWARDS; AXE, 2006).

Figura 5 – Amostra de *charcoal* com características anatômicas preservadas.



Fonte: Osterkamp, (2017 p. 30).

Os núcleos de sedimentos são excelentes repositórios de informações paleofíticas que nos fornecem componentes para reconstruir a história da bacia hidrográfica, bem como o caráter mutável das ligações clima/vegetação/fogo (IGLESIAS; YOSPIN; WHITLOCK, 2015). O estudo dos fragmentos de *charcoal* encontrados nos fornece informações sobre as condições climáticas, as características da vegetação presente na área e a ocorrência de paleoincêndios, devido à quantidade de amostras distribuída nos perfis de solo (GOUVEIA *et. al*, 2002).

O carvão mineral se difere do *charcoal* por ser uma rocha sedimentar de coloração escura e ser formado por uma complexa e variada mistura de componentes orgânicos (restos de vegetação pré-histórica) fossilizados ao longo de milhões de anos, característica dos combustíveis fósseis. Esse material se forma a partir do acúmulo de vegetação em pântanos/regiões lodosas, sob uma lâmina de água e cobertos por argilas/areia (gerando bacias sedimentares). Com o aumento da temperatura e pressão, há expulsão do oxigênio e do hidrogênio do meio e concentrando o carbono como produto final. (COSMO *et al.*, 2020).

Os trabalhos relacionados aos paleoincêndios buscam um maior entendimento de como o fogo atuou e como as flutuações de oxigênio tiveram

influência sobre ele e sobre os ecossistemas (SCOTT; GLASSPOOL, 2006, 2010; BERNER, 2006; BELCHER, 2013; BERGMAN *et al.*, 2004; DAHL *et al.*, 2010; BELCHER; MCELWAIN, 2008; LARA, 2017; JASPER, 2013; FALCON-LANG, 2000; UHL *et al.* 2004, 2008).

O estudo do *charcoal* se torna um desafio, pois agrupa diferentes componentes do carbono, diversos graus de complexidade e cuja caracterização demanda tempo e alto custo. Sua distinção pode ser feita parcialmente por métodos rápidos que requerem nenhum ou poucos preparos de amostras, mas estes são insuficientes para o completo entendimento da estrutura e características (DIAS JR. *et al.*, 2019).

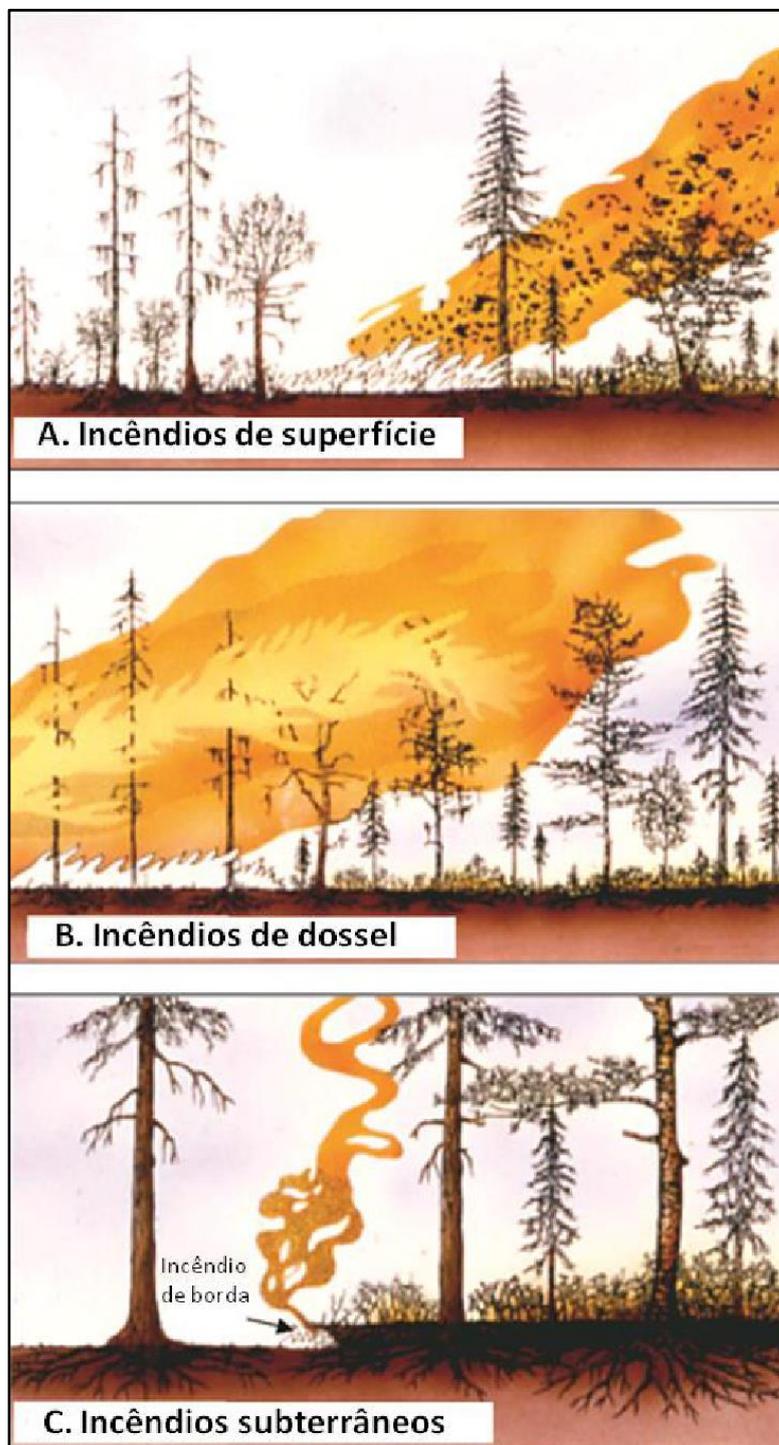
2.4 Processo de carbonização do material vegetal

O fogo é um fenômeno natural desempenhando um papel positivo a na Terra e os primeiros humanos foram capazes de usar o fogo para fins úteis e produtivos, como uma fonte de calor, para cozinhar, caça e práticas agrícola (SCOTT *et al.*, 2017). A madeira é um material heterogêneo composto por células que desempenham funções específicas numa árvore que, ao entrar em contato com o fogo sofrem mudanças químicas e estruturais (FIGUEROA; MORAES, 2009; COHEN-OFRI *et al.*, 2006).

O processo de carbonização é caracterizado pela pirólise do material orgânico na ausência de oxigênio. O efeito do aumento da temperatura do lenho resulta na expulsão de materiais voláteis, que quando misturados com o ar, queimarão proporcionando calor para a reação. Os resíduos não queimados podem ser denominados de *charcoal* (SCOTT; DAMBLON, 2010). Portanto, o *charcoal* é o produto da queima da madeira numa atmosfera pobre em oxigênio, onde ocorrem mudanças significativas durante o processo de carbonização. À medida que a temperatura aumenta, os principais componentes estruturais da madeira (hemicelulose, celulose e lignina) degradam-se, enquanto a água, CO, CO₂ e outros gases são liberados (ASCOUGH *et al.*, 2010).

Nos incêndios florestais, a produção de *charcoal* depende de fatores como combustíveis e a natureza do incêndio (FIGURA 6), podendo ocorrer de forma independente ou continuada, classificados como: (A) incêndio de superfície, queimando vegetação baixa como capim, arbustos e pequenas árvores; (B) incêndio dossel, se propagando nas copas das árvores e (C) incêndios de solo ou subterrâneo/turfa que se caracteriza por queimar restos de vegetação, turfas, folhas secas, galhos, gramíneas (SCOTT, 2000; CARDOSO, 2017).

Figura 6 – Classificação dos incêndios florestais e o tipo de combustível carbonizado. A) Incêndios de superfície. B) Incêndios de dossel. C) Incêndios subterrâneos.



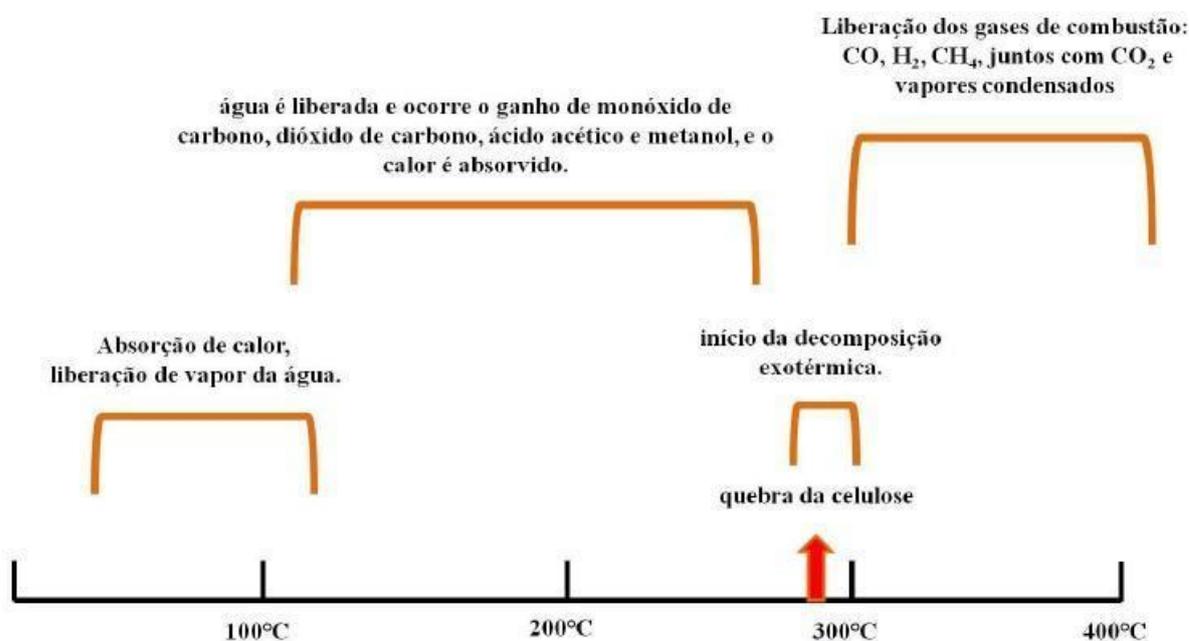
Fonte: CARDOSO, (2017, p. 14).

Assim, o processo de degradação térmica visa eliminar partes dos componentes constituídos na madeira, resultando na formação de ligações entre cadeias de carbonos, onde estruturas cíclicas e/ou aromáticas são formadas com o aumento da temperatura, sendo o principal constituinte do *charcoal* (DIAS JR. *et al.*, 2019; KNICKER, 2007; PEREZ *et al.*, 2004).

As mudanças químicas que ocorrem no lenho dependem da temperatura e ditam diretamente à composição elementar e isotópica, a aparência física e a estrutura química do carvão, influenciando fortemente o comportamento pós-deposicional. A reconstrução das temperaturas da produção de *charcoal* é de grande interesse no estudo, dados de incêndios florestais naturais sugerem uma faixa entre $< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto a temperatura estimada de produção de *charcoal* em fornos de hipocaustos romanos é de $330 - 410\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os métodos tradicionais de produção antropogênico têm um alcance de $300 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto processos industriais como queima de cerâmica tendem a envolver temperaturas mais altas e acima de $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ASCOUGH *et al.*, 2010).

As mudanças no lenho carbonizado e suas transformações químicas à medida que há aumento de temperatura estão exemplificadas na Figura 7.

Figura 7 – Mudanças químicas no lenho durante o processo de carbonização.



Em atmosfera inerte, a maior perda de massa da celulose ocorre em 300 °C e 400 °C, da hemicelulose entre 250 °C e 350 °C, e lignina entre 250 °C e 450 °C. A perda de massa alcança 80%, 95% e 60% para a celulose, a hemicelulose e a lignina respectivamente, com temperaturas até 600 °C (FIGUEROA; MORAES, 2009).

2.5 Composição química dos lenhos *in natura*

O lenho é um material biológico, heterogêneo com elevada variabilidade em relação as suas características e propriedades (BRAZ *et al.*, 2013). Todos os componentes que ele possui estão presentes em quantidades específicas, com características bem definidas que podem ser influenciadas de acordo com a localização da planta no ambiente (ANDRADE *et al.*, 2010).

Os componentes da madeira estão divididos em elementos de alta massa molecular que são a celulose, as hemiceluloses e a lignina; e de baixa massa molecular, os extrativos e as cinzas (BALLONI, 2009). Estes, compostos por elementos de Carbono (C), o Hidrogênio (H), o Oxigênio (O) e o Nitrogênio (N). Além de pequenas quantidades de Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg) e outros (QUADRO 1), constituindo as substâncias minerais existentes na madeira (KLOCK; ANDRADE, 2013).

Quadro 1 – Composição química do lenho.

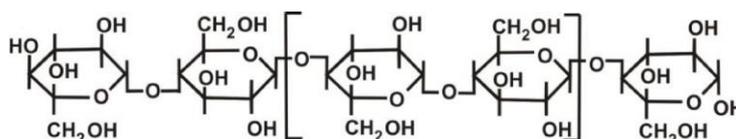
Elemento	Porcentagem (%)
Carbono	49 - 50
Hidrogênio	6
Oxigênio	44 - 45
Nitrogênio	0,1 - 1

Fonte: KLOCK e ANDRADE, (2013, p. 26).

A celulose é o componente majoritário do lenho, apresentando em torno de 40 % – 45% da estrutura, compondo a maior parte da parede celular dos vegetais, tanto em gimnospermas, quanto em angiospermas (FIGUEROA; MORAES, 2009;

KLOCK; ANDRADE, 2013). Polímero de cadeia linear insolúvel em água em solventes orgânicos neutros, ácidos, hidróxidos diluídos, todos à temperatura ambiente, consistindo de unidades β -D-anidroglicopirranose (FIGURA 8)*(BALLONI, 2009).

Figura 8 – Estrutura molecular da celulose.

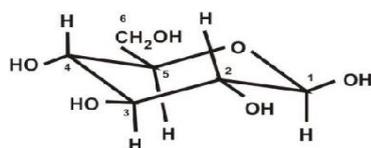


Fonte: FIGUEIREDO (2009, p. 10).

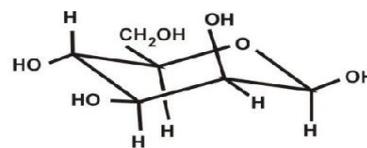
Durante a carbonização, a celulose sofre maior degradação entre as temperaturas de 260 e 370 °C. Sendo que acima de 370 °C, a celulose se decompõe quase que por completo em um intervalo de tempo curto (COSTA, 2016).

A hemicelulose é uma fração de polissacarídeos totais (FIGURA 9), com aproximadamente 20% do constituinte do lenho seco. Dos quais, a maior parte é solúvel em soluções alcalinas diluídas, se hidrolisam facilmente em ácidos diluídos para açúcares (BALLONI, 2009; FIGUEROA; MORAES, 2009). O composto é formado por duas classes de substâncias: a xilanas (típicas de madeira folhosas) e as glucomananas, característica de madeira de coníferas (BALLONI, 2009).

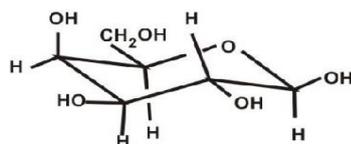
Figura 9 – Monômeros de açúcar, componentes da hemicelulose.



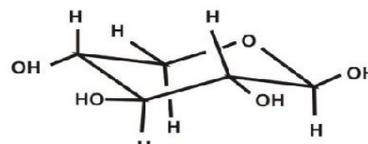
β -D-Glucose
 β -D-Glucopiranosose
 β -D-Glup



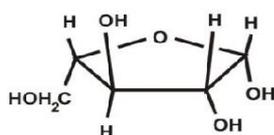
β -D-Manose
 β -D-Manopiranosose
 β -D-Manp



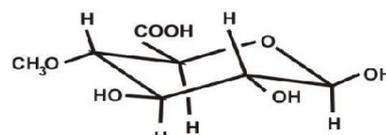
β -D-Galactose
 β -D-Galactopiranosose
 β -D-Galp



β -D-Xilose
 β -D-Xilopiranosose
 β -D-Xilp



α -D-Arabinose
 α -D-Arabinofuranose
 α -D-Araf



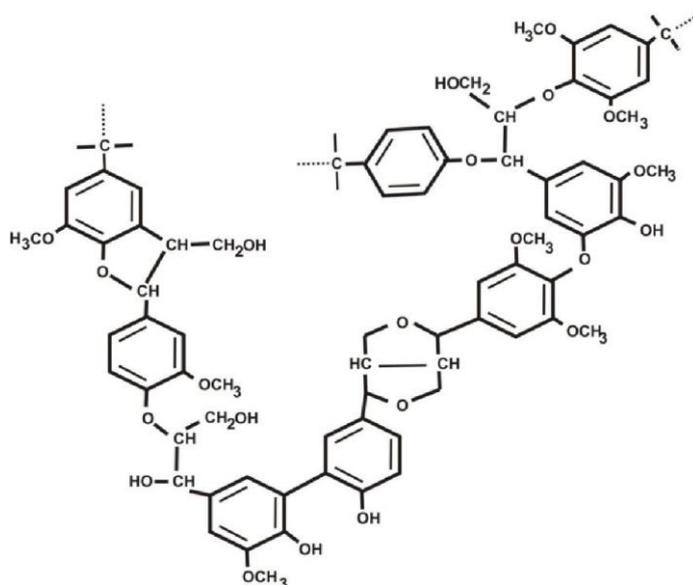
Ácido 4-O-Metilglucurônico
Ácido 4-O-Metilglucupiranosilurônico
Ácido 4-O-Me- α -D-Glup

Fonte: FIGUEIREDO (2009, p. 12).

Devido à natureza amorfa, a degradação térmica da hemicelulose ocorre entre 250 a 330 °C, liberando diversos compostos voláteis, com rendimento de 10 % em seu processo de carbonização (COSTA, 2016).

A lignina é constituída por um sistema aromático composto de unidades de fenil-propano (FIGURA 10). O teor de lignina nas coníferas é maior em folhosas, com diferenças estruturais entre a lignina encontrada nas coníferas e nas folhosas. Durante o desenvolvimento das células, a lignina é incorporada no último componente na parede, interpenetrando as fibrilas e fortalecendo/enrijecendo as paredes celulares, com, aproximadamente, 15 a 35 % do constituinte da madeira seco (FIGUEROA; MORAES, 2009; KLOCK; ANDRADE, 2013).

Figura 10 – Esquema geral da lignina.

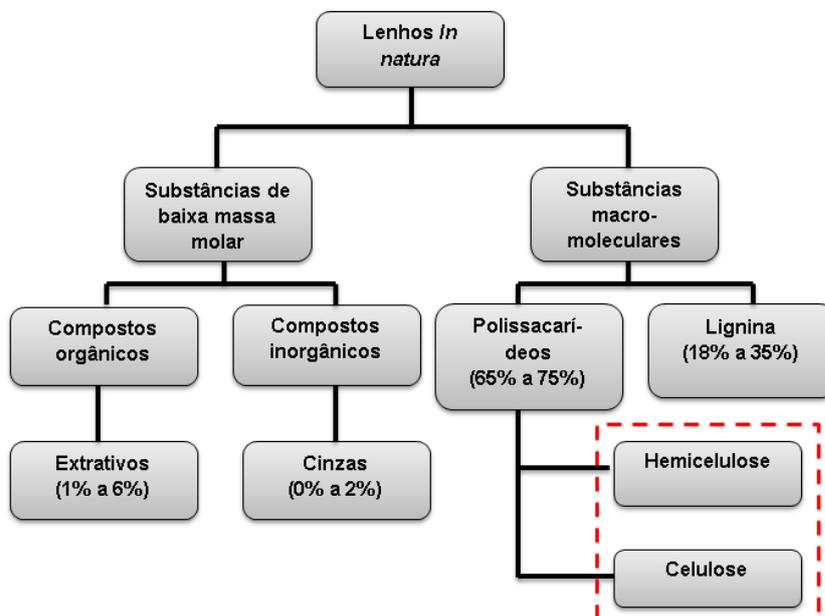


Fonte: FIGUEIREDO (2009, p. 13).

A lignina produz cerca de 55% do *charcoal* e sua carbonização ocorre entre 450 – 500 °C. Além disso, com o alto teor do elemento no lenho há o aumento de carbono fixo e do poder calorífico (COSTA, 2016).

A constituição do lenho é demonstrada na Figura 11.

Figura 11 – Constituintes químicos dos lenhos.



Fonte: Adaptado LARA (2017, p. 43).

A carbonização do lenho é um processo complexo gerando diferentes produtos e dividido em diferentes etapas em função da temperatura, conforme Quadro 2 (COSTA, 2016).

Quadro 2 – Carbonização do lenho em diferentes temperaturas.

Etapas	Temperatura	Descrição
I	Até 200 °C	Fase endotérmica: ocorre a secagem da madeira e o início da decomposição térmica dos constituintes do lenho. Há a liberação de vapor de água e traços de outros gases como dióxido de carbono, ácido acético e ácido fórmico.
II	Entre 200 e 280 °C	Fase endotérmica: com a liberação de vapor de água (em menor quantidade que na etapa I), ácido acético, ácido fórmico, metanol, dióxido de carbono, entre outros.
III	Entre 280 e 500 °C,	Fase de reações exotérmicas, com a liberação de gases energéticos como monóxido de carbono, hidrogênio, metano, e outros produtos como alcatrões, formaldeídos, ácido fórmico. O produto sólido final dessa etapa é o carvão.
IV	Acima de 500 °C,	O carvão é estável, há liberação de pouca quantidade de materiais voláteis, o principal gás liberado nessa fase é o hidrogênio.

FONTE: Adaptado COSTA (2016).

2.6 Análise e caracterização dos materiais

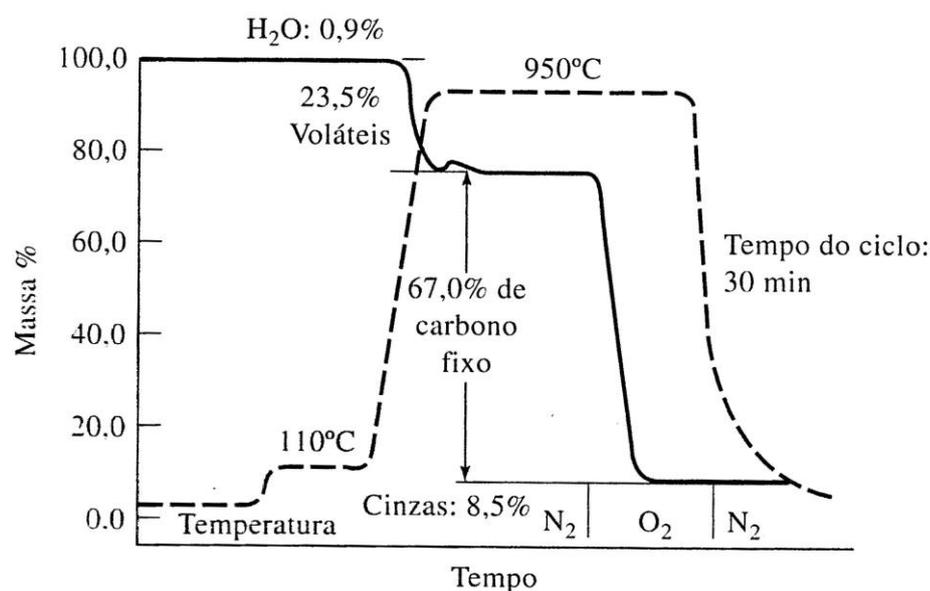
2.6.1 Análise por Termogravimetria

A Análise por Termogravimetria (TGA) é um dos métodos da técnica de termoanálise (FARIAS, 2007), que fornece informações com relação às variações de massa em função do tempo e/ou temperatura sobre determinada condição atmosférica (SILVA; PAOLA; MATOS, 2007). As curvas obtidas nos experimentos fornecem informações relativas à composição e estabilidade térmica da amostra, dos produtos formados ao longo do processo e dos resíduos que são gerados (SILVA; PAOLA; MATOS, 2007).

Os instrumentos comerciais para a análise consistem em: (A) uma balança analítica sensível, (B) um forno, (C) um sistema de gás de purga de modo a fornecer uma atmosfera inerte ou reativa e (D) um microcomputador para controle do instrumento e para aquisição e apresentação dos dados, além de comportar o chaveamento do gás (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A faixa de temperatura varia desde a temperatura ambiente até 1500 °C, controlando a velocidade de aquecimento de 0 °C até valores altos como 200 °C. Nitrogênio e Argônio são comumente utilizados para prevenir a oxidação da amostra. A Figura 12 fornece um exemplo no qual o gás de purga foi trocado de N₂ (18 min) para O₂ (4 a 5 min) e novamente para N₂, provocando a oxidação do carbono e dióxido de carbono de um carvão betuminoso (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Figura 12 – Um termograma de carvão betuminoso em atmosfera controlada.



Fonte: SKOOG, HOLLER, NIEMAN (2002, p. 703).

O método mais simples de avaliar as propriedades térmicas da madeira é por análise por termogravimetria (TGA), no qual uma amostra é colocada no equipamento onde é lentamente aquecida a uma taxa constante de temperatura, sobre uma atmosfera estabelecida (ROWELL, 2005). O percentual de perda de peso é medido em função da temperatura, sendo assim possível realizar a interpretação de como é o comportamento do lenho durante sua decomposição térmica, além de fornecer informações sobre em quais faixas de temperatura a degradação é mais pronunciada (ROWELL, 2005; SANTOS *et al.*, 2012).

Essa análise se transformou em uma ferramenta eficiente para fins de definição de valores econômicos, ecológico e uso potencial de diferentes materiais, principalmente na qualidade de produção de carvão. Analisando a resistência térmica da madeira, os rendimentos gravimétricos e qualidade do produto, para caracterizá-la como uma matéria-prima potencial, disponível para a produção de energia (SANTOS *et al.*, 2012).

Segundo Pingree *et al.* (2016) utilizou a técnica do TGA na composição das amostras e na quantificação da porcentagem da massa total, no estudo de adsorção

de *charcoal* na Península Olímpica, Washington, EUA, comparando o *charcoal* fóssil em locais de cronometria de incêndio (3 - 115 anos). Já Bui *et al.*, (2016), estudou o caule, ramos, copa de abetos e bétulas norueguesas sendo carbonizados a diferentes pressões, produzindo *charcoal* cuja reatividade de gaseificação de CO₂ foi observada por meio de um analisador termogravimétrico operado isotermicamente a 850 °C. O lenho carbonizado foi utilizado (caso base) para a avaliação da produção das pressões elevadas, através da carbonização instantânea.

Os resultados dos gráficos das Análises por Termogravimetria representam a perda de massa das amostras em relação à temperatura. Já os gráficos em DTG correspondem à derivada primeira das curvas do TGA, representando a variação de massa em relação ao tempo, registradas em função da temperatura (PEREIRA *et al.*, 2013). Ou seja, a diferença da temperatura entre uma substância e o material ficam sujeitos a um gradiente de temperatura controlada (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Pereira *et al.* (2013) dá ênfase nas curvas termogravimétricas (TG/DTG) do lenho, para os seis clones de *Eucalyptus*, a partir da curva intermediária obtida para cada clone, na faixa de temperatura de 50 a 450 °C, temperatura máxima recomendada para a produção de *charcoal*, de uso comercial. Padilla *et al.*, 2019, utiliza curvas de DTG para o estudo de espiga de milho e o *charcoal* produzido a partir desse material, observando as faixas de temperatura onde ocorreram as principais perdas de massa e as taxas máximas de degradação.

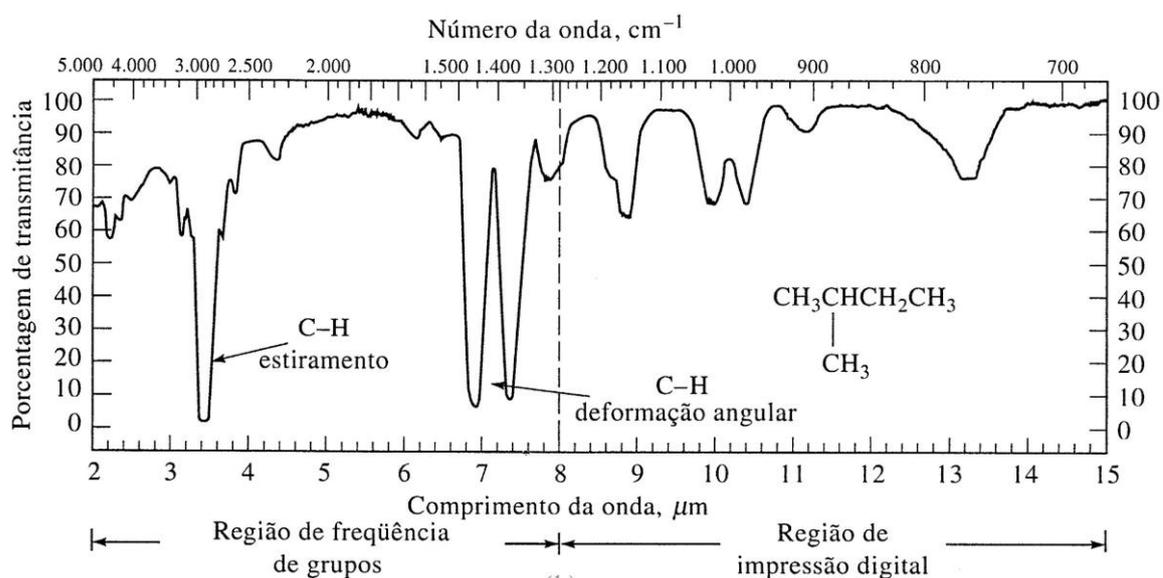
2.6.2 Método de Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é uma das técnicas mais importantes da Química moderna (BARBOSA, 2007). O método espectroscópico de infravermelho estuda vibrações dos átomos da molécula de um composto quando recebe uma intensidade de radiação. Utilizado para a caracterização física para análise qualitativa e determinações quantitativas de traços de elementos (FIORINI, 2000).

Contendo informações que atuam como ‘impressão digital’ da amostra, além de apenas valores de posição ou de absorção de alguns picos, a espectroscopia FTIR se mostra uma excelente ferramenta para análise quantitativa. Sendo que a intensidades de absorção das bandas no espectro são proporcionais à concentração (RUSCHEL *et al.*, 2014).

A identificação dos compostos orgânicos observados no FTIR (FIGURA 13) é um processo de duas etapas, onde uma envolve a determinação de quais grupos funcionais são mais prováveis de estarem presente examinando a região de frequência de 3.600 a 1.220 cm^{-1} . A segunda etapa consiste na comparação do composto desconhecido com os espectros de compostos puros, que contém todos os grupos funcionais observados no primeiro momento, denominada de ‘impressão digital’ de 1.200 a 600 cm^{-1} , evidenciando a identificação dos compostos produzidos pelo espectro (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Figura 13 – Exemplo de espectro de absorção infravermelho de um filme de poliestireno.



Fonte: SKOOG, HOLLER, NIEMAN (2002, p. 367).

Estudos estão sendo desenvolvidos com a análise do FTIR, pois oferecem resultados rápidos com pouca preparação das amostras (DAVRIEUX *et al.*, 2010). O

processo de pastilhamento em KBr, popularmente utilizado para o manuseio de amostras sólidas, produz espectros excelentes, que aparecem em muitos catálogos espectrais. Transmitindo na maior parte da região do infravermelho, com corte inferior a cerca de 400 cm^{-1} . O iodeto de céσιο absorve abaixo de 200 cm^{-1} , sendo usado devido sua maior transparência em frequências muito baixas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

O trabalho desenvolvido por Davrieux *et al.*, (2010) buscou a viabilidade do uso do FTIR na região do infravermelho médio - MIR e na região do infravermelho próximo - NIR na discriminação de diferentes tipos de *charcoal* derivados de ipê (*Tabebuia serratifolia*) e eucalipto (*Eucalyptus grandis*) madeiras cuja origem é de florestas nativas e plantadas, respectivamente. A utilização da técnica desenvolvida é um instrumento que auxilia e determina de maneira rápida e precisa a origem dos *charcoal*, facilitando o trabalho dos envolvidos no controle e fiscalização das florestas.

O FTIR também foi estudado por Guo e Bustin (1998), analisando as características químicas e físicas dos lenhos carbonizados em laboratório, o *charcoal*, das madeiras deterioradas por fungos e da inertinita de uma variedade de *charcoal* canadianos ocidentais, utilizando também a análises petrológicas padrão. Sendo o objetivo do estudo documentar as características químicas, físicas e as relações entre essas propriedades, duração do aquecimento, temperatura da formação de *charcoal* e inertinita, e assim, investigando o papel da decomposição fúngica.

Para o estudo das posições relativas dos inúmeros tipos de vibrações, estiramentos deformações angulares e rotações em torno das ligações das moléculas do lenho carbonizado, foram utilizadas para auxiliar a leitura dos principais grupos funcionais e respectivas regiões de absorção, trabalhos como Yang *et al.*, (2018) Barbosa (2007), Padilha *et al.*, 2019, Guo e Bustin (1998), Davrieux *et al.*, 2010, Zacccone *et al.*, 2014.

2.6.3 Método de análise multivariada

O Método de Análise Multivariada é uma técnica que torna possível modelar propriedades químicas e físicas de sistemas simples e complexos a partir de seus dados espectroscópicos adquiridos a partir do FTIR. As análises qualitativas e quantitativas utilizando espectroscopia na região do infravermelho se expandiram a partir do momento em que os dados gerados por um espectrofotômetro puderam ser digitalizados, habilitando os métodos estatísticos na resolução de problemas da análise química (SABIN; FERRÃO; FURTADO, 2004).

Essa técnica permite a análise exploratória multivariada no ensino da espectroscopia molecular devido ao seu amplo campo de aplicação em trabalhos desenvolvidos, sendo indispensáveis em tratamentos de dados químicos com grande número de variáveis (SCHNEIDER *et al.*, 2018).

2.6.4 Análise por Componentes Principais (PCA)

A análise por componentes principais (PCA) se caracteriza por ser uma técnica das mais comuns empregadas na análise de informação, utilizado pela sua capacidade de compressão dos dados em função da existência de correlação entre diversas variáveis medidas no trabalho analisado (SABIN; FERRÃO; FURTADO, 2004). Os principais objetivos deste procedimento são encontrar relações entre os diferentes parâmetros (objetos e variáveis) e detectar possíveis clusters dentro de objetos e / ou variáveis (LABBÉ *et al.*, 2006).

Aplicando um algoritmo de PCA num conjunto de variáveis, como em espectros de infravermelho, análises do FTIR, o conjunto original destas variáveis é substituído por um novo conjunto de variáveis denominadas de componentes principais, denominado PCs (SABIN; FERRÃO; FURTADO, 2004). Os PCs não são correlacionados (ortogonais) e são ordenados de forma que os primeiros englobam a

maior parte da variação presente em todas as variáveis originais (D'ANGELO; ZODROW; MASTALERZ, 2012).

O PCA tem a função de remover a redundância (intercorrelação) em um conjunto de dados, transformando-o em alguns carregamentos, que contêm a maior parte das informações espectrais valiosas enquanto retêm a maior parte do conteúdo original das informações. Cada amostra tem uma pontuação em cada componente principal (PCs). Ele reflete a localização da amostra ao longo desses PCs. Plotar essas pontuações umas contra as outras pode revelar padrões ou agrupamento em um conjunto de dados. As pontuações descrevem a estrutura de dados em termos de padrões de amostra e, de maneira mais geral, mostram diferenças ou semelhanças de amostra. Cada pontuação tem um “carregamento” associado, que fornece informações sobre as diferenças químicas entre as amostras (LABBÉ *et al.*, 2006).

A vantagem dessa técnica consiste na eliminação dos ruídos, pois estes não estão correlacionados com as informações contidas na matriz de dados original. Outra vantagem refere-se nas escolhas das variáveis originais mais importantes do ponto de vista estatístico (MORGANO; QUEIROZ; FERREIRA, 1999).

Estudos estão sendo desenvolvidos para aperfeiçoar os processos de informação, utilizando resultados espectrais do FTIR a fim de otimizar os dados de estudo. Lara (2017) focou na similaridade dos dados obtidos e observou que os lenhos carbonizados artificialmente para as espécies *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris* apresentam um comportamento de mudanças físicas significativas concomitantemente com as mudanças químicas dos lenhos, como observado em análise térmica dos resultados do TGA. Os autores D'Angelo, Zodrow e Mastalerz (2012) estudam a caracterização química associados a modelos multivariados em amostras de fósseis preservados de folhagem de compressão do Período Carbonífero.

Cabe ressaltar que estudos utilizando análise multivariada estão sendo desenvolvidos em vários campos, a fim de otimizar o processo de trabalho como: Sabin, Ferrão e Furtado (2004); Ascough *et al.*, (2010); Labbé *et al.* (2006); O'Keefe *et al.*, (2013); Sanches (2009); Schneider *et al.*, 2018 Diaz *et al.*,(2016).

2.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

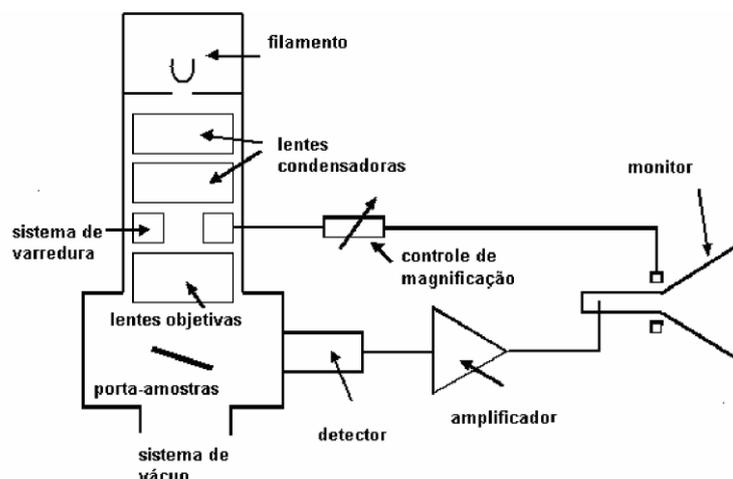
Nos campos da Química, Ciência dos materiais, Geologia e Biologia, um conhecimento detalhado da natureza da superfície dos sólidos é de suma importância (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002), considerado um dos equipamentos mais versáteis para observação e análise de características microestruturas de materiais sólidos.

O MEV é um instrumento de pesquisa que permite a observação e a caracterização de diferentes tipos de materiais, como os minerais, vegetais, animais e produtos agroalimentares. A técnica consiste na emissão e interação de feixes de elétrons sobre uma amostra, ao qual é possível visualizar a sua a, organização e composição química (SANTOS *et. al.*, 2003).

A varredura em um microscópio eletrônico ocorre por dois pares de bobinas eletromagnéticas localizadas dentro da lente objetiva do equipamento. Oferecendo assim, uma ampla variedade de sinais gerados quando o feixe de elétrons interage com o sólido gerando informações anatômicas e topográficas sobre a superfície (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Formado por uma coluna óptico-eletrônica adaptada (FIGURA 14) a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Figura 14 – Desenho esquemático representando os componentes básicos do MEV.



Fonte: DEDAVID, GOMES, MACHADO (2007, p. 14).

A utilização do MEV para o estudo dos paleoincêndios é constante, sendo uma técnica relativamente simples para a análise de detalhes microscópicos como as paredes celulares homogeneizadas e características anatômicas preservadas (OSTERKAMP *et al.*, 2017).

Trabalhos tem sido desenvolvido através da utilização do MEV para a visualização características dos *charcoal* como, Jasper *et al.*, (2016), demonstra em seu estudo no detalhamento da homogeneização das paredes celulares, da quebra dos tecidos lenhosos, traqueídeos exibindo corrosão circular unisseriada e trissercial de fragmentos jazida de *charcoal* de Seam-IV, Formação Raniganj, Bacia Damodar (Lopingiano da Índia) durante o Paleozóico Superior.

Cardoso (2017) identificou, coletou e caracterizou os *charcoal* da região do Gráben Arroio Moirão, considerado como um relicto da Bacia do Paraná no Escudo Sul-Rio-Grandense. Fragmentos esses de uma associação vegetal compatível com a Flora Dicroidium.

Santos *et al.*, (2016), relata o primeiro estudo detalhado com análise de *charcoal* do Cretáceo na América do Sul originária da Formação Serra do Tucano (Cretáceo Inferior, Aptiane Albian) da Bacia do Takutu em Roraima Estado, Norte do

Brasil. Já Canti e Huisman (2015) estuda a geoarqueologia em cavernas, um conjunto de sedimentos, com restos biológicos de cinzas, esterco, guano e ossos, introduzido por humanos e animais e profundamente estratificados. O MEV também é utilizado nos estudos de Scott (2010), Yan *et al.*, (2016), McParland *et al.*, (2010).

2.7 Mudanças climáticas e evolução dos biomas terrestres

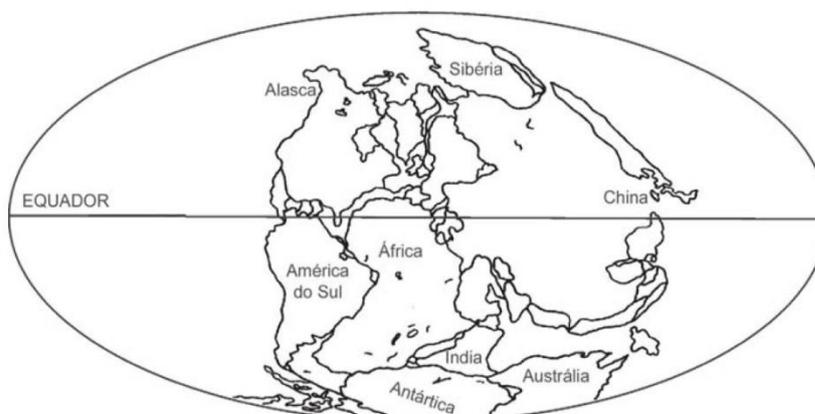
Os *charcoal* estudados pertencem a Bacia do Paraná, uma vasta região de sedimentação do Período Permiano da Era Paleozoica, localizada no município de Encruzilhada do Sul/RS Brasil.

Uma breve descrição do Período pertencente aos *charcoal* fósseis, a localização de catalogação das amostras.

2.7.1 Período Permiano

No Período Permiano, a Pangea (FIGURA 15) estava em um estado avançado de montagem como resultado de várias colisões tardias carboníferas, incluindo Gondwana e Laurásia (ao longo do Equador), Euramérica (Cazaquistão e Sibéria no hemisfério norte) e microcontinentes independentes do sul da Ásia que existia ao longo de uma via marítima equatorial de Tethyan (CÚNEO, 1996).

Figura 15 – Distribuição dos continentes durante o Período Permiano.



Fonte: JASPER, et. al., (2009, p. 9).

O Gondwana representou a maior unidade de crosta continental no planeta por 200 milhões de anos. Incluía os atuais continentes do Sul: América, África, Antártida e Austrália, bem como Madagascar e Subcontinente Indiano, representando atualmente 64% das terras emersas do planeta (CHRISTIANO-DE-SOUZA; RICARDI-BRANCO, 2015).

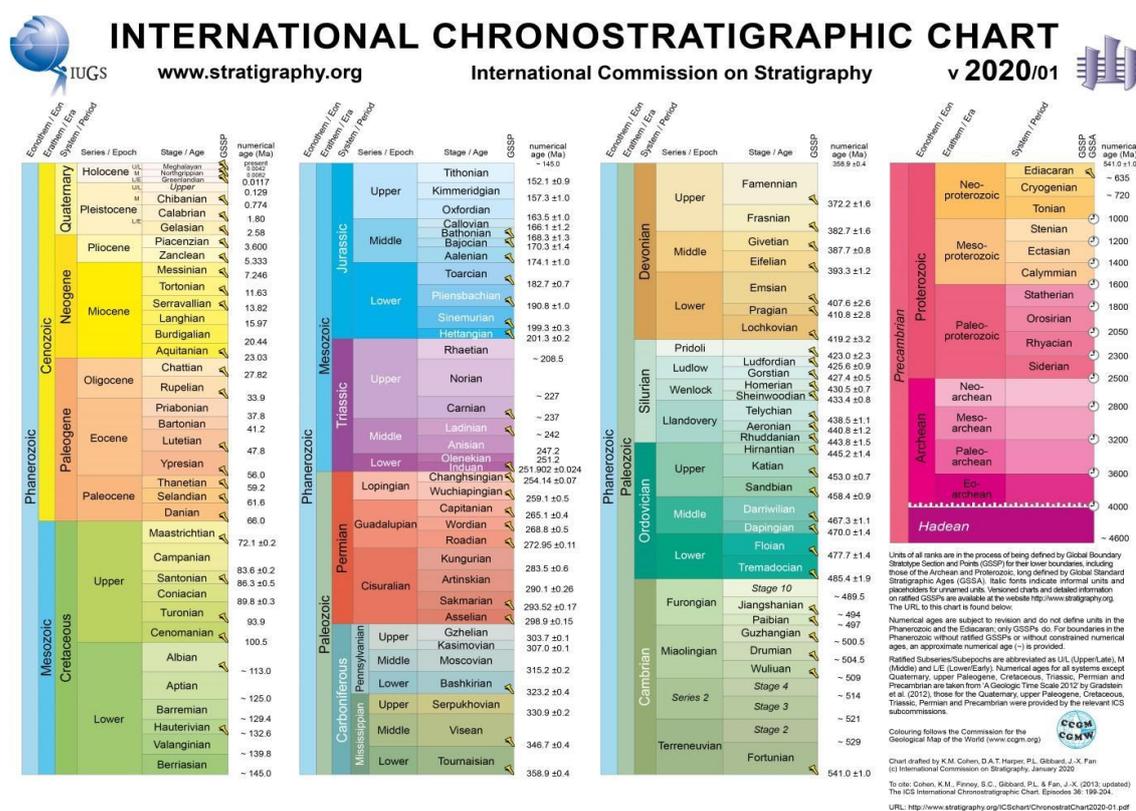
O Gondwana do Paleozoico Tardio foi um período de mudanças climáticas significativas, variando de um clima glacial no final do Carbonífero a um clima semi-árido no Permiano Superior. A Província Florística de Gondwana na Bacia do Paraná foi diretamente afetada por essas mudanças, e passou por uma transformação quanto à composição e distribuição geográfica (CHRISTIANO-DE-SOUZA; RICARDI-BRANCO, 2015).

Christiano-de-Souza e Ricardi-Branco (2015), expõe as fases climáticas divididas em A: contendo flora interglacialmente desenvolvida; B: contendo floras de climas temperados pós-glaciais imediatos; e C: identificada com floras relacionadas ao declínio do ressecamento. Na distribuição geográfica, a vegetação estava concentrada nas porções extremo-norte e extremo sul da bacia durante o intervalo Glacial, e com um aumento gradual da temperatura, passou a ocupar toda a bacia.

Durante o período do Permiano, os dados paleobotânicos mostraram que as regiões de Gondwana mudaram significativamente, influenciado por parâmetros palaeogeográficos e paleoclimáticos. O declínio da glaciação Cisuraliana precoce (*Asseliana-Sakaraiana*) no continente se manifestou em associações florais preservadas em arenitos e baldes depositados em ambientes glaciares e glacio-lacustres (JASPER *et al.*, 2013).

O Período Permiano é situado entre o Período Carbonífero e Triássico, conforme a Figura 16.

Figura 16 – Tabela de correlação cronoestratigráfica global.



Fonte: STRATIGRAPHY (2020).

Os principais controles sobre a acumulação, distribuição e preservação de turfa no Gondwana foram paleoclimática e tectônica, sendo que a glaciação dominou os primeiros ambientes deposicionais do Permiano ao longo do supercontinente. Foi quando a turfa começou a se acumular em condições climáticas frias e úmidas em

sistemas deposicionais fluviais, lacustres e paralelos pós-glaciação (JASPER, *et al.*, 2008; 2016; HAMAD; JASPER; UHL, 2012) .

Durante o final do Permiano Inferior, pântanos espessos de turfas estavam presentes em todo o supercontinente de alta latitude do Gondwana, gerando depósitos preservados em uma ampla gama de ambientes tectônicos e deposicionais. No Permiano Superior, a deposição de *charcoal* era restrita ao Gondwana oriental (regiões australiana, antártica, indiana e brasileira), uma vez que foi transposto para o norte, aumentando a aridez nas regiões oeste e central. Subsidência tectônica e taxas de sedimentação, paleotopografia, mudanças flutuantes, ambientes deposicionais e mudanças eustaticamente controladas com base em transgressões marinhas foram os fatores dominantes que controlam a espessura, geometria, composição e dimensões das camadas de *charcoal*.

O “evento” de extinção em massa no final do Permiano Superior representa a crise biológica de maior magnitude durante todo o Paleozoico, com grupos de organismos marinhos e terrestres diminuindo bruscamente sua biodiversidade (HAMAD; JASPER; UHL, 2012). Sem dúvida, estudos revelam um grande impacto dos incêndios em uma série de ecossistemas terrestres nesse período, como agiu e suas consequências perante ao meio ambiente, se tornam essenciais para entender a atividade dos paleoincêndios (HAMAD; JASPER; UHL, 2012; BOWMANN *et al.*, 2009).

2.7.2 Bacia do Paraná

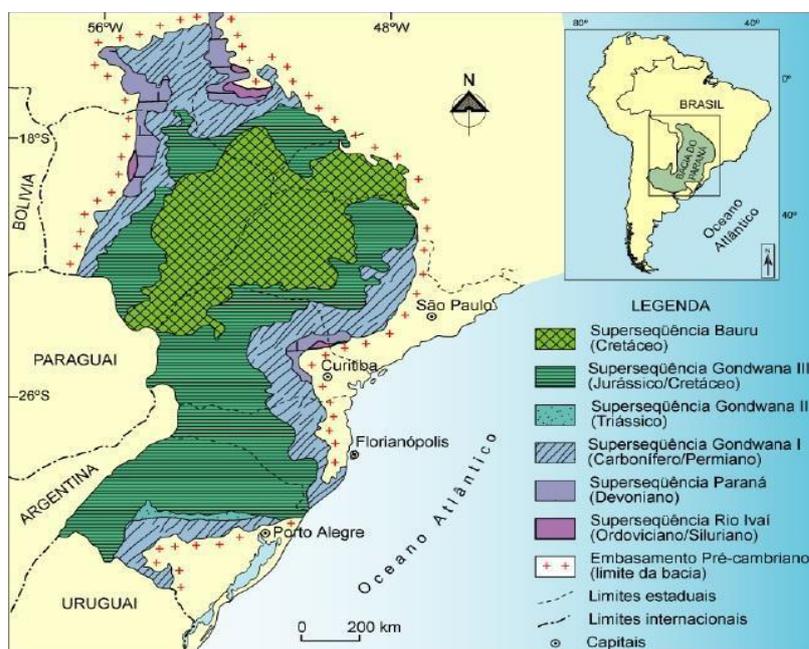
A Bacia do Paraná, uma bacia intracratônica, tem aproximadamente 1.400.000 km² e engloba parte do Sul do Brasil, Paraguai, Uruguai e Argentina (MILANI *et al.*, 2007). A região evoluiu durante os períodos Paleozoico e o Mesozoico, abrigando o registro estratigráfico temporalmente posicionado entre o Neo-Ordoviciano e o Neocretáceo, documentando quase 400 milhões de anos da história geológica Era Fanerozoico dessa região do planeta (MILANI; RAMOS, 1998).

Um terço da área Aflorante da Bacia é composta por rochas sedimentares de idades que variam do Período Ordoviciano ao Siluriano; já os dois terços restantes, é coberta por fluxos de lava de idade Jurássico-Cretáceo (CPRM, 2018).

Segundo Milani e Ramos (1998), há seis unidades aloestratigráficas de segunda ordem ou supersequências na Bacia do Paraná (FIGURA 17) que são reconhecidas como: Rio Ivaí (*Caradociano-Landoveriano*), Paraná (*Lockoviano-Frasniano*), Gondwana I (*Westfaliano-Scythiano*), Gondwana II (*Anisiano-Noriano*), Gondwana III (*Neojurássico-Berriasiano*) e Bauru (*Aptiano-Maestrichtiano*). Três delas correspondem a ciclos transgressivo-regressivos paleozoicos e as demais, são pacotes sedimentares continentais mesozoicos com rochas ígneas associadas. Estas supersequências constituem o registro remanescente de sucessivas fases de acumulação sedimentar que se alternam a épocas de erosão generalizada (MILANI; RAMOS, 1998, MILANI *et al.*, 2007).

Muitos são os estudos sobre o período Permiano, na Gondwana, na Bacia do Paraná como Milani e Ramos (1998), Tybusch e Iannuzzi (2008), Christiano-de-Souza e Ricardi-Branco (2015), Iannuzzi *et al.*, (2007), Jasper *et al.*, (2009; 2011 a,b,c; 2013), Milani *et al.*, (2007), Kubik *et al.*, (2020) entre outros.

Figura 17 – Mapa da área da Bacia do Paraná e distribuição no território brasileiro.



Fonte: CPRM (2018).

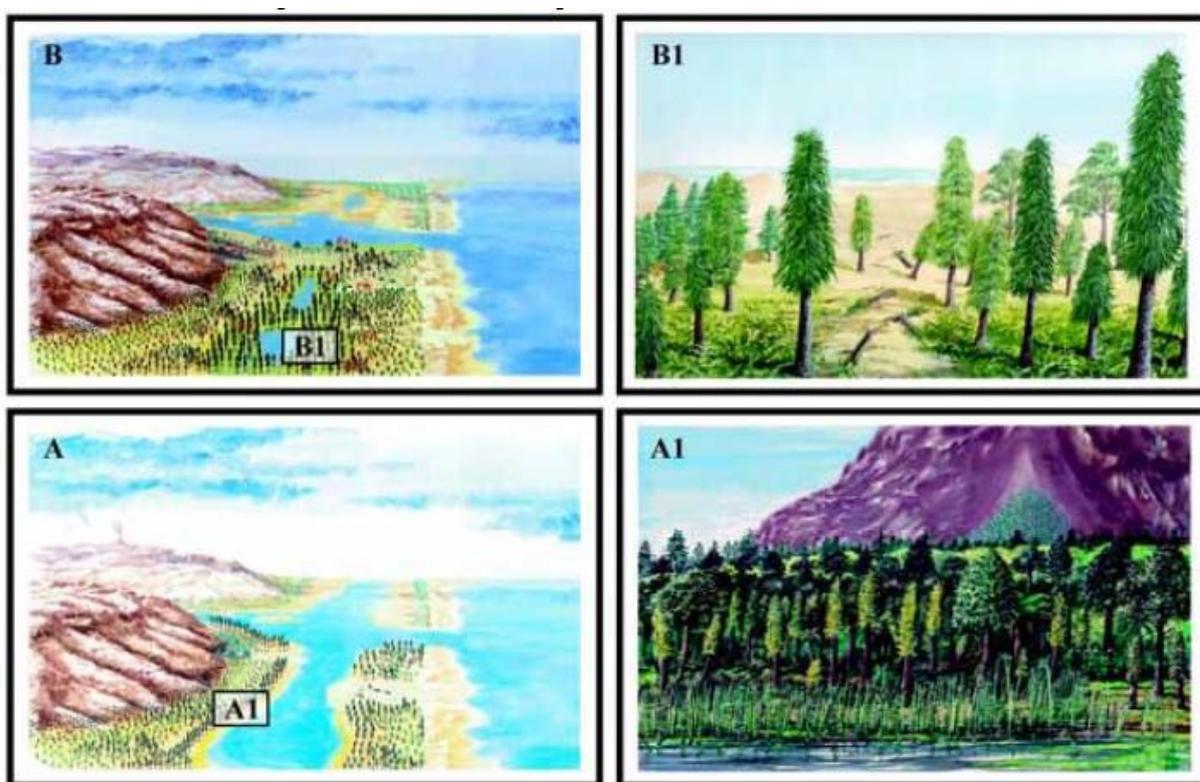
2.7.3 Afloramento Quitéria

O Afloramento Quitéria está localizado no município de Pantano Grande (Rio Grande do Sul), na borda sudeste da Bacia do Paraná, nas coordenadas 30°17'S – 52°11'W. O Afloramento é caracterizado por uma seção exposta pouco espessa (6,40 m), não exibindo o intervalo superexposto erodido, e nem com o soto-posto, que se encontra encoberto, ou seja, dois intervalos deposicionais no afloramento (JASPER *et al.*, 2009; COSTA *et al.*, 2016).

Durante o Período Permiano, o local (FIGURA 18) se caracterizava por ser uma laguna costeira que integrava o sistema litorâneo do Sudoeste do megacontinente Gondwana, com vegetação constituída por licófitas, um soto-bosque onde cresciam coníferas, pteridospermas, licófitas herbáceas e filicófitas. Enquanto havia o acúmulo de matéria orgânica na laguna, lenhos carbonizados provenientes de incêndios na vegetação, provocados por processos vulcanismo, se depositavam

em seu interior, transformando-os em *charcoal*, juntamente com grãos de pólen e pedaços de vidro vulcânico original (JASPER *et al.*, 2009).

Figura 18 – Simulação do ecossistema costeiro dominado por leques de *washover* preservado no Afloramento Quitéria Reconstrução paleoecológica do intervalo de deposição de *charcoal* (A); detalhe da comunidade vegetal formadora da turfeira (A1); reconstrução paleoecológica do intervalo clástico sobreposto (B); detalhe da comunidade vegetal do intervalo clástico (B1).



Fonte: JASPER, et al., (2009, p. 9).

A análise faciológica da seção aflorante foi descrita por Jasper *et al.*, (2006), onde possibilitou identificar 16 fáceis cujos parâmetros incluem critérios como geométricos, texturais, estruturais e paleoflorísticos (JASPER *et al.*, 2009).

O Afloramento Quitéria localizado no município de Pantano Grande/RS como encontra-se atualmente (FIGURA 19).

Figura 19 – Afloramento Quitéria no município de Pantano Grande/RS.



Fonte: Da autora (2019).

Ocorrências de *charcoal* no Afloramento Quitéria para o Paleozoico Superior da Bacia do Paraná, foram estudadas por Jasper *et al.*, (2006), e confirmada pelo mesmo autor Jasper *et al.*, (2007) e Jasper *et al.*, (2008) para o Afloramento Quitéria (JASPER *et. al.*, 2009)

Estudos também foram desenvolvidos por Jasper *et al.*, (2009), Jasper e Guerra-Sommer (1998) e Costa *et al.*, (2016) sobre a presença de *charcoal*. O Afloramento corresponde a uma sequência deposicional de 8 m, onde se intercalam argilitos carbonosos, paraconglomerados de matriz siltico-arenosa, camadas de *charcoal*. No topo da exposição, ocorre um nível de tufito com uma macro-flora bem preservada. Os fragmentos de *macro-charcoal* estão presentes em todos os níveis e suas características anatômicas permitem o estabelecimento de contendo afinidades taxonômicas genéricas com gimnospermas e raras licófitas (JASPER, GUERRA-SOMMER, 1998). Trabalhos recentes permitiram a datação absoluta do nível de tufito, relacionando-o ao Asseliano (GRIFFIS *et al.*, 2018). Além disso, análises geoquímicas realizadas nos níveis carbonosos indicaram a ocorrência de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) associados aos *macro-charcoal*, o

que reforça a ocorrência de paleoincêndios vegetacionais *in situ* no sistema de turfeiras responsável por sua gênese (KUBIK *et al.*, 2020).

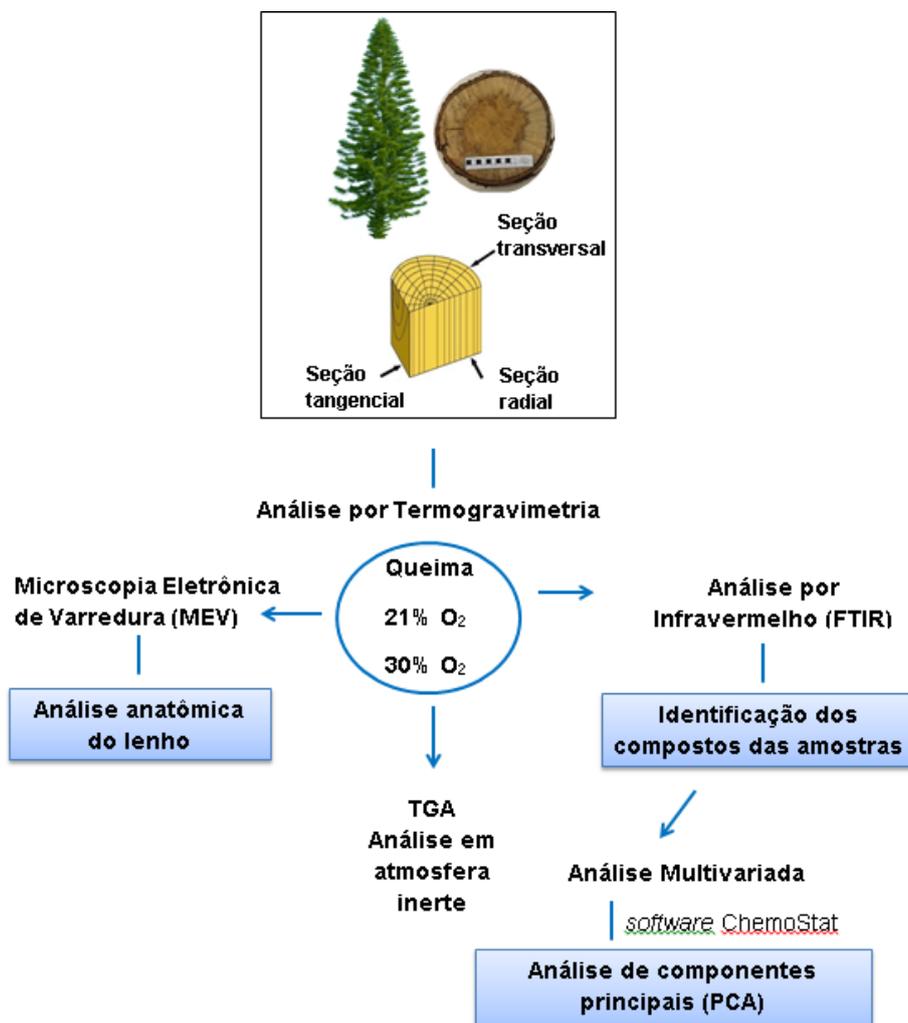
3 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

O projeto desenvolvido envolvendo a pirólise de *Araucaria columnaris* é caracterizado por ser de natureza aplicada, identificando os fatores que determinam e/ou contribuem para a ocorrência do conhecimento e aprofundando a compreensão da realidade. Com o embasamento de caráter bibliográfico e experimental por material já elaborado em artigos científicos e livros, o estudo determina o enfoque do projeto executado (GIL, 2012).

O projeto apresenta características quantitativas descrevendo, explicando e prevendo fenômenos, comprovando teorias com revisão de literatura e buscando variáveis significativas que possam ser medidas. Assim, criando hipóteses que foram testadas, determinando uma estrutura trabalhada e generalizando os resultados com dados confiáveis, sólidos e, posição neutra do pesquisador sobre os fatos (SAMPIERI; COLLADO; LUCIO, 2013).

Com o intuito de facilitar o entendimento das etapas do projeto desenvolvido, a Figura 20 resume a metodologia empregada, posteriormente descritas de forma elucidativas.

Figura 20 – Resumo ilustrativo da tese.



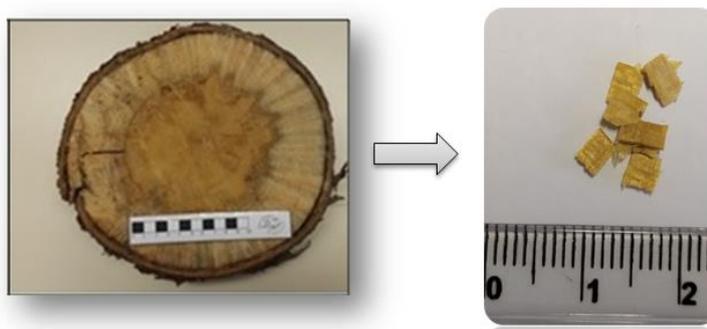
Fonte: Autora (2021).

3.1 Caracterização e coleta da *Araucaria columnaris*

O estudo utilizou fragmentos de lenho de Araucariaceae, a espécie *Araucaria columnaris*, coletado no município de Colinas no interior do Rio Grande do Sul (125 km de Porto Alegre), nas coordenadas 29° 32' 28,84" S e 51° 50' 28,35" L. A supressão do indivíduo ocorreu por motivo diverso, seguindo a legislação ambiental de supressão arbórea.

O fragmento do lenho extraído seguiu os padrões de levantamentos de dados fitossociológicos, retirado a uma altura entre 130,0 a 150,0 cm em relação ao nível do solo, o que corresponde ao Diâmetro à Altura do Peito (DAP)*(GUREVITCH; SCHEINER; FOX, 2009). O exemplar seco não recebeu tratamento químico-físico (FIGURA 21), acondicionado em laboratório, sendo posteriormente utilizado *in natura*, divididos em amostras menores. Para a identificação das amostras a nomenclatura utilizada é a *in natura* (amostra antes do processo de queima), lenhos carbonizados / *charcoal* (após o processo de queima artificial) e *charcoal* fóssil (carvão vegetal macroscópico).

Figura 21 – Fragmento de lenho da espécie *Araucaria columnaris* com amostras utilizadas.



Fonte: Autora (2020)

3.2 Localização e característica do *charcoal* fóssil

As amostras de *charcoal* foram coletadas no município de Pantano Grande, porção centro-oeste do Estado do Rio Grande do Sul, na borda sudeste da Bacia do Paraná, limitado no cruzamento das coordenadas geográficas 30°17'S – 52°11'W.

As amostras analisadas são provenientes do Afloramento Quitéria (FIGURA 22), pertencente à Unidade Proterozóicas e Eocambrianas do Escudo Sul-riograndense, de uma sequência de intervalo entre 0,9 – 4,2 cm de comprimento e 0,3 – 0,7 cm de espessura, os *charcoal* fóssil provêm a “base do tufito” (KUBIK *et.*

al., 2020). Depositadas hoje na coleção Paleobotânica do Museu de Ciências da Univates, onde está tombada sob o acrônimo PbUMCN 0624.

Figura 22 – Vista do Afloramento Quitéria e amostras de *charcoal* fóssil localizadas.

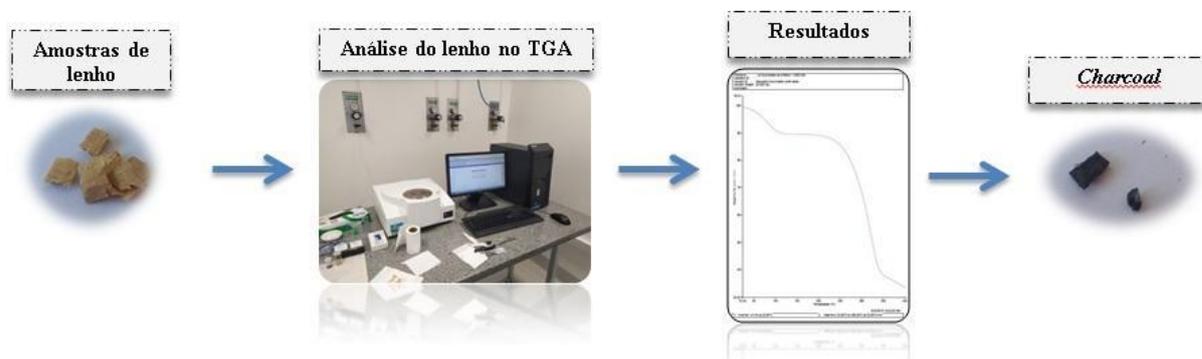


Fonte: Autora (2021).

3.3 Análise por termogravimetria

A Análise por Termogravimetria foi a primeira etapa dos estudos, dando assim origem aos estudos subsequentes. A pirólise do lenho de *Araucaria columnaris* ocorreu no analisador termogravimétrico Perkin Elmer, modelo TGA-4000. A simulação da queima do lenho (FIGURA 23) ocorreu em quintuplicata (5) pesando 20 mg (± 2 mg) cada amostra. Carbonizadas assim, sob atmosfera de 21% O₂ e 30% O₂, a vazão constante de 20 mL min⁻¹ e temperatura ambiente (em torno de 25 °C), com taxa de aquecimento a 25 °C min⁻¹.

Figura 23 – Resumo dos procedimentos realizados no TGA.



Fonte: Da autora (2021).

Os gases utilizados nas análises são da marca *White Martins Gases Industriais Ltda* comprados em cilindros de 9 m³. A escolha da composição gasosa no projeto, em termos de atmosfera, é referente a uma das maiores concentrações do estudo de gases da atmosfera em torno de 30% O₂ no Período Permiano, pertencente à Era Paleozoica (BERNER, 2006). O *charcoal* fóssil coletado e catalogado do Afloramento Quitéria tem datação desse período. Já os lenhos carbonizados em 21% de O₂, são referentes a atmosfera atual, fazendo um comparativo entre as composições atmosféricas da ação do fogo sobre o lenho.

Os gases adquiridos pela marca *White Martins Gases Industriais Ltda* são compostos de 30% O₂ e 70 % N₂ e 21% O₂ e 79 % N₂.

A pirólise dos lenhos ocorreu em atmosfera com 21% e 30% O₂ (em ensaios distintos), com aquecimento na faixa de 25 °C a 450 °C, e 25 °C a 600 °C. Após esse procedimento, duplicatas das amostras foram submetidas à análise termogravimétrica sob atmosfera de N₂, incluindo uma amostra *in natura*, de 25 °C a 600 °C, vazão constante de 20 mL min⁻¹ e temperatura ambiente (em torno de 25 °C), para compreensão dos processos de queima.

Os resultados referentes ao TGA são expressos em porcentagem e a massa residual durante o processo de queima foi calculada a partir da massa inicial de cada amostra subtraindo-se o valor da massa final obtida e expressas em porcentagem.

Amostras de lenho foram cortadas com o auxílio de um estereomicroscópio e estilete nos três planos estruturais: a longitudinal transversal, longitudinal tangencial e longitudinal radial, compondo a análise em triplicata. Esses cortes foram necessários para a observação anatômica dos *charcoal* na microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A queima do lenho em TGA foi estudada visando às características e particularidades da degradação, avaliando e interpretando assim, o comportamento da ação do fogo sobre a madeira. Amostras seguiram análise de infravermelho, a fim de observar as particularidades químicas.

3.4 Análise por Espectroscopia no infravermelho por transformada de *Fourier*

As amostras de lenho carbonizadas com o uso do TGA, seguiram para análise no espectro de infravermelho SHIMADZU, modelo IR Affinity-1. Essas amostras são referentes a triplicata carbonizadas em atmosferas de 21% O₂ e 30% O₂ nas temperaturas de queima em 450 °C e 600 °C, conforme Quadro 3.

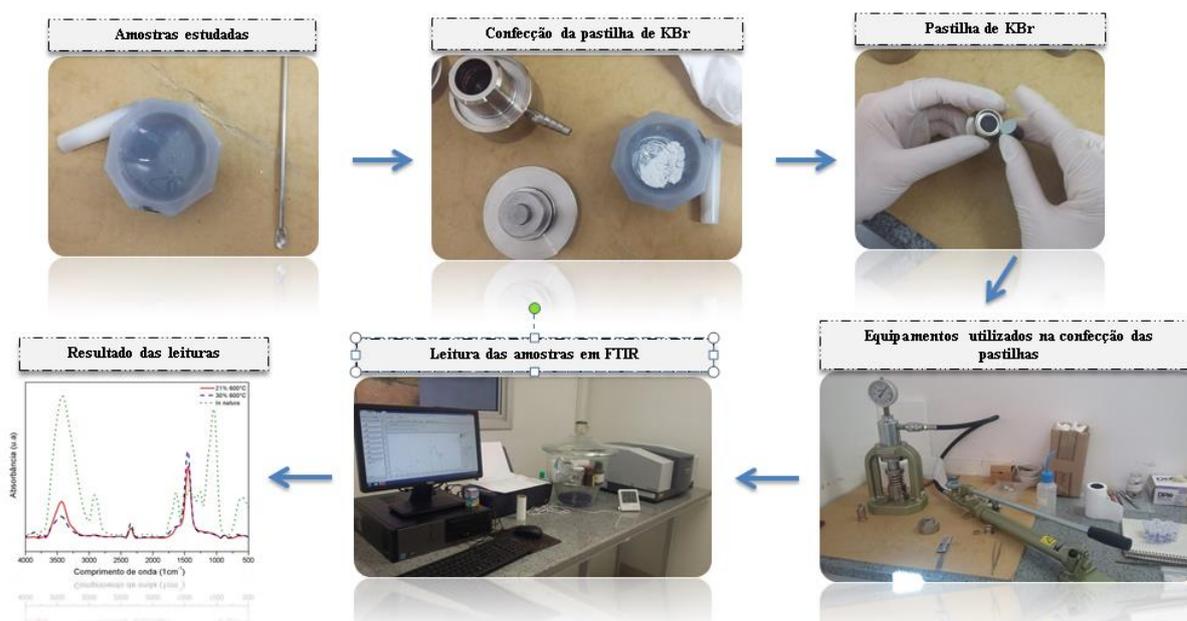
Quadro 3 – Quantidade de amostras utilizadas nos experimentos realizados.

Quantidade de Amostras	Análise em TGA	Análise em FTIR	Análise multivariada	Análise em MEV
Triplicata com cortes estruturais	Atmosfera contendo oxigênio	Análise do lenho carbonizado e <i>in natura</i> . Comparação de dados obtidos.	Cruzamento de dados do <i>Charcoal</i> fóssil e lenhos carbonizados.	Análise anatômicas dos planos estruturais do lenho
Triplicata de <i>charcoal</i> fóssil, Afloramento Quitéria	-	Leitura do espectro do <i>charcoal</i> fóssil.	Cruzamento de dados do <i>Charcoal</i> fóssil e lenhos carbonizados.	-
Duplicata de <i>charcoal</i> fóssil, Afloramento Quitéria	Atmosfera inerte	-	-	-
Duplicata sem cortes estruturais	Atmosfera Inerte	-	-	-

Fonte: Da autora (2021).

Para a análise dos lenhos carbonizados e amostras *in natura* de *Araucaria columnaris* foram confeccionadas pastilhas de Brometo de Potássio (KBr), conforme o método descrito por Barbosa (2013), e observado na Figura 24.

Figura 24 – Resumo dos procedimentos adotados na confecção das pastilhas de KBr e leitura no espectro de infravermelho.



Fonte: Autora (2021).

Para a confecção de pastilhas houve o maceramento das amostras com a adição do componente de brometo de potássio para dar forma a pastilhas, e inseridas no pastilhador durante 5 min a uma pressão de 80 atm. Assim, as amostras foram lidas na espectroscopia de infravermelho.

Para a leitura dos espectros das amostras, inicialmente, houve a medição do branco (*background*) para então as amostras confeccionadas serem analisadas no espectrofotômetro Infravermelho Médio (MIR), num intervalo entre 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 64 varreduras.

Os gráficos gerados na comparação das amostras são descritos em Absorbância, com tratamento de 50 pontos de *Smooth* pelo *software* OriginLab,

nivelamento da linha de base para melhor análise e calculado a média das triplicatas realizadas no TGA.

A sobreposição dos resultados das análises nos permitiu identificar os materiais presentes na formação do lenho ou impurezas causada pela pirólise. A absorvância de energia em diferentes comprimentos de onda nos forneceu a composição e estrutura molecular das amostras estudadas, como também as modificações na biomassa após o processo de queima.

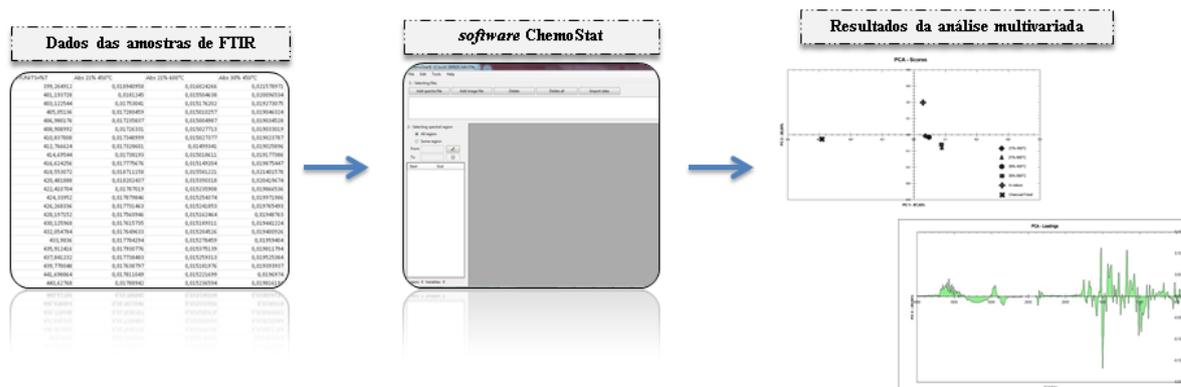
3.5 Análise multivariada

O estudo utilizou amostras de lenho *in natura*, lenho carbonizado em 21% e 30%, nas temperaturas de 600 °C e 450 °C e *charcoal* fóssil do Afloramento Quitéria. A análise dos componentes principais (PCA) foi realizada com o *software* ChemoStat@ (HELFER *et al.*, 2015). Os dados dos espectros de FTIR obtidos foram previamente suavizados pelo método de Savitsky-Golay, centrados na média e aplicada a primeira derivada antes de serem submetidos à PCA. (Figura 25).

A PCA foi realizada utilizando-se um total de 42 amostras (média das 3 replicatas por temperatura avaliada, por espécie analisada e por *charcoal*).

A sobreposição dos resultados no modelo multivariado evidenciou as semelhanças espectrais do lenho carbonizado artificialmente com o *charcoal* fóssil oriundo do Afloramento Quitéria. Observando a compatibilidade e pontuações das temperaturas e composição atmosférica estudadas com os dados do *charcoal* fóssil.

Figura 25 – Procedimento da análise multivariada dos dados de estudo.



Fonte: Autora (2021).

3.6 Microscópio Eletrônico de Varredura

Após a carbonização em diferentes atmosferas, estas foram submetidas à análise anatômicas dos planos estruturais na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), modelo LS-10 (Carl Zeiss). A face das fraturas do lenho, os cortes longitudinais transversal, longitudinais tangencial e longitudinais radial foram montados nos *stubs* de alumínio com o auxílio de uma fita dupla face e submetidas a uma metalização para recobrimento das amostras não condutoras, com deposição de íons de ouro (Au). Assim, as amostras foram analisadas sob microscopia eletrônica de varredura (MEV) em diferentes aumentos no microscópio, nas temperaturas de 450 °C e 600 °C e em cada corte específico (FIGURA 26).

Figura 26 – Procedimentos adotados na análise das características anatômicas dos *charcoal*.



Fonte: Autora (2021).

As figuras selecionadas tem aproximação de 60x a 2.00Kx, sendo utilizadas as imagens com melhor percepção das características do lenho. Em cada análise foi realizada a observação anatômica, avaliando a intensidade do fogo com a variação de oxigênio e as temperaturas variadas. Os cortes e observações dos caracteres dos lenhos foram realizados conforme recomendações da lista IAWA para os lenhos de Gimnospermas (IAWA, 2004).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os Resultados e Discussões apresentam os dados coletados a partir da metodologia aplicada no trabalho com explanação e comparação em forma crítica com artigos, livros e trabalhos já publicados.

O item abordará resultados das análises referentes à caracterização do lenho em oxigênio atmosférico e inerte realizada em TGA e DTG. Como também os dados em diferentes temperaturas e variações atmosféricas em FTIR que posteriormente foram lidos na análise multivariada. A observação do *charcoal* ocorreu no MEV, avaliando as particularidades de cada queima e por fim, a contribuição do trabalho desenvolvido para os avanços da pesquisa nessa área.

4.1 Caracterização dos lenhos por análise termogravimetria

4.1.1 Caracterização dos lenhos em atmosfera contendo oxigênio

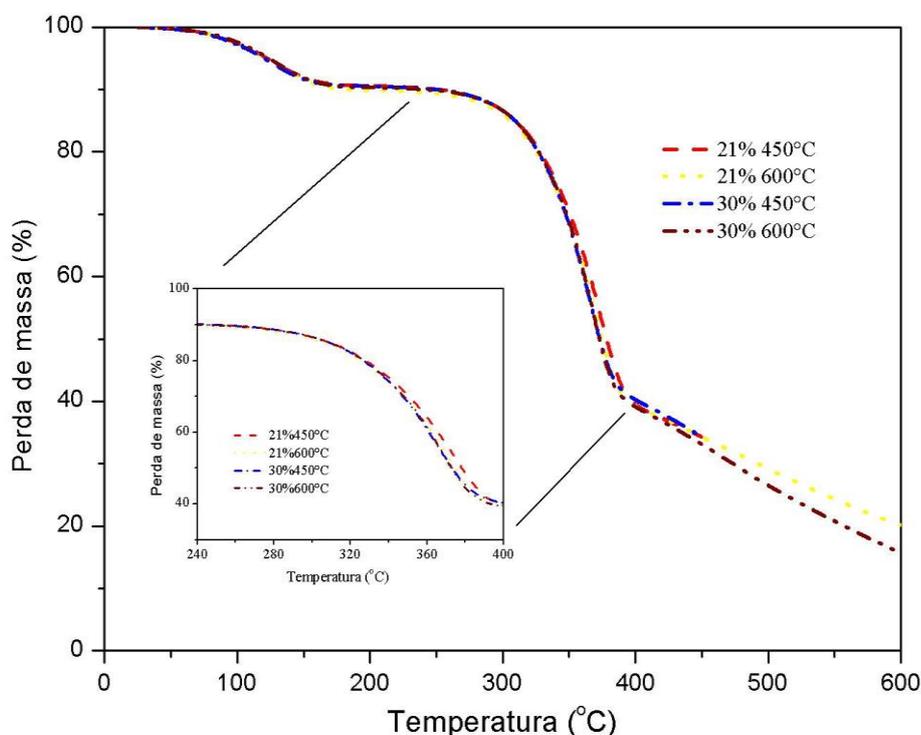
Os vestígios de *charcoal* fóssil ocorrem em diferentes níveis geológicos ao redor do mundo, desde o Siluriano até o Quaternário (JASPER *et al.*, 2013; GLASSPOOL; EDWARDS; AXE, 2004; SCOTT; GLASSPOOL, 2006). Compreender como ocorreram as mudanças na química do *charcoal* ao longo do tempo tem o potencial de revelar a temperatura de combustão de incêndios passados e,

consequentemente, fornecer *insights* sobre os impactos ecológicos no meio ambiente (GOSLING; CORNELISSEN; MCMICHAEL, 2019).

Estudos desenvolvidos revelam a relação entre a ocorrência de registro de *charcoal* fóssil com a disponibilidade de oxigênio na atmosfera (WATSON *et al.*, 1978; GLASSPOOL *et al.*, 2015). O carvão é formado a partir da combustão incompleta do combustível em condições redutoras (IGLESIAS; YOSPIN; WHITLOCK, 2015), com incêndios de superfície de solo em florestas de clima temperado variando entre 400 °C e 600 °C, e dejetos lenhosos grosseiros ardentes podendo exceder 700 °C (PINGREE *et al.*, 2016). Costa (2016) também verificou que o processo de transformação da madeira em *charcoal* pode ser analisado ao compreender o comportamento dos constituintes do lenho que variam ao longo do processo de aquecimento.

A Figura 27 descreve o processo de degradação do lenho estudado em diferentes atmosferas em oxigênio.

Figura 27 – Curvas TGA para o lenho carbonizado, produzidos em diferentes concentrações de oxigênio e taxa de aquecimento de 25 °C min⁻¹.



Fonte: Autora (2021).

O fogo atua com o aumento da temperatura do material orgânico, expulsando materiais voláteis que, quando misturados com o oxigênio do ar, queimam, fornecendo calor para a reação, sendo que os resíduos não carbonizados denominam-se *charcoal* (SCOTT; DAMBLON, 2010).

Na Figura 27, observam-se que a termodegradação nas diferentes atmosferas apresentam nos primeiros momentos (até ~150 °C) padrões de queima semelhante com processo de transformação ocorrendo nas amostras, resultando em 8,062% (21% 450 °C), 8,361% (21% 600 °C), 8,324% (30% 450 °C) e 8,096% (30% 600 °C) de massa residual. Mudanças anatômicas foram observadas no final do processo, alterando sua estrutura com a perda de massa, fragmentação e arredondamento dos

materiais, bem como o escurecimento que ocorreu com a gradativa elevação do calor (BRAADBAART; POOLE, 2008; LARA *et al.*, 2017; SCOTT, 2010).

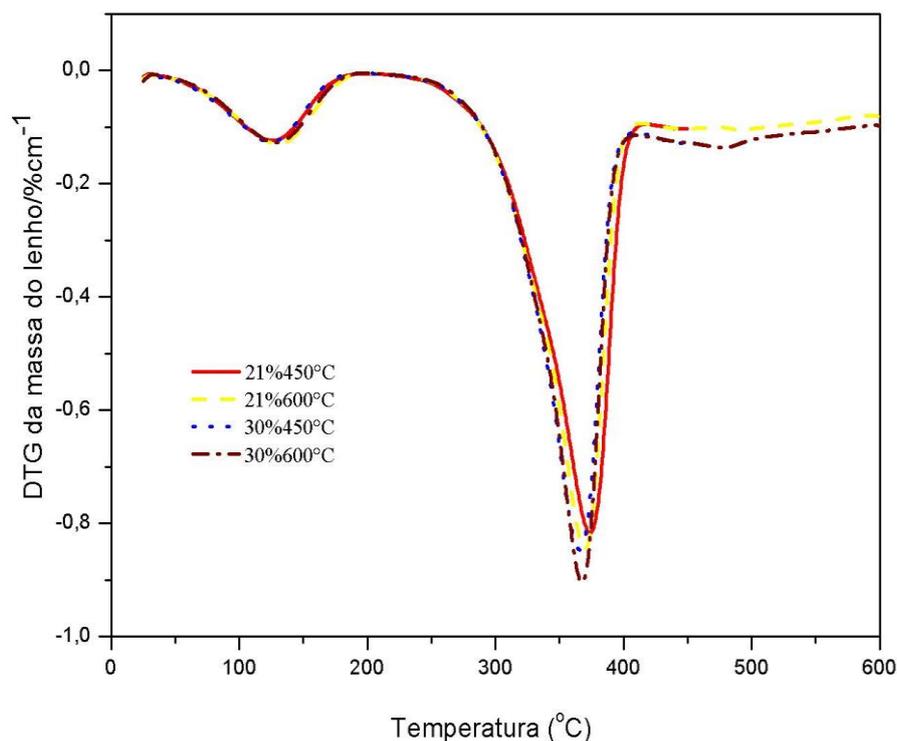
O aumento gradual da temperatura gera, no primeiro momento, a liberação de materiais voláteis até 175 °C (PINHEIRO; FIGUEIREDO; SEYE, 2005), com amostras degradando de forma muito semelhante. A volatilização dos gases resulta na condensação do esqueleto de carbono e na aromatização, o que leva a formação de camadas semelhantes ao grafite no lenho (ASCOUGH *et al.*, 2010).

Após 340 °C, pode-se observar que as amostras em atmosfera de 30 % de oxigênio possui uma variação de massa em relação a amostras de 21 %, iniciando a degradação da celulose, entre 300 °C e 400 °C, resultando em 24,70 % (21% 450 °C), 25,98 % (21% 600 °C), 25,80% (30% 450 °C) e 25,52% (30% 600 °C) de massa residual. (FIGUEROA; MORAES; 2009; PADILLA *et al.*, 2019). A deterioração da hemicelulose, entre 250 °C e 350 °C representa cerca de 20 a 30% da massa seca da madeira. Esse elemento é caracterizado por ser um polímero amorfo de baixo peso molecular, constituídos de uma cadeia central de unidades repetitivas acrescida de cadeias laterais e ramificações (FIGUEROA; MORAES, 2009; PEREIRA *et al.*, 2016). A 400 °C a transformação dos lenhos em *charcoal* é praticamente completa (LARA *et al.*, 2017; FAO, 1985).

A degradação da lignina pode ser observada, a partir de 100 °C, quando há a primeira queda de deterioração das amostras dos lenhos até temperaturas próximas a 900 °C, onde o pico se dá a 460 °C representando um componente mais estável (PEREIRA *et al.*, 2016; PADILLA *et al.*, 2019). A lignina são macromoléculas tridimensionais, amorfas e ramificadas e apresentam o fenilpropano como unidade básica, unidos por ligações do tipo éter (C-O-C) e carbono-carbono (C-C) (PEREIRA *et al.*, 2016; ROWELL, 2005).

Os resultados de DTG obtém a primeira derivada da massa em função da temperatura, fornecendo a velocidade de variação do lenho, onde é possível analisar o início e o fim de cada etapa ocorrida no processo de carbonização (PINHEIRO; FIGUEIREDO; SEYE, 2005). Na Figura 28 são apresentadas as curvas DTG para o lenho carbonizado em diferentes concentrações de oxigênio.

Figura 28 – Curvas DTG para o lenho carbonizado, produzidos em diferentes concentrações de oxigênio e taxa de aquecimento de 25 °C min⁻¹.



Fonte: Autora (2020)

As coníferas são caracterizadas por serem madeiras macias compostas predominantemente por traqueídeos axiais, que por sua vez são compostos por 25 a 35% de lignina, 37 a 45% de celulose e 20 a 25% de hemicelulose (BRAADBAART; POOLE, 2008; MCKENDRY, 2002).

É possível observar que as amostras de 30% de oxigênio obtiveram a degradação em menor temperatura comparada com as 21%, se mostrando sensível em relação à mistura atmosférica, onde suas variações devem ter sido refletidas das mudanças nos padrões das antigas queimadas (BERNER *et al.*, 2003, BERNER; GEOCARBSULF, 2006).

O gráfico apresentou picos distintos de deterioração dos lenhos nas curvas de DTG. No primeiro momento, ~135 °C há pouca diferenciação das amostras, com as reações de desidratação iniciando e alterando a composição química (hemicelulose, celulose e lignina) degradam-se, enquanto a água, CO, CO₂ e outros gases são libertados. (BEAUMONT, 1985; DAVRIEUX *et al.*, 2010).

De 360 a 370 °C, a amostra avaliada em 30% de O₂ a 600 °C apresenta maior pico, com menor temperatura, ocorrendo a transformação do lenho em *charcoal*, inferindo estabilidade nas propriedades químicas e físicas associadas a uma maior resistência à decomposição após a deposição no solo (BRAADBAART; POOLE, 2008).

4.1.2 Caracterização do lenho em atmosfera inerte

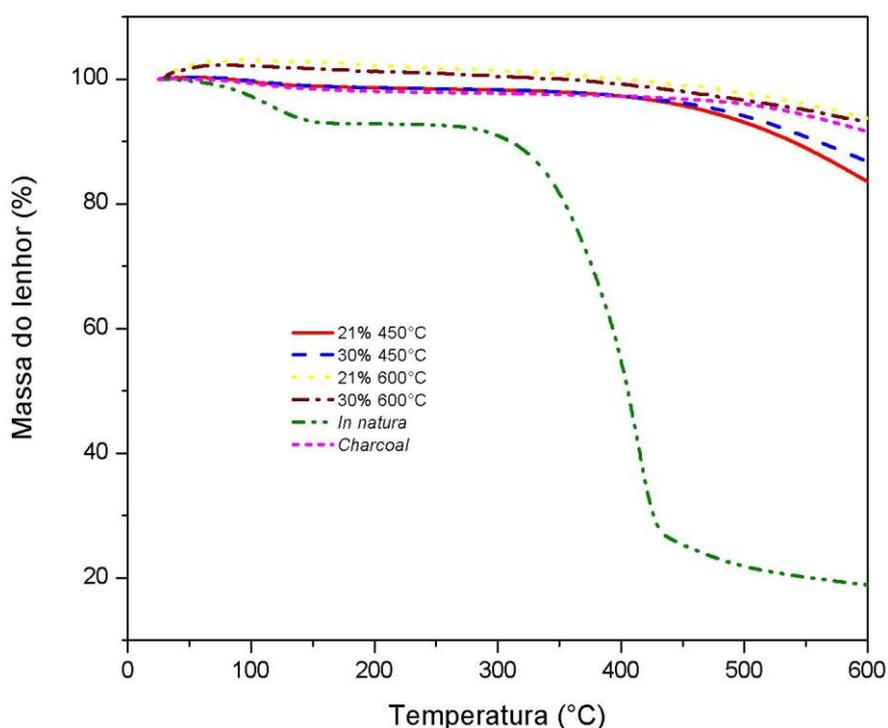
As amostras de 30% 450 °C e 21% 600 °C mostram um nível semelhante de curvatura, porém os lenhos em 30% têm a queima antecipada em relação à de 21%. A faixa de temperatura a 600 °C a 30% nos mostra que houve maior poder de queima em relação às outras amostras, degradando a celulose e parte da lignina, em torno de 365 °C, semelhante ao trabalho de Padilha *et al.*, (2019). Conforme estudos de Scott e Glasspool (2006) nos fornecem observações sobre os níveis de O₂ e o fogo no registro fóssil, nos mostra que em oxigênio atmosférico > 25%, os incêndios se tornam generalizados, especialmente em áreas climáticas mais húmidas, devido à prevalência de ataques de relâmpagos, mas em níveis > 30% de atividade de fogo seriam distribuídas globalmente.

Os resultados das análises dos lenhos em atmosfera de nitrogênio (FIGURA 29) foram sobrepostos a fim de verificar as particularidades da queima do lenho, com o auxílio de estudos (PADILLA *et al.*, 2019). As temperaturas de incêndios ocorrentes no solo superficial em florestas temperadas geralmente variam entre 400 °C e 600 °C, embora as condições diretamente em dejetos lenhosos grosseiros ardentes possam exceder 700°C (ASCOUGH *et al.*, 2011)

A biomassa encontrada junto ao lenho consiste em alta massa molecular de hemicelulose, celulose, lignina e componentes de baixa massa, como extrativos e as cinzas (MCKENDRY, 2002). Sendo que esses elementos cobrem respectivamente 20 – 40% (hemicelulose), 40 – 60% (celulose) e 10 – 25% (lignina) em peso da biomassa lignocelulósica (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

A Figura 29 apresenta as curvas obtidas em TGA, em atmosfera inerte, do lenho carbonizado, *in natura* e do *charcoal* fóssil.

Figura 29 – Curvas TGA para o lenho carbonizado, *in natura* e *charcoal* fóssil produzidos em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 25 °C min^{-1} .



Fonte: Autora (2020)

Os resultados de TGA nos forneceram características térmicas (sob atmosfera de N_2) e oxidativas (atmosfera de O_2) dos lenhos carbonizados e *charcoal* fóssil. Com o aumento da temperatura, observou-se no final do processo as mudanças no

lenho na parte anatômica, o escurecimento da madeira, considerável perda de massa, retração, distorção anatômica do material original resultante da formação e perda de muitos voláteis; e na conversão contínua e gradual da celulose, hemicelulose e lignina em porções predominantemente aromáticas, formando assim um novo produto final quimicamente distinto e enriquecido em carbono (BRAADBAART; POOLE, 2008).

Comparando as curvas de degradação do material, verificou-se que há uma maior estabilização térmica das amostras com a pirólise de maior temperatura, em 600 °C. Os *charcoal* fósseis apresentam características semelhantes às faixas de degradação térmica das amostras de lenho a 450 °C, se tornando estáveis termicamente nos últimos 200 °C. Com a degradação da lignina houve um aumento da resistência térmica e a estabilidade da amostra. Essas observações também foram realizadas nos estudos de Padilla *et al.*, (2019) no qual as espigas de milho carbonizadas em maior temperatura apresentaram as mesmas características do material exposto ao nitrogênio.

A hemicelulose tem sua decomposição na faixa de 220 °C a 315 °C, no qual observa-se que ocorreram no lenho carbonizado, sendo que a menor temperatura utilizada foi de 450 °C. Na Figura 29, as maiores temperaturas tiveram maior estabilidade do lenho e resistência térmica (PADILHA, *et al.*, 2014).

A pirólise da celulose ocorre numa faixa maior de temperatura, 260 e 370 °C. Acima de 370 °C, a celulose se decompõe quase que por completo em um intervalo de tempo curto (COSTA, 2016).

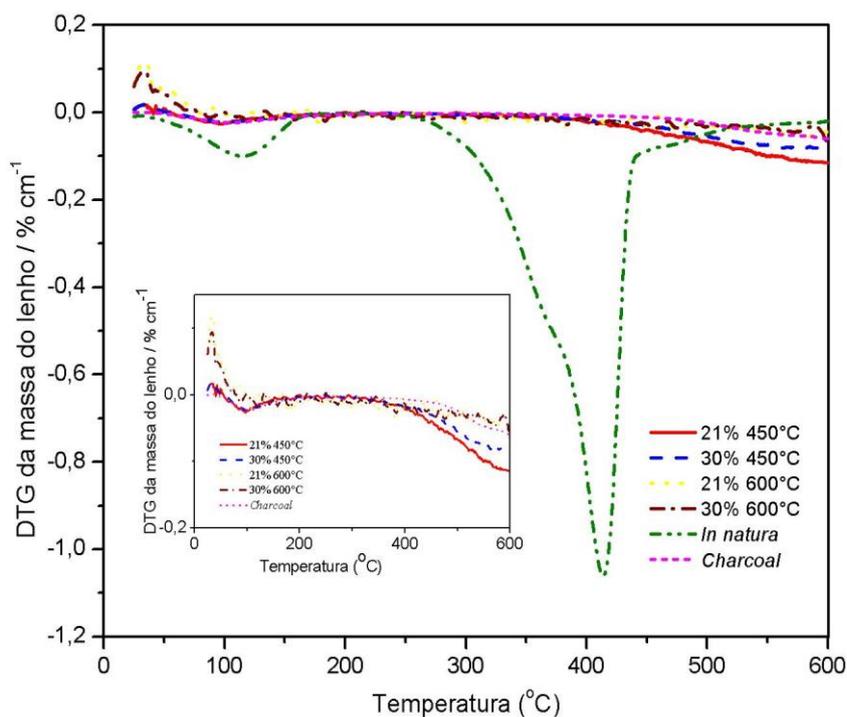
Observa-se que o estudo realizado apresenta similaridade com os resultados descritos por Padilha, *et al.*, (2014) comparando-se as curvas de degradação, a estabilidade térmica dos lenhos carbonizados e do *charcoal* fóssil aumentaram com a temperatura de queima e refletindo diretamente nas alterações da estrutura química.

A amostra *in natura* apresenta uma similaridade da curva de degradação em nitrogênio para as amostras somente degradadas em oxigênio (Figura 27) como no em Padilha *et al.* (2019) que observou a decomposição da espiga de milho *in natura*

e Lara (2017) que trabalhou com atmosfera de nitrogênio gasoso para a decomposição de *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris*.

Os resultados de DTG nos fornecem informações da degradação do lenho carbonizado, *in natura* e do *charcoal* fóssil em atmosfera de nitrogênio (FIGURA 30).

Figura 30 – Curvas DTG para o lenho carbonizado, *charcoal* fóssil e lenho *in natura* produzidos em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 25 °C min⁻¹. Gráfico contendo tratamento de 50 pontos de *Smooth* para melhor análise.



Fonte: Da autora (2020).

Observa-se no gráfico que as modificações químicas significativas ocorreram no lenho *in natura* com o aumento da temperatura, com perda de 81,07% de biomassa. Os lenhos carbonizados e o *charcoal* fóssil não sofreram uma variação

significativa na pirólise em N_2 , sendo possível que os constituintes da biomassa ocorreram na queima anterior do lenho em presença de O_2 .

Observa-se que *charcoal* fóssil apresenta semelhanças de degradação térmica ao lenho carbonizado a $450\text{ }^\circ\text{C}$, sendo que possivelmente foi submetido a temperaturas semelhantes no incêndio florestal. No entanto, o processo nos mostra que há decomposição da lignina a partir do $400\text{ }^\circ\text{C}$, tornando a liberação de calor com a perda de massa mais intensa, aproximando a amostra aos lenhos carbonizados a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (PEREIRA *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2012).

Houve uma significativa redução de biomassa durante o processo de pirólise, sendo que em 30% de O_2 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ degradou-se 87,16 % do lenho, e em 21%, perdeu-se 85,17%. Já em atmosfera de 21 % a $450\text{ }^\circ\text{C}$, a perda foi menor, 71,82% da biomassa e 30%, 65,14%. Segundo Figueroa e Moraes (2009), a perda da biomassa alcança mais de 80%, 95% e 60% a $600\text{ }^\circ\text{C}$ para a celulose, a hemicelulose e a lignina respectivamente, comprovando a degradação das amostras estudadas.

Segundo Padilha *et al.*, (2019) há quatro estágios individuais: evolução da umidade, decomposição da hemicelulose, decomposição da celulose e decomposição da lignina. Observa-se que o lenho carbonizado se tornou *charcoal* na presença da pirólise com O_2 , em temperatura a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

4.2 Caracterização do lenho por espectroscopia do infravermelho

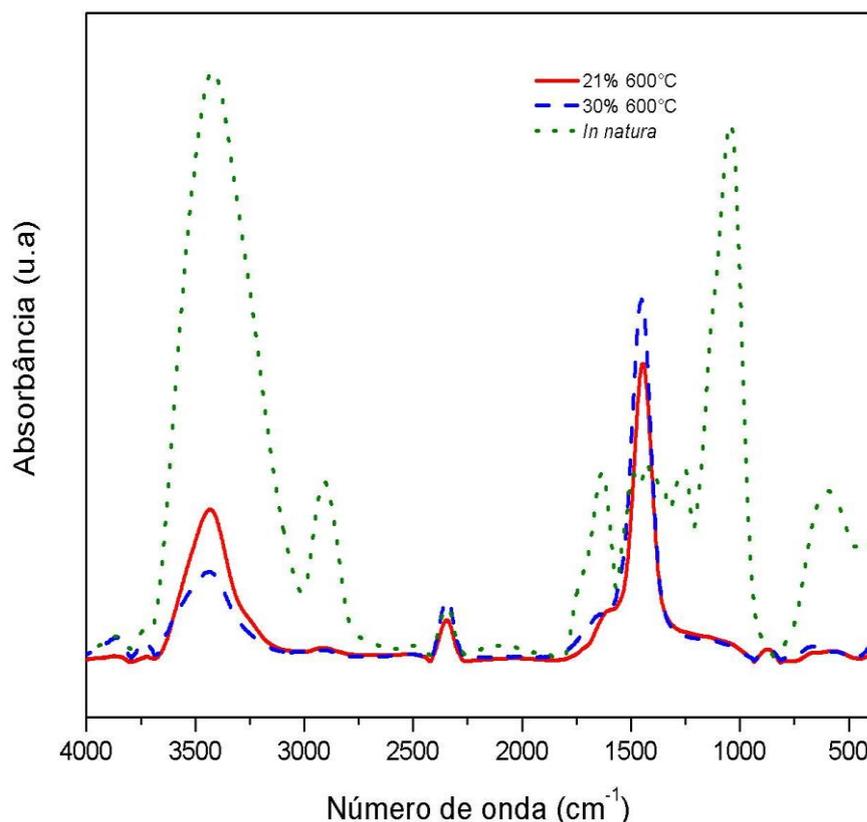
Observa-se na Figura 31 o espectro de absorção na região infravermelha, com amostras carbonizadas em atmosferas de 21% e 30% de O_2 , além do lenho *in natura*.

A espectroscopia do infravermelho foi utilizada para investigar diferenças químicas no *charcoal* que contém informações sobre a temperatura de combustão e as mudanças químicas que ocorreram após a pirólise (GOSLING; CORNELISSEN; MCMICHAEL, 2019; PADILLA *et al.*, 2019).

Conforme definição da IUPAC, o *charcoal* é um biocarbono produzido pela carbonização da madeira, processo que leva à formação de um resíduo sólido com maior teor de elemento carbono. Durante o processo convencional, alguma matéria volátil é perdida, deixando um esqueleto de átomos de carbono elementares, que pode ser visto como uma pilha de camadas planas interconectadas aleatoriamente. Portanto, a superfície do *charcoal* consiste em faces de camadas de carbono cujos lados contêm heteroátomos, principalmente oxigênio na forma de vários grupos funcionais (DAVRIEUX; ROUSSET, 2010).

As amostras carbonizadas a 30% de O₂ apresentaram uma maior degradação quando submetidas a 600 °C, onde há maior incidência de oxigênio na queima e conseqüentemente maior impacto na degradação em comparação à amostra em atmosfera de 21% de O₂.

Figura 31 – Espectros de FTIR do lenho carbonizado a 21% e 30% de O₂, a 600 °C e in natura. Gráfico contendo tratamento de 67 pontos de *Smooth* e linha e correção de linha de base para melhor análise.



Fonte: Autora (2020)

No gráfico apresentado na Figura 31 foram identificadas as principais bandas de absorção exibindo intensidades relativas variáveis, de acordo com a presença de estruturas celulósicas, hemicelulósicas, lignocelulósicas, derivadas de lignina e outras plantas subprodutos (ZACCONE *et al.*, 2014). A representação dos grupos funcionais e faixas de absorção para os lenhos estão situados no APÊNDICE A.

Os espectros de FTIR, como seus valores de absorbância são afetados pela temperatura da queima do lenho, a quantidade de O₂ disponível na atmosfera e na

duração do aquecimento. As amostras foram comparadas ao lenho *in natura* para avaliar as mudanças que ocorreram no lenho após a carbonização.

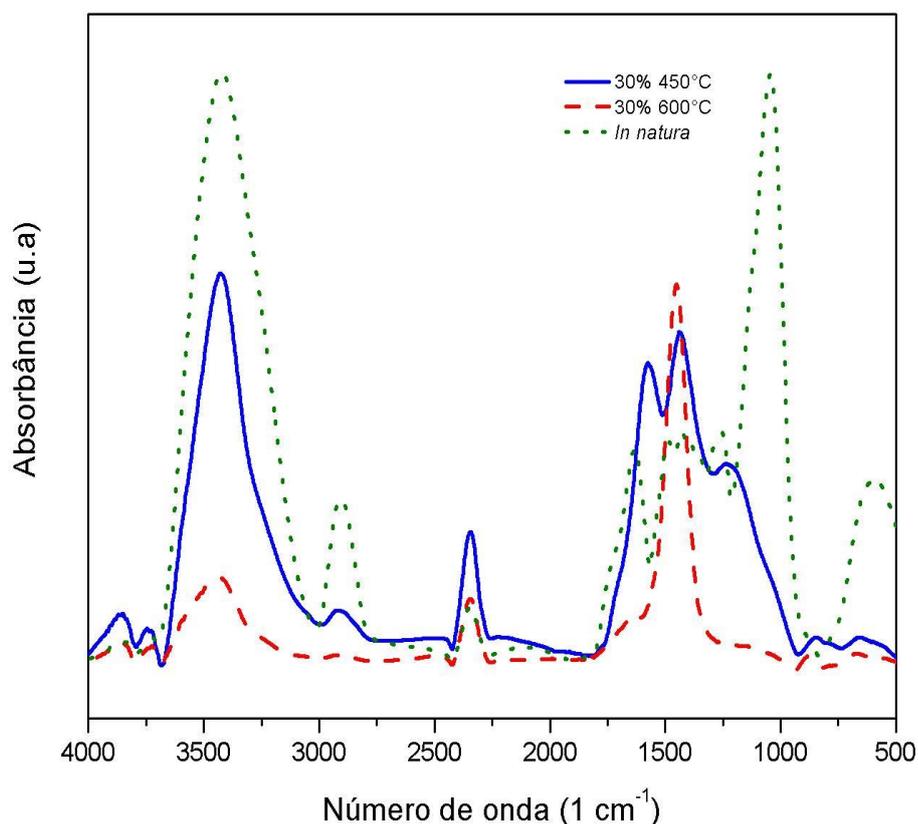
Comparando as atmosferas, observa-se que houve uma maior degradação do lenho em atmosfera de 30%, sendo que a atmosfera de 21% de O₂ assemelha-se ao lenho *in natura*. Isso ocorreu em função do maior aquecimento provocar a degradação dos compostos do lenho, hemicelulose, lignina e celulose da biomassa, além da expulsão de materiais voláteis, que quando misturados com o ar, queimaram proporcionando calor para a reação (SCOTT; DAMBLON, 2010).

Estudos de Yang *et al.*, (2018), Barbosa (2007), Padilha *et al.*, 2019, Guo e Bustin (1998), Davrieux *et al.*, 2010, Zaccone *et al.*, (2014), Emmanuel, Odile e Celine, (2015) foram utilizados para auxiliar na leitura dos principais grupos funcionais e respectivas regiões de absorção da Figura 31 e Figura 32. A deformação axial do grupo OH (3452 cm⁻¹) associada a ligação de hidrogênio aos grupos funcionais de fenóis, álcoois, presente na cadeia molecular da celulose, hemicelulose e lignina.

A deformação axial alifática do CH (2903 cm⁻¹) ligações C-H de grupo CH₃, CH₂ e CH de alcanos e de grupo alquinos; alongamento de C=O (1750 cm⁻¹), associada a cetona, presente na hemicelulose; C=C alongamento de grupos aromáticos, benzeno (1646 cm⁻¹), onde é evidente a decomposição da lignina pela redução das bandas vibracionais e anéis aromáticos; presença O-C-O (1049 cm⁻¹), acetal, cuja intensidade está relacionada à quantidade de celulose.

Há uma maior intensidade da absorbância nos picos referentes ao OH e ao CH_n, com o aumento da temperatura, indicando uma reação de desidratação do lenho, podendo ser um prelúdio para a formação de *charcoal* (YANG *et al.*, 2018). Yao *et al.*, (2017) alegou que H₂O é gerado durante todo o processo de queima. As regiões onde as amostras obtiveram uma maior variação de picos entre o lenho carbonizado e *in natura*, foi entre 1.250 a 500 cm⁻¹, devido a degradação da celulose, hemicelulose e lignina, semelhante ao trabalho descrito por Padilha *et al.*, (2019). O lenho carbonizado em diferentes temperaturas a 30% de O₂ apresenta picos semelhantes ao gráfico anterior (Figura 31), no entanto tem suas particularidades em relação à queima do lenho em 450 °C e 600 °C (FIGURA 32).

Figura 32 – Espectros de FTIR do lenho carbonizado à 30% de O₂, à 450 e 600 °C, e *in natura*. Gráfico contendo tratamento de 67 pontos de *Smooth* e correção de linha de base para melhor análise.



Fonte: Autora (2020)

Observa-se que a perda da biomassa do lenho de queima a 600°C foi maior que na de temperatura de 450 °C, degradando as principais ligações químicas e refletindo na amostragem dos compostos presente na composição do lenho. A representação dos grupos funcionais e faixas de absorção para os lenhos estão situados no APÊNDICE B.

Em relação à faixa espectral 1.900 a 650 cm⁻¹, a ‘impressão digital’ dos compostos presentes no gráfico, a degradação do lenho se torna visível, transformando os compostos antes presentes no lenho *in natura*, em lenho carbonizado e cinzas. Isso ocorre devido à perda de voláteis da biomassa durante a

pirólise, pois picos presentes nas amostras *in natura* e lenho carbonizado (450 °C) não se encontram mais na amostra de 600 °C.

A perda de líquidos pode ser observada pela diminuição do alongamento OH (3452 cm^{-1}) onde no lenho é relativamente maior que no *charcoal*, devido a formação de ligações duplas por desidrogenação durante o processo de carbonização do lenho (DAVRIEUX; ROUSSET, 2010; NISHIMIYA *et al.*, 1998).

Também observamos a quase inexistência do pico de CH (2903 cm^{-1}), devido à degradação dos compostos de celulose, hemicelulose e lignina. Esta com menos degradação devido ao sistema aromático, composto por unidade de fenilpropano, presente com níveis mais elevados em coníferas e folhosas. (FIGUEROA; MORAES, 2009; KLOCK; ANDRADE, 2013; DAVRIEUX; ROUSSET, 2010).

Pulido-Novicio *et al.*, (2001) estuda que a composição elementar do lenho carbonizado depende das temperaturas finais de carbonização, os conteúdos de C geralmente aumentam, enquanto os de H e O diminuem com a elevação da temperatura de carbonização, chegando a 82% C, entre 400 °C e 600 °C.

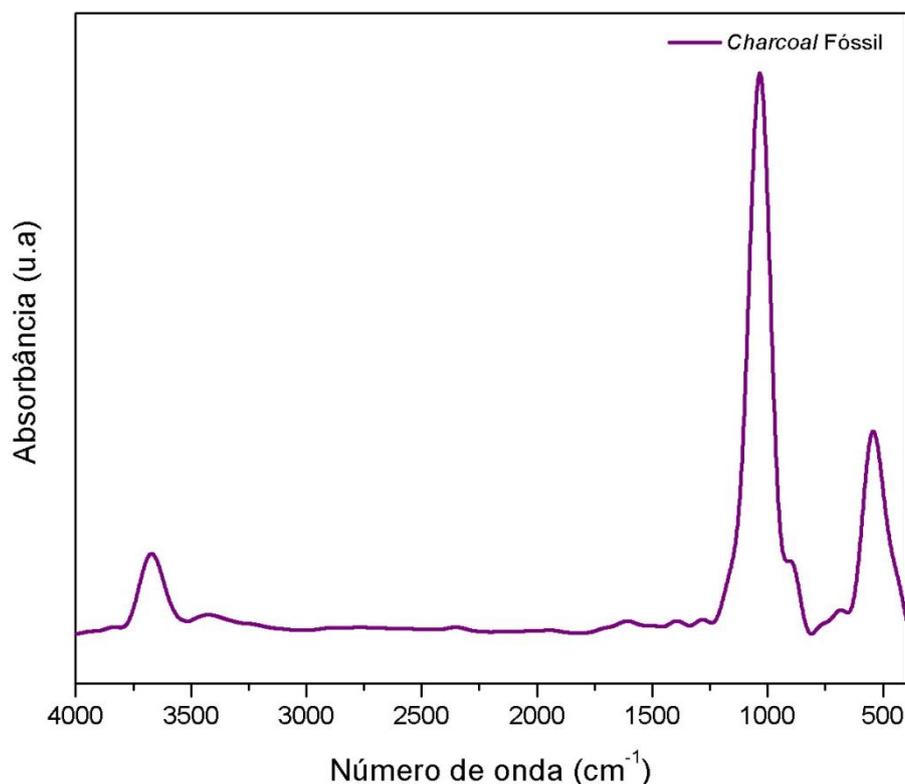
As ligações aromáticas entre os alongamentos 1.600 a 1.500 cm^{-1} também foram encontrados no *charcoal*, mas tiveram variação no número de onda com o aumento da temperatura de carbonização. Esse resultado sugeriu que os compostos aromáticos presentes na lignina foram alterados para um tipo diferente de composto aromático pela carbonização (DAVRIEUX; ROUSSET, 2010).

O alongamento referente ao acetal, O-C-O (1049 cm^{-1}) tem sua perda de biomassa quase que completa em comparação com o lenho *in natura*, devido a ligação ao composto de celulose, ao qual acima de 370 °C, se decompõe quase por completo em um intervalo de tempo curto (COSTA, 2016). Além disso, temos uma maior incidência de oxigênio na queima, 30%, sendo maior a intensidade da degradação.

4.3 Análise multivariada dos lenhos e *charcoal* fóssil

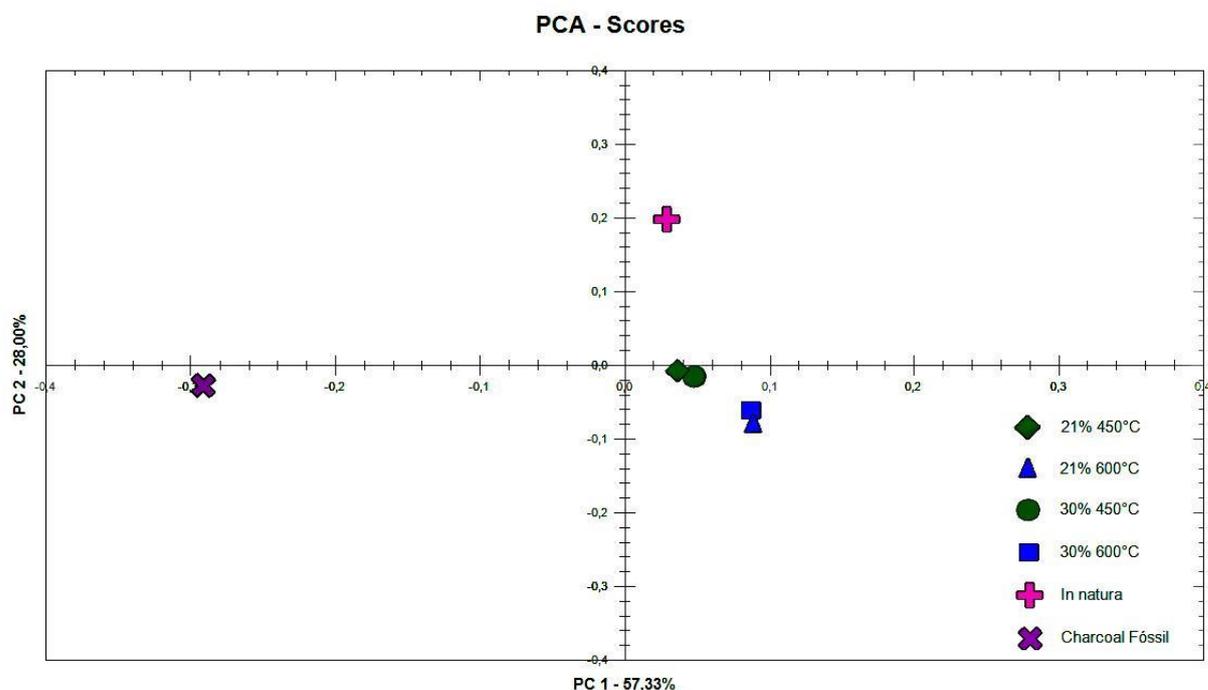
A PCA foi usada para focar a similaridade dos dados obtidos a partir das análises por FTIR. O espectro contendo dados do *charcoal* fóssil referente ao Afloramento Quitéria encontra-se descrito na Figura 33.

Figura 33 – Espectros de FTIR do *charcoal* fóssil, proveniente do Afloramento Quitéria. Gráfico contendo tratamento de 50 pontos de *Smooth* e correção de linha de base para melhor análise.



Considerando esta abordagem, o resultado da PCA demonstrou que com duas componentes principais é possível descrever 85,33% dos dados (FIGURA 34).

Figura 34 – Representação dos *scores* para PC1 versus PC2 para as amostras de lenhos carbonizados artificialmente em TGA para *A. Columnaris* em 450 ° C e 600 ° C em atmosferas de 21% e 30% O₂, *charcoal* fóssil e lenhos *in natura*.



Fonte: Da autora (2020).

A análise do gráfico dos *scores* (FIGURA 34) mostra as amostras separadas em diferentes agrupamentos. A PC1 separa as amostras para os lenhos de *A. columnaris* carbonizados artificialmente em 450 ° C e 600 ° C nas atmosferas de 21% e 30% de O₂, e lenhos *in natura* em valores positivos ao longo do vetor, da amostra do *charcoal* fóssil, que possui valor negativo ao longo desta PC. Já a PC2 separa a amostra do *charcoal* e as amostras carbonizadas em 450 ° C e 600 ° C em atmosferas de 21% e 30% de O₂ em valores negativos, do lenho *in natura* que apresenta valores positivos ao longo da PC. Essa separação se dá principalmente devido às variações na altura dos sinais de log (1/R) situados próximos a 3.600 a 3.500 cm⁻¹ e 1.700 a 1.400 cm⁻¹ e 1.200 a 900 cm⁻¹.

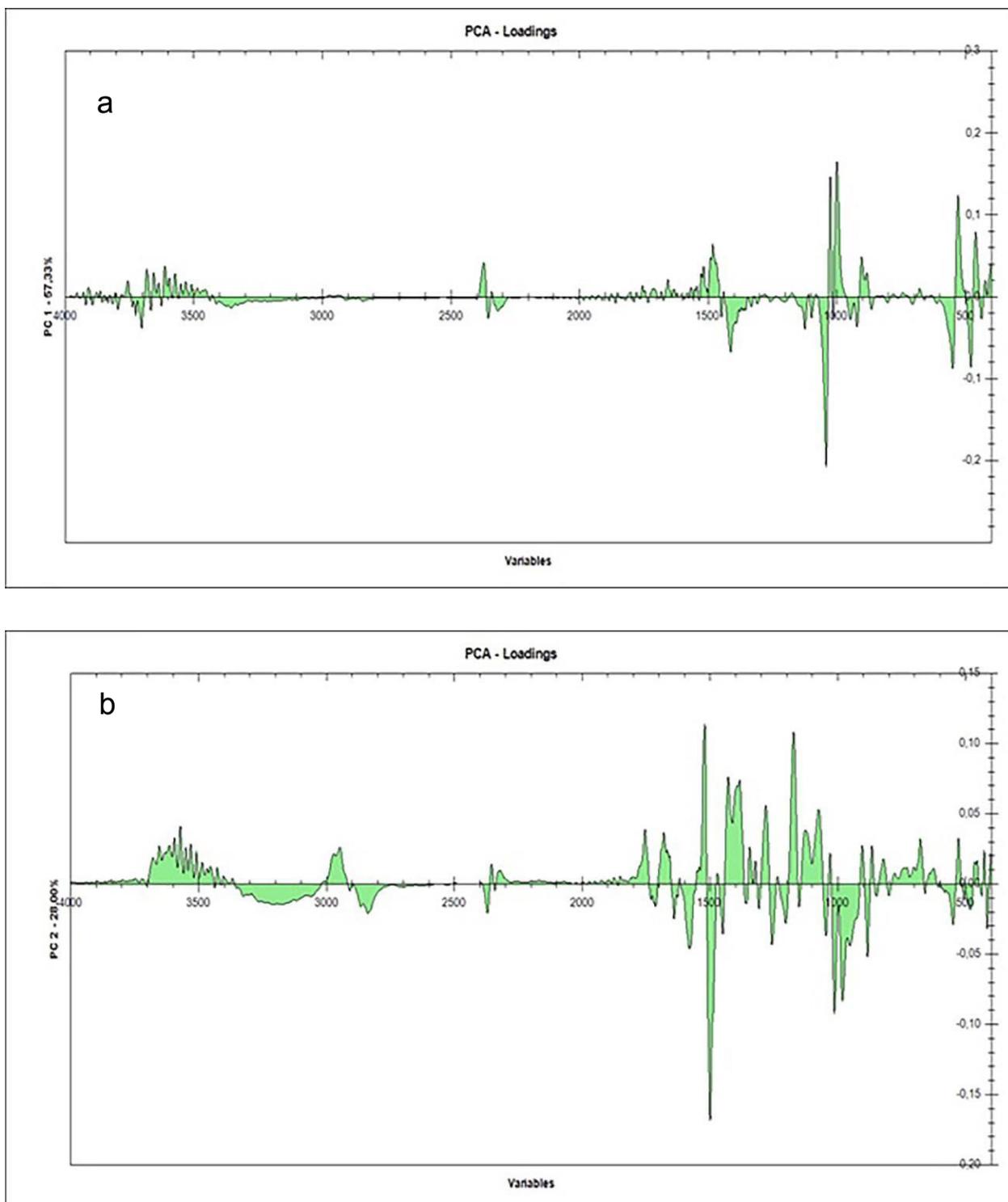
Isto se torna mais evidente ao analisar o gráfico dos *loadings* referentes à PC1 (FIGURA 34). Os maiores valores absolutos de log (1/R) para os *loadings* da

PC1 localizam-se nas regiões espectrais próximas a 1.600 a 1.500 cm^{-1} , 1.100 a 950 cm^{-1} , 950 cm^{-1} , 450 a 400 cm^{-1} e vem ao encontro dos dados apresentados na Figura 34.

Conforme já apresentado na Figura 27 e Figura 28, a degradação dos lenhos em atmosfera controlada evidencia a perda de massa das amostras avaliadas e uma semelhança espectral do *charcoal* com os lenhos carbonizados na atmosfera em O_2 , no entanto, com o modelo multivariado não é possível inferir qual a temperatura de queima do *charcoal*. Observa-se ainda que, os pontos próximos entre os lenhos carbonizados artificialmente à 450 °C e 600 °C não diferenciam qual a atmosfera utilizada de oxigênio (21% ou 30%) pois estão muito próximas entre si, devendo conter informações espectrais semelhantes.

A Figura 35 evidencia o *loading* da componente principal das amostras estudadas.

Figura 35 – *Loadings* da componente principal 1 (a) e da componente principal 2 (b) para as amostras de lenhos carbonizados em TGA para *A. Columnaris* em 450 °C e 600 °C em atmosferas de 21% e 30% de O₂.



Fonte: Autora (2020)

Estudos realizados por Lara, (2007) evidenciaram na PCA o agrupamento de 3 distintos agrupamentos no processo de termodegradação dos lenhos carbonizados em TGA com atmosfera inerte. A PC1 separou as amostras com temperaturas de carbonização abaixo de 250 °C em valores positivos ao longo do vetor, das amostras cuja carbonização foi realizada acima de 300 °C, que possuem valores negativos ao longo desta PC. Segundo os autores, a separação se dá principalmente devido às variações na altura dos sinais de log (1/R) situados próximos a 1.713 cm⁻¹, 1.522 cm⁻¹, 1.171 cm⁻¹ e 982 cm⁻¹. Ainda evidenciam que o distanciamento entre as amostras carbonizadas pode estar atrelada ao maior desvio observado para os valores de perda de massa.

Lara *et al.*, (2017) ainda ressaltam que as amostras de *charcoal* avaliadas em seu estudo apresentaram características de queima acima de 300 °C e que os resultados obtidos estavam em concordância com Schmidt (2016) e Bica (2014). No entanto, os resultados apresentados neste estudo, indicam que as temperaturas de queima para ambos os processos (sem ausência de oxigênio, por TGA e com presença restrita de oxigênio, em mufla) atingiram temperaturas superiores às apresentadas por Schmidt (2016). Todavia, segundo os autores, deve ser levado em consideração os parâmetros de pressão, temperatura e ausência ou presença restrita de oxigênio no processo de termodegradação. Então, considerando que a metodologia foi desenvolvida na ausência e na presença restrita de oxigênio, se a quantidade de oxigênio presente no paleoambiente for superior a este estudo, a temperatura de carbonização do lenho pode ser antecipada.

Registros revelam que as propriedades anatômicas, físicas e químicas do lenho vegetal podem diferir na queima do lenho, como táxon, tamanho, condutividade térmica e porosidade Braadbaart e Poole (2008). Além de fatores como clima, combustível, ignição e as influências do relevo do ambiente. As ligações entre esses fatores e os processos biofísicos subjacentes devem explicar a variabilidade nos regimes de fogo dentro e entre os ecossistemas. Em particular, tal entendimento deve indicar quais processos têm probabilidade de ter uma influência dominante sobre o fogo em ecossistemas específicos (BRADSTOCK, 2010).

As temperaturas dos incêndios variam levando em consideração a propagação do fogo nos sistemas florestais. Queimadas associadas em coroa de alta intensidade, podem matar a maior parte da biomassa acima do solo em florestas não adaptadas ao fogo, têm temperaturas no solo da floresta de 700 °C. Incêndios no solo de baixa intensidade às vezes só atingem temperaturas de 200 °C no incêndio florestal (GOSLING; CORNELISSE; MCMICHAEL 2019).

A frequência do fogo é fundamentalmente influenciada pela concentração de oxigênio na atmosfera, onde um aumento no O₂ acima do nível atual de 20,9% tornaria nosso planeta significativamente mais inflamável (BELCHER *et al.*, 2010) Estudos revelam que no Período Permiano o O₂ chegou a 30%, onde tivemos incêndios de larga escala (SCOTT, 2010; SCOTT; GLASSPOOL, 2006; SCOTT; DAMBLON, 2010).

A inertinita, presente em amostras da na Bacia do Paraná, como descrito anteriormente, pode ser utilizada para interpretar a história de paleoincêndios em escala local. Demonstrando uma correlação entre a temperatura de formação do *charcoal* e o valor de reflectância da parede celular, permitindo assim, estimar a temperatura dos incêndios (MCPARLAND *et al.*, 2009). Relacionando, o conjunto de característica do *charcoal*, com a temperatura de queima e demais informações ecológicas associadas, como grau de dessecação ambiental e órgãos vegetais preferencialmente queimados (GUO,; BUSTIN, 1998; SCOTT;GLASSPOOL, 2006).

Estudos desenvolvidos por Schimidt (2016) caracterizam o material analisado da Bacia do Paraná (Mina de Faxinal, Formação Rio Bonito), composto por turfeiras, por microscopia eletrônica de varredura. Fragmentos de possíveis estruturas reprodutivas não queimadas e obtidas a partir de baixos valores de reflectância da inertinita, as projeções de temperatura de queima ficaram em torno de 325 – 400 °C, que são típicas de queimadas superficiais, em baixa temperatura.

As amostras fósseis preservam estruturas celulares como células crivadas do floema secundário, indicando queimadas brandas, apenas o suficiente para a homogeneização da lamela média e transformação do lenho em *charcoal* (SCHIMIDT, 2016). Os incêndios de superfície também descritos por Kubik *et al.*, (2020), do Permiano Inferior do Afloramento Quitéria e Curva do Belvedere, através

da cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Os geoquímicos, Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (PAH), indicam uma temperatura de queima dos *charcoal* fósseis entre 400 e 500 °C, baseada na reflectância da inertinita deram valores ligeiramente inferiores, variando entre 375 e 440 °C, com indicativos de degradação da lignina de gimnosperma, que é um indicador raro para rochas sedimentares.

Jasper *et al.*, (2013) e colaboradores descreve que os incêndios ocorreram em várias regiões e intervalos de tempo durante o Permiano em Gondwana, correspondente à transição de um clima frio para um clima frio e quente, com alta concentração de O₂ atmosférico (BELCHER 2013; BERNER, 2009; GLASSPOOL; SCOTT, 2010; HAMAD; JASPER; UHL 2012). O que tornou a vegetação, turfeiras das palaeofloras do tipo araucarioide do gimnosperma lenhoso, altamente inflamável mesmo sob condições úmidas (BELCHER *et al.*, 2010) analisando inertinita, atribuída a presença de incêndios florestais.

Propriedades anatômicas, físicas e químicas do *charcoal* podem diferir dependendo de duas variáveis principais associadas ao processo de aquecimento como: variáveis relacionadas à fonte de calor, que incluem temperatura, tempo de exposição e taxa de aquecimento (°C/min); e variáveis de propriedade da madeira, que incluem táxon, tamanho, condutividade térmica e porosidade e variáveis que também podem mudar durante o próprio processo de *charcoal* (BRAADBAART, 2008).

O *charcoal* pode não apenas registrar a ocorrência de incêndios passados, mas, em estudos de sedimentos quaternários e mais recentes, pode ser usado quantitativamente para desvendar histórias de incêndios e, portanto, mostrou-se útil no desenvolvimento de nossa compreensão do efeito das mudanças climáticas. Além de fornecer dados sobre a ocorrência de muitos grupos de plantas devido a preservação da anatomia, não apenas na floresta, mas também em folhas, esporângios e até flores (SCOTT; DAMBLON, 2010).

4.4 Análise das amostras de lenho em Microscópio Eletrônico de Varredura

Durante o processo de carbonização em ambas as atmosferas, pode-se verificar a transformação do lenho em *charcoal*, caracterizado por amostras altamente reflexivas, quimicamente inertes, fisicamente quebradiças com fragmentos correlacionados ao lenho original de cerca de 10 mm² (GLASSPOOL; EDWARDS; AXE, 2006; BELCHER, 2013; SCOTT, 2010).

Os tecidos vegetais que normalmente exibiriam uma lamela média e paredes celulares se homogeneizaram, não sendo mais visível a distinção das camadas como observadas nas figuras 36 (C), 37 (C), 38 (C) e 39 (C), caracterizando *charcoal*. (BELCHER, 2013; SCOTT, 2010). Os tecidos lenhosos (GLASSPOOL; EDWARDS; AXE, 2006), comum a esta espécie pertencente às coníferas, madeira macia por cinéticas em microescala variada, composta de traqueídeos. Estes fornecem nutrientes e água para o crescimento, conectados por aberturas de fossas delimitadas, células de parênquima e, em vários casos, canais de resina (HAO; CHOW; LAU, 2020; PURSER; WOOLLEY, 1983).

A degradação da celulose como polímero presente em maior abundância na parede celular do lenho, libera uma quantidade de gases voláteis, enquanto a lignina se torna responsável pelo rendimento na forma de *charcoal* (ROWELL, 2005). Estudos desenvolvidos por ROWELL (2005) mostram que lenhos podem variar as distribuições dos componentes devido à espécie do lenho, sendo que em paredes celulares de um pinheiro silvestre, a lamela média e a parede primária são compostas principalmente por lignina (84%) com menor quantidade de hemiceluloses (13,3%) e ainda menos celulose (7%).

Mudanças visuais são observadas nas figuras 36 (A), 37 (A), 38 (A) e 39 (A) degradando as estruturas químicas, mas ainda exibindo os detalhes anatômicos específicos do táxon (OSTERKAMP, 2017; SCOTT; GLASSPOOL, 2006). Mostrando assim, células interconectadas de uma forma intrincada e previsível, de um sistema integrado da raiz ao galho. Dando origem ao plano transversal da seção, (FIGURAS 36 A, 37 A, 38 A e 39 A), plano radial, (FIGURAS 36 B, 37 B, 38 B e 39 B) e o plano

tangencial (FIGURAS 36 C, 37 C, 38 C e 39 C), demonstrando as estrutura da madeira e como ocorre essa organização (ROWELL, 2005).

Pulido-Novicio *et al.* (2001) observam que nenhuma diferença distinta na estrutura das células do lenho inicial e tardia foi reconhecida a partir da elevação da temperatura de 20 °C à 400 °C. No entanto, o encolhimento das células foi detectado em cerca de 430 °C, especialmente em torno da zona do lenho inicial. Nenhum encolhimento adicional das células foi observado com um aumento adicional na temperatura de até 1300 °C. À medida que a temperatura de carbonização é aumentada, a estrutura microfibrilar da madeira é destruída, resultando da degradação da celulose e hemiceluloses acompanhada pelo rearranjo do carbono em uma estrutura próxima à do grafite.

Nas Figuras 35 a 38 podem ser observados *via* MEV as particularidades das queimas em diferentes concentrações de oxigênio e temperatura.

Figura 36 – Amostras de lenho carbonizadas em TGA a 21% O₂ 450 °C, posteriormente analisadas em FTIR e observadas no MEV. (A) Corte transversal; (B) Corte radial; (C) Corte tangencial.

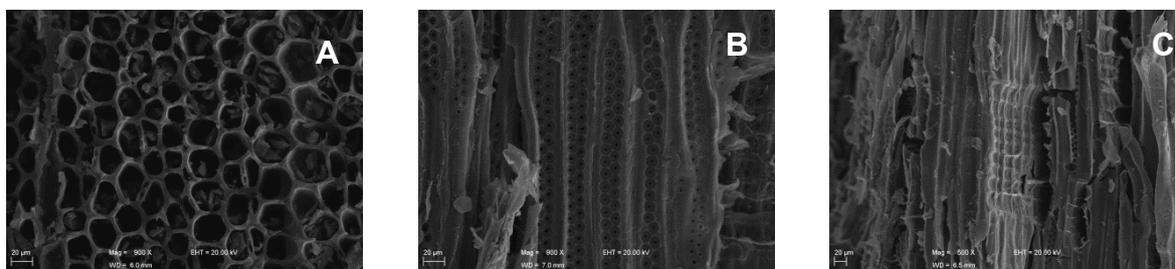


Figura 37 – Amostras de lenho carbonizadas em TGA a 30% O₂ 450 °C, posteriormente analisadas em FTIR e observadas no MEV. (A) Corte transversal; (B) Corte radial; (C) Corte tangencial.

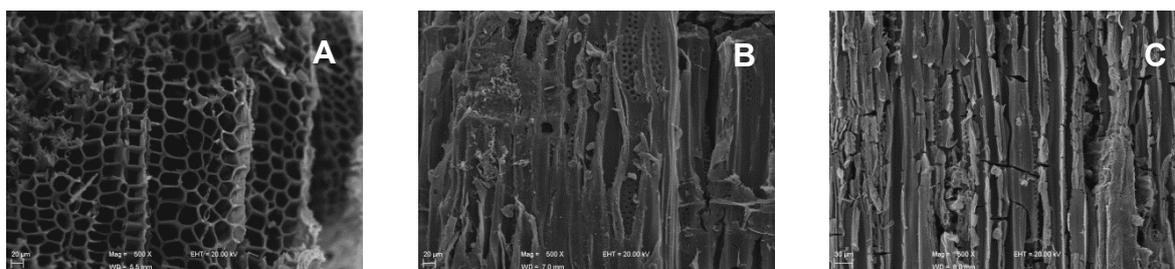


Figura 38 – Amostras de lenho carbonizadas em TGA a 21% O₂ 600°C, posteriormente analisadas em FTIR e observadas no MEV. (A) Corte transversal; (B) Corte radial; (C) Corte tangencial.

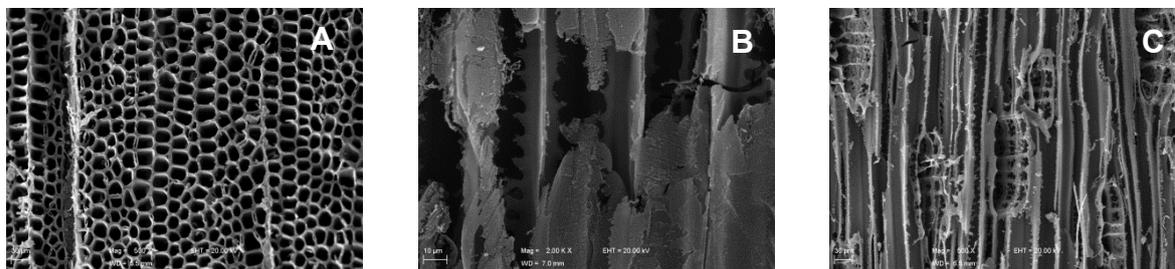
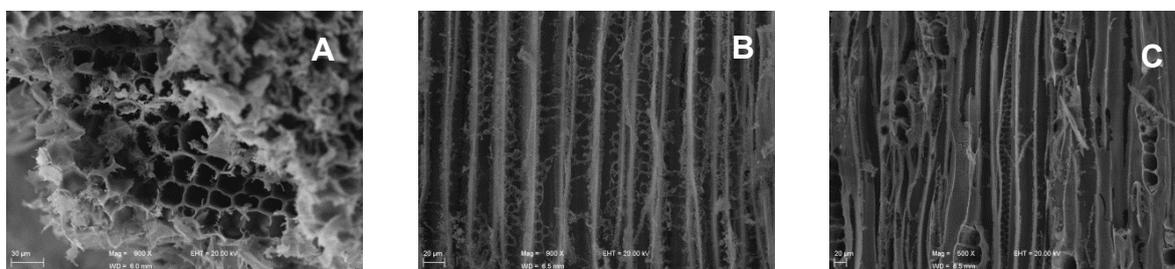


Figura 39 – Amostras de lenho carbonizadas em TGA a 30% O₂ 600°C, posteriormente analisadas em FTIR e observadas no MEV. (A) Corte transversal; (B) Corte radial; (C) Corte tangencial.



Fonte: Da autora (2021).

Nas imagens das Figuras 37 e 39, evidências de maior degradação ocorrem em atmosfera com maior índice de O₂ como observado no gráfico da Figura 27. No corte radial, Figuras 37 (B) e 39 (B), os vasos contendo traqueídeos possuem maior degradação em atmosferas de 30% O₂, com corrosão nos campos de cruzamentos, padrão de fratura comum das paredes radiais da traqueia e traqueídeos fortemente macerados, ao contrário de atmosfera de 21% O₂.

Em temperaturas de 450°C, conforme observa-se nas figuras 36 (B) e 38 (B), os campos de cruzamento encontram-se melhores preservados com pontuações areoladas entre traqueóides característica da estrutura das coníferas que aparentam serem mais densas e resistentes anatomicamente. Necessário assim, deferir maior energia de queima a fim de quebrar as moléculas do lenho (BRAADBAART; POOLE, 2008).

Os aspectos arredondados observados nos cortes transversais das Figuras 36 (A), 37 (A), 38 (A) e 39 (A), apresentam espaços intercelulares presentes em todas as amostras. Há maior protuberância em seu interior (FIGURA 39 A), no lúmen, devido aos campos de cruzamentos fortemente macerados, causadas por alterações nas paredes celulares, devido ao rápido aquecimento, sendo a lignina o principal responsável pela exclusão da água durante a queima do lenho. (OSTERKAMP, 2017; ROWELL, 2005)

O desempenho da queima do lenho depende de fatores das propriedades da madeira, incluindo o teor de umidade, a composição química, a geometria, a densidade e as condições externas, como intensidade da exposição ao calor e a distância das chamas da superfície da madeira (HAO; CHOW; LAU, 2020; BARTLETT; HADDEN; BISBY, 2019).

O corte tangencial das Figuras 36 C, 37 C, 38 C e 39 C, se caracteriza pela remoção da casca do tronco, apresentando em atmosfera de 21% de O₂ fragmentos com pontuações inseridas nos campos de cruzamentos, além de visível a homogeneização da parede celular, raios uniseriados claramente definidos compostos de células parenquimatosas e tecidos quebrados. Pereira *et al.*, (2016) descreve que a carbonização ocorre uma maior contração no sentido tangencial de alongamento de vasos (poros), passando de circulares da madeira para ovais na queima do lenho. Reduzindo a espessura da parede celular das fibras, ficando com um aspecto vítreo e quebradiço.

Observa-se que a degradação difere entre as amostras, em relação a 30 % de O₂ (FIGURAS 37 C e 39 C), com maior “poder de degradação” sobre a atmosfera de 21%. No entanto, as temperaturas influenciam na perda de massa no qual, lenhos degradados entre 380 a 500 °C tem redução das emissões de gases liberados, produzindo de ácido acético, metanol, alcatrão e diversas substâncias gasosas condensáveis, sendo a perda de massa na ordem de 70 % em relação à massa original (FIGUEROA; MORAES, 2009).

Pulido-Novicio *et al.*, (2001) observou que suas amostras de lenho não apresentaram alteração aparentes nas células da madeira inicial e tardia até 1300 °C, sendo a perda de massa atribuída à presença de oxigênio no processo de

carbonização. Somente a diminuição do peso pode ser correlacionada com o encolhimento das células. Uma mudança é possível quando o oxigênio está presente. As células do lenho tardio foram observadas como mais estáveis do que as células do lenho inicial, onde pareciam estar parcialmente colapsadas.

Em temperaturas acima de 500 °C, o *charcoal* é o resíduo principal, com o término da carbonização e início da gaseificação, obtendo perda de massa maior de 80%, 95% e 60% para a celulose, a hemicelulose e a lignina respectivamente (FIGUEROA; MORAES, 2009). Já acima de 1.200 °C, o *charcoal* não é mais reconhecido (BRAADBAART; POOLE, 2008; THÉRY-PARISOT; CHABAL; CHRZAVZEZ, 2010).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Aa ocorrência de incêndios no passado e a disposição de *charcoal* dependem dos níveis atmosféricos (KUBIK *et al.*, 2020), observado com frequência no registro fóssil e a disponibilidade de combustível (lenho) no planeta, os quais tiveram variações durante a história (KUBIK *et al.*, 2020; GLASSPOOL; SCOTT, 2010; SCOTT; GLASSPOOL, 2006; HE; LAMONT, 2018).

Ainda, registros de *charcoal* fóssil estão sendo encontrados em toda a Gondwana, durante o Período Permiano, na Bacia do Paraná como Milani e Ramos (1998), Tybusch e Iannuzzi (2008), Christiano-de-Souza e Ricardi-Branco (2015), Iannuzzi *et al.*, (2007), Jasper *et al.*, (2009), Milani *et al.*, (2007), Bica, (2014), Kubik *et al.*, (2020). Onde se considera que os níveis atmosféricos de oxigênio tenha se elevado a 30% na atmosfera, o mais elevado na história da Terra, desencadeando maiores incidência de incêndios florestais (BELCHER, 2013; GLASSPOOL; SCOTT, 2010; SCOTT *et al.*, 2017).

Trabalhos desenvolvidos por Jasper *et al.*, (2011) descrevem os *charcoal* fóssil do período Permiano de diferentes localidades, Bacia de *charcoal* Candiota, Lubina Leão-Butiá, Bacalhau Faxinal, Morro do Papaléo, Afloramento Quitéria e Cidreira da Figueira. Apresentando características anatômicas de Araucarioides para uma afinidade de gimnospermas, temperaturas de carbonização máxima variando entre 340 e 600, características de incêndio em turfeiras (JASPER *et al.*, 2011a; REIN *et al.*, 2008). Na literatura, os incêndios variam entre 300 – 600 °C, típicas de incêndios naturais (ASCOUGH *et al.*, 2010). Já Osterkamp *et al.*, (2017) observa que

a 300 °C o processo de carbonização ainda é incompleto para os exemplares do gênero Araucariaceae e Lara *et al.*, (2017) apresenta degradação semelhante ao presente estudo para amostras de *Araucaria angustifolia*, *Araucaria bidwillii* e *Araucaria columnaris*.

Para Kubik *et al.*, 2020 descreve que os incêndios, baseados na refletância da inertinita, ocorreram em estações mais secas, com temperaturas variando entre 375 e 440 °C, correspondente a incêndio de superfície. Sendo que a inertinita se formam a partir de uma variedade de tecidos queimados, alterados e/ou oxidados, bem como de fungos (INTERNATIONAL COMMITTEE FOR COAL AND ORGANIC PETROLOGY, 2001). Trabalhos de Scott (2000), Glasspool e Scott (2010), Jasper *et al.*, (2013) sugerem que há uma conexão entre a formação de *charcoal* composto por inertinita e os níveis de oxigênio atmosférico.

O estudo da estrutura atmosférica se tornou vital quanto a sua química, e a história das mudanças climáticas revelam a evolução que o planeta tem passado (JONES; CHALONER, 1991). Diante do cenário ambiental, a composição paleoatmosférica e a concentração de oxigênio atmosférico nos pondera sobre os acontecimentos que possam advir.

O projeto proposto teve ênfase no Permiano, a qual o período se caracteriza por um ecossistema propício à incêndios florestais e gigantismo de animais, com besouros do tamanho de cachorros e libélulas do tamanho de corvos. Sendo plausível graças a abundância de oxigênio atmosférico, chegando a 30%, como descreve modelos climáticos desenvolvidos por Belcher *et al.*, 2010, Berner *et al.*, (2003), Berner, (2006), Scoot e Glasspool, (2006), Bergmann, Lenton e Watson (2004).

É crescente a percepção da importância dos incêndios no registro geológico, fornecendo ferramentas de análise do ambiente que o lenho estava inserido. E assim, simulando as condições atmosféricas de épocas anteriores e traçando perspectivas do comportamento do oxigênio atmosférico que possa gerar.

Durante o estudo, observamos que em atmosfera de 30% O₂ há maior degradação da estrutura física e química do lenho do que em 21% O₂, mas ambos

transformando-se em *charcoal*. As temperaturas das chamas contribuem para a perda de massa, mas não mudam significativamente a estrutura anatômica da madeira. Já a natureza do *charcoal* fóssil mostrou-se inconclusiva, não estabelecendo uma temperatura e composição atmosférica da amostra analisada.

Com os paleoincêndios foi possível mostrar que os ecossistemas se transformaram ao longo de milhões de anos e que as flutuações de oxigênio tiveram influência direta na dispersão do fogo.

A pesquisa buscou a compreensão das mudanças climáticas e das flutuações de oxigênio atmosférico, através da pirólise do lenho *in natura*, conforme os objetivos e metodologia propostos. Com o auxílio de técnicas como termogravimetria, espectroscopia de infravermelho médio, microscopia eletrônica de varredura e análise multivariada que foram primordiais para a caracterização dos processos de carbonização em diferentes concentrações de oxigênio como também temperaturas.

Sendo assim, diante do estudo é possível concluir que:

A termogravimetria permitiu analisar os eventos de degradação do lenho e a transformação dos mesmos em *charcoal*, caracterizando em 21 % e 30 % de O₂ atmosférico, além de estudar as particularidades das temperaturas proposta de 450 °C e 600°C.

A análise em atmosfera inerte permitiu identificar nos lenhos carbonizados, *in natura* e *charcoal* fóssil nas características térmicas, avaliando as mudanças, a degradação a partir da estabilização das amostras.

A técnica de FTIR resultou na leitura dos espectros e na transformação das ligações químicas dos lenhos após a carbonização em 21 % e 30 % de O₂, como também na análise das degradações em temperaturas de 450 °C e 600°C.

A análise multivariada foi uma ferramenta essencial acoplada aos dados de FTIR no auxílio comparativo dos resultados obtidos. Resultando de uma maneira eficiente e com pouco recursos, os dados nos apresentaram respostas específicas e claras das análises.

A análise multivariada se tornou uma ferramenta que permitiu a leitura das particularidades das amostras analisadas, em suas respectivas faixas de temperatura e composição atmosférica propostas.

Quando visualizadas em MEV, as amostras exibiam a lamela média e paredes celulares homogeneizadas, característica de *charcoal*. Também foram observados pouca alteração aparente dos lenhos, as de maiores temperaturas obteve maior perda de peso sendo consequência do encolhimento das células

Conclui-se depois das análises propostas que, há uma maior degradação do lenho na composição atmosférica em 30% de O₂ em relação a 21%, tornando-se a perda de massa do mais evidente depois do estudo de cada lenho.

A temperatura também demonstra influência na decomposição das amostras em relação à quantidade de oxigênio disponível. Quando maior a temperatura e maior a concentração de oxigênio atmosférico, há um maior “poder de degradação” do que em temperaturas mais baixas e com menos quantidade de oxigênio atmosférico.

A análise multivariada nos mostrou que não foi possível inferir a temperatura de queima do *charcoal* fóssil, como também não diferencia em qual atmosfera de oxigênio, 21% ou 30% ocorreram esses incêndios florestais.

A metodologia desse trabalho se tornou uma ferramenta importante para o estudo da composição da paleoatmosfera como também dos paleoincêndios ocorridos no planeta ao longo dos milhares de anos.

Em APÊNDICE C, o artigo da *Revista Química Nova* denominado “AVALIAÇÃO QUÍMICA DE LENHOS CARBONIZADOS DE *Araucaria columnaris* SOB DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO COMO COMPARATIVO DE ANÁLISE DE *charcoal* FÓSSIL” para contribuir com as ideias expostas.

REFERÊNCIAS

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. **Revista Árvore**, v. 34, n.1, p.165-175, 2010.

ASCOUGH, P.L.; BIRD, M.I.; FRANCIS, S.M.; THORNTON, B.; MIDWOOD, A.J.; SCOTT, A.C.; APPERLEY, D. Variability in oxidative degradation of charcoal: Influence of production conditions and environmental exposure. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, p. 2361–2378, 2011.

_____; _____; SCOTT, A. C.; COLLINSON, M. E.; COHEN-OFRI, I.; SNAPE, C. E.; LE MANQUAIS, K. *Charcoal* reflectance measurements: implications for structural characterization and assessment of diagenetic alteration. **Journal of Archaeological Science**, v. 37, p. 1590–1599, 2010.

BACKES, P.; IRGANG, B. **Árvores Cultivadas - no Sul do Brasil. Guia de Identificação e Interesse Paisagístico das Principais Espécies Exóticas**. Ed. do Autor, 2004. Disponível em: <<http://www.paulobackes.com.br/editorial/exoticas/>>. Acesso em: 22 outubro 2018.

BALLONI, C. J. V. **Caracterização física e química da madeira de *Pinus elliottii***. 2009. 41f. - Curso Engenharia Industrial Madeireira, UNESP, Itaveva, 2009.

BARBOSA, L. C. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Ed. da UFV, 2007.

BARTLETT, A. I.; HADDEN, R. M.; BISBY, L. A. A Review of Factors Affecting the Burning Behaviour of Wood for Application to Tall Timber Construction. **Fire Technology**, v. 55, p. 1–49, 2019.

BBC News Brasil. A árvore que sempre se inclina em direção ao equador - não importa onde esteja. 2017. Disponível em; <<https://www.bbc.com/portuguese/geral-40179755>> Acesso em: 05 mar. 2021.

BEAUMONT, E. (Ed.). Industrial Charcoal Making. **FAO Forestry Paper**, v. 63, 1985. Disponível em: < <http://www.fao.org/3/X5555E/X5555E00.htm> >. Acesso em: 17 mar. 2019.

BELCHER, C. M. **Fire phenomena and the Earth system** – An Interdisciplinary Guide to Fire Science. Wiley-Blackwell, 2013.

_____; MCELWAIN, J. C. Limits for Combustion in Low O₂ Redefine Paleoaotmospheric Predictions for the Mesozoic. **Science**, v. 321, p. 1197–1200, 2008.

_____; YEARSLEYA, J. M.; HADDENB, R. M.; MCELWAINA, J. C.; REINB, G. Baseline intrinsic flammability of Earth's ecosystems estimated from paleoaotmospheric oxygen over the past 350 million years. **PNAS**, v. 107, n. 52, p. 22448–22453, 2010.

BERGMANN, N. M.; LENTON, T. M.; WATSON, A. J. Copse: a new model of biogeochemical cycling over Phanerozoic time. **American Journal of Science**, v. 304, p. 397–437, 2004.

BERNER, R.A. Modeling atmospheric O₂ over Phanerozoic time. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, p. 685–694, 2001.

_____. GEOCARBSULF: A combined model for Phanerozoic atmospheric O₂ and CO₂. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, p. 5653–5664, 2006.

_____. Phanerozoic atmospheric oxygen: new results using the GEOCARBSULF model. **American Journal of Science**, v. 309, p. 603–606, 2009

_____; BEERLING, D. J.; DUDLEY, R.; ROBINSON, J. M.; WILDMAN J, R. A. Phanerozoic atmospheric oxygen. **Annual Review of Earth and Planetary Sciences**, v. 31, p. 105–134, 2003.

BICA, J. B. **Investigação de paleoincêndios vegetacionais permianos no afloramento Curva do Belvedere: significado paleoambiental para o Paleozoico Superior da Bacia do Paraná**. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Mestrado em Ambiente e Desenvolvimento, UNIVATES, Lajeado, 2014.

BOND, W. J.; KEELEY, J. E. Fire as a global 'herbivore': the ecology and evolution of flammable ecosystems. **Trends in Ecology & Evolution**, v. 20, n. 7, p. 387–394, 2005.

BOWMANN, D. M. J. S.; BALCH, J. K.; ARTAXO, P.; BOND, W. J., CARLSON, J. M.; COCHRANE, M. A., D'ANTONIO, C. M.; DEFRIES, R. S.; DOYLE, J. C.; HARRISON, S. P.; JOHNSTON, F. H.; KEELEY, J. E.; KRAWCHUK, M. A.; KULL, C. A.; MARSTON, J. B.; MORITZ, M. A.; PRENTICE, I. C.; ROOS, C. I.; SCOTT, A. C.; SWETNAM, T. W.; VAN DER WERF, G. R.; PYNE, S. J., Fire in the Earth System. **Science**, v. 324, p. 481–484, 2009.

BRAADBAART, F. Carbonisation and morphological changes in modern dehusked and husked *Triticum dicoccum* and *Triticum aestivum* grains. **Vegetation History and Archaeobotany**, v. 17, p. 155–166, 2008.

_____; POOLE, I. Morphological, chemical and physical changes during *charcoalification* of wood and its relevance to archaeological contexts. **Journal of Archaeological Science**, v. 35, p. 2434–2445, 2008.

BRADSTOCK, R. A. A biogeographic model of fire regimes in Australia: current and future implications. **Global Ecology and Biogeography**, v. 19, p. 145–158, 2010

BRAZ, R. L.; OLIVEIRA, J. T. S.; RODRIGUES, B. P.; ARANTES, M. D. C. Propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Toona ciliata* em diferentes idades. **Floresta**, v. 43, n. 4, p. 663–670, 2013.

BUI, H.; WANG, L.; TRAN, K.; SKREIBERG, Ø. CO₂ gasification of charcoal produced at various pressures. **Fuel Processing Technology**, v. 152, p. 207–214, 2016.

CANTI, M.; JOHANNES, D. Scientific advances in geoarchaeology during the last twenty years. **Journal of Archaeological Science**, v. 56, p. 96-108, 2015.

CARDOSO, D. S. **Identificação de *charcoal* como evidência da ocorrência de paleoincêndios no Triássico da Bacia do Paraná**. 2017. 70f. Dissertação (Mestrado) - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS, UFRGS, Porto Alegre, 2017.

CHRISTIANO-DE-SOUZA, I.C.; RICARDI-BRANCO, F. S. Study of the West Gondwana Floras during the Late Paleozoic: A paleogeographic approach in the Paraná Basin – Brazil. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 426, p. 159–169, 2015.

COHEN-OFRI, I.; WEINER, L.; BOARETTO, E.; MINTZ, G.; WEINER, S. Modern and fossil charcoal: aspects of structure and diagenesis. **Journal of Archaeological Science**, v. 33, n. 3, p. 428–439, 2006.

COSMO, B. M. N.; GALERIANI, T. M.; NOVAKOSKI, F. P.; RICINI, B. M. Carvão mineral. **Revista Agronomia Brasileira**, v. 4, p. 1–10, 2020.

COSTA, L. J. **Caracterização mecânica do carvão vegetal de clones de *Corymbia***. 2016. 90f. Dissertação (Mestrado) - Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, UFLA, Lavras, 2016.

CPRM - SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL. **Programa geologia do Brasil, Geologia da folha Gravataí*SH.22-X-C-V**. Ed. UFRGS/CPRM, 2007. Disponível em: < http://www.cprm.gov.br/publique/media/geologia_basica/pgb/rel_gravatai.pdf>. Acesso em: 11 dezembro 2018.

CÚNEO, N. R.; Permian phytogeography in Gondwana. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 125, p. 75-104, 1996.

DAI, S.; BECHTEL, A.; EBLE, C. F.; FLORES, R. M.; FRENCH, D.; GRAHAM, I. T.; HOOD, M. M.; HOWER, J. C.; KORASIDIS, V. A.; MOORE, T. A.; PUTTMANN, W.; WEI, Q.; ZHAO, L.; O'KEEFE, J. M. K. Recognition of peat depositional environments in coal: A review. **International Journal of Coal Geology**, v. 219, 103383, 2020.

DAHL, T. W.; HAMMARLUND, E. U.; ANBAR, A. D.; BOND, D. P. G.; GILL, B. C.; GORDON, G. W.; KNOLL, A. H.; NIELSEN, A. T.; SCHOVSBO, N. H.; CANFIELD, D. E. Devonian rise in atmospheric oxygen correlated to the radiations of terrestrial plants and large predatory fish. **PNAS**, v. 107, n. 42, p. 17911–17915, 2010.

D'ANGELO, J.A.; ZODROW, E.L.; MASTALERZ, M. Compression map, functional groups and fossilization: a chemometric approach (*Pennsylvanian neuropteroid foliage*, Canada). **International Journal of Coal Geology**, v. 90–91, p. 149–155, 2012.

DAVRIEUX, F.; ROUSSET, P. L. A.; PASTORE, T. C. M.; MACEDO, L. A.; QUIRINO, W. F. Discrimination of native wood *charcoal* by infrared spectroscopy. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p. 1093-1097, 2010.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores [recurso eletrônico]**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007

DE LARA, D.; BRESCIANI, L.; HILGEMANN, M.; OSTERKAMP, I. C.; JASPER, A.; UHL, D.; STÜLP, S. Proposição de metodologia de termodegradação por meio de fragmentos de lenhos da *Araucaria columnaris*. **Periódico Tchê Química**, v. 15, n. 29, p. 106-112, 2017.

DIAS JR., A. F.; OLIVEIRA, R. N.; DEGLISE, X.; SOUZA, N. D.; BRITO, J. O. Infrared spectroscopy analysis on charcoal generated by the pyrolysis of *Corymbia citriodora* wood. **Revista Matéria**, v. 24, n. 3, 2019.

DIAZ, M.A.L.; D'ANGELO, J. FUEYO, G.D. (2016); Chemical preservation states of Mesozoic gymnosperms leaves (Santa Cruz and Mendoza, Argentina). In:INTERNATIONAL PALYNOLOGICAL CONGRESS, 14, INTERNATIONAL ORGANISATION OF PALAEOBOTANY CONFERENCE, 10, out. 2016, Salvador. **Anais...** Salvador: Asociación Latinoamericana de Palinología y Paleobotánica, 2016.

EMMANUEL, V.; ODILE, B.; CELINE, R. FTIR spectroscopy of woods: A new approach to study the weathering of the carving face of a sculpture. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 136, p. 1255–1259, 2015.

FALCON-LANG, H.J. Fire ecology of the Carboniferous tropical zone. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 164, p. 339–355, 2000.

FAO. <http://www.fao.org/docrep/X5555E/x5555e03.htm#2.4> what happens during carbonization. 1985. Acesso Agosto 2020.

FARIAS, R. F. Um Experimento Didático em Termogravimetria: Estudo da Degradação Térmica de Amostras Comerciais de PVC e PVAc. **Revista Princípio**, v. 15, p. 117, 2007.

FIGUEROA, M. J. M. MORAES. P. D. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 157-174, 2009.

FIGUEIREDO, C. K. **Análise estatística do efeito da pressão na carbonização da madeira de Eucaliptus grandis**. 2009. 104f. DISSERTAÇÃO (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

FIORINI, E. J. **Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. Universidade Estadual de Campinas, 2000. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/FTIR.pdf>>. Acesso em: 23 novembro 2018.

FLANNIGAN, M. D.; KRAWCHUK, M. A.; GROOT, W. J.; WOTTON, M.; GOWMAN, L. M. Implications of changing climate for global wildland fire. **International Journal of Wildland Fire**, v. 18, p. 483–507, 2009.

GLASSPOOL, I. J.; EDWARDS, D.; AXE, L. *Charcoal* in the Silurian as evidence for the earliest wildfire. **Geology**, v. 32, p. 381-383, 2004.

_____; EDWARDS, D.; AXE, L. *Charcoal* in the Early Devonian: A wildfire-derived Konservat-Lagerstätte. **Review of Palaeobotany and Palynology**, v. 142, p. 131–136, 2006.

_____; SCOTT, A. C. Phanerozoic concentrations of atmospheric oxygen reconstructed from sedimentary charcoal. **Nature Geoscience**, v. 3, p. 627- 630, 2010.

_____; SCOTT, A. C.; WALTHAM, D.; PRONINA, N.; SHAO, L. The impact of fire on the Late Paleozoic Earth system. **Frontiers in Plant Science**, v. 6, n. 756, 2015.

GOSLING, W.D.; CORNELISSEN, H.L.; MCMICHAEL, C.N.H. Reconstructing past fire temperatures from ancient *charcoal* material. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 520, p. 128–137, 2019.

GOUVEIA, S.E.M.; PESSENDA L.C.R.; ARAVENA, R.; BOULET, R.; SCHEEL-YBERT, R.; BENDASSOLI, J.A.; RIBEIRO, A.S.; FREITAS, H.A. Carbon isotopes in *charcoal* and soils in studies of paleovegetation and climate changes during the late Pleistocene and the Holocene in the southeast and centerwest regions of Brazil. **Global and Planetary Change**, v. 33, p. 95–106, 2002.

GRIFFIS, N. P.; MUNDIL, R.; MONTAÑEZ, I.P.; ISBELL, J., FEDORCHUK, N.; VESELY, F.; IANNUZZI, R.; YIN, Q.-Z. A new stratigraphic framework built on U-Pb single-zircon TIMS ages and implications for the timing of the penultimate icehouse (Paraná Basin, Brazil). **GeoScienceWorld**, v. 130, p. 848–858, 2018.

GUO, Y.; BUSTIN, R.M. FTIR spectroscopy and reflectance of modern **charcoals** and fungal decayed woods: implications for studies of inertinite in coals. *International Journal of Coal Geology*, v. 37, p. 29–53, 1998.

HAMAD, A. M. B. A.; JASPER, A.; UHL, D. The record of Triassic charcoal and other evidence for palaeo-wildfires: Signal for atmospheric oxygen levels, taphonomic biases or lack of fuel? **International Journal of Coal Geology**, v. 96-97, p. 60–7, 2012.

HAO, H.; CHOW, C. L; LAU, D. **Effect of heat flux on combustion of different wood species**. *Fuel*, v. 278, 2020.

HAWTHORNE, D.; MUSTAPHI, C. J. C.; ALEMAN, J. C.; BLARQUEZ, O.; COLOMBAROLI, D.; DANIAU, A. L.; MARLON, J. R.; POWER, M.; VANNI_ERE, B.; HAN, Y.; HANTSON, S.; KEHRWALD, N.; MAGI, B.; YUE, X.; CARCAILLET, C.; MARCHANT, R.; OGUNKOYA, A.; GITHUMBI, E. N.; MURIUKI, R. M. Global Modern Charcoal Dataset (GMCD): A tool for exploring proxy-fire linkages and spatial patterns of biomass burning. **Quaternary International**, v. 488, p. 3–17, 2018.

HE, T.; BELCHER, C. M.; LAMONT, B. B.; LIM, S. L. A 350-million-year legacy of fire adaptation among conifers. **Journal of Ecology**, 2015.

_____; LAMONT, B. B. Baptism by fire: the pivotal role of ancient conflagrations in evolution of the Earth's flora. **National Science Review**, v. 5, p. 237–254, 2018.

_____; PAUSAS, J. G.; BELCHER, C. M.; SCHWILK, D. W.; LAMONT, B. Fire-adapted traits of *Pinus* arose in the fiery Cretaceous. **New Phytologist**, v. 194, p. 751–759, 2012.

IANNUZZI, R.; SOUZA, P. A.; SCHERER, C. M. S.; HOLZ, M. **Plantas Fósseis na Bioestratigrafia dos Depósitos Permianos do Rio Grande do Sul**. In: Iannuzzi, R. and Franz, J.C. (eds.) 50 anos de geologia, contribuição do Instituto de Geociências. Porto Alegre, p. 41-57, 2007.

IGLESIAS, V.; YOSPIN, G. I.; WHITLOCK, C. Reconstruction of fire regimes through integrated paleoecological proxy data and ecological modeling. **Frontiers in Plant Science**, v. 5, n. 785, 2015.

INTERNATIONAL COMMITTEE FOR COAL AND ORGANIC PETROLOGY. The new inertinite classification (ICCP System 1994). **Fuel**, v. 80, n. 4, p. 459-471, 2001.

JASPER, A.; GUERRA-SOMMER, M. Licófitas cormofíticas arborescentes do Afloramento Quitéria, Formação Rio Bonito (Bacia do Paraná), RS. **Pesquisas**, v. 25, p. 43–60, 1998.

_____; _____; UHL, D.; SALVI, J.; KAUFFMANN, M.; OSTERKAMP, I. C.; GONÇALVES, C. V. **A ocorrência de Incêndios vegetacionais durante o paleozóico superior da Bacia do Paraná**. In: CARVALHO, I. S.; CASSAB, R. C. T.; SCHWANKE, C.; CARVALHO, M. A.; FERNANDES, A. C. S.; RODRIGUES, M. A. C.; CARVALHO, M. S. S.; ARAÍ, M.; OLIVEIRA, A. E. Q. O. (eds.). Paleontologia: Cenários de Vida. Rio de Janeiro: Interciência, 2007. p.14- 25.

_____; UHL, D.; GUERRA-SOMMER, M.; MOSBRUGGER, V. Palaeobotanical evidence of wildfires in the Late Palaeozoic of South America – Early Permian, Rio Bonito Formation, Paraná Basin, Rio Grande do Sul, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 26, p. 435–444, 2008.

_____; GUERRA-SOMMER, M.; MENEGAT, R.; CAZZULO-KLEPZIG, M.; BRANCO, F. S. R. T.; SALVI, J. **Afloramento Quitéria, Encruzilhada do Sul, RS - Sedimentos lagunares com singular associação fitofossilífera da Formação Rio Bonito**. In: Winge, M.; Schobbenhaus, C.; Souza, C.R.G.; Fernandes, A.C.S.; Berbert-Born, M.; Queiroz, E.T.; (Edit.) Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil, 2009.

_____; UHL, D.; GUERRA-SOMMER, M.; BERNARDES-DE-OLIVEIRA, M. E. C.; MACHADO, N. T. G. Upper Paleozoic charcoal remains from South America: Multiple evidences of fire events in the coal bearing strata of the Paraná Basin, Brazil. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 306, p. 205–218, 2011a.

_____; GUERRA-SOMMER, M.; UHL, D.; MACHADO, N. T. G.; SECCHI, M. I.; MANFROI, J. **Análise de carvão vegetal como evidência direta de paleoincêndios vegetacionais: registros no Permiano da Bacia do Paraná**. In: CARVALHO, I. S.; SRIVASTAVA, N. K.; STROHSCHOEN, J. R. O.; LANA, C. C. (Orgs.). *Paleontologia: Cenários de Vida*. 1 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2011b. p. 23-32.

_____; _____; ABU HAMAD, A. M.B.; BAMFORD, M.; BERNARDES-DE-OLIVEIRA, M. E. C.; TEWARI, R.; UHL, D. The burning of Gondwana: Permian fires on the southern continent— A palaeobotanical approach. **Gondwana Research**, v. 24, p. 148–160, 2013.

_____; MANFROI, J.; SCHMIDT, E. O.; MACHADO, N. T. G.; KONRAD, O.; UHL, D. Evidências paleobotânicas de incêndios vegetacionais no afloramento Morro Papaléo, Paleozóico Superior do Rio Grande do Sul, Brasil. **GEONOMOS**, v. 19, n. 1, p. 18-27, 2011c.

_____; MENEGAT, R.; GUERRA-SOMMER, M.; CAZZULO-KLEPZIG, M.; SOUZA, P.A. Depositional cyclicity and paleoecological variability in an outcrop of Rio Bonito formation, Early Permian, Paraná Basin, Rio Grande do Sul, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 21, p. 276–293, 2006.

_____; UHL, D.; TEWARI, R.; GUERRA-SOMMER, M.; SPIEKERMANN, R.; MANFROI, J.; OSTERKAMP, I.C.; BENÍCIO, J. R. W.; BERNARDES-DE-OLIVEIRA, M. E. C.; PIRES, E. F.; ROSA, Á. A. S. Indo-Brazilian Late Palaeozoic wildfires: an overview on macroscopic *charcoal* - Incêndios vegetacionais Indo-Brasileiros no Neopaleozoico: uma revisão dos registros de carvão vegetal macroscópico. **Revista do Instituto de Geociências – USP**, v. 16, n. 4, p. 87-97, 2016.

JONES, T. P.; CHALONER, W. G. Fossil *charcoal*, its recognition and palaeoatmospheric significance. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 97, p. 39-50, 1991.

KLABUND, G. H. F. *Análise filogeográfica entre populações de Araucaria angustifolia (Bert.) O. Kuntze em sua área de distribuição natural*. 2012. 85f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Recursos Genéticos Vegetais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. 4.ed. Curitiba: UFPR, 2013.

KNICKER, H. How does fire affect the nature and stability of soil organic nitrogen and carbon? A review. **Biogeochemistry**, v. 85, p. 91–118, 2007.

KUBIKA, R.; MARYNOWSKI, L.; UHL, D.; JASPER, A.; Co-occurrence of charcoal, polycyclic aromatic hydrocarbons and terrestrial biomarkers in an early Permian swamp to lagoonal depositional system, Parana Basin, Rio Grande do Sul, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, v. 230, 2020.

KUNZMANN, L. *Araucariaceae (Pinopsida)*: Aspects in palaeobiogeography and palaeobiodiversity in the Mesozoic. **Zoologischer Anzeiger**, v. 246, p. 257–277, 2007.

LABBEÄ, N.; HARPER, D.; RIALS, T. Chemical Structure of Wood *Charcoal* by Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, 3492–3497, 2006.

LARA, D. M. **Avaliação química de lenhos carbonizados de espécies da *Araucariaceae*: caracterização de materiais associada à análise multivariada para inferências (paleo)ambientais**. 134 f. Tese (Doutorado) - Doutorado em Ambiente e Desenvolvimento, UNIVATES, Lajeado, 2017.

_____; BRESCIANI, L.; OSTERKAMP, I. C.; HILGEMANN, M.; ETHUR, E.; JASPER, A.; FERRÃO, M. F.; UHL, D.; STÜLP, S. Avaliação de fragmentos de lenhos carbonizados de *Araucariaceae* por meio de Termogravimetria e Infravermelho associadas à Análise Multivariada. **Química Nova**, v. 40, n. 8, p. 895-901, 2017.

MANFROI, J.; UHL, D.; GUERRA-SOMMER, M.; FRANCISCHIN, H.; MARTINELLI, A.G.; SOARES, M.B.; JASPER, A. Extending the database of Permian palaeo-wildfire on Gondwana: *charcoal* remains from the Rio do Rasto Formation (Paraná Basin), Middle Permian, Rio Grande do Sul State, Brazil. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 436, p.77-84, 2015.

MARLON, J. R.; BARTLEIN, P. J.; DANIAU, A.; HARRISON, S. P.; MAEZUMI, S. Y.; POWER, M. J.; TINNER, W.; VANNIÉRE, B. Global biomass burning: a synthesis and review of Holocene paleofire records and their controls. *Quaternary Science Reviews*, v. 65, p. 5–25, 2013.

MCKENDRY, P. *Bioresource Technology*, v 83, n. 1, p, 37-46, 2002.

MCPARLAND, L. C.; COLLINSON, M. E.; SCOTT, A. C.; CAMPBELL, G.; VEAL, R. Is vitrification in *charcoal* a result of high temperature burning of wood? **Journal of Archaeological Science**, v. 37, p. 2679-2687, 2010.

_____; _____; _____; _____. The use of reflectance values for the interpretation of natural and anthropogenic *charcoal* assemblages. *Archaeological and Anthropological Sciences*, **Berlin**, v. 1, n. 4, p. 249–261, 2009.

MILANI, E. J.; MELO, J. H. G.; SOUZA, P. A.; FERNANDES, L. A.; FRANÇA, A. B. Bacia do Paraná. **Boletim de Geociências da Petrobras**, v. 15, n. 2, p. 265-287, 2007.

_____; RAMOS, V. A. Orogenias paleozóicas no domínio Sul-ocidental do Gondwana e os ciclos de subsidência da Bacia do Paraná. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 28, 1998.

MORFIN-RÍOS, J.E.; PELÁEZ, E. J. J.; CELESTINO, E. A.; FUENTES. **Caracterización y cuantificación de combustibles forestales**. Comisión Nacional Forestal-Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco, México. 2012.

MORGANO, M. A.; QUEIROZ, S. C. N.; FERREIRA, M. M. C. Aplicação da análise exploratória na diferenciação de vegetais. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 2, n. 1,2, p. 73–79, 1999.

NISHIMIYA, K.; HATA, T.; IMAMURA, Y.; ISHIHARA, S. Analysis of chemical structure of wood charcoal by X-ray photoelectron spectroscopy. **The Japan Wood Research Society**, v. 44, p. 56-61, 1998.

O'KEEFE, J. M.K.; BECHTEL, A.; CHRISTANIS, K.; DAI, S.; DIMICHELE, W. A.; Eble, C. F.; ESTERLE, J. S.; MASTALERZ, M.; RAYMOND, A. L.; VALENTIM, B. V.; WAGNER, N. J.; WARD, C. R.; HOWER, J. C. On the fundamental difference between coal rank and coal type. **International Journal of Coal Geology**, v. 118, p. 58–87, 2013.

OLIVEIRA, M. J.; BAPTISTA, G. M. M.; CARNEIRO, C. D. R.; VECCHIA, F. A. S. História geológica e Ciência do clima: métodos e origens do estudo dos ciclos climáticos na Terra. **Terræ**, v. 12, p. 3-26, 2015.

OSTERKAMP, I. C. **Inferências ambientais e taxonômicas com base em lenhos carbonizados: análise de alterações geradas pela carbonização artificial de Araucariaceae**. 2017. 122f. Tese (Doutora em Ciências: Ambiente e Desenvolvimento) – Centro Universitário Univates, Lajeado, 2017.

PADILLA, E. R. D.; NAKASHIMA, G. T.; HANSTED, A. L. S.; SANTOS, L. R. O.; BARROS, J. L.; CONTI, A. C.; YAMAJI, F. M. Thermogravimetric and FTIR analyzes of corn cob pyrolysis. **Química Nova**, v. 42, n. 5, p. 566-569, 2019.

PAUSAS, J. G.; KEELEY, J. E. A Burning Story: The role of fire in the history of life. **BioScience Journal**, v. 59, n. 7, 593–601, 2009.

PEREIRA, B. L. C.; CARVALHO, A. M. M. L.; OLIVEIRA, A. C.; SANTOS, L. C.; CARNEIRO, A. C. O.; MAGALHÃES, M. A. 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.

PEREIRA, C.; LUÍSA, B.; CARNEIRO, A. C. O.; CARVALHO, A.; M. L.; TRUGILHO, P. F. M.; MELO, I. C.; N. A.; OLIVEIRA, A. C. Estudo da degradação térmica da madeira de Eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, v. 37, n. 3, p. 567–576, 2013.

PEREZ, J. A. G.; VILA, F. J. G.; ALMENDROS, G.; KNICLER, H. The effect off ire on soil organic matter – a review. **Enviromental Internacional**, v. 30, n. 6, p. 855-870, 2004.

PINGREE, M. R.A.; DELUCA, EMILE E.; SCHWARTZ, DANIEL T.; DELUCA, G. Adsorption capacity of wildfire-produced *charcoal* from Pacific Northwest forests. **Geoderma**, v. 283, p. 68–77, 2016.

PINHEIRO, P. C. C.; FIGUEIREDO, F. J.; SEYE, O. Influência da temperatura no rendimento dos produtos da carbonização de Eucalyptus microcorys. **CERNE**, v. 19, n. 1, p. 159-168, 2005

POWER, M.J.; MARLON, J.R.; BARTLEIN, P.J.; HARRISON, S.P. Fire history and the Global *Charcoal* Database: A new tool for hypothesis testing and data exploration. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 291, p. 52–59, 2010.

PULIDO-NOVICIO, L.; HATA, T.; KURIMOTO, Y.; DOI, S.; ISHIHARA, S.; IMAMURA, Y. Adsorption capacities and related characteristics of wood *charcoals* carbonized using a one-step or two-step process. **The Japan Wood Research Society**, v. 47, p. 48-57, 2001.

PURSER DA, WOOLLEY WD. Biological studies of combustion atmospheres. *Journal of Fire Sciences*, v. 1, n. 2, p. 118–44, 1983.

REIN, G.; CLEAVER, N.; ASHTON, C.; PIRONI, P.; TORERO, J.L. The severity of smouldering peat fires and damage to the forest soil. **Catena**, v. 74, p. 304-309, 2008.

RENNER, S. Gymnosperms. In: HEDGES, S. B.; KUMAR, S. (Orgs.). **The time tree of life**. Oxford: Oxford University Press, 2009. p. 157-160.

ROBINSON, J.M. Phanerozoic O₂ variation, fire, and terrestrial ecology. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 75, p. 223– 240, 1989.

ROWELL, R.M. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Tylor & Francis Group, 2005.

RUSCHEL, C. F. C.; HUANG, C. T.; SAMIOS, D.; FERRÃO, M. F. Análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR) de blendas de biodiesel/diesel. **Química Nova**, v.37, n. 5, p. 810–815, 2014.

SABIN, J. A.; FERRÃO, M. F.; FURTADO, J. C. Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos. Parte II: Análise por componentes principais (PCA) e o método de classificação SIMCA. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 40, n. 3, 2004.

SANCHES, F. A. C. **Desenvolvimento de uma metodologia para o controle de qualidade de medicamentos injetáveis, sem violação da ampola, usando espectroscopia NIR e técnicas quimiométricas**. 2009. 72f. Dissertação (Mestrado: Centro em Ciências Exatas e da Natureza) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

SANTOS, L. J. C.; BERRIER, J.; GRIMALDI, M.; CASTRO, S. S. Utilização do microscópio eletrônico de varredura (MEV) para o reconhecimento de revestimentos argilosos. **Boletim Paranaense de Geociências**, n. 53, p. 35-43, 2003.

SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; TRUGILHO, P. F.; MENDES, L. M.; CARVALHO, A. M. M. L. Análise Termogravimétrica em clones de clones de eucalipto como subsídio para a produção de carvão vegetal. **Cerne**, v. 18, n. 1, p. 143-151, 2012.

SANTOS, A. C. S.; HOLANDA, E. C.; SOUZA, V.; GUERRA-SOMMER, M.; MANFROI, J.; UHL, D.; JASPER, A. Evidence of palaeo-wildfire from the upper Lower Cretaceous (Serra do Tucano Formation, Aptian-Albian) of Roraima (North Brazil). **Cretaceous Research**, v. 57, p. 46-49, 2016.

SCHMIDT, I. D. **Múltiplas evidências de perturbações ambientais durante a deposição da turfeira pós-glacial (Sakmariano) da Mina de Faxinal, sul da Bacia do Paraná**. 206f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

SCHNEIDER, M.; VACARO, B. B.; MARCELO, M. C. A.; FERRÃO, M. F. Métodos de Análise Exploratória Aplicadas ao Ensino de Espectroscopia na Região do Infravermelho. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 2, p. 229-243, 2018.

SCOTT, A. C. The Pre-Quaternary history of fire. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 164, n. 1-4, p. 281-329, 2000.

_____. *Charcoal* recognition, taphonomy and uses in palaeoenvironmental analysis. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 291, p. 11-39, 2010.

_____; CHALONER, W. G.; BELCHER, C. M.; ROOS, C. I. **The interaction of fire and mankind: Introduction**. The Royal Society. 2017.
<https://doi.org/10.1098/rstb.2015.0162>

_____; DAMBLON, F. *Charcoal*: Taphonomy and significance in geology, botany and archaeology. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 291, p. 1-10, 2010.

_____ ; GLASSPOOL, I. J. The diversification of Paleozoic fire systems and fluctuations in atmospheric oxygen concentration. **PENAS**, v. 103, n. 29, p. 10861–10865, 2006.

SETOGUCHI, HI.; OSAWA, T. A.; PINTAUD, J. C.; JAFFRE, T.; VEILLON, J. M. Phylogenetic relationships within Araucariaceae based on *rbcl* gene sequences. **American Journal of Botany**, v. 85, n. 11, p. 1507–1516, 1998.

SILVA, E. C. PAOLA, M. V. R. V.; MATOS, J. R. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, n.3, 347-356, 2007.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

STRATIGRAPHY. **Standard Color Codes for the Geological Time Scale**. 2020. Disponível em: <https://timescalefoundation.org/charts/rgb.html>. Acessado em: 20 agosto 2020.

THÉRY-PARISOT, I.; CHABAL, L.; CHRZAVZEZ, J. Anthracology and taphonomy, from wood gathering to *charcoal* analysis. A review of the taphonomic processes modifying charcoal assemblages, in archaeological contexts. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 291, p. 142–153, 2010.

TYBUSCH, G. P.; IANNUZZI, R. Reavaliação taxonômica dos GÊNEROS *Gangamopteris* e *Rubidgea*, Permiano Inferior da Bacia do Paraná, Brasil. **Revista Brasileira de Paleontologia**, v. 11, n. 2, p. 73-86, 2008.

UHL, D.; JASPER, A.; HAMAD, A. M. B. A.; MONTENARI, M. Permian and triassic wildfires and atmospheric oxygen levels. In: WSEAS INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENVIRONMENTAL AND GEOLOGICAL SCIENCE AND ENGINEERING, 1, set. 2008. **Anais...Malta**, 2008. p. 11-13.

_____ ; _____ ; SCHINDLER, T.; WUTTKE, M. First evidence of palaeo-wildfire in the early Middle Triassic (early Anisian) Voltzia Sandstone Fossil-Lagerstätte —the ldest post-Permian macroscopic evidence of wildfire discovered so far. **Palaios**, v. 25, p. 837–842, 2010.

_____; _____; SCHWEIGERT, G. *Charcoal* in the Late Jurassic (Kimmeridgian) of Western and Central Europe—palaeoclimatic and palaeoenvironmental significance. **Palaeobiodiversity and Palaeoenvironments**, v. 92, p. 329–341, 2012.

_____; LAUSBERG, S.; NOLL, R.; STAPF, K.R.G. Wildfires in the Late Palaeozoic of Central Europe—an overview of the Rotliegend (Upper Carboniferous–Lower Permian) of the Saar-Nahe Basin (SW-Germany). **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 207, p. 23–35, 2004.

UMBANHOWAR J.; MCGRATH, M. J. Experimental production and analysis of microscopic *charcoal* from wood, leaves and grasses. *The Holocene*, v. 8, n.3, p. 341–346, 1998.

VAN ETTEN, E.J.B. (2010) **Fire in rangelands and its role in management**. In Victor R. Squires (Eds.). *Encyclopedia of Life Support Systems. Range and Animal Sciences and Resources Management*. Cowan University (ed). Disponível em: <<https://ro.ecu.edu.au/ecuworks/6389/>>. Acesso em: 17 fevereiro 2021.

YAN, M.; WAN, M.; HE, X.; HOU, X.; WANG, J. First report of Cisuralian (early Permian) *charcoal* layers within a coal bed from Baode, North China with reference to global wildfire distribution. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, v. 459, p. 394–408, 2016.

YANG, X.; ZHAO, Y.; LIA, R.; WUB, Y.; YANG, M. A modified kinetic analysis method of cellulose pyrolysis based on TG–FTIR technique. **Thermochimica Acta**, v. 665, p. 20–27, 2018.

WATSON, A.; LOVELOCK, J. E.; MARGULIS, L. Methanogenesis, fires and the regulation of atmospheric oxygen. **Biosystems**, v. 10, n. 4, p. 293–298, 1978.

ZACCONE, C.; REIN, G.; D’ORAZIO, V.; HADDEN, R.M.; BELCHER, C. M.; MIANO, T. M. Smouldering fire signatures in peat and their implications for palaeoenvironmental reconstructions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 137, p. 134–146, 2014.

APÊNDICE A - Representação dos grupos funcionais e faixas de absorção por FTIR para os lenhos carbonizados artificialmente em TGA da Figura 31.

<i>Araucaria columnaris</i>	Grupo Vibracional	Faixa de absorção (cm ⁻¹)
3452	O-H stretching	3650 – 3600
-		3400 – 3200
-		3400 – 2500
2903	CH _n stretching	3000 – 2850
-		1450 e 1375
-		1465
1750	vC=O	1750 - 1735
1049	O-C-O	1300 - 1000

APÊNDICE B - Representação dos grupos funcionais e faixas de absorção por FTIR para os lenhos carbonizados artificialmente em TGA e *in natura* da Figura 32.

<i>Araucaria columnaris</i>	Grupo Vibracional	Faixa de absorção (cm ⁻¹)
3425	O-H stretching	3650 – 3600
-		3400 – 3200
-		3400 – 2500
2903	CH _n stretching	3000 – 2850
-		1450 e 1375
-		1465
1453	vC=C	1680-1620 1600, 1500, 1450
1049	O-C-O	1300 - 1000

AVALIAÇÃO QUÍMICA DE LENHOS CARBONIZADOS DE *Araucaria columnaris* SOB DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO COMO COMPARATIVO DE ANÁLISE DE *charcoal* FÓSSIL

Fernanda Marder^a, Daniela Mueller de Lara^{a,b}, André Jasper^c, Eduardo Miranda Ethur^a, Dieter Uhl^d e Simone Stülp^{a,*} 

^aCentro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade do Vale do Taquari, 95914-014 Lajeado – RS, Brasil

^bUniversidade Estadual do Rio Grande do Sul, Unidade do Alto da Serra Botucaraí Soledade, 99300-000, Soledade – RS, Brasil

^cCentro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade do Vale do Taquari, 95900-000 Lajeado – RS, Brasil

^dSenckenberg Forschungsinstitut und Naturmuseum, 60325, Frankfurt am Main, Germany/Senckenberg Center for Human Evolution and Palaeoenvironment, Institut für Geowissenschaften, Universität Tübingen, 72076, Tübingen, Germany

Recebido em 03/08/2020; aceito em 03/11/2020; publicado na web em 10/12/2020

CHEMICAL EVALUATION OF *Araucaria columnaris* CARBONIZED WOODS UNDER DIVERSE OXYGEN CONCENTRATIONS AS COMPARATIVE ANALYSIS OF FOSSIL *charcoal*. In the face of environmental changes concerns, the study of climate change becomes essential to understand the life trajectory of planet earth. For this purpose, this work seeks to understand climate change and fluctuations in the amount of atmospheric oxygen across geological ages, carbonizing the *Araucaria columnaris* wood in varying oxygen concentrations, and comparing them to the fossil coal from Quiteria Outcrop. In this study, pyrolysis of *Araucaria columnaris* wood occurred with the use of TGA, under an atmosphere of 21% and 30% O₂, analyzed in FTIR, distinguishing the constituent compounds of the wood. Multivariate analysis of the mains components (PCA) was applied, for data crossing. There is a distinction between carbonized wood and fossil charcoal, the charcoal burning temperature as well as the atmospheric oxygen composition being inconclusive. However, FTIR results indicate that the amount of oxygen has an influence on the degradation of the wood, and samples at 450 °C have greater similarities with fresh wood. Thus, it was observed that the temperature and the burning time are the main factors of the fires, being that the amount of oxygen available in the atmosphere influences the firing process.

Keywords: *charcoal*; atmospheric oxygen; thermogravimetric analysis; charred wood.

INTRODUÇÃO

O fogo é um processo ecológico chave que afeta a dinâmica da vegetação e a cobertura da terra,¹ desde que as plantas terrestres evoluíram há 420 milhões de anos, e tem desempenhado um papel na formação da composição e fisionomia de muitos ecossistemas desde então.² O *charcoal*, um detrito lenhoso, é um dos poucos legados duradouros dos incêndios florestais³ que fornece informações do registro de atividades culturais, condições climáticas passadas e de um meio de controle cronológico de vida.⁴ Ainda, há uma necessidade urgente de documentar e entender sua ocorrência no passado geológico, sendo que o *charcoal* é um dos mecanismos para entender a história da Terra, por ser um indicador paleoambiental, paleoclimático e geodinâmico inestimável, devido a registros detalhados e de longo prazo que ele contém. As características do *charcoal* podem ser interpretadas pelo estudo de sua composição botânica, geoquímica, mineralógica, palinológica e petrológica.⁵

A ocorrência dos paleoincêndios está ligada a fatores ambientais, como concentração de oxigênio atmosférico, disponibilidade de combustível e fonte de ignição.⁶⁻⁸ Sendo que a interpretação de tais eventos fornece informações significativas paleoambientais.⁸

Ao longo dos tempos geológicos, flutuações nos níveis de oxigênio atmosférico influenciaram a evolução biológica e tiveram um papel integral nos mecanismos de *feedback* que regem os ciclos biogeoquímicos da Terra.⁶ Ao qual afetaram de forma drástica os regimes de incêndios no passado, e as quantidades de carvão fóssil variavam em função dos níveis atmosféricos estimados de O₂.²

O O₂ atmosférico mostra um pico largo no período neopaleozoico com valor máximo de 30% de O₂ no Permiano, um valor menor

perto do Siluriano limite/Devonianos, variação entre 15% e 20% de O₂ durante o Cambriano e Ordovício, uma queda muito acentuada de 30% a 15% de O₂ atmosférico no limite Permo-Triássico, e um aumento mais ou menos contínuo de O₂ desde o Triássico Tardio até o presente.⁹

Através dos períodos em que o O₂ se apresentou em quantidade elevada na atmosfera, como no Permo-Carbonífero, acredita-se que o percentual do O₂ atmosférico tenha atingido, provavelmente, níveis >30%. Com isso, os incêndios não foram só generalizados e frequentes, mas intensos e presentes nas copas das árvores.²

O estudo das características morfológicas do lenho após a combustão pode fornecer algum *insight* sobre a intensidade do fogo no passado ou o tipo de material vegetal queimado,^{10,11} no entanto, estimativas da disposição de oxigênio na atmosfera no momento dos incêndios passados não são comumente feitos.

Além disso, os indicadores representativos e qualitativos do paleoclima são mecanismos que fornecem evidências de mudanças climáticas em grande escala, que ocorreram antes dos registros documentais instrumentais. A técnica de uso de testemunho (do inglês *proxy*, “representante”, “substituto”) a qual se baseia em informações biológicas, geológicas e geofísicas, possibilita o estudo para reconstruir estimativas bastante próximas das condições climáticas reais ocorridas no passado, inclusive aquelas precedentes aos alguns milhares de anos da história humana.^{12,13}

Neste estudo foi selecionada a espécie da família Araucariaceae por serem gimnospermas do gênero das coníferas, assemelhando-se a espécies de fósseis catalogadas, iniciando no Carbonífero, Cenozoico, Jurássico, Neogene, Permiano, Paleogene e Triássico.¹⁴ Cabe salientar que as primeiras ocorrências de *charcoal* no Afloramento Quitéria¹⁵ para o Paleozoico Superior da Bacia do Paraná, foram estudadas por Jasper¹⁶ em 2006, e confirmadas em estudos posteriores.¹⁷⁻²¹

*e-mail: stulp@univates.br

O Afloramento corresponde a uma sequência deposicional de 8 m de espessura, que se intercala desde um argilito carbonoso até paraconglomerados com matriz sílica e arenosa, como camadas de *charcoal* de até 25 cm de espessura, contendo afinidades taxonômicas que confirmam a sua correlação com coníferas e licófitas, elementos comuns no nível de *roof-shale*.²⁰ Estudos relacionados a flutuações climáticas possibilitam identificar causas e mecanismos de variações no clima ao longo de milhares de anos. Com o auxílio de modelos climáticos, a capacidade de reproduzir coerentemente situações do paleoclima é fundamental para simular, de forma robusta, a fim de prever antecipadamente as mudanças que possam ocorrer no futuro.²²

Dessa forma, a complexa relação entre o fogo e o planeta terra está diretamente relacionada com a evolução dos biomas. E, diante do cenário de preocupações com as mudanças ambientais que o mundo vem demonstrando, o estudo de mudanças climáticas se torna essencial para entendermos a trajetória de vida da Terra. Trabalhos sobre os paleocênios são uma das ferramentas que podem ser utilizadas para compreender as mudanças que a atmosfera passou ao longo dos milhões de anos.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é avaliar as alterações que ocorrem durante o processo de carbonização dos lenhos da família Araucariaceae *in natura* em diferentes condições atmosféricas, com o intuito de ampliar conhecimentos acerca do período em que ocorreram as formações de *charcoal* fóssil e posteriormente comparar quimicamente com amostras encontradas em campo, do Período Permiano.

PARTE EXPERIMENTAL

O estudo desenvolvido possui natureza aplicada, avaliando as alterações físicas e químicas que ocorrem durante o processo de carbonização de lenho da família Araucariaceae *in natura*, em exposição a diferentes atmosferas gasosas controladas em laboratório e comparadas com *charcoal* (Período Permiano).

Localização e coleta da espécie de *Araucaria columnaris*

Para a realização deste estudo foi coletada no município de Colinas/RS-Brasil (29° 32' 28,84" S e 51° 50' 28,35" L) a amostra de Araucária conforme a legislação ambiental vigente. O fragmento de lenho foi retirado na forma de um disco completo de 8,0 cm de espessura diretamente de um tronco de *Araucaria columnaris* no momento da sua derrubada. Seguindo padrões de levantamentos de dados fitossociológicos, o material foi retirado a uma altura entre 130,0 e 150,0 cm em relação ao nível do solo, o que corresponde ao Diâmetro à Altura do Peito (DAP) que variou entre 18,0 e 35,0 cm. O exemplar seco não recebeu nenhum tratamento químico-físico e foi acondicionado em laboratório, sendo posteriormente utilizado *in natura*. Para a identificação das amostras a nomenclatura utilizada é a *in natura* (amostra antes do processo de queima), amostras carbonizadas (após o processo de queima artificial) e *charcoal* (carvão vegetal macroscópico).

Caracterização dos lenhos *in natura* por análise termogravimétrica

As amostras de lenho da *Araucaria columnaris* (Figura 1) foram carbonizadas no analisador termogravimétrico Perkin Elmer, modelo TGA-4000, a fim de simular condições atmosféricas variadas. As análises foram realizadas em quintuplicata, a 20 mg (± 2 mg) sob atmosfera de 21% O₂ e 30% O₂, a vazão constante de 20 mL min⁻¹ e temperatura ambiente (em torno de 25 °C), com taxa de aquecimento a 25 °C min⁻¹.

Espécie de Araucária



Amostras de lenho



Figura 1. Amostragem do lenho de Araucariaceae

A pirólise dos lenhos ocorreu em atmosfera com 21% e 30% O₂ (em ensaios distintos), com aquecimento na faixa de 25 °C a 450 °C, e 25 °C a 600 °C. Após esse procedimento, duplicatas das amostras foram submetidas à análise termogravimétrica sob atmosfera de N₂, incluindo uma amostra *in natura* (lenho que não possui nenhuma forma de tratamento), de 25 °C a 600 °C, vazão constante de 20 mL min⁻¹ e temperatura ambiente (em torno de 25 °C).

A massa residual durante o processo carbonização foi calculada a partir da massa inicial de cada amostra subtraindo-se o valor da massa final obtida e expressas em porcentagem.

O estudo da quantidade de oxigênio na carbonização dos lenhos se deve à estimativa do percentual atmosférico encontrado no Período Permiano, em torno de 30% O₂, conforme estudos.² Sendo também os *charcoal* do Afloramento Quitéria, que datam desse período. Já os 21% de O₂ referem-se à composição atmosférica atual, podendo-se, assim, realizar a comparação das amostras com as simulações das queimadas nos dias de hoje.

Localização do Afloramento Quitéria

As amostras de *charcoal* foram coletadas no Afloramento Quitéria (Figura 2), localizado no município de Encruzilhada do Sul porção centro-oeste do Estado do Rio Grande do Sul/Brasil, na borda sudeste da Bacia do Paraná, limitado no cruzamento das coordenadas geográficas 30°17'S – 52°11'W.

As amostras analisadas são provenientes do Afloramento Quitéria (Figura 2) e estão depositados na coleção Paleobotânica do Museu de Ciências da Univates, onde estão tombadas sob o acrônimo PbUMCN (614 e 624). Coletadas em uma sequência de intervalo entre 0,9 – 4,2 cm de comprimento e 0,3 – 0,7 cm de espessura e possuindo afinidades taxonômicas que confirmam a sua correlação com coníferas e licófitas, elementos comuns no nível de *roof-shale*.



Figura 2. Afloramento Quitéria

Análise infravermelha dos lenhos

Após a carbonização do lenho em atmosfera de O₂, as amostras

foram lidas em espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), SHIMADZU, modelo IR Affinity-1, em triplicatas. Amostras de lenhos *in natura* e carbonizados foram preparados conforme o método de confecção de pastilhas de KBr (brometo de potássio).²³ Na leitura do branco (*background*) e das amostras foi utilizado um intervalo entre 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras.

Para a aquisição dos espectros no infravermelho médio foi realizado primeiramente a leitura do branco (*background*). Os espectros para cada amostra foram adquiridos em triplicata, sendo que os gráficos avaliados foram os espectros médios de cada condição analisada. Ainda, a técnica de FTIR foi utilizada para analisar amostras de *charcoal* fóssil.

Análise multivariada

A Análise de Componentes Principais (PCA) foi realizada com o *software* ChemoStat.²⁴ Os dados dos espectros de FTIR obtidos, entre o intervalo entre 4000 a 400 cm^{-1} , foram previamente suavizados pelo método de Savitsky-Golay, centrados na média e aplicado a primeira derivada antes de serem submetidos à PCA.

A PCA foi realizada utilizando-se um total de 18 amostras (média das 3 replicatas por temperatura avaliada, por espécie analisada e por *charcoal* fóssil).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Acompanhar as mudanças na química do *charcoal* ao longo do tempo tem o potencial de revelar a temperatura de combustão de incêndios passados e, conseqüentemente, fornecer *insights* sobre seus impactos ecológicos.¹⁰

A Figura 3 exibe os dados das análises termogravimétricas do *charcoal* fóssil e do lenho *in natura* e carbonizado (em diferentes atmosferas de O_2 e temperaturas de 450 °C e 600 °C), obtidos em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 25 °C min^{-1} , a fim de verificar as particularidades da queima do lenho de *A. columnaris*.²⁵

As temperaturas de incêndios ocorrentes no solo superficial em florestas temperadas geralmente variam entre 400 °C e 600 °C, embora as condições diretamente em detritos lenhosos grosseiros ardentes possam exceder 700 °C.³ Devido a essa leitura, nos estudos de Lara,²⁶ os melhores resultados foram obtidos em temperaturas de 450 °C e 600 °C, sendo o motivo de escolha para a pirólise do lenho neste estudo.

A biomassa encontrada junto ao lenho consiste em alta massa molecular de hemicelulose, celulose, lignina, e componentes de baixa massa, como extrativos e as cinzas.²⁷ Sendo que esses elementos cobrem respectivamente 20 – 40% (hemicelulose), 40 – 60% (celulose) e 10 – 25% (lignina) em peso da biomassa lignocelulósica.^{28,29}

Em relação ao processo de carbonização, esse resulta na degradação estrutural da madeira (hemicelulose, celulose e lignina), enquanto a água, CO , CO_2 e outros gases são libertados.^{7,13}

As termogravimetrias apresentadas na Figura 3 fornecem características térmicas (sob atmosfera de N_2) dos lenhos e *charcoal* avaliados neste estudo. Com o aumento da temperatura, observam, inicialmente, as mudanças no lenho em termos morfológicos, o escurecimento da madeira; físicos - considerável perda de massa, retração e possível distorção anatômica do material original resultante da formação e perda de muitos voláteis; e químicos - a conversão contínua e gradual da celulose, hemicelulose e lignina em porções predominantemente aromáticas, formando assim um novo produto final quimicamente distinto e enriquecido em carbono.³⁰

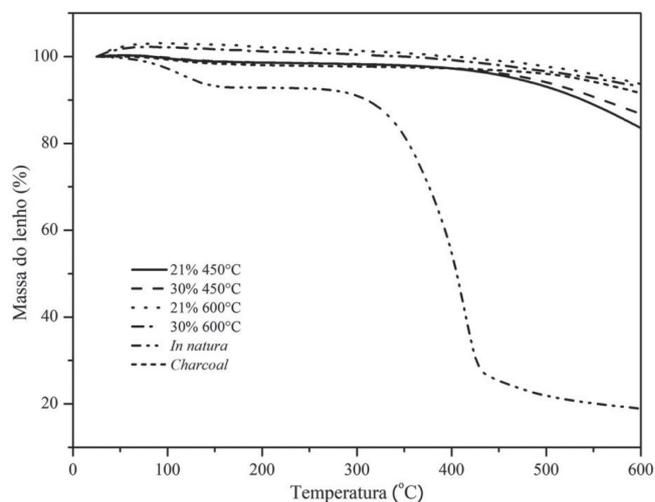


Figura 3. Análises termogravimétricas de *charcoal* e do lenho de *A. columnaris* *in natura* e carbonizado (em diferentes atmosferas de O_2 e temperaturas de 450 °C e 600 °C), obtidos em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 25 °C min^{-1}

Comparando as curvas de degradação do material, verificou-se que há uma maior estabilização térmica das amostras com a queima em temperaturas superiores, em 600 °C. Os *charcoal* fóssis apresentam características semelhante às faixas de degradação térmica das amostras de lenho a 450 °C, se tornando estáveis termicamente nos últimos 200 °C. Com a degradação da lignina gerou um aumento da resistência térmica e a estabilidade da amostra. Essas observações também foram realizadas nos estudos de Padilla,²⁵ no qual espigas de milho carbonizadas em maior temperatura apresentaram as mesmas características do material exposto ao nitrogênio.

Na Figura 3, observa-se que um aumento no O_2 facilita a ignição do combustível,² aumentando a taxa de combustão, levando a um maior fluxo de energia pela queima de combustíveis. O processo exotérmico tem início entre 270 °C a 290 °C, no qual o lenho continua seu processo de aquecimento, entre 290 °C a 400 °C há a liberação de gases combustíveis, como dióxido de carbono, monóxido de carbono, ácido acético e metanol e vapores condensáveis. A transformação é praticamente completa quando a temperatura ultrapassa 400 °C.³¹

A hemicelulose tem sua decomposição na faixa de 220 °C a 315 °C, podendo ser observada no lenho carbonizado. Na Figura 3, as maiores temperaturas tiveram maior estabilidade do lenho e resistência térmica.²⁵

A pirólise da celulose ocorre numa faixa maior de temperatura, entre 260 e 370 °C. Sendo que acima de 370 °C, a celulose se decompõe quase que por completo em um intervalo de tempo curto.³²

Observa-se que o estudo realizado apresenta similaridade com os resultados descritos por Padilha,²⁵ comparando-se as curvas de degradação, a estabilidade térmica dos lenhos carbonizados e do *charcoal* fóssil aumentaram com a temperatura de queima e refletindo diretamente nas alterações da estrutura química.

Os resultados de DTG (termogravimetria derivada) nos fornecem informações da degradação do lenho carbonizado e do *charcoal* fóssil. Observa-se na Figura 4 que as modificações químicas significativas ocorreram no lenho *in natura* com o aumento da temperatura, com perda de 81,07% de biomassa. Os lenhos carbonizados e o *charcoal* fóssil não sofreram uma variação significativa na pirólise em N_2 , sendo possível que a queima dos constituintes da biomassa tenha ocorrido na carbonização do lenho na presença de O_2 .

Observa-se que *charcoal* fóssil apresenta semelhanças de degradação térmica ao lenho carbonizado a 450 °C, sendo que possivelmente foi submetido a temperaturas semelhantes no incêndio

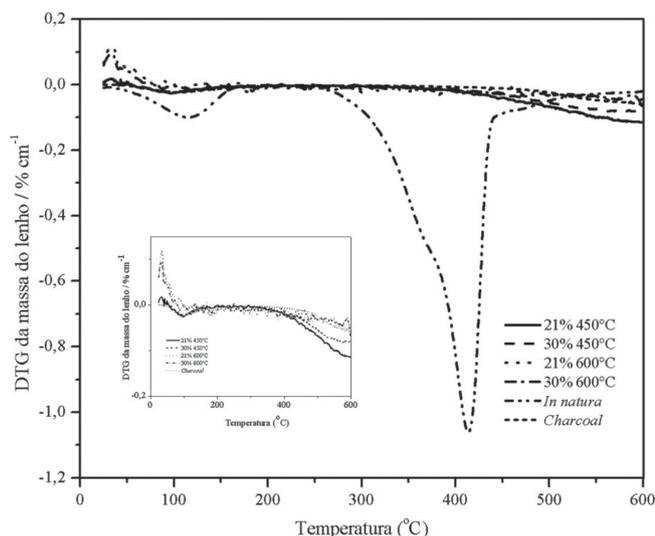


Figura 4. Curvas DTG para o charcoal e o lenho carbonizado, obtidos em atmosfera de nitrogênio e taxa de aquecimento de 25 °C min^{-1} . Gráfico contendo tratamento de 50 pontos de Smooth para melhor análise

florestal. No entanto, o processo nos mostra que há decomposição da lignina a partir do 400 °C , tornando a liberação de energia com a perda de massa mais intensa, aproximando a amostra aos lenhos carbonizados a 600 °C .^{33,34}

Verifica-se na Figura 4, que houve uma significativa redução de biomassa durante o processo de carbonização, sendo que em 30% de O_2 e 600 °C , degradou-se 87,16% do lenho, e em 21% de O_2 , perdeu-se 85,17%. Já em atmosfera de 21% de O_2 à 450 °C , a perda foi menor, 71,82% da biomassa e a 30% de O_2 , 65,14%. Segundo Figueroa e Moraes,³⁵ a perda da biomassa alcança mais de 80%, 95% e 60% a 600 °C para a celulose, a hemicelulose e a lignina respectivamente, comprovando pela degradação das amostras estudadas. A degradação pode ser compreendida por meio de quatro estágios individuais:²⁵ evolução da umidade, decomposição da hemicelulose, decomposição da celulose e decomposição da lignina.

Na Figura 5 pode-se observar o espectro de absorção na região infravermelha, com amostras de lenho carbonizadas em atmosferas de 21% e 30% de O_2 , além do lenho *in natura*.

A espectroscopia do infravermelho foi utilizada para investigar diferenças no carvão em termos de informações sobre a temperatura de combustão e as mudanças químicas após a pirólise.^{10,25}

As amostras após tratamento em atmosfera contendo 30% de O_2 , apresentaram uma maior degradação quando submetidas a 600 °C , em que há maior incidência de oxigênio na queima e consequentemente maior impacto na degradação em comparação com a atmosfera à 21% de O_2 .

No gráfico apresentado na Figura 5 foram identificados os principais grupos funcionais e respectivas regiões de absorção. Comparando as duas atmosferas de O_2 estudadas, observa-se que houve uma maior degradação do lenho na atmosfera de 30% de O_2 , sendo que a atmosfera de 21% de O_2 se assemelha ao lenho *in natura*. Isso ocorreu devido à degeneração da hemicelulose, lignina e celulose da biomassa. Em comparação com lenho *in natura*, foram identificados os principais grupos funcionais e respectivas regiões de absorção:^{23,25,28,36,37} a deformação axial do grupo OH (3452 cm^{-1}) associada à ligação de hidrogênio aos grupos funcionais de fenóis, álcoois, presente na cadeia molecular da celulose, hemicelulose e lignina; deformação axial alifática do CH (2903 cm^{-1}) ligações C-H de grupo CH_3 , CH_2 e CH de alcanos e de grupo alquinos; alongamento de C=O (1750 cm^{-1}), associada à cetona, presente na hemicelulose; C=C alongamento de grupos aromáticos, benzeno (1646 cm^{-1});

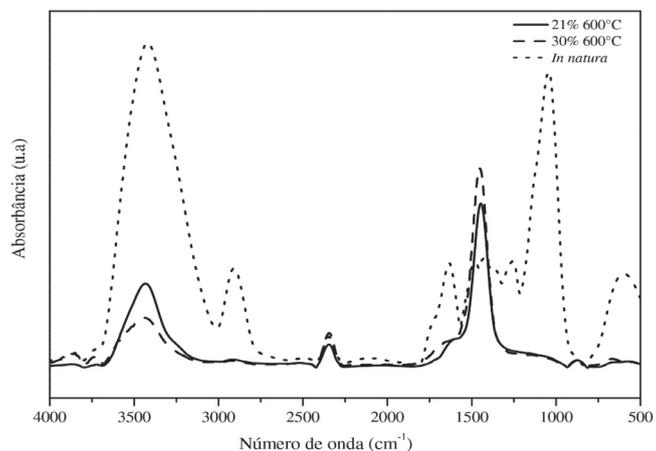


Figura 5. Espectros de FTIR do lenho carbonizado e *in natura*, a 21% e 30% de O_2 , a 600 °C . Gráfico contendo tratamento de 67 pontos de Smooth e linha de base para melhor análise

presença O-C-O (1049 cm^{-1}), acetal (cuja intensidade está relacionada à quantidade de celulose).

Ainda, observa-se uma maior degradação nos picos referentes ao OH e ao CH_n , devido à desidratação do lenho e da quebra de ligações químicas durante perda de biomassa no processo de queima. No entanto, a região na qual as amostras obtiveram uma maior variação de picos entre o lenho carbonizado e *in natura* foi entre 1250 a 500 cm^{-1} , devido à degradação da celulose, hemicelulose e lignina, semelhante ao trabalho descrito por Padilha.²⁵ A Figura 6 apresenta o espectro de FTIR mostrando a comparação do lenho carbonizado em diferentes temperaturas (450 °C e 600 °C) em atmosfera de 30% de O_2 .

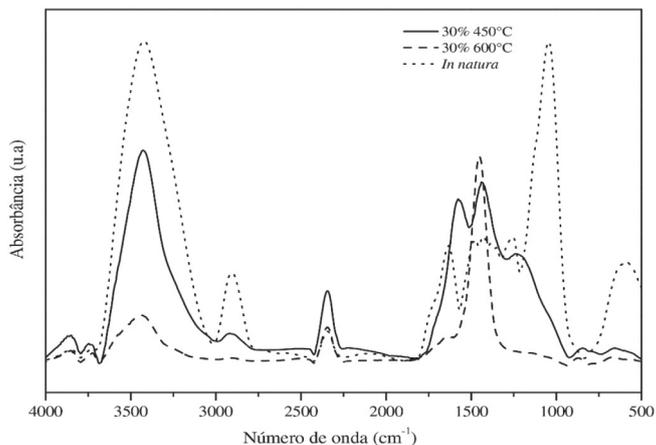


Figura 6. Espectros de FTIR do lenho carbonizado e *in natura*, à 30% de O_2 , nas temperaturas de 450 °C e 600 °C . Gráfico contendo tratamento de 67 pontos de Smooth e linha de base para melhor análise

Com base nos dados apresentados na Figura 6, observa-se que a perda da biomassa do lenho com queima à 600 °C foi maior que a ocorrida na temperatura de 450 °C , degradando as principais ligações químicas e refletindo na amostragem dos compostos presentes na composição do lenho.

Em relação à faixa espectral de 1900 a 650 cm^{-1} , ao qual representa a impressão digital do composto, a degradação do lenho se torna visível. Isso ocorre devido à perda de voláteis da biomassa durante a pirólise, pois picos presentes nas amostras *in natura* e lenho carbonizado (450 °C) não se encontram mais na amostra de 600 °C .

A perda de líquidos pode ser observada pela diminuição do alongamento OH (3452^{-1}), como também a quase inexistência do pico

de CH (2903 cm^{-1}), devido à degradação dos compostos de celulose, hemicelulose e lignina. Essa, com menos degradação devido ao sistema aromático, composto por unidade de fenilpropano, presente em níveis mais elevados em coníferas e folhosas.^{33,38}

O alongamento referente ao acetal, O-C-O (1049 cm^{-1}) tem sua perda de biomassa quase que completa em comparação com o lenho *in natura*, devido à ligação ao composto de celulose, ao qual acima de 370 °C se decompõe quase por completo em um intervalo de tempo curto.³² Além disso, tem-se uma maior incidência de oxigênio na queima (concentração de 30 %), sendo, dessa maneira, maior a intensidade da degradação.

A PCA foi usada para focar a similaridade dos dados obtidos a partir das análises por FTIR. Considerando essa abordagem, o resultado da PCA demonstrou que com duas componentes principais é possível descrever 85,33% dos dados (Figura 7).

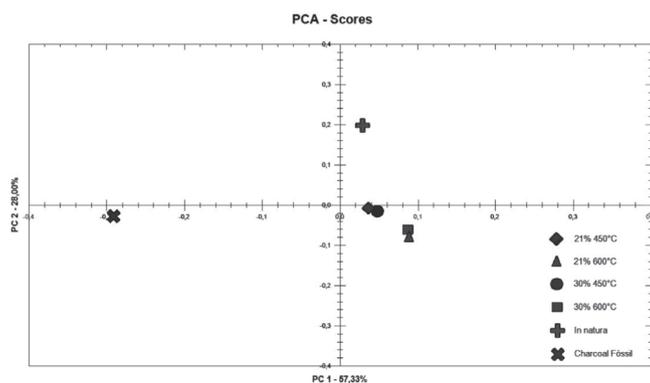


Figura 7. Representação dos scores para PC1 versus PC2 das amostras de lenhos *A. columnaris* carbonizados em 450 °C e 600 °C em atmosferas de 21% e 30% de O_2 , Charcoal Fossil e Lenhos *in natura*

A análise do gráfico dos scores (Figura 7) mostra as amostras separadas em diferentes agrupamentos. A PC1 separa as amostras para os lenhos de *A. columnaris* carbonizados artificialmente em 450 °C e 600 °C nas atmosferas de 21% e 30% de O_2 e lenhos *in natura* em valores positivos ao longo do vetor, da amostra do charcoal fóssil, que possui valor negativo ao longo desta PC. Já a PC2 separa a amostra do charcoal e as amostras carbonizadas em 450 °C e 600 °C em atmosferas de 21% e 30% de O_2 em valores negativos, do lenho *in natura* que apresenta valores positivos ao longo da PC. Essa separação se dá principalmente devido às variações na altura dos sinais de log (1/R) situados próximos a 3600 a 3500 cm^{-1} e 1700 a 1400 cm^{-1} e 1200 a 900 cm^{-1} .

Isso se torna mais evidente ao analisar o gráfico dos loadings referentes à PC1 (Figura 8). Os maiores valores absolutos de log (1/R) para os loadings da PC1 localizam-se nas regiões espectrais próximas a 1600 a 1500 cm^{-1} , 1100 a 950 cm^{-1} , 950 cm^{-1} , 450 a 400 cm^{-1} e vem ao encontro dos dados apresentados na Figura 6.

Conforme já apresentado na Figura 4, a degradação dos lenhos em atmosfera controlada evidencia a perda de massa das amostras avaliadas e uma semelhança espectral do charcoal com os lenhos carbonizados na atmosfera em O_2 , no entanto, com o modelo multivariado não é possível inferir qual a temperatura de queima do charcoal. Observa-se ainda que, os pontos próximos entre os lenhos carbonizados artificialmente à 450 °C e 600 °C não diferenciam qual a atmosfera utilizada em termos de percentual de oxigênio (21% ou 30%) pois estão muito próximas entre si, devendo conter informações espectrais semelhantes.

Estudos realizados por Lara,²⁶ evidenciaram na PCA o agrupamento de 3 distintos agrupamentos no processo de termodegradação dos lenhos carbonizados em TGA com atmosfera

inerte. A PC1 separou as amostras com temperaturas de carbonização abaixo de 250 °C em valores positivos ao longo do vetor, das amostras cuja carbonização foi realizada acima de 300 °C , que possuem valores negativos ao longo desta PC. Segundo os autores, a separação se dá principalmente devido às variações na altura dos sinais de log (1/R) situados próximos a 1713 cm^{-1} , 1522 cm^{-1} , 1171 cm^{-1} e 982 cm^{-1} . Ainda evidenciam que distanciamento entre as amostras carbonizadas pode estar atrelada ao maior desvio observado para os valores de perda de massa.

Lara e colaboradores³⁹ ainda ressaltam que as amostras de charcoal avaliadas em seu estudo apresentaram características de queima acima de 300 °C e que os resultados obtidos estavam em concordância com Schmidt⁴⁰ e Bica.⁴¹ No entanto, os resultados apresentados neste estudo indicam que as temperaturas de queima para ambos os processos (sem ausência de oxigênio, por TGA e com presença restrita de oxigênio, em mufla) atingiram temperaturas superiores do que apresentado por Schmidt⁴⁰. Todavia, segundo os autores, devem ser levados em consideração os parâmetros de pressão, temperatura e ausência ou presença restrita de oxigênio no processo de termodegradação. Então, considerando-se que a metodologia foi desenvolvida na ausência e na presença restrita de oxigênio, se a quantidade de oxigênio presente no paleoambiente for superior a este estudo, a temperatura de carbonização do lenho pode ser antecipada.

Diante dos resultados obtidos, verifica-se que foi possível, por meio da caracterização realizada, comparar o comportamento de lenhos da família Araucariaceae *in natura* e carbonizados, e estabelecer relações com amostras de charcoal encontradas em campo, do Período Permiano. Os resultados expressaram que a disposição de oxigênio na atmosfera e as temperaturas das queimadas influenciam na degradação do lenho carbonizado, o que contribui na busca de um maior entendimento das flutuações de oxigênio na atmosfera, sendo que estudos como este podem igualmente contribuir para o entendimento dos processos ambientais atuais e futuros, com base em ocorrências pretéritas.

CONCLUSÕES

De modo geral, no trabalho desenvolvido, conclui-se que os lenhos carbonizados apresentam alterações significativas na estrutura física e química, sendo ambos transformados em charcoal (lenho carbonizado), inferindo que, para o charcoal fóssil, houve a degradação do lenho, com a perda de massa durante os incêndios florestais.

O lenho carbonizado a 450 °C possui maior semelhança química com os lenhos *in natura*, já a 600 °C , houve maior degradação, conforme a definição dos gráficos de FTIR. A quantidade de oxigênio atmosférico mostrou influência no processo de pirólise do lenho, sendo que a 30% de O_2 obteve-se maior perda de massa e, consequentemente, quebra de ligações químicas comparadas com a atmosfera à 21% de O_2 .

O charcoal fóssil e o lenho carbonizado não mostraram semelhanças na análise multivariada, sendo impossibilitado de inferir a temperatura de queima do charcoal fóssil, bem como a composição de oxigênio atmosférico. Fatores como temperatura das queimadas, pressão e presença/ausência restrita de oxigênio durante a termodegradação podem ter influenciado os resultados obtidos.

Sendo assim, esses resultados expressam que a disposição de oxigênio na atmosfera e as temperaturas das queimadas influenciam na degradação do lenho carbonizado, o que contribui na busca de um maior entendimento das flutuações de oxigênio na atmosfera.

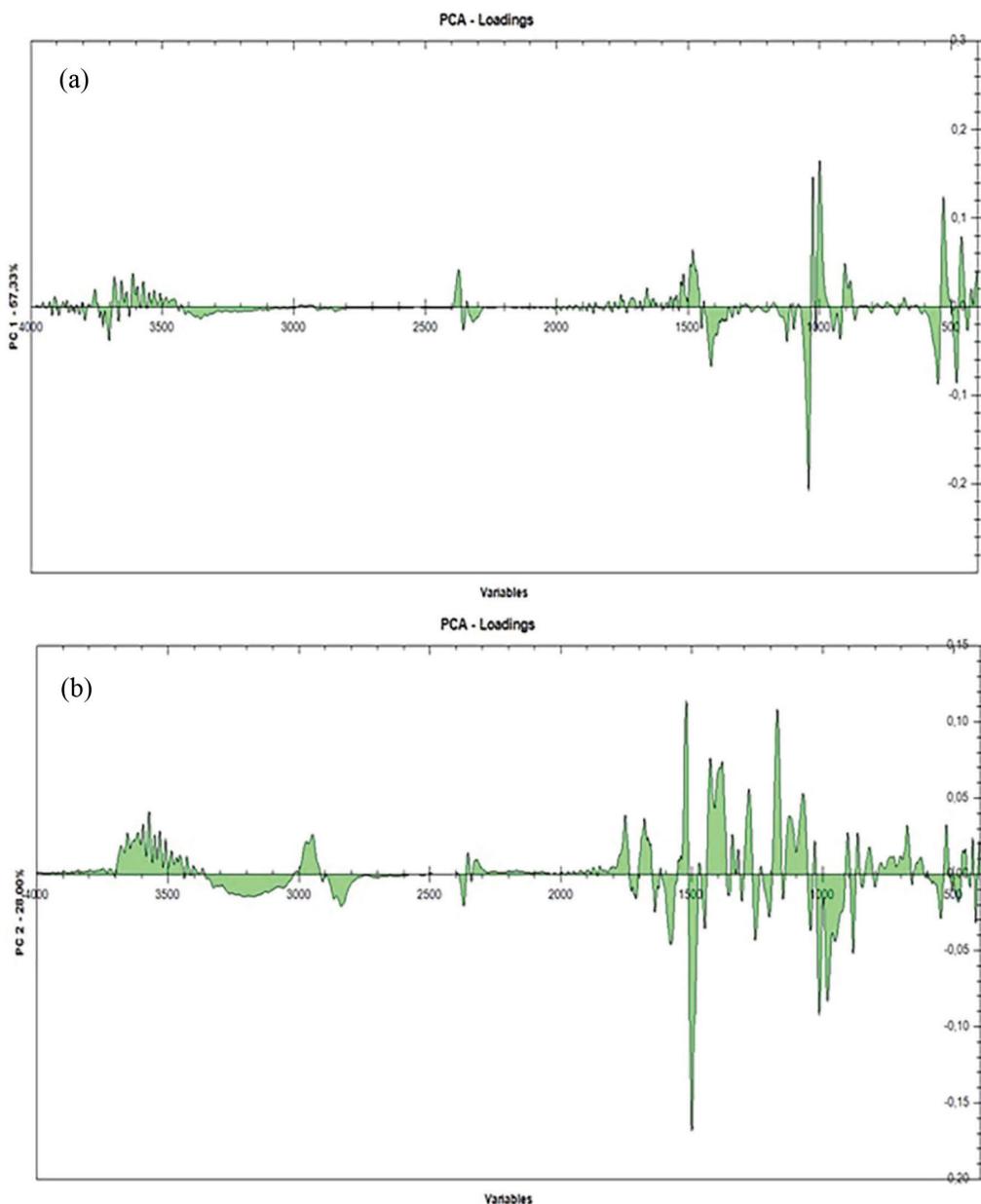


Figura 8. Loadings da componente principal 1 (a) e da componente principal 2 (b) para as amostras de lenhos de *A. columnaris* carbonizados à 450 °C e 600 °C em atmosferas de 21% e 30% de O₂

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Capes, ao CNPq (n° processo 313694/2019-2 e 305938/2019-3), INCT Datrem, grupo de pesquisa do Núcleo de Eletrofotocímica e Materiais Poliméricos (NEMP), ao Laboratório de Paleobotânica e Evolução de Biomass da Universidade do Vale do Traquari (UNIVATES) e ao Institut für Geowissenschaften, Universität Tübingen.

REFERÊNCIAS

- Iglesias, V.; Yospin, G. I.; Whitlock, C.; *Frontiers in Plant Science* **2015**, 5, 785.
- He, T.; Lamont, B. B.; *Natl. Sci. Rev.* **2018**, 5.
- Pingree, M. R. A.; Deluca, E. E.; Schwartz, D. T.; Deluca, G.; *Geoderma* **2016**, 283, 68.
- Ascough, P. L.; Bird, M. I.; Francis, S. M.; Lebl, T.; *J. Archaeol. Sci.* **2011**, 38, 69.
- Dai, S.; Bechtel, A.; Eble, C. F.; Flores, R. M.; French, D.; Graham, I. T.; Hood, M. M.; Hower, J. C.; Korasidis, V. A.; Moore, T. A.; Puttmann, W.; Wei, Q.; Zhao, L.; O'Keefe, J. M. K.; *Int. J. Coal Geol.* **2020**, 219, 1033832.
- Scott, A. C.; Glasspool, I. J.; *PENAS* **2006**, 103, 10861.
- Scott, A. C.; Damblon, F.; *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **2010**, 291, 1.
- Manfroi, J.; Uhl, D.; Guerra-Sommer, M.; Francischini, H.; Martinelli, A. G.; Soares, M. B.; Jasper, A.; *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **2015**, 436, 77.
- Berner, R. A.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **2006**, 70, 5653.
- Gosling, W. D.; Cornelissen, H. L.; McMichael, C. N. H.; *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* **2019**, 520, 128.
- Umbanhowar Jr, C. E.; McGrath, M. J.; *The Holocene* **1998**, 8, 3.
- Oliveira, M. J.; Baptista, G. M. M.; Carneiro, C. D. R.; Vecchia, F. A. S.; *Terræ* **2015**, 12, 3.
- Ascough, P. L.; Bird, M. I.; Scott, A. C.; Collinson, M. E.; Cohen-Ofri, I.; Snape, C. E.; Manquais, K. L.; *J. Archaeol. Sci.* **2010**, 37, 7.

14. Renner, S. In *The timetree of life*; Hedges, S. B.; Kumar, S., orgs.; Oxford University Press: Oxford, 2009.
15. Jones, T. P.; Chaloner, W. G.; *Paleo* **1991**, 3, 91.
16. Jasper, A.; Menegat, R.; Guerra-Sommer, M.; Cazzulo-Klepzig, M.; Souza, P. A.; *J. South Am. Earth Sci.* **2006**, 21, 276.
17. Jasper, A.; Guerra-Sommer, M.; Uhl, D.; Salvi, J.; Kauffmann, M.; Osterkamp, I. C.; Gonçalves, C. V. Em *Paleontologia: cenários de vida*; Carvalho, I., Cassab, R. C. T., Schwanke, C., Carvalho, M. A., Fernandes, A. C. S., Rodrigues, M. A. C., Carvalho, M. S. S., Arai, M., Oliveira, M. E. Q., eds; Interciência: Rio de Janeiro, 2007.
18. Jasper, A.; Uhl, D.; Guerra-Sommer, M.; Mossbrugger, V.; *J. South Am. Earth Sci.* **2008**, 26, 4.
19. Jasper, A.; Guerra-Sommer, M.; Menegat, R.; Cazzulo-Klepzig, M.; Branco, F. S. R. T.; Salvi, J. Em *Sítios Geológicos e Paleontológicos do Brasil*; Winge, M., Schobbenhaus, C., Souza, C. R. G., Fernandes, A. C. S., Berbert-Born, M., Queiroz, E. T., eds.; 2009.
20. Jasper, A.; Guerra-Sommer, M.; *Pesquisas* **1998**, 25, 1.
21. Costa, O. L.; Kionka, D. C. O.; Périco, E.; Jasper, A.; *Geosul* **2016**, 31, 61.
22. Diniz, M. S.; *Geo UFRJ* **2001**, 7.
23. Barbosa, L. C.; *Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos*, UFV: Viçosa, 2013.
24. Helfer, G. A.; Bock, F.; Mardera, L.; Furtado, J. C.; Costa, A. B.; Ferrão, M. F.; *Quim. Nova* **2015**, 38, 4.
25. Padilla, E. R. D.; Nakashima, G. T.; Hansted, A. L. S.; Santos, L. R. O.; Barros, J. L.; Conti, A. C.; Yamaji, F. M.; *Quim. Nova* **2019**, 42, 5.
26. Lara, D. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade do Vale do Taquari, Brasil, 2017.
27. Balloni, C. J. V.; *Trabalho de Graduação*, Curso Engenharia Industrial Madeireira. UNESP, Brasil, 2009.
28. Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C.; *Fuel* **2007**, 86, 1781.
29. McKendry, P.; *Biores. Technol.* **2002**, 83, 47.
30. Braadbaart, F.; Poole, I.; *J. Archaeol. Sci.* **2008**, 35, 2434.
31. *FAO Forestry Paper*; Beaumont, E., ed.; 1985, p. 63.
32. Costa, L. J.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2016.
33. Pereira, B. L. C.; Carneiro, A. C. O.; Carvalho, A. M. M. L.; Trugilho, P. F.; Melo, I. C. N. A.; Oliveira, A. C.; *Rev. Arvore* **2013**, 37, 3.
34. Santos, R. C.; Carneiro, A. C. O.; Trugilho, P. F.; Mendes, L. M.; Carvalho, A. M. M. L.; *Cerne* **2012**, 8, 1.
35. Figueroa, M. J. M.; Moraes, P. D.; *Ambiente Construído* **2009**, 9, 4.
36. Guo, Y.; Bustin, R. M.; *Int. J. Coal Geol.* **1998**, 37, 29.
37. Davrieux, F.; Rousset, P. L. A.; Pastore, T. C. M.; Macedo, L. A.; Quirino, W. F. *Quim. Nova.* **2010**, 33, 5.
38. Klock, U.; Andrade, A. S. *Química da madeira*. eds., UFPR: Curitiba, 2013.
39. Lara, D. M.; Bresciani, L.; Osterkamp, I. C.; Hilgemann, M.; Ethur, E.; Jasper, A. Ferrão, M. F.; Uhl, D.; Stülp, S. *Quim. Nova.* **2017**, 40, 8.
40. Schmidt, I. D. *Doutorado em Geociência*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2016.
41. Bica, J. B. *Dissertação de Mestrado*. Universidade do Vale do Taquari, Brasil, 2014.



UNIVATES

R. Avelino Tallini, 171 | Bairro Universitário | Lajeado | RS | Brasil
CEP 95900.000 | Cx. Postal 155 | Fone: (51) 3714.7000
www.univates.br | 0800 7 07 08 09