

**LEONARDO CHAGAS DE SOUSA**

**ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA  
PREDIÇÃO DE CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA PARA PRODUÇÃO  
DE CELULOSE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2008

**LEONARDO CHAGAS DE SOUSA**

**ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA  
PREDIÇÃO DE CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA PARA PRODUÇÃO  
DE CELULOSE**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 22 de dezembro de 2008.

---

Prof. Jorge Luiz Colodette  
(Co-orientador)

---

Prof. Ricardo Marius Della Lucia  
(Co-orientador)

---

Prof. Célio Pasquini

---

Prof. Alexandre Siqueira Guedes  
Coelho

---

Prof. José Lívio Gomide  
(Orientador)

## **AGRADECIMENTOS**

À minha esposa Luciana Baldez, pela paciência em me aturar nos dias que antecederam a defesa, pela valiosa ajuda que se iniciou na graduação, se estendeu pelo mestrado e continuou forte nessa última etapa.

Aos meus pais, que souberam enxergar a importância de uma oportunidade de estudo para os filhos e não desistiram nunca, mesmo nos momentos mais difíceis.

Ao meu irmão Henrique, pela amizade, companheirismo e pela ajuda na coleta dos espectros NIRS de milhares de amostras.

Ao professor, orientador e amigo Ricardo Marius Della Lucia, por todo o aprendizado, oportunidades, conselhos e ensinamentos, que despertaram a vontade de me tornar pesquisador.

Ao professor José Lívio Gomide, pela orientação, pelos ensinamentos, conselhos e oportunidades nessa boa convivência de quatro anos.

À Universidade Federal de Viçosa, por intermédio do Departamento de Engenharia Florestal, e ao Laboratório de Celulose e Papel, pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro para a realização desse trabalho.

Ao pesquisador Dario Grattapaglia, coordenador do Projeto Genolyptus, pela oportunidade de conhecer novas tecnologias e fazer parte desse maravilhoso grupo de pesquisadores do projeto.

Aos professores Jorge Luiz Colodette e Alexandre Siqueira Guedes Coelho, pela presença que tanto enriqueceu os debates na defesa dessa tese.

Ao professor Célio Pasquini, pela oportunidade de conhecer uma nova técnica de análise, pelos cursos ministrados e pela orientação durante o trabalho.

Ao amigo Heron, pelas discussões e trocas de ideias que contribuíram muito para a conclusão desse trabalho.

Aos amigos Fabrício e Diego, pela ajuda na coleta dos espectros NIRS nas milhares de amostras.

À Cenibra, Celulose Nipo-Brasileira S.A., nas pessoas de Everton, Antonio Marcos e Fernando, pelo material utilizado em parte do trabalho.

Enfim, a todos os que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse trabalho.

## BIOGRAFIA

LEONARDO CHAGAS DE SOUSA, filho de Francisco Chagas de Sousa e Carolina Rissardi de Sousa, nasceu em São José do Rio Preto, interior do estado de São Paulo, em 14 de setembro de 1977.

Em 1998, ingressou no curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Viçosa, graduando-se em setembro de 2002. E no mesmo mês ingressou no Programa de Mestrado em Ciência Florestal da Universidade Federal de Viçosa, tendo como área de concentração a Tecnologia e Qualidade da Madeira, concluindo-o em fevereiro de 2004 com a apresentação da dissertação “Caracterização da madeira de tração em *Eucalyptus grandis* e sua influência na produção de polpa celulósica”. Em março de 2004, ingressou no Programa de Doutorado em Ciência Florestal, tendo como área de concentração a Tecnologia de Produção de Celulose. Participou como pesquisador do projeto Genolyptus na área de qualidade da madeira para produção de celulose e papel, atualmente trabalha como pesquisador na área de qualidade da madeira e carbonização na V&M Florestal.

## ÍNDICE

RESUMO .....	viii
ABSTRACT.....	x
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - OBJETIVO.....	4
3 - REVISÃO DE LITERATURA.....	5
3.1 - Projeto Genolyptus.....	5
3.2 - Espectroscopia Vibracional.....	8
3.3 - Espectroscopia na região do Infravermelho Próximo (NIRS).....	10
3.4 - Quimiometria.....	14
3.4.1 - Calibração Multivariada .....	14
3.4.2 - Análise por Componentes Principais (PCA). .....	16
3.4.3 - Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) .....	18
3.4.4 - Kennard-Stone para seleção de amostras .....	19
3.5 - O gênero <i>Eucalyptus</i> .....	21
3.6 - Madeira de <i>Eucalyptus</i> para produção de celulose.....	24
3.6.1 – Espécie .....	24
3.6.2 - Idade.....	27
3.6.3 - Densidade básica .....	29
3.6.4 - Variabilidade longitudinal das árvores e a produção de celulose. .....	33
3.6.5 - Efeito da densidade no processo de produção de celulose.....	35
3.6.6 - Efeito da química da madeira no processo de polpação. ....	39
3.7 - Aplicação da tecnologia NIRS na indústria de celulose e papel.....	42



ABSTRACT.....	80
1 - INTRODUÇÃO.....	81
2 - METODOLOGIA.....	82
2.1 – Obtenção e preparo das amostras.....	82
2.2 – Obtenção de espectros NIRS.....	82
3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	83
3.1 - Efeito da posição de coleta das amostras na árvore.....	83
3.2 - Efeito das características genótípicas e fenotípicas.....	85
3.3 - Efeito idade na calibração NIRS.....	90
4 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	91



## RESUMO

SOUSA, Leonardo Chagas, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2008. **Espectroscopia na região do infravermelho próximo para predição de características da madeira para produção de celulose.** Orientador: José Lívio Gomide. Co-orientadores: Jorge Luiz Colodette e Ricardo Marius Della Lucia.

Esse estudo teve como objetivo principal o desenvolvimento de técnicas de amostragem, técnicas de seleção de amostras e modelos de calibração NIRS para caracterização tecnológica de materiais genéticos utilizando uma técnica mais rápida e de menor custo que as convencionais. Os resultados obtidos demonstraram que os modelos de calibração NIRS desenvolvidos com amostras cedidas por duas empresas nacionais de celulose e papel se mostraram pouco robustos para predizer as características tecnológicas das árvores a serem produzidas pelo Projeto Genolyptus por causa da pequena amplitude de variação dos parâmetros analisados, porém para predições apenas de indivíduos com características similares aos utilizados para geração dos modelos, eles são suficientes. O uso da técnica de seleção de amostras pelo algoritmo de Kennard-Stone para calibração NIRS proporcionou modelos mais robustos com menor número de amostras, requerendo, conseqüentemente, menos análises químicas, que são caras e morosas. Modelos de calibração NIRS gerados com cerca de 3408 amostras não apresentaram diferenças na predição de características tecnológicas da madeira quando comparadas com as de modelos gerados com 1000, 500 e 200 amostras selecionadas pelo

algoritmo de Kennard-Stone. Os espectros NIRS foram significativamente afetados pelos locais de plantio, materiais genéticos, idades e posição de amostragem nas árvores, demonstrando a necessidade de padronização da metodologia de obtenção e localização das amostras de serragem na árvore para obtenção dos espectros NIRS a serem utilizados para desenvolvimento dos modelos de calibração.

## ABSTRACT

SOUSA, Leonardo Chagas, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2008. **Use of Near Infra Red Spectroscopy to predict *Eucalyptus* wood characteristics for cellulose production.** Adviser: José Lívio Gomide. Co-Advisers: Jorge Luiz Colodette and Ricardo Marius Della Lucia.

The main purpose of this study was the analysis of *Eucalyptus* wood sampling techniques, sample selection techniques and NIRS calibration models for technological characterization using a faster and lower cost technique than the conventional ones. The results obtained showed that: The NIRS calibration models developed with *Eucalyptus* wood samples provided by two national pulp and paper companies presented low precision to predict technological characteristics of the trees to be produced by the Genolyptus Project due to the small range variation of the parameters analyzed. Samples selection for NIRS calibration by the Kennard-Stone algorithm resulted in strong models with smaller samples number, consequently requiring less chemical analyses, which are expensive and time consuming. NIRS calibration models generated with 3408 samples did not present differences for prediction of wood technological characteristics when compared to models generated with 1000, 500 and 200 samples selected by the Kennard-Stone algorithm. NIRS spectra were significantly affected by plantation age, site, genetic material as well as sampling position in the trees, demonstrating the necessity of methodological standardization

for collecting and localizing the sawdust samples in the tree trunk to obtain the NIRS spectra to be used for developing calibration models.

## 1 - INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a indústria de celulose e papel brasileira tem apresentado altos índices de desenvolvimento, contribuindo significativamente para o aumento no saldo da balança comercial do Brasil. Esse desenvolvimento se deve não só à evolução dos processos de produção de celulose, mas, principalmente, ao aumento da produtividade e da qualidade da madeira de *Eucalyptus* proveniente das nossas florestas.

Esse aumento de produtividade e qualidade se deve principalmente ao avanço dos programas de melhoramento genético das grandes empresas, aliado à consolidação das avançadas técnicas de clonagem que permitem a fixação de características desejadas que possam contribuir para ganhos de produtividade e qualidade.

Os estudos de melhoramento e clonagem de *Eucalyptus* para estabelecimento de florestas com elevada produtividade e alta qualidade requerem análises e testes de milhares de indivíduos potencialmente aptos a serem plantados. A seleção de clones inicia-se com os aspectos silviculturais, abrangendo características de enraizamento, resistência a doenças, adaptação aos fatores edafoclimáticos, forma do fuste e, de fundamental importância, as características de crescimento e, conseqüentemente, de produtividade da floresta. Depois de uma seleção preliminar pelas características silviculturais, é indispensável a realização de análises que possibilitem a determinação da qualidade da madeira. Apenas depois destes estudos silviculturais e de características de interesse

tecnológico é que são selecionados os clones para multiplicação e formação de florestas homogêneas que irão apresentar, após um período de rotação de 5 a 7 anos, alta produtividade florestal e, também, alta qualidade da madeira para produção de polpa celulósica.

Aliado aos programas de melhoramento florestal das empresas brasileiras e com o objetivo de aumentar a produtividade e a qualidade das florestas de *Eucalyptus* do Brasil, foi iniciado um projeto de mapeamento genético do *Eucalyptus* denominado Rede Nacional de Pesquisa do Genoma de *Eucalyptus* (Genolyptus). Nesse projeto, foram feitos vários cruzamentos genéticos, com os indivíduos resultantes e as testemunhas sendo plantados em várias regiões do Brasil. Como o número de indivíduos gerados foi muito grande, cerca de 25000, tornou-se impossível sua caracterização tecnológica por métodos convencionais de laboratório.

Foi estabelecida a possibilidade de utilização da técnica de espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIRS) para a realização das análises, por ser uma técnica rápida, de baixo custo e com uma precisão aceitável. Segundo WILLIAMS e NORRIS (2001), a espectroscopia (NIR) é uma técnica instrumental analítica que se baseia nas propriedades de absorção e emissão de energia eletromagnética das moléculas em regiões do espectro eletromagnético. No infravermelho próximo, o NIR, as vibrações moleculares que resultam em transições harmônicas (sobretons) são responsáveis pela absorção de energia nessa região. Os comprimentos de onda nos quais estas vibrações ocorrem para um composto qualquer são função de sua estrutura e composição. Portanto, o espectro de NIR pode ser utilizado para identificar espécies moleculares em complexas misturas químicas, como a madeira, e avaliar as proporções de diversos constituintes, além das suas interações.

Paralelamente às necessidades do projeto Genolyptus e dos programas de melhoramento florestal, outra demanda importante nas indústrias de base florestal consiste na determinação da qualidade da madeira que entra na fábrica, de modo a facilitar o controle do processo de produção de celulose. Essa tarefa pode ser muito facilitada pelo uso da espectroscopia no infravermelho próximo, uma vez que essa técnica

possibilita análise de grande quantidade de amostras e os resultados permitem que o setor de operação de uma fábrica de celulose possa se programar para eventuais mudanças na qualidade da madeira.

Diante desses desafios na indústria florestal, a espectroscopia na região do infravermelho próximo se mostra uma ferramenta importante, e a potencialidade bem como as dificuldades no seu emprego são objetivos desse estudo.

## 2 - OBJETIVO

Esse estudo teve como objetivo o desenvolvimento de modelos matemáticos de calibração multivariada para a predição das características tecnológicas de indivíduos que serão mapeados geneticamente pelo projeto Genolyptus, bem como desenvolver metodologias de amostragem para calibração NIRS. Foram, também, testadas as eficiências de técnicas de seleção de amostras com o objetivo de obter modelos mais robustos e representativos dos valores dos constituintes a serem estudados com o menor número de amostras possível. Como objetivos secundários, foram também estudados a viabilidade da utilização de cavacos para as análises via NIRS, as características das amostras utilizadas e o desenvolvimento de modelos para árvores em idade comercial, o que facilitará a realização de análises de constituição química básica de madeiras de *Eucalyptus* nacionais.



## **3 - REVISÃO DE LITERATURA**

### **3.1 - Projeto Genolyptus**

Florestas de *Eucalyptus* de rápido crescimento suprem hoje, de modo racional e eficiente, a demanda por biomassa lenhosa com propriedades tecnológicas específicas para diversos setores industriais brasileiros, notadamente o de papel e celulose. As empresas nacionais líderes nesse setor contam com as maiores produtividades florestais do mundo, produtos de classe internacional e permanente atualização tecnológica e de controle ambiental.

Nas próximas décadas, produtividades florestais crescentes e refinamentos na qualidade dos produtos de madeira por meio das diversas técnicas de melhoramento e seleção genética direcional tornar-se-ão cada vez mais estratégicos para a manutenção da vantagem competitiva da indústria nacional de papel e celulose. Neste contexto, o desenvolvimento das ciências genômicas, os avanços da biologia computacional e das técnicas de mensuração da qualidade da madeira têm revolucionado profundamente as perspectivas e a velocidade de utilização do conhecimento biológico em algumas áreas da atividade econômica. Existe hoje um conjunto de tecnologias cada vez mais sofisticadas, eficientes e precisas para gerar, analisar e interpretar em paralelo grandes quantidades de dados de sequenciamento, mapeamento molecular e expressão gênica de genomas complexos e as características fenotípicas dos indivíduos

estudados. Estas tecnologias, integradas aos conhecimentos e estratégias de genética clássica, abrem perspectivas de enorme potencial para acelerar os avanços de gerações no melhoramento de espécies perenes, com um impacto significativo direto nos ganhos de produtividade e qualidade por unidade de tempo. Com isso em mente, foi instituído o projeto GENOLYPTUS – Rede Nacional de Pesquisa do Genoma de *Eucalyptus*, que reuniu 11 grandes empresas do setor de papel e celulose, uma grande empresa do setor de energia da biomassa e sete instituições de pesquisa.

O desenvolvimento e a competitividade do setor nacional de celulose e papel resultam, entre outros, de fortes investimentos em tecnologia industrial para a produção de celulose. A celulose brasileira compete no mercado mundial com tradicionais produtores de celulose do hemisfério norte. É de fundamental importância, entretanto, que a celulose nacional, mais especificamente, a celulose branqueada de *Eucalyptus*, mantenha um desenvolvimento contínuo de sua qualidade para poder acompanhar e, sempre que possível, suplantar os produtos concorrentes no mercado mundial. Na produção de celulose branqueada de *Eucalyptus* de alta qualidade, a madeira desempenha um papel de importância fundamental, uma vez que é a matéria-prima básica, influenciando todo o processo industrial. No cenário atual das fábricas nacionais de celulose, a madeira apresenta variabilidade significativa de qualidade, ocasionando prejuízos no produto final, no rendimento do processo e, conseqüentemente, no faturamento dessas empresas. A situação ideal almejada pelas fábricas é a entrada no processo não somente de madeiras com alta qualidade, mas também com um alto grau de uniformidade. Este estudo contribui decisivamente nesses dois aspectos, procurando desenvolver conhecimentos que permitam a produção de florestas fornecedoras de madeira de alta qualidade, com a uniformidade desejável, procurando principalmente viabilizar a utilização de uma ferramenta capaz de analisar grande quantidade de amostras, fazendo com que as empresas possam saber exatamente a qualidade da matéria-prima que entra na fábrica em determinado momento. Pela interação entre as ciências genômicas, o melhoramento genético clássico e a tecnologia da madeira, foram geradas

informações ainda inexistentes sobre o controle genético de uma série de características físico-químicas da madeira de *Eucalyptus*. É importante listar os objetivos desejados em termos de qualidade da madeira que poderão ser alcançados de uma forma muito mais direcionada ao entendermos os mecanismos genéticos que determinam seu controle: (1) produzir madeira com densidade básica ideal e uniforme; (2) melhorar as características morfológicas das fibras; (3) reduzir o teor de lignina; (4) aumentar a relação siringila/guaiacila na lignina; (5) aumentar o teor de ácidos urônicos nas xilanas; (6) reduzir o teor de extrativos; (7) reduzir o teor de íons metálicos; e (8) aumentar o teor de hemiceluloses. Essas características de qualidade da madeira, quando alcançadas, mesmo parcialmente, irão resultar em aumento no rendimento do processo industrial de produção de celulose de *Eucalyptus*, em uma melhor qualidade e em melhores características de branqueabilidade e de refinabilidade dessa celulose. Considerando a dimensão do projeto em termos de amostras analisadas, tornou-se essencial a utilização de técnicas não convencionais de caracterização da madeira, permitindo estas técnicas uma gama de análises precisas, rápidas e baratas. Os métodos disponíveis atualmente para produção laboratorial de celulose e determinação da constituição química dos principais componentes da madeira, como lignina, carboidratos e extrativos, são demorados, caros e tediosos, tornando-os totalmente inviáveis para análises de grande número de amostras. Normalmente, apenas cerca de 8 a 10 amostras podem ser analisadas para determinação de lignina, por homem/dia, e, dificilmente, mais de quatro amostras podem ser processadas, por homem/dia, para produção de celulose em escala laboratorial.

Diante do exposto, o sucesso do projeto dependeu em grande parte da caracterização fenotípica dos milhares indivíduos gerados através da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo, sendo que isso demanda um amplo trabalho de calibração envolvendo amostras de madeira de todas as empresas participantes, levando-se em conta variáveis como local do plantio e material genético a ser estudado. Estudos de espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) resultaram no desenvolvimento de técnicas perfeitamente adaptáveis às análises de

madeira para produção de polpa celulósica. A utilização da técnica de NIRS para análise de qualidade de madeira tem a grande vantagem de possibilitar a realização de grande número de determinações, com a necessária precisão e exatidão, em um espaço de tempo conveniente. A espectroscopia do infravermelho próximo pode ser utilizada em várias aplicações para análise da madeira, tanto na determinação da constituição química, como na caracterização da celulose produzida a partir dela. Esta tecnologia descrita em detalhes nesse trabalho permitiu acelerar enormemente as avaliações fenotípicas da madeira, viabilizando a determinação funcional do genoma para as características chave nos processos industriais.

### 3.2 - Espectroscopia Vibracional

Denomina-se espectroscopia vibracional a técnica de análise na qual se utiliza radiação eletromagnética para observar o comportamento vibracional de moléculas por meio de sua absorção ou espalhamento.

Uma vez que as energias vibracionais das moléculas se encontram na faixa de 0 a 60 kJ/mol, a absorção da radiação ocorre na faixa do infravermelho, entre 0 e 5000  $\text{cm}^{-1}$ , em uma das autofrequências dos grupos moleculares, se o modo vibracional modificar o momento de dipolo elétrico a ele correspondente. A observação direta da absorção de radiação por vibrações moleculares é, portanto, um experimento de espectroscopia no infravermelho.

As vibrações moleculares também podem ser estudadas por um experimento de espalhamento de radiação, usualmente na faixa da luz visível. Neste tipo de experimento, a energia da radiação incidente é levemente modificada pela interação inelástica com os modos de vibração. A observação do espalhamento de luz por vibrações moleculares é denominada espectroscopia Raman.

O completo entendimento da espectroscopia vibracional só é possível no contexto da mecânica quântica. A solução quântica do problema do oscilador harmônico simples prevê valores discretos para a energia vibracional, os quais são dados por  $E_m = (n+1/2) h\nu_0$ , em que  $n$  é um número natural, chamado de *número quântico vibracional*,  $h$  é a constante

de Planck e  $\nu_0 = (2\pi)^{-1} (k/m)^{1/2}$  é a frequência do oscilador harmônico clássico,  $k$  é a constante elástica e  $m$  a massa reduzida.

A energia do oscilador harmônico, quando  $n=0$  (o estado vibracional fundamental), é conhecida como a *energia do ponto zero*.

Em uma experiência de espectroscopia, são estudadas as transições entre os estados vibracionais quantizados. A diferença de energia envolvida na transição do estado vibracional  $n$  para o estado  $m$  é  $\Delta E = E_m - E_n$ , e a intensidade da linha de absorção está relacionada à probabilidade de uma transição  $n$  e  $m$ . O conjunto das probabilidades de transição entre os possíveis estados  $n$  e  $m$  é conhecido como o conjunto das *regras de seleção* para as transições. No caso de uma molécula diatômica, só ocorre absorção de energia, portanto, transição entre dois estados vibracionais: 1) se houver mudança no valor do dipolo elétrico dessa molécula ( $\mu = Qr$ , em que  $Q$  é a diferença de carga entre os centros atômicos e  $r$  a distância entre eles) e 2) se o número quântico vibracional mudar por uma unidade,  $\Delta n = \pm 1$ .

Essas regras de seleção são válidas apenas como primeira aproximação, pois, como se sabe, o potencial interatômico não é perfeitamente harmônico. A solução quântica do problema do oscilador anarmônico prevê níveis de energia separados por diferenças de energia decrescentes à medida que aumenta o número quântico vibracional.

As vibrações de moléculas poliatômicas costumam ser analisadas tratando cada modo normal de vibração como um oscilador independente com seus próprios níveis de energia. A energia vibracional total da molécula é então calculada como a soma das energias dos osciladores individuais  $E = (n_1+1/2)h\nu_1 + (n_2+1/2)h\nu_2 + \dots + (n_i+1/2)h\nu_i$ .

A introdução da anarmonicidade no estudo do comportamento vibracional de moléculas poliatômicas faz com que os modos normais não possam mais ser tratados como independentes.

As regras de seleção, obtidas anteriormente para o caso de uma molécula diatômica, podem ser estendidas a moléculas poliatômicas. Em geral, para que uma vibração seja ativa para absorção de radiação infravermelha, o movimento de vibração deve causar uma mudança no momento de dipolo, mesmo quando a molécula não tenha momento de

dipolo permanente (a molécula de CO<sub>2</sub>, por exemplo, é apolar e tem três vibrações ativas no infravermelho).

A complexidade do problema de se estudar o espectro vibracional de moléculas poliatômicas pode ser bastante reduzida quando são exploradas as propriedades de simetria das moléculas, o que é feito com o auxílio da teoria matemática dos grupos de simetria.

### **3.3 - Espectroscopia na região do Infravermelho Próximo (NIRS)**

A espectroscopia compreende o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética se distribui em diversas regiões de energia que correspondem a diferentes técnicas de espectroscopia (EISBERG e RESNICK, 1986), tais como visível, ultravioleta, infravermelho etc. Dependendo da região do espectro em que se trabalhe, portanto, da energia de radiação utilizada, que é determinada pelos comprimentos de onda, esta interação será de diferente natureza: excitação de elétrons, vibrações moleculares e rotações moleculares. Segundo OSBORNE et al. (1993), a molécula, ao absorver radiação infravermelha, altera seu estado de energia vibracional e rotacional. As transições entre os estados rotacionais requerem muito pouca energia, sendo facilmente observadas em moléculas gasosas, já as mudanças ocorridas em amostras sólidas e líquidas por radiação infravermelha são mudanças no estado da energia vibracional.

Historicamente, o grande impulso das aplicações da espectroscopia no infravermelho como ferramenta analítica ocorreu durante a segunda guerra mundial. Nessa ocasião, ela foi usada no controle de qualidade em várias indústrias químicas. Após o desenvolvimento da instrumentação da cromatografia, a espectroscopia no infravermelho restringiu-se, basicamente, a aplicações qualitativas, mas, com a consolidação das técnicas quimiométricas, este quadro vem sendo revertido nos últimos anos. A calibração multivariada, em especial, viabilizou o desenvolvimento de novas metodologias de análise, envolvendo técnicas espectroscópicas com resultados tão bons quanto os obtidos por cromatografia. Além disso, a união entre a calibração multivariada e a espectroscopia vem diminuindo o

tempo, o custo das análises e simultaneamente contribuindo para a química verde.

A região espectral do infravermelho próximo é o segmento do espectro eletromagnético entre 800 a 2500 nm, em que as amostras apresentam absorvância muito menor do que na tradicional região do infravermelho médio (aproximadamente um fator de 10 – 100). O Quadro 1 mostra as regiões do espectro eletromagnético, incluindo a região de interesse - infravermelho próximo.

**Quadro 1:** Regiões de absorção do espectro eletromagnético

<b>Espectro Eletromagnético</b>	<b>Faixa em (nanômetros – nm)</b>
Ultra Violeta	< 400
Visível	400 até 800
Infravermelho Próximo	800 até 2500
Infravermelho	> 2500

Uma absorvância menos intensa permite a radiação incidente NIR penetrar mesmo em amostras opacas sem a preparação prévia, modificação da matriz ou diluição.

Uma intensidade relativamente alta das bandas de absorção no infravermelho próximo pode ser encontrada nas moléculas que têm grupos X-H (em que X = C,N,O) e –C=O.

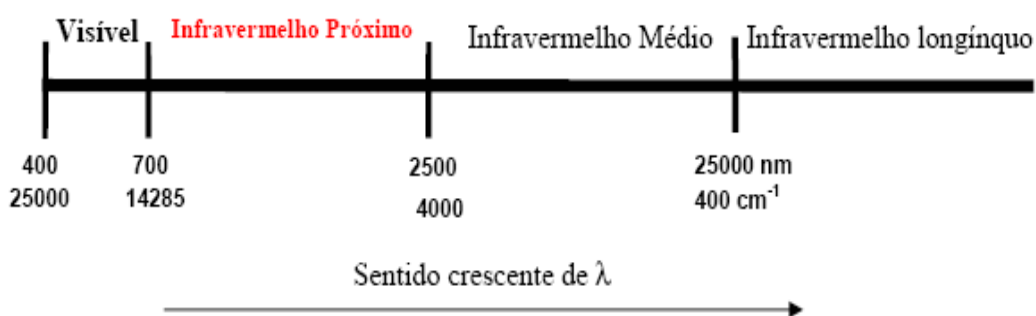
O NIRs é considerado uma importante técnica analítica, sendo largamente empregado em laboratórios “off line”, no sistema “at line” (próximo do processo) e “on line” (controle em tempo real). NIRs é um dos métodos mais rápidos de análise química disponíveis para laboratórios, indústrias ou para aplicações em processos.

As análises feitas pela técnica NIRS requerem normalmente um software estatístico, que possibilita a identificação, qualificação e quantificação das amostras.

A capacidade universal do método de espectroscopia por infravermelho próximo está baseada nos algoritmos estatísticos

(quimiometria), com os quais se pode estabelecer uma correlação entre os espectros e as diferentes propriedades químicas e físicas das amostras.

A região do infravermelho é dividida em três regiões muito importantes. Cada região voltada para um objetivo específico: Infravermelho longínquo, infravermelho médio e infravermelho próximo. Estas três regiões são esquematizadas na Figura 1. Como a região de menor comprimento de onda antes do infravermelho é o visível, chamamos de infravermelho próximo (do visível) a região de menor comprimento de onda do infravermelho. No infravermelho longínquo e médio, são estudados, respectivamente, os espectros de rotação das moléculas e os espectros de vibração molecular; enquanto no infravermelho próximo, são estudadas as vibrações moleculares referentes principalmente aos sobretons e combinações das transições fundamentais.



**Figura 1:** Algumas regiões empregadas na espectroscopia.

A energia de uma molécula é a soma de contribuições eletrônicas, vibracional e rotacional:  $E_{\text{tot}} = E_{\text{eletr}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$ . E cada uma tem uma ordem de grandeza distinta. As mudanças na distância intermolecular de dois ou mais átomos definem a energia vibracional cuja variação pode gerar espectros no infravermelho. Já a energia rotacional é proporcionada pelas mudanças de rotação da molécula em torno de seu centro de massa. Deste processo, resulta uma estrutura fina superposta às bandas vibracionais de amostras gasosas, por exemplo.

A teoria *clássica* descreve a radiação eletromagnética como uma onda de frequência ( $\nu$ ) ou comprimento de onda ( $\lambda$ ) e, assim, explica algumas propriedades da radiação eletromagnética como refração, difração



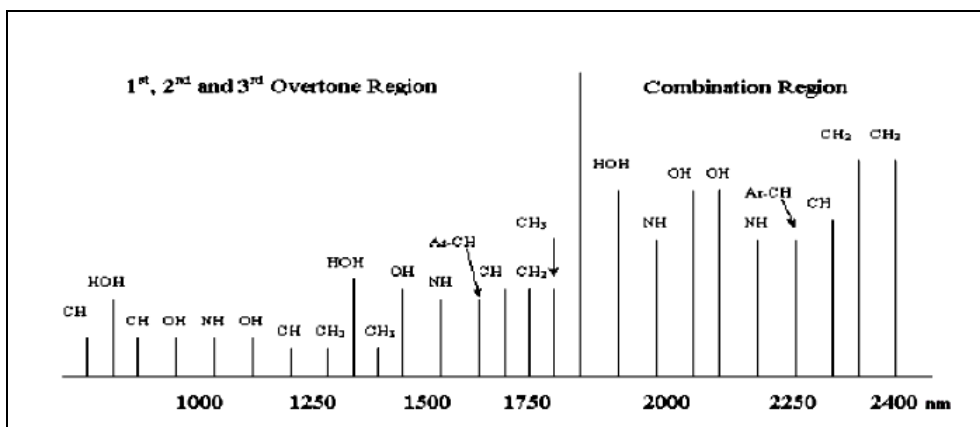
e outros fenômenos ópticos. Alguns autores usam como unidades o número de onda  $k$ , em  $\text{cm}^{-1}$ , sendo  $k = 1/\lambda$ , em que  $\lambda$  é expresso em centímetros, ao invés de metros. Já a teoria quântica descreve a radiação eletromagnética como partículas contendo pacotes discretos de energia. Esta teoria pode ser usada para explicar absorção e emissão da radiação eletromagnética. As partículas discretas (fótons) não têm massa, mas carregam energia igual a  $h\nu$ , em que  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência da radiação (EISBERG e RESNICK, 1986).

Uma molécula ou um átomo absorve a radiação que incidir sobre eles se esta radiação contiver energia ( $E = h\nu$ ) exatamente suficiente para provocar uma transição de estado rotacional, vibracional ou eletrônico.

A absorção no infravermelho ocorre quando a energia da radiação tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais, ou seja, o processo envolve uma ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética.

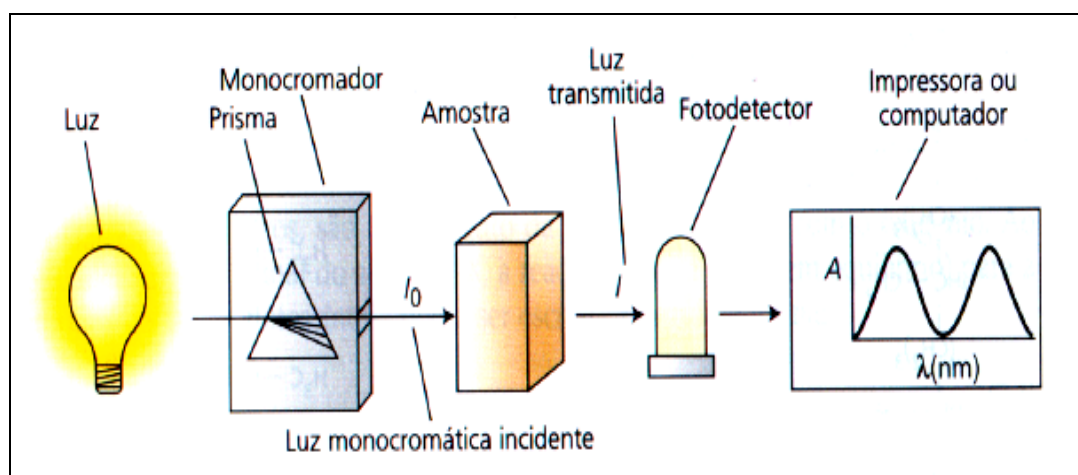
Estas absorções (geralmente fracas) são chamadas sobretons e são encontradas aproximadamente em múltiplos inteiros da frequência fundamental. Pode ocorrer também o que chamamos de combinações de modos vibracionais, ou seja, duas transições simultâneas interferindo uma na outra, gerando absorções referentes à soma ou diferença dos comprimentos de onda que as produzem individualmente.

A Figura 2 mostra as principais estruturas que aparecem no espectro na região do infravermelho próximo, sendo a combinação dessas estruturas as responsáveis pelas informações a serem correlacionadas com a quantidade de determinado constituinte que pode ser determinado em uma amostra de interesse.



**Figura 2:** Principais estruturas que geram espectros no Infravermelho Próximo.

Um espectro de absorção/reflexão pode ser determinado com um espectrofotômetro, que consiste de uma fonte luminosa, um monocromador que contém o seletor de comprimentos de onda tipo prisma, um recipiente para amostras, um fotodetector e uma impressora ou computador conforme o esquema da Figura 3. O comprimento de onda selecionado pelo monocromador pode ser neste exemplo alterado por rotação do prisma; o gráfico de absorbância ( $A$ ) versus comprimento de onda ( $\lambda$ ) é denominado espectro (NIGOSKI, 2005).



**Figura 3:** Diagrama esquemático de um espectrofotômetro.

### 3.4 - Quimiometria

#### 3.4.1 - Calibração Multivariada

Calibração multivariada é uma área do que hoje se entende como quimiometria, que, por sua vez, já é considerada uma parte da química analítica. O termo quimiometria (do inglês *chemometrics*) foi proposto no final dos anos 70 para descrever as técnicas e operações associadas com a manipulação matemática e interpretação de dados químicos. Com o passar dos anos, com a popularização dos computadores e facilidade da sua aquisição e uso, muitos químicos passaram a ter, como objeto de estudo e pesquisa, o desenvolvimento e utilização de ferramentas matemáticas e estatísticas para extrair informação dos dados. Isso acabou por gerar procedimentos e domínio de informações que não seriam possíveis, ou não teriam sentido, sem o conhecimento dessas ferramentas matemáticas para análise de dados.

Foi dentro da química analítica que a quimiometria provavelmente causou o maior impacto. Com o avanço da instrumentação e automação dentro dos laboratórios de análise, uma enorme quantidade de dados, tabelas e gráficos começou a ser gerada muito rapidamente. A identificação, classificação e interpretação desses dados podem ser fatores limitantes na eficiência e efetividade das operações de análises, principalmente sem a utilização de um adequado tratamento dos dados. Além disso, novos métodos de análise puderam ser propostos, baseados na utilização da quimiometria, que, de outra forma, nem poderiam ser pensados. Um exemplo típico está nas análises quantitativas sem resolução do sinal analítico. Aqui o termo resolução significa que o sinal analítico não necessariamente precisa ser proveniente apenas ao analito (aquela espécie que se deseja determinar). Também começou a ser feito um número maior de determinações espectrofotométricas simultâneas, em que várias espécies são analisadas simultaneamente.

Estas novas metodologias têm sido utilizadas principalmente em conjunto com técnicas espectroscópicas para o monitoramento “on line” ou “in situ” e em análises sem a destruição da amostra.

A calibração multivariada é empregada de forma bastante efetiva justamente nos casos em que existe o problema da superposição de sinais analíticos e para determinações simultâneas. É produzido um modelo

baseado em todas as informações disponíveis que consegue fazer uma relação entre todo o sinal analítico e a propriedade de interesse (concentração em muitos casos).

Um exemplo notável de sua aplicação é a intensidade de absorção em mil ou mais comprimentos de onda, rotineiramente registrada em um único espectro, que pode ser analisada simultânea e sequencialmente em uma única amostra (FERREIRA et al., 1999; THOMAS, 1994).

De acordo BARTHUS (1999), são exemplos de métodos de calibração multivariada: PLS (Mínimos Quadrados Parciais), PCR (Regressão a Componentes Principais), MLR (Regressão Linear Múltipla), Redes Neurais, seleção de variáveis em conjunto com regressão linear múltipla etc.

A aplicação da calibração multivariada em química analítica teve um avanço significativo, tornando-se tão popular atualmente com a utilização do método dos mínimos quadrados parciais (do inglês Partial Least Squares) ou PLS, como é mais conhecido. Com a utilização deste método, muitos problemas de cálculo puderam ser superados e um grande número de aplicações analíticas começaram a aparecer. Mais recentemente, com a utilização de técnicas de inteligência artificial no tratamento de dados químicos, como redes neurais e algoritmos genéticos, certos problemas que ainda não eram resolvidos com a utilização do PLS, como a modelagem de sistemas não lineares, puderam ser suplantados. Isso ampliou ainda mais a aceitação da calibração multivariada em química analítica.

#### 3.4.2 - Análise por Componentes Principais (PCA).

A PCA é um método para decompor uma matriz de dados, como uma soma de matrizes de posto igual a 1, como pode ser visto na equação:

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \dots + \mathbf{M}_h$$

E o posto é um número que expressa a verdadeira dimensão de uma matriz. Assim, essas novas matrizes de posto igual a 1 são produtos de vetores

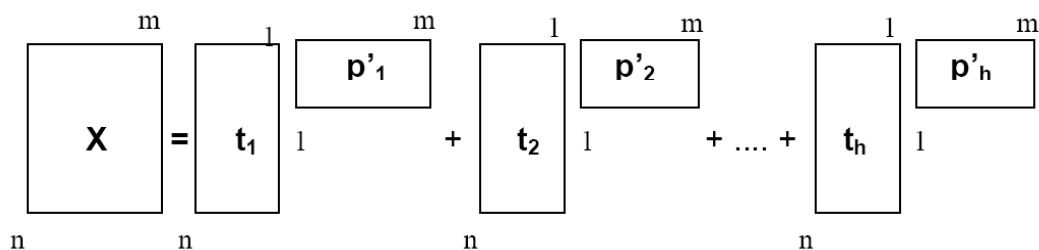
chamados scores  $\mathbf{t}_h$  e loadings  $\mathbf{p}_h$ . Os scores e os loadings podem ser calculados par a par pela equação

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1 \mathbf{p}_1 + \mathbf{t}_2 \mathbf{p}_2 + \dots + \mathbf{t}_h \mathbf{p}_h$$

Esta equação pode ser representada de uma maneira geral para expressar a somatória dos vetores em matrizes como mostra a equação

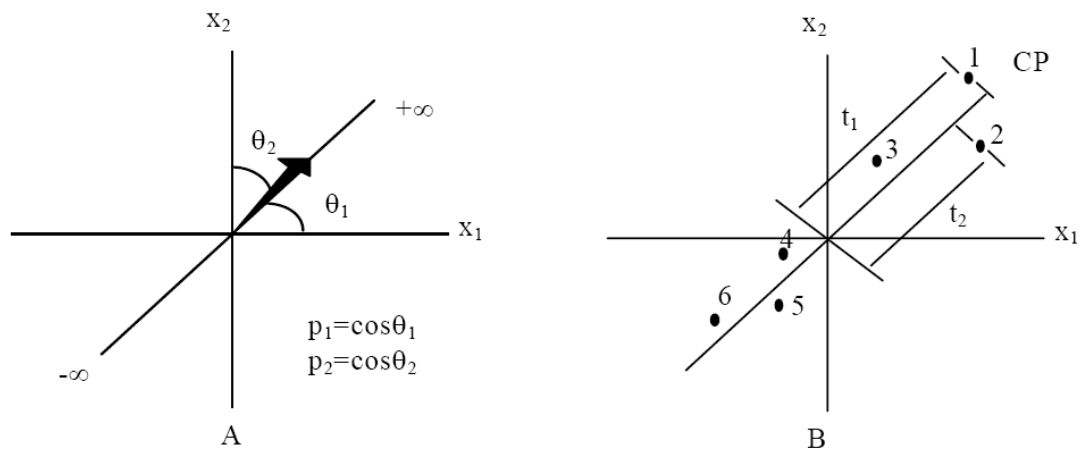
$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}'$$

De uma forma mais clara, essa soma de vetores pode ser vista por uma representação gráfica de matrizes dos vetores como mostra a Figura 4.



**Figura 4:** Representação matricial da somatória de produtos dos vetores scores e loadings.

Uma melhor representação da PCA pode ser vista na Figura 5, em que os vetores  $\mathbf{t}_h$  e  $\mathbf{p}_h$  estão representados no plano de duas variáveis  $X_1$  e  $X_2$ . A Figura 5, identificada por A, mostra uma componente principal que é a reta que aponta para a direção de maior variabilidade das amostras da Figura 5, identificada por B, aqui numerada de 1 a 6. Na Figura 5, representada por A, estão representados os loadings ( $\mathbf{p}_1$  e  $\mathbf{p}_2$ ), que são os cossenos dos ângulos do vetor de direção; na Figura 5, representados por B, estão representados os scores ( $\mathbf{t}_1$  e  $\mathbf{t}_2$ ), que são as projeções das amostras na direção da componente principal.



**Figura 5:** Representação de uma componente principal para as variáveis  $x_1$  e  $x_2$ . A: representação dos loadings ( $p_1$  e  $p_2$ ); B: representação dos scores ( $t_1$  e  $t_2$ ).

### 3.4.3 - Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS)

A técnica de regressão por mínimos quadrados parciais foi desenvolvida na década de 70 por HERMAN WOLD (1978) e utilizada, inicialmente, na região do infravermelho próximo.

O método PLS difere do PCR principalmente por considerar a informação contida tanto na matriz X quanto Y, decompondo ambas em seus componentes principais, aqui chamados de variáveis latentes. Em sua base matemática, o método consiste na decomposição de uma matriz de dados X, em termos da soma de suas várias matrizes M, que apresentem dimensionalidade um e que são acrescidas de uma matriz de resíduos (correspondente à parte não modelada de X), conforme a equação

$$X = M_1 + M_2 + \dots + M_a + E$$

em que  $a$  corresponde ao número de variáveis latentes, componentes principais ou fatores, selecionadas para truncar a igualdade e E corresponde à matriz de resíduos, relacionada ao número escolhido de variáveis latentes (KONZEN et al., 2003).

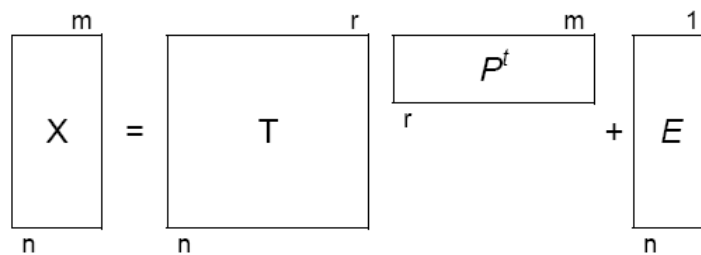
As próprias matrizes M, portanto, constituem as chamadas variáveis latentes e são formadas pelo produto dos dois vetores **t** (scores) e **p** (loadings), conforme as expressões abaixo (LIMA, 2000):

$$X = t_1 \cdot p_1^t + t_2 \cdot p_2^t + \dots + t_v \cdot p_a^t + E$$

ou

$$X = TP^t + E$$

Também graficamente podem ser representadas por:



Também a matriz Y é decomposta de forma semelhante, resultando em uma soma de produtos de scores e loadings somados à matriz de resíduos correspondente. A relação entre X e Y será obtida correlacionando-se, linearmente, os scores de cada bloco de dados.

O melhor modelo possível é aquele em que se consegue obter as menores matrizes de resíduos nas matrizes, ao mesmo tempo em que se obtém a melhor relação linear entre os scores de X e Y. No PLS, isto é alcançado por meio de uma ligeira mudança nos valores dos scores de forma e produzir a melhor relação possível (LIMA, 2000).

A vantagem deste método sobre o PCR está no fato de não haver limitação quanto ao número de amostras necessárias para determinação de b, uma vez que o número de variáveis independentes (y) não importa, mas sim o número de variáveis latentes necessárias à descrição satisfatória da variância do sistema (LIMA, 2000).

#### 3.4.4 – Algoritmo de Kennard-Stone para seleção de amostras

Um grande problema na escolha aleatória de um conjunto de amostras para desenvolvimento de modelos de calibração NIRs é que, na

maioria das vezes, as amostras escolhidas não representam toda a variabilidade dos parâmetros que se quer estudar, e os resultados desses parâmetros analisados nessas amostras tendem a seguir um padrão de distribuição normal, fazendo com que os modelos desenvolvidos tenham baixa capacidade de predição nos extremos das curvas. Isso indica, em muitos casos, como nos programas de melhoramento das empresas florestais, em que indivíduos com valores extremos são desejados, que o sucesso de aplicação dos modelos de calibração desenvolvidos pode não ser satisfatório. Diante disso, a utilização de uma técnica de seleção de amostras baseada nos espectros NIRS é de grande importância para o sucesso dos modelos de calibração a serem desenvolvidos.

O algoritmo escolhido para seleção de amostras foi aquele desenvolvido pelos pesquisadores R.W. Kennard e L.A. Stone, em 1969. Esse algoritmo tem como objetivo a seleção de um subconjunto de amostras X a partir de um conjunto de amostras Y, sendo que as amostras do subconjunto X selecionado podem representar o máximo da variabilidade do conjunto Y.

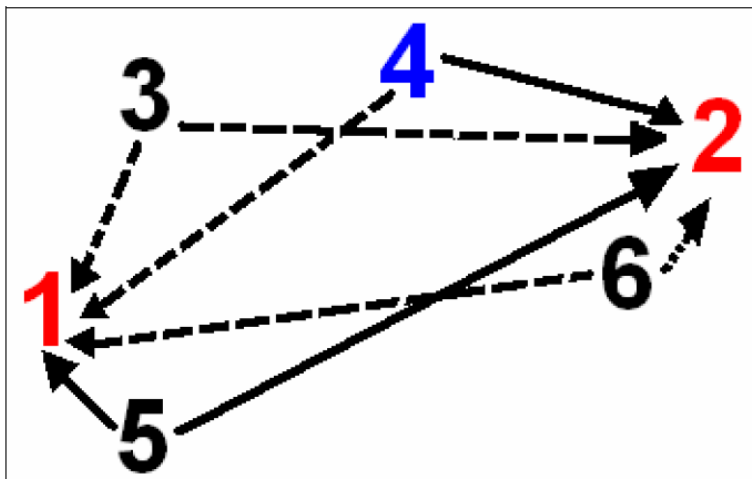
Segundo DANTAS FILHO (2007), para assegurar uma distribuição uniforme do subconjunto de amostras representadas pelo espaço de dados baseado na resposta instrumental, o algoritmo de Kennard-Stone segue um procedimento orientado, no qual novas seleções são realizadas em regiões do espaço distante das amostras já selecionadas. Para esse propósito, o algoritmo emprega a distância euclidiana entre os vetores x para cada par (p, q) de amostras, calculada como:

$$d_x(p, q) = \sqrt{\sum_{j=1}^J [x_p(j) - x_q(j)]^2}; \quad p, q \in [1, N]$$

Para dados espectrais,  $X_p(j)$  e  $X_q(j)$  são as respostas instrumentais nos j-ésimos comprimentos de onda para as amostras p e q, respectivamente. J representa o número de comprimentos de onda no espectro. Segundo DANTAS FILHO (2007), a seleção inicia-se escolhendo o par (p1, p2) de amostras para os quais a distância  $d_x(p1, p2)$  seja maior. Em cada interação subsequente, o



algoritmo seleciona a amostra que apresentar a maior distância em relação a alguma amostra já selecionada. Este procedimento é repetido até o número de amostras que se deseje selecionar seja atingido. A Figura 8 representa o critério de escolha de amostras adotado pelo algoritmo de Kennard-Stone.



**Figura 8:** Exemplo de seleção de amostras pelo algoritmo de Kennard-Stone, nesse caso 3 amostras foram selecionadas num conjunto de 6 amostras. As amostras 1, 2 e 4 foram selecionadas nessa ordem por serem consideradas as mais representativas em relação ao espaço amostral estudado, considerando as distâncias existentes entre cada uma delas (DANTAS FILHO, 2007).

### 3.5 - O gênero *Eucalyptus*

Segundo ROCHA (2000), citando RODERJAN (1999), as espécies do gênero *Eucalyptus* têm sua origem na Austrália, Tasmânia e ilhas da Oceania (Java, Filipinas, Papua, Timor etc), sendo geralmente árvores de grande porte e de rápido crescimento, aptas ao manejo pelo sistema de talhadia quando, após o corte raso, gemas dormentes dos cotilédones e primeiras folhas entram em atividade, permitindo a condução das rebrotas por mais duas rotações. De acordo com WAUGH e ROZSA (1991), as florestas australianas são dominadas por *Eucalyptus*. Lá existem cerca de 720 espécies reconhecidas, das quais aproximadamente 100 são utilizadas em produtos de madeira. Essa abundância de espécies do gênero crescendo em florestas naturais é a causa do grande desenvolvimento das indústrias de base florestal australianas. Os *Eucalyptus* mostram-se bastante indiferentes às qualidades químicas do solo, sendo mais sensíveis às suas

propriedades físicas. Eles crescem bem nos substratos profundos e permeáveis, inclusive, arenosos (RIZZINI, 1978).

No Brasil, as espécies do gênero *Eucalyptus* foram introduzidas por volta de 1900, mas sua utilização em plantios comerciais só teve grande impulso com a aprovação da lei dos incentivos fiscais, que permitia o investimento de parte do imposto de renda devido pelas empresas em atividade de reflorestamento. Graças a esta lei, iniciada no ano de 1966, a área plantada com espécies desse gênero chegou a aproximadamente 3,7 milhões de hectares em 1986, ano da sua extinção.

Os primeiros reflorestamentos incentivados foram feitos com o objetivo de produzir matéria-prima para a indústria siderúrgica via carvão vegetal e para a indústria de celulose e papel, estimulada pelo fato de a polpa de fibras curtas de *Eucalyptus* ter ganho rapidamente grande espaço no mercado mundial, devido a características que favorecem a produção de polpa para papéis de imprimir e escrever e do tipo tissue, principalmente opacidade, maciez e volume específico.

Cabe destacar que em face da falta de conhecimento tecnológico que propiciasse a utilização de técnicas silviculturais corretas e a utilização de sementes adequadas, a produtividade das primeiras florestas incentivadas era muito baixa, na maioria das vezes em torno de 10-15 m<sup>3</sup>/ha/ano.

Cabe também ressaltar que, como reflexo da falta de planejamento inicial, a produção de madeira de qualidade para utilizações mais exigentes, como os propósitos de serraria, era muito rara. Apesar dos erros cometidos no início da implantação das florestas de *Eucalyptus* na década de 60, algumas empresas, desde aquela época, investiram maciçamente em pesquisa, melhoramento genético e seleção de material, e hoje já despontam como principais líderes na oferta de madeira de *Eucalyptus* de qualidade e de seus produtos para o mercado interno e externo.

Quanto às características gerais do gênero *Eucalyptus*, destaca-se o alburno delgado, com menos de três centímetros e de coloração clara. O cerne, segundo ALFONSO (1987), apresenta cor variando desde amarelado, até vários tons pardo-avermelhados e vermelhos. A madeira apresenta pouco brilho, grã de direita a reversa e textura de fina a média; pode ser

macia, mas também moderadamente dura ao corte, com cheiro e gosto indistintos. Quanto à densidade aparente, as madeiras variam desde leves, até médias e aquelas bastante pesadas, ou seja, como publicado por ALBUQUERQUE (1991), valores variando de aproximadamente 0,4 a 1,2 g/cm<sup>3</sup>. O gênero se caracteriza por uma constituição anatômica muito homogênea entre as espécies, sendo, portanto, de difícil identificação.

Segundo ALFONSO (1987), o xilema secundário na maioria das vezes apresenta poros solitários, existindo, porém, exceções como, por exemplo, as espécies de *Corymbia maculata* e *Corymbia citriodora*, que já pertenceram ao gênero *Eucalyptus*, em que eles variam de solitários a múltiplos de dois e quatro. O parênquima axial do gênero se caracteriza pela relativa abundância na maioria das espécies, com tipos variados do difuso esparso, subagregado, vasicêntrico ou confluyente. Quanto ao parênquima radial, o gênero possui raios relativamente finos e baixos, com predomínio dos unisseriados, localmente bisseriados e bisseriados. Quanto às fibras, há um predomínio dos fibrotraqueídeos, de paredes espessas a muito espessas, como naquelas espécies com madeiras mais densas, por exemplo, *Eucalyptus microcorys*, *Corymbia maculata*, *Eucalyptus propinqua*, *Eucalyptus paniculata*, *Corymbia citriodora*, *Eucalyptus tereticornis*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Eucalyptus cloeziana* e *Eucalyptus punctata*, entre outras. Também algumas espécies apresentam cristais romboides em séries cristalíferas nas células do parênquima axial, ou ainda no raio, como as espécies de *Corymbia maculata*, *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus sideropholia*. Outra característica importante em algumas espécies, como *Corymbia maculata* e *Corymbia citriodora*, é a presença de canais traumáticos, que ocorrem principalmente devido a algum “stress” sofrido pela árvore durante o período de formação.

Quanto à estrutura anatômica da madeira de *Eucalyptus*, deve ser destacada ainda a formação de tiloses nos vasos de boa parte das espécies, que, às vezes, podem levar à sua completa obstrução, bem como o pequeno diâmetro das pontuações aureoladas que fazem a conexão entre os fibrotraqueídeos, ou entre eles e os elementos vasculares. Estas características estão diretamente associadas com a impermeabilidade do

cerne da madeira de *Eucalyptus*. As pontuações de diâmetros diminutos, associadas à presença de tiloses, são responsáveis em grande parte pela dificuldade de secagem e pela praticamente inexistente tratabilidade de tais lenhos.

Segundo SILVA (2002), por apresentar uma constituição anatômica relativamente simples e homogênea quanto à morfologia dos elementos anatômicos, a madeira de *Eucalyptus* caracteriza-se por uma trabalhabilidade relativamente fácil, podendo-se conseguir cortes e superfícies de qualidade sem maiores dificuldades.

Um aspecto positivo em relação à madeira de *Eucalyptus* é o grande espectro de propriedades em função das diferentes espécies que são facilmente cultivadas no País. Assim, existem desde madeiras leves, com baixa durabilidade, até aquelas aptas às utilizações estruturais e de relativa durabilidade, mesmo sem serem preservadas. Hoje em dia algumas empresas optaram pelo desenvolvimento de clones provenientes de matrizes selecionadas e melhoradas para usos específicos, como, por exemplo, destinados à produção de madeira para serraria de excelente qualidade e principalmente para a produção de celulose com grande rendimento e fácil polpabilidade.

### **3.6 - Madeira de *Eucalyptus* para produção de celulose**

São várias as características da madeira que interferem na produção de celulose. Na prática, estas características interferem, de forma sinérgica ou antagônica, e de maneira complexa durante o processo de polpação, o que dificulta a previsão do desempenho final da madeira.

Vários trabalhos têm procurado estabelecer correlações entre as características da madeira e seus efeitos no processo de polpação e nas características da polpa. A seguir são discutidas algumas características de grande importância para o setor de produção de celulose.

#### 3.6.1 – Espécie

Entre as espécies, há uma grande diversidade nas características físicas, químicas e anatômicas, que provoca efeitos distintos no processo de obtenção de celulose e nas suas propriedades (MACRAE et al., 1999; CLARK e RAWLINS, 1999). O consumo específico de madeira para produção de celulose (m<sup>3</sup> de madeira/ ton. de celulose) varia entre as espécies, ou seja, ocorrem diferenças na densidade, composição química e rendimento do processo de polpação, (MACRAE et al., 1999; CLARKE, 2000). O Quadro 2 apresenta os consumos específicos por tonelada de celulose para quatro espécies de *Eucalyptus* (MACRAE et al., 1999).

**Quadro 2-** Consumo específico de madeira, rendimento do processo de polpação e densidade básica (*Eucalyptus* com 10 anos e plantados em um mesmo sítio) (MACRAE et al., 1999).

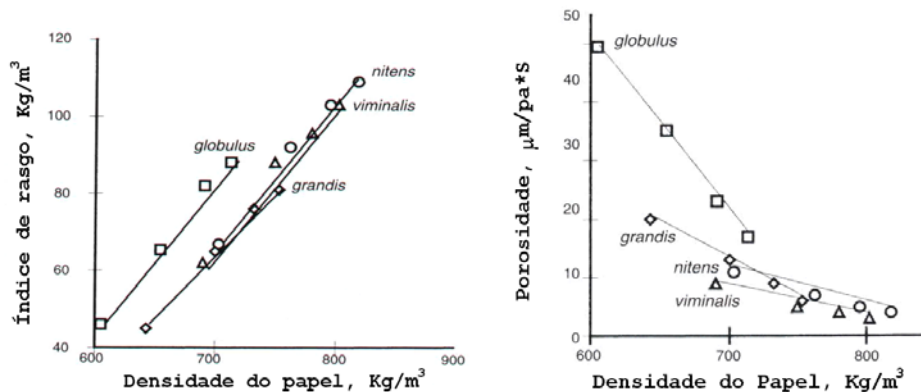
Espécies	m <sup>3</sup> de madeira/ t de polpa	Rendimento do processo, %	Densidade da madeira, kg/m <sup>3</sup>
<i>Eucalyptus globulus</i>	3.0	56	533
<i>Eucalyptus nitens</i>	3.8	55	463
<i>Eucalyptus viminalis</i>	3.8	54	463
<i>Eucalyptus grandis</i>	3.9	53	446

O Quadro 3 apresenta as características morfológicas das fibras para as quatro espécies de *Eucalyptus* mencionadas anteriormente (COTTERILL e MACRAE, 1997).

**Quadro 3 -** Características morfológicas das fibras para quatro espécies de *Eucalyptus*.

Espécie	Comprimento Fibras, mm	Coarseness µg/m	Fibras/g* 10 <sup>6</sup>
<i>E. globulus</i>	0.93	70	15
<i>E. nitens</i>	0.97	64	16
<i>E. viminalis</i>	0.83	64	19
<i>E. grandis</i>	0.87	72	16

Em termos de propriedade do papel, usando a densidade da folha como comparação, MACRAE et al. (1999) encontraram diferentes níveis de índice de rasgo e porosidade para as diferentes espécies (Figura 9).



**Figura 9:** Propriedades de resistências para quatro espécies de *Eucalyptus* (MACRAE et al., 1999).

Para uma densidade da folha comum entre as espécies ( $700 \text{ kg/m}^3$ ), o *E. globulus* apresentou uma maior resistência ao rasgo e uma maior porosidade. No entanto, o *E. nitens* e *E. viminalis* podem ser refinados para maiores níveis de densidade quando comparado com o *E. globulus* e *E. grandis*.

O *E. globulus* e o *E. grandis* apresentaram o maior coarseness entre as quatro espécies. Um alto coarseness, normalmente, está associado a uma maior espessura da parede. As fibras são mais rígidas e requerem maior energia de refino para sofrer colapsamento e produzir polpa com razoáveis níveis de resistência à tração. *E. nitens* e *E. viminalis* apresentaram menor coarseness. As fibras são mais flexíveis e se colapsam melhor na formação do papel, favorecendo as ligações interfibras, o que aumenta a resistência à tração.

Segundo SILVA JR et al. (1996), madeira de *E. grandis* e de *E. urophylla* apresenta características tecnológicas bastante distintas, tanto entre espécies quanto entre povoamento da mesma espécie. Esta diversidade permite obtenção de celulose com características distintas que atingiram consumidores diferenciados. Outra conclusão destes autores foi que as variações nas características tecnológicas da madeira e suas influências sobre o processo de polpação são mais acentuadas para o de *Eucalyptus urophylla*. A densidade básica, o teor de lignina, a fração parede (relação percentual entre 2 vezes a espessura da parede e a largura da fibra) foram superiores para madeira de *Eucalyptus urophylla*. Densidades

elevadas, acompanhadas de altos teores de lignina, têm como efeito a redução do rendimento do processo de polpação kraft e aumento do número kappa sob a mesma condição de polpação.

Além das variações existentes na madeira entre as espécies, existem as variações dentro da própria espécie (KIBBLEWHITE e McKENZIE, 1999).

O Quadro 4 apresenta as variações da madeira de *Eucalyptus* entre espécies e dentro da própria espécie.

**Quadro 4** - Variações na madeira e qualidade da celulose entre espécies *Eucalyptus* e dentro de uma mesma espécie (KIBBLEWHITE e McKENZIE, 1999).

Parâmetros avaliados	<i>Eucalyptus nitens</i> *		<i>Eucalyptus fastigata</i> *	
	média	faixa	média	faixa
Densidade básica (Kg/m <sup>3</sup> )	474.0	390 – 556	458.0	404 – 534
Lignina total (%)	27.6	25.1 – 29.7	30.5	28.7 – 31.9
Rendimento (kappa 20)** (%)	56.0	54.0 – 59.0	53.0	48.0 – 57.0
Comprimento das fibras (mm)	0.86	0.78 – 0.95	0.85	0.76 – 0.92
Potencial de colapsamento	1.97	1.80 – 2.09	2.08	1.81 – 2.30
N° de fibras por unidade de massa	108	92 – 120	112	96 – 130
Volume da folha	1.48	1.59 – 1.37	1.42	1.58 – 1.296

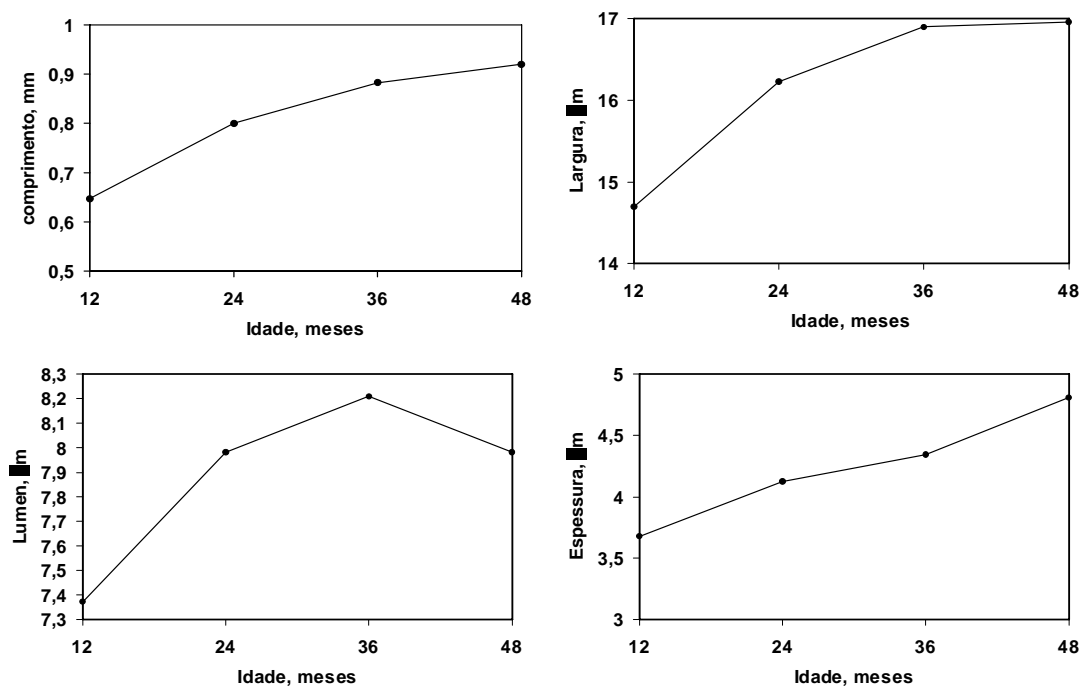
\* mesma idade (15 anos), sítios semelhantes e 29 indivíduos por espécie.

\*\* variou o fator H e mantiveram-se constantes as demais condições de cozimento.

Diante das variações inter e intraespecíficas, uma atenção toda especial deve ser dada aos programas de melhoramento durante a seleção de espécies e clones para um uso específico.

### 3.6.2 - Idade

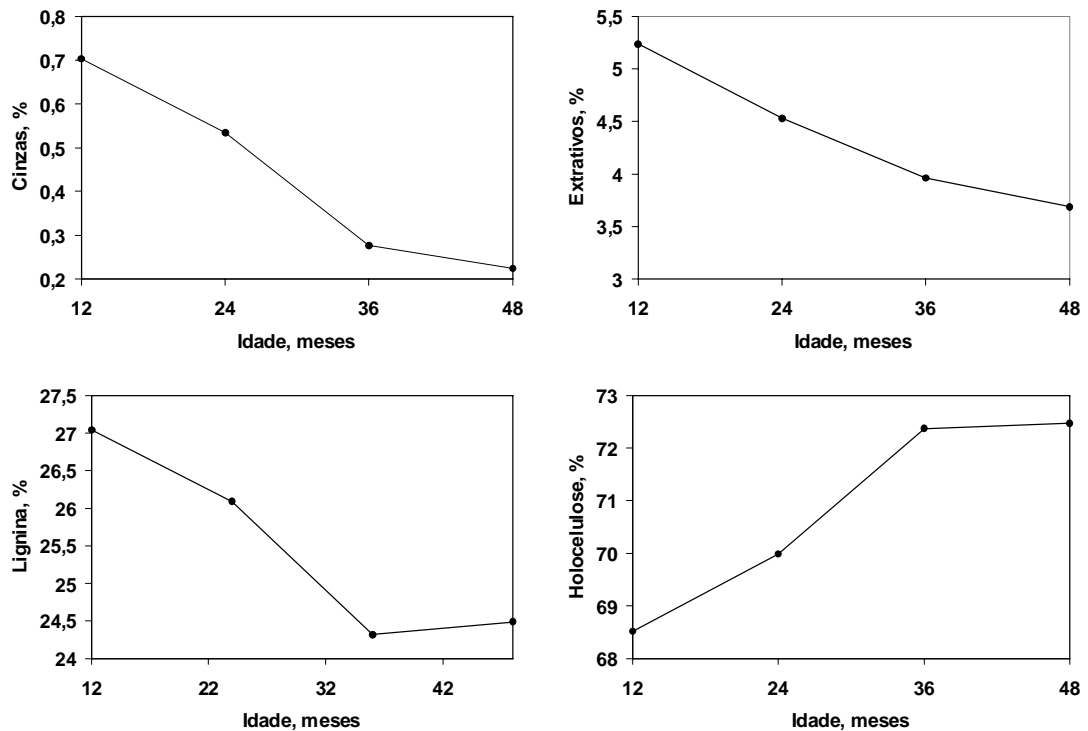
A idade da árvore afeta suas características físicas, químicas e anatômicas e, desta forma, influencia no processo de polpação e nas propriedades da polpa celulósica. TRUGILHO et al. (1996), estudando o efeito da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*, chegaram aos seguintes resultados, que estão representados em forma de figuras (Figura 8) para facilitar o entendimento.



**Figura 8:** Relação entre o comprimento, a largura, a espessura da parede e o diâmetro do lúmen da fibra com a idade da madeira de *Eucalyptus saligna* (TRUGILHO et al. ,1996).

Na Figura 8 observa-se que o comprimento da fibra, a largura, lúmen e espessura da parede aumentaram em função da idade. Estes aumentos são resultado do aumento das células que as originam, denominadas iniciais fusiformes. Pode-se observar que houve uma tendência de estabilização ou redução da taxa de incremento no comprimento e largura das fibras. Para o diâmetro do lúmen, ocorreu um aumento até 36 meses e uma queda aos 48 meses, provavelmente pelo aumento da espessura da parede, que apresentou uma tendência crescente com aumento da idade. Analisando a Figura 9, observa-se que existe uma tendência de estabilização nos valores do teor de cinzas, extrativos totais, lignina e holocelulose, após os 36 meses. Segundo o autor, este fato está relacionado com o início da formação de madeira adulta, e que a elevação do gradiente de variação dentro da zona juvenil tende a diminuir com o passar do tempo. Isso demonstra que as características químicas da madeira estão sujeitas a grandes variações iniciais na madeira juvenil, tendendo a valores mais estáveis na madeira adulta (TRUGILHO et al., 1996).





**Figura 9:** Relação entre o teor de cinzas, extrativos totais, lignina e holocelulose com a idade da madeira de *Eucalyptus saligna* (TRUGILHO et al., 1996).

GOYAL et al. (1999) investigaram o efeito da idade e concluíram que o comprimento das fibras, índice de rasgo e de tração aumentaram com a idade. Como em árvores mais velhas a quantidade de madeira juvenil constitui uma baixa porcentagem do volume total, o impacto da madeira juvenil diminui com a idade.

Segundo FONSECA et al. (1996), ocorre uma alta correlação entre a densidade básica, espessura de parede das fibras, que aumentaram com a idade das árvores, e para o teor de lignina, que diminuiu. Para o rendimento, que aumentou, e para o número de fibras por grama da polpa, que diminuiu com a idade, o coeficiente de correlação foi médio.

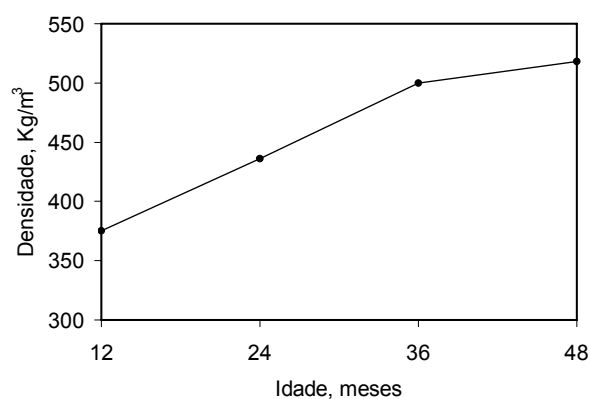
De acordo com estes estudos, na avaliação do *Eucalyptus* para produção de celulose e papel, deve-se levar em consideração a idade das árvores, ou seja, para uma comparação de resultados as árvores devem ter a mesma idade.

### 3.6.3 - Densidade básica

A densidade vem ao longo dos anos sendo utilizada como índice de qualidade da madeira, mas deve ser aplicada para uma mesma espécie de madeira, respeitando as diferenças existentes e evitando comparações amplas. A densidade é um fator resultante da proporção entre madeira de lenho inicial e tardio e das dimensões das fibras e vasos. A composição química da madeira também contribui para a densidade básica, porém de maneira não bem esclarecida. A densidade é a consequência e não a causa da distribuição, tipos e composição dos elementos anatômicos que compõem a madeira, então ela é uma característica que deve ser utilizada com cautela na hora de se avaliar a qualidade da madeira (FOELKEL et al., 1990).

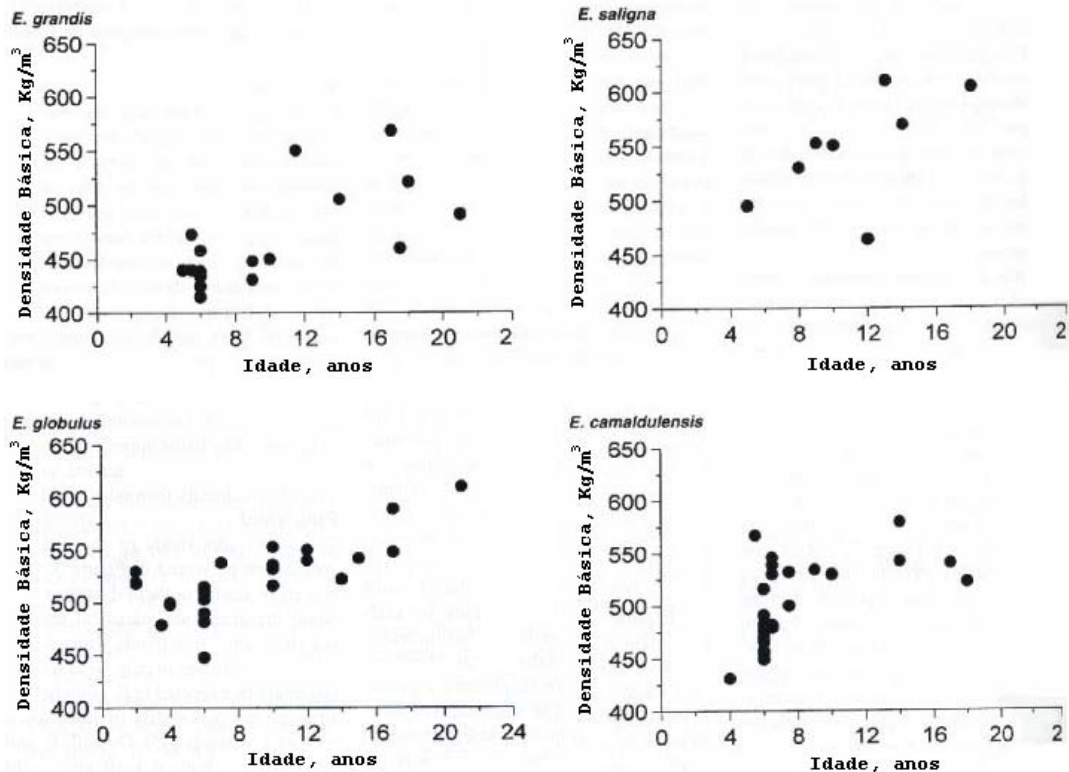
É de conhecimento de inúmeros pesquisadores que as características da madeira variam entre espécie e gêneros, entre árvores, dentro da árvore, e que esta variação resulta em diferentes densidades básicas, então, mesma densidade não significa mesma qualidade da madeira.

Como já foi mencionado anteriormente, a idade da árvore afeta as características físico-químicas e anatômicas da madeira. Como a densidade é uma característica resultante da interação entre essas propriedades, ela sofre uma variação com a idade. Segundo TRUGILHO et al. (1996), a densidade da madeira de *E. saligna* aumentou com idade (Figura 10).



**Figura 10:** Variação da densidade com a idade para madeira de *Eucalyptus saligna* (TRUGILHO et al., 1996).

CLARK e RAWLINS (1999), estudando diferentes espécies de eucalipto, encontraram evidências de aumento da densidade com o aumento da idade para quatro espécies (Figura 11).



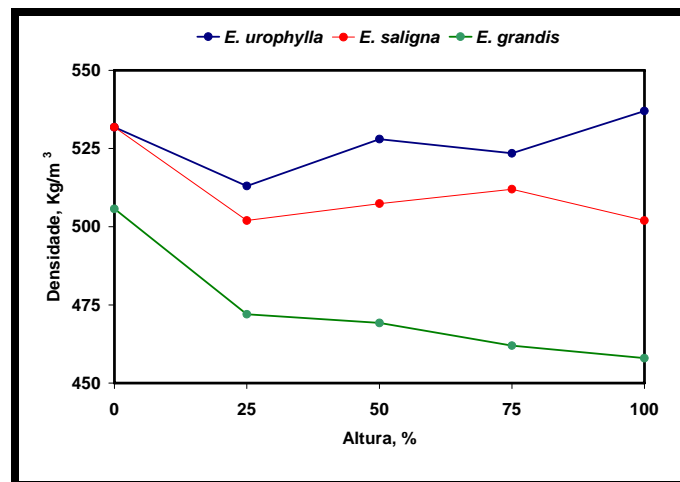
**Figura 11:** Variação da densidade em função da idade para quatro espécies de *Eucalyptus* (CLARK e RAWLINS, 1999).

CLARK e RAWLINS (1999), atribuíram este aumento de densidade ao espessamento da parede celular em decorrência do aumento da idade do câmbio.

Além da variação da densidade com a idade, ela varia dentro da mesma árvore no sentido base-topo e medula-casca. SHIMOYAMA e BARRICHELO (1991), estudando três espécies de *Eucalyptus*, com sete anos, mostraram que a variação da densidade ao longo do tronco foi distinta para as espécies (Figura 12).

Segundo FERREIRA (1999), a densidade da madeira de *E. grandis* foi crescente linearmente em função da altura. BRASIL et al. (1977), avaliando a densidade do *Eucalyptus propinqua*, chegaram à seguinte conclusão: a densidade foi crescente até um ponto de máximo, próximo ao meio da

arvore, depois decresceu em direção à copa. Segundo estes autores, o ponto de máximo pode ser atribuído à formação de madeira de reação, pois nesse ponto, as tensões atuantes resultantes da força dos ventos foram máximas.



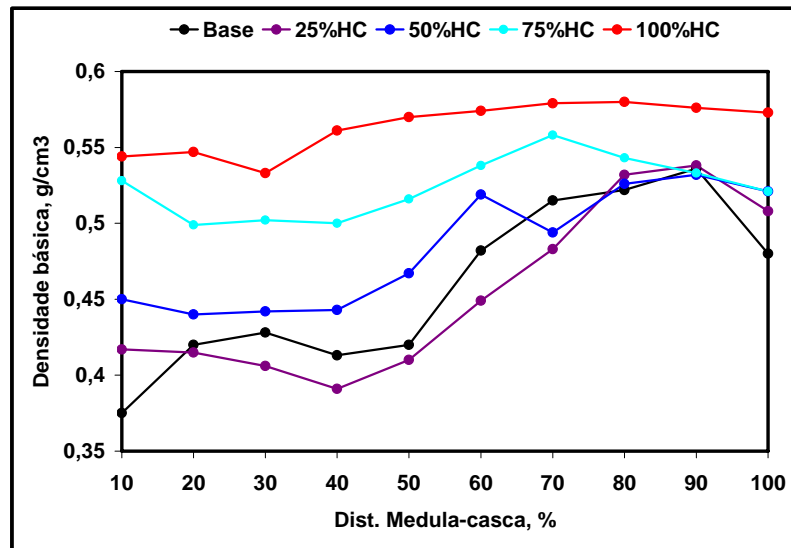
**Figura 12:** Variação da densidade ao longo do tronco para três espécies de *Eucalyptus* (SHIMOYAMA e BARRICHELO, 1991).

CLARK (2001) encontrou para o *E. globulus*, *E. grandis* e *E. occidentalis* uma redução da densidade a 10% da altura e um posterior aumento em direção ao topo. Para o *E. camaldulensis*, a tendência foi de aumento linear da base em direção ao topo.

A exemplo do que ocorre no sentido longitudinal, há uma grande discrepância dos valores no sentido radial, que se alterna da base para o topo. Dessa forma, os modelos vão se alterando, tendendo para um nivelamento conforme se aproxima do topo (Figura 15). Isso se explica porque as regiões inferiores da árvore têm madeira formada em diferentes estágios de vida da árvore. Conforme as amostras vão sendo retiradas de regiões mais altas, maiores serão as quantidades de madeira formada nos últimos anos, quando a árvore já atingiu certa estabilidade fisiológica (BARRICHELO e BRITO, 1984).

Próximo à casca, as densidades dos discos apresentaram certa redução que é tanto menor quanto mais afastados da base. A madeira mais

externa é mais homogênea, atingindo o nível ideal em torno de 80 a 90 % da distância medula-casca.

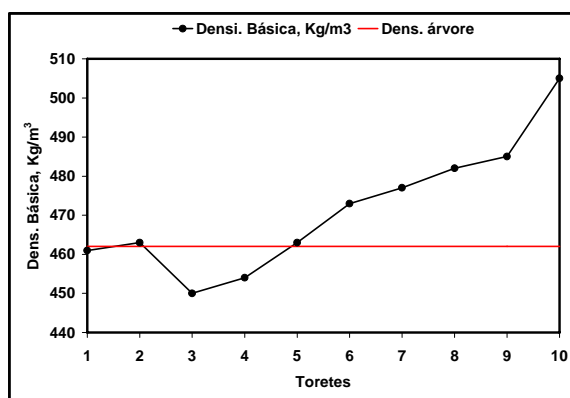


**Figura 15:** Variações da densidade média no sentido medula-casca para cada uma das alturas amostradas no sentido base-topo (BARRICHELO e BRITO, 1984).

#### 3.6.4 - Variabilidade longitudinal das árvores e produção de celulose.

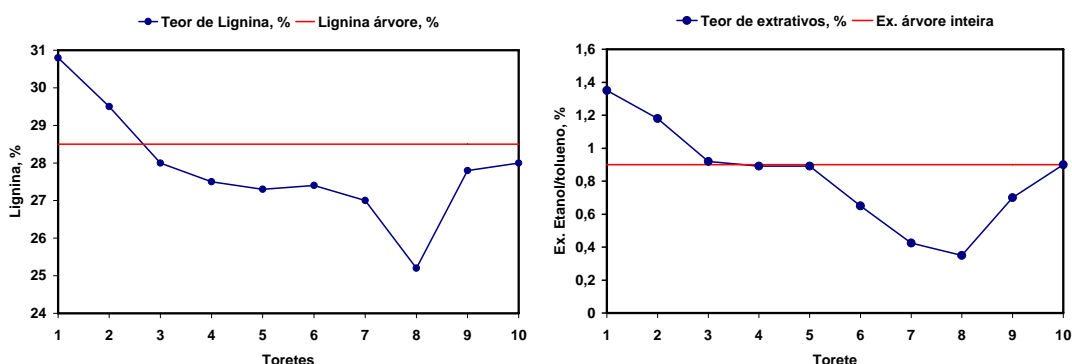
Como ocorrem variações nas dimensões dos elementos anatômicos dentro da árvore, tanto no sentido radial quanto longitudinal é fácil perceber que as madeiras formadas em diferentes alturas no tronco da árvore apresentarão comportamentos distintos durante a polpação.

CARNEIRO et al. (1997) avaliaram o potencial de produção de celulose ao longo do tronco comercial de híbrido de *Eucalyptus grandis* (10 árvores, cada árvore dividida em 10 toretes de mesmo comprimento). Nesse trabalho, foram utilizadas as mesmas condições de cozimento, variou apenas a carga de álcali para atingir o mesmo número kappa ( $18 \pm 0,5$ ). A Figura 14 mostra o comportamento da densidade ao longo do tronco da árvore.



**Figura 14:** Variação da densidade no sentido longitudinal da árvore e densidade da árvore inteira (CARNEIRO et al., 1997).

Dentro da mesma árvore, a densidade variou de 450 a 505 kg/m<sup>3</sup>, é evidente que esta variação influencia nas características do processo de polpação e qualidade do produto final que sofrem influências da densidade básica. Os extrativos e a lignina são constituintes da madeira considerados indesejáveis no processo de produção de celulose, estando suas variações ao longo do tronco ilustradas na Figura 15. Os teores de extrativo e lignina da madeira apresentaram tendências de variação similares, decrescendo acentuadamente da base até o oitavo torete, aumentando em seguida em direção ao topo. Nas regiões próximas à base da árvore, os valores médios dos toretes foram superiores à média da árvore.



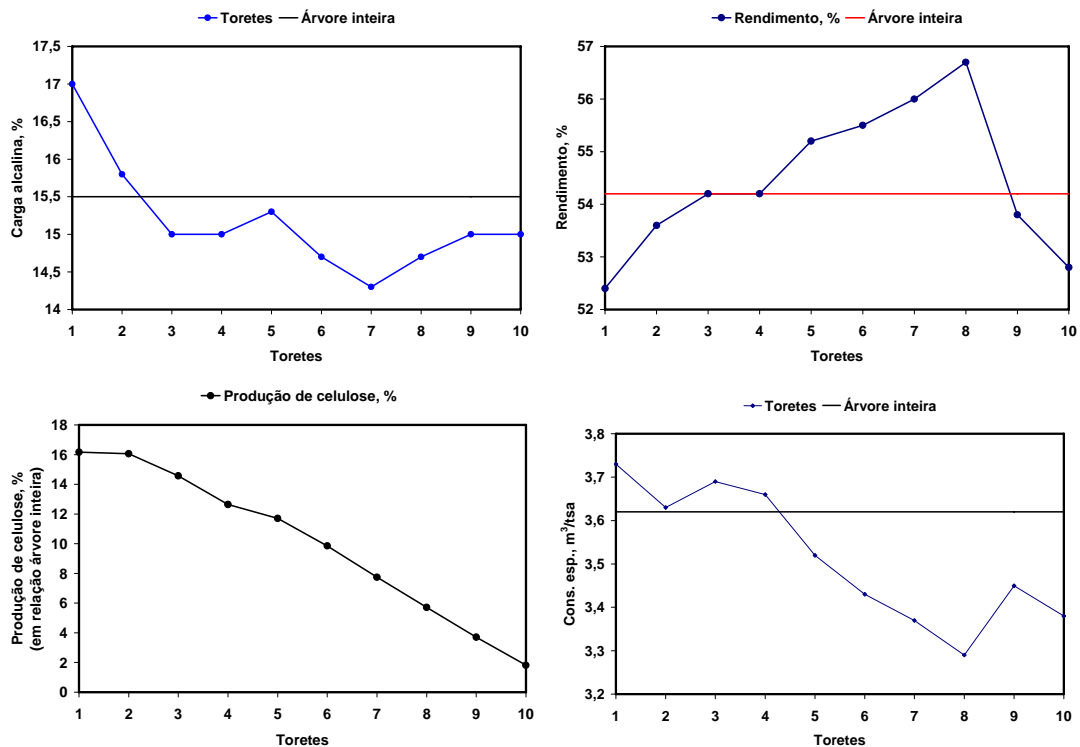
**Figura 15:** Variação do teor de extrativos e de lignina no sentido longitudinal da árvore (CARNEIRO et al., 1997).

Um aspecto interessante a ser ressaltado foi a similaridade entre as variações das características químicas da madeira (Figura 15) com a variação da carga alcalina (Figura 16). Na Figura 16, pode-se observar um aumento do rendimento depurado da base até 80 % da altura comercial,

com queda acentuada no topo da árvore. Este modelo de variação foi exatamente o inverso das variações dos teores de extrativos e lignina (Figura 15).

O consumo específico de madeira apresenta uma variação inversa com a densidade (Figura 16), ou seja, menores consumos com toretes mais densos. Evidentemente as maiores produções de celulose, base peso total da árvore, foram obtidas nos toretes da base (maior quantidade de madeira), embora ocorra aumento acentuado de rendimento ao longo do tronco.

Para as propriedades de resistências físico-mecânicas das polpas no sentido longitudinal, não houve grandes diferenças em relação ao valor médio da árvore, indicando que a utilização de regiões selecionadas não acarretaria perda apreciável de qualidade da celulose.



**Figura 16:** Variação da carga alcalina, rendimento, produção de celulose e do consumo específico de madeira no sentido longitudinal (CARNEIRO et al., 1997).

### 3.6.5 - Efeito da densidade no processo de produção de celulose

A densidade básica é uma propriedade chave na produção de celulose e de produtos sólidos da madeira. Segundo VALENTE et al. (1992),

a densidade básica é reconhecida unanimemente na literatura como uma característica de alta herdabilidade, sendo uma das principais características da madeira. Ela é facilmente determinada em laboratório com análise de baixo custo e, além disso, está diretamente correlacionada com as características do produto final. Segundo FOELKEL et al. (1990), a densidade para madeira de *Eucalyptus* varia de 300 a 800 kg/m<sup>3</sup>, no entanto, para produção de celulose, deve-se trabalhar com uma faixa de 450 a 550 kg/m<sup>3</sup>, mas, segundo VALENTE et al. (1992), esta faixa pode ser de 530 a 580 kg/m<sup>3</sup>. Como podemos observar, são faixas bem amplas, que ainda necessitam de estudos para uma melhor definição. A uniformidade da densidade é um ponto importante a ser considerado na tecnologia de polpação, uma vez que afetará as variáveis de controle do processo, além de afetar a qualidade da polpa celulósica.

A densidade é influenciada pelo tipo de células, seu diâmetro, espessura de parede, comprimento e quantidade de materiais não estruturais, tais como extrativos e tiloses (VALENTE et al., 1992). Segundo SHIMOYAMA e BARRICHELO (1991), as características que exercem mais influências sobre a densidade são a espessura da parede e o diâmetro do lúmen.

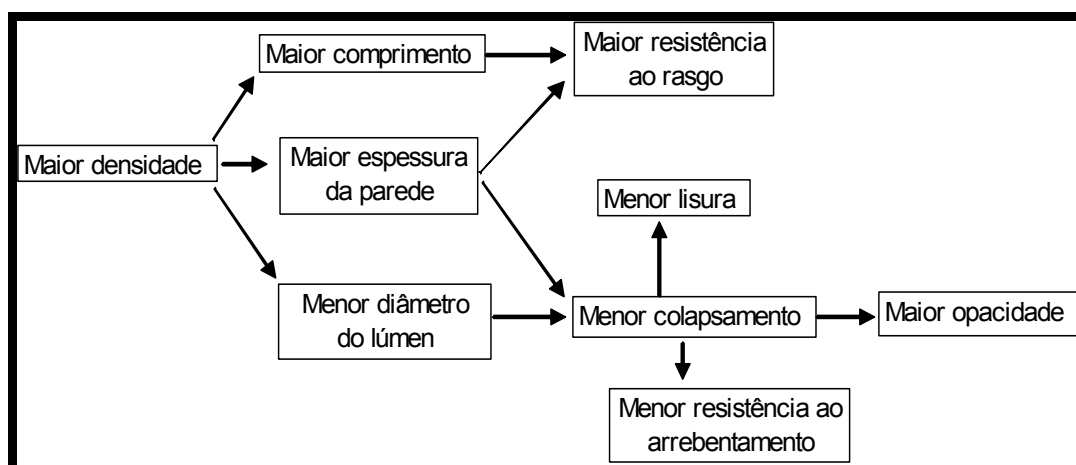
Quanto à composição química, alguns resultados demonstram que os compostos químicos colaboram para aumento na densidade, porém existem evidências de que estas relações são bem menos importantes que aquelas encontradas entre a densidade e os elementos anatômicos. De acordo com Davidson (1972), citado por SHIMOYAMA e BARRICHELO (1991), a densidade básica sofre pouca influência da composição química da madeira. Segundo WHEHR e BARRICHELO (1993), madeiras de maior densidade apresentaram teores de extrativos e lignina mais elevados, mas em seus estudos, estes componentes podem ter sofrido a influência da idade. VASCONCELOS e SILVA (1985), estudando a influência da densidade nas características químicas da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* com sete anos, provenientes de uma mesma região, encontraram uma correlação positiva entre densidade e teor de lignina e negativa entre densidade e o



teor de pentosanas e, em relação aos teores de extrativos, não ocorreu nenhuma correlação.

Madeiras com densidades elevadas normalmente apresentam fibras mais espessas, menor volume de tecido parenquimático, menor frequência de vasos, que muitas vezes podem estar obstruídos por tilose (SILVA JR et al., 1996). Essas características, juntamente com maiores espessuras de cavacos, implicam dificuldade de penetração e, principalmente, de difusão do licor e de fragmentos de lignina, exigindo uma maior carga alcalina, o que se torna prejudicial ao rendimento do processo.

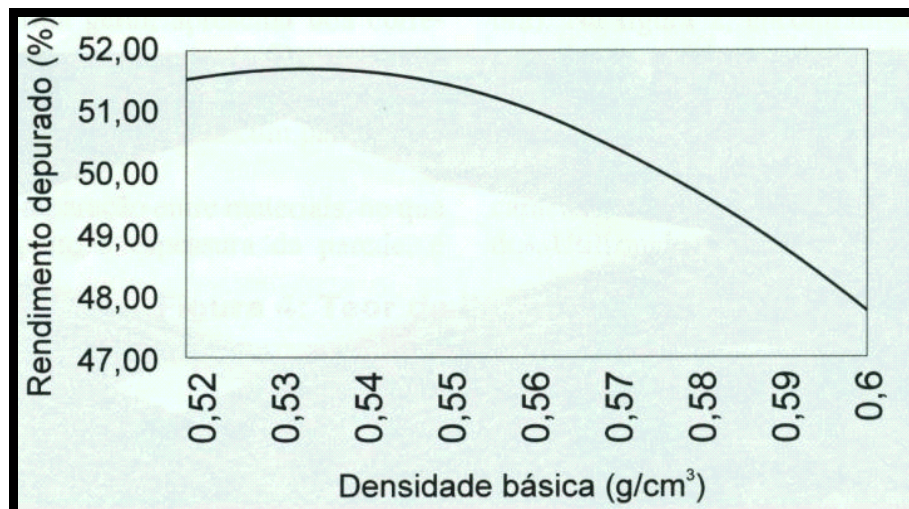
Madeiras com alta densidade básica, de maneira geral, produzem celulose com alto índice de rasgo, baixo índice de tração e estouro, printabilidade comprometida, baixa densidade aparente e alta resistência ao refino. As consequências negativas na polpação da alta densidade básica são atribuídas aos efeitos indiretos da flexibilidade das fibras. A flexibilidade das fibras e a densidade se correlacionam negativamente (AMIDON, 1981). A Figura 17 mostra a relação da densidade com as propriedades da polpa celulósica, de uma maneira geral.



**Figura 17:** Efeito da densidade nas propriedades da polpa celulósica (BARRICHELO et al., 1983).

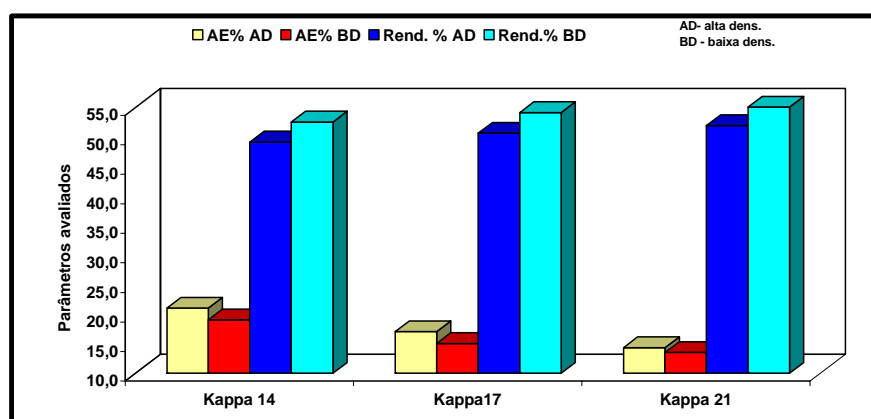
Segundo FOELKEL et al. (1990), ocorre um ligeiro aumento no rendimento com o aumento da densidade, mas nada notável. Há indicadores de que melhores rendimentos sejam obtidos a uma determinada densidade para depois caírem com o aumento desta densidade, o que é

tecnologicamente compreensível. Segundo SILVA JR et al. (1996), um aumento da densidade da madeira do *E. urophylla* em níveis superiores a  $0,55 \text{ g/cm}^3$  tem um efeito acentuado sobre a redução do rendimento depurado em celulose como mostra a Figura 18.

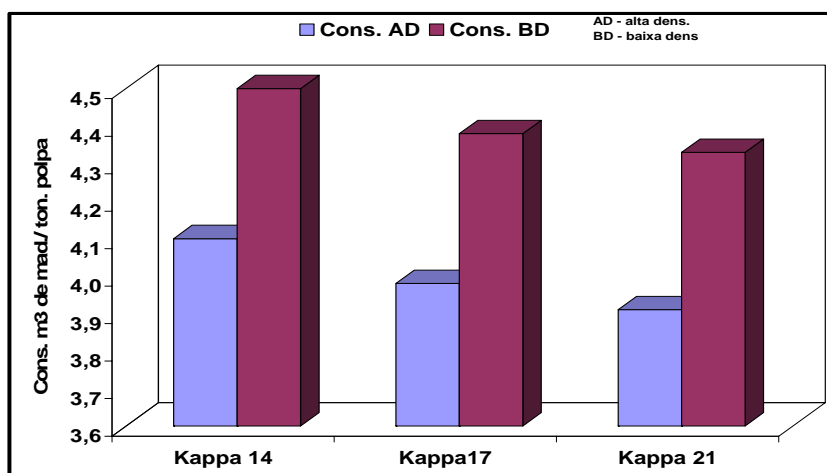


**Figura 18:** Rendimento depurado em função da densidade básica para *Eucalyptus urophylla* (SILVA JR et al., 1996)

Segundo LANNA et al. (2001), madeiras de baixa densidade ( $442 \text{ kg/m}^3$ ) favorecem o rendimento quando comparadas com madeiras de alta densidade ( $520 \text{ kg/m}^3$ ) para um mesmo número kappa, sendo, ainda, empregada uma menor carga alcalina para madeiras de baixa densidade, (Figura 19). No entanto, madeira de baixa densidade leva a um maior consumo de madeira por tonelada de polpa (Figura 20), com custo de produção final maior, então, para maximizar rendimento e minimizar os custos de produção, optou-se por produzir polpa com kappa na faixa de 17 e madeira de baixa densidade.



**Figura 19:** Carga alcalina aplicada e rendimento de polpação para madeira de alta e baixa densidade, em diferentes níveis de número kappa (LANNA et al., 2001).



**Figura 20:** Consumo específico de madeira por tonelada de celulose para madeira de alta e baixa densidade, em diferentes níveis de kappa (LANNA et al., 2001).

A densidade básica, além de afetar as qualidades da polpa, é um parâmetro muito importante na avaliação tecnológica da madeira para produção de celulose, pois interfere diretamente na produtividade do digestor, e a capacidade de produção aumenta com o uso de madeiras mais densas. Porém, outros fatores passam a ter relevância maior na análise de produtividade industrial, em particular o consumo de reagentes químicos no cozimento e branqueamento, e nas características do licor residual. Com relação a este último, o teor de sólidos apresenta valores significativamente mais elevados com madeiras de alta densidade, acarretando sobrecargas no sistema de recuperação, o que pode limitar a produção.

### 3.6.6 - Efeito da química da madeira no processo de polpação.

A madeira é composta, basicamente, por celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e cinzas. A composição química da madeira exerce grande influencia nos resultados da polpação, uma vez que esta composição influencia as condições de polpação e ainda afeta diretamente o rendimento gravimétrico do processo. O Quadro 5 representa os valores da constituição química, rendimento do processo de polpação e consumo

específico de madeira por tonelada de celulose para quatro espécies de *Eucalyptus* (mesmo sítio e idade de 10 anos) (COTTERILL e MACRAE, 1997).

**Quadro 5** - Constituição química, rendimento e consumo específico para 4 espécies de *Eucalyptus* (COTTERILL e MACRAE, 1997).

Espécies	Celulose %	Xilanas %	Lignina %	Rendimento %	Consumo m <sup>3</sup> /t de polpa
<i>E. globulus</i>	45	23	27	56	3.2
<i>E. nitens</i>	43	25	27	55	3.8
<i>E. viminalis</i>	44	22	29	54	3.8
<i>E. grandis</i>	43	21	30	53	3.9

O conhecimento da composição química da madeira, celulose, lignina e extrativos é muito importante para interpretar o comportamento da madeira no processo de polpação bem como para determinar as qualidades da polpa (VALENTE et al., 1991). Mesmo conhecendo a composição química da madeira, é difícil prever, com razoável precisão, seu comportamento durante a polpação, pois seus componentes se encontram arranjados de forma complexa. Diante deste fato, é de grande importância associar os resultados das análises químicas das madeiras com os resultados da polpação.

Na seleção de clones, os teores de lignina e extrativos devem ser considerados características fundamentais por influenciarem diretamente o consumo de álcali, o rendimento da polpação e o potencial de produção industrial (FONSECA et al., 1996).

Segundo AMIDOM (1981), o teor de holocelulose se correlaciona fracamente com o rendimento. WEHR e BARRICHELO (1993) afirmam existir uma grande correlação entre o teor de holocelulose e rendimento da polpação. GOYAL et al. (1999) afirmam ter o rendimento uma boa correlação com o teor de alfa celulose, uma vez que madeiras que apresentavam menores teores de hemiceluloses e maiores teores de alfa celulose foram as que apresentaram maiores rendimentos em polpação.

As xilanas são o principal tipo hemicelulose componente da madeira de *Eucalyptus*. Ela se correlaciona positivamente com o rendimento se

estiver em substituição a outros constituintes da madeira (lignina, glucomanana, arabinana, e galactana), que são removidos em grandes proporções durante a polpação. Uma correlação negativa entre as xilanas e o rendimento pode ser resultado da substituição da xilanas por celulose, a qual é mais resistente durante a polpação, como pode ser observado no Quadro 5, quando se comparam *E. nitens* e *E. globulus*. Um aumento do teor de xilanas ou de celulose pode se correlacionar positivamente com as propriedades de resistência da polpa, já um aumento no teor de lignina se correlaciona negativamente com o rendimento e a resistência da mesma. (AMIDON, 1981; COTTERILL e MACRAE, 1997).

Segundo VALENTE et al. (1991), madeiras com baixos teores de lignina e baixas solubilidades em álcali 1% são fáceis de deslignificar e geram maiores rendimentos. Madeiras com alta densidade e alto teor de lignina provocam reduções de rendimento no processo de polpação. Um aumento nestas características acarretaria uma elevação da carga alcalina, o que provocaria uma maior degradação e dissolução dos polissacarídeos (SILVA JR et al., 1996).

Segundo GOYAL et al. (1999), a taxa de deslignificação independe do teor de lignina Klason, uma vez que, em seus estudos, madeiras com teores mais elevados de lignina deram menores números kappa. Uma explicação para este fato poderia ser a densidade básica, no entanto, o mesmo autor encontrou madeira com baixa densidade e baixo teor de lignina produzindo polpa com elevado número kappa. Outra explicação poderia ser as diferenças na estrutura da lignina, pois, segundo CHANG et al. (1973), citados por GOYAL et al. (1999), existe uma forte correlação linear entre a taxa de deslignificação e a relação entre unidades de siringila/guaiacila. Segundo PEREIRA et al. (1994), a presença de unidades siringila, mais frequentes em hardwood, facilita a fragmentação da lignina e resulta em unidades de fenil propano do tipo siringila, solúveis em temperaturas inferiores a 150°C.

Outra característica química da madeira a ser considerada na seleção de clones é o teor de extrativos. De acordo com HIGGINS (1978), citado por WEHR e BARRICHELO (1993), os extrativos da madeira têm grande

importância no processo de obtenção de celulose devido aos seus teores e suas composições. Os extrativos dificultam a impregnação, consomem reagentes, reduzem o rendimento e são os principais causadores de pitch na celulose. Madeiras de *Eucalyptus* com alto teor de extrativos são de difícil deslignificação e consomem mais álcali no processo (VALENTE et al., 1991). Segundo ALMEIDA e SILVA (1997), os extrativos são facilmente acessíveis, e, em grande parte, solúveis no meio alcalino. O consumo de álcali atribuído aos extrativos independe do nível de deslignificação desejada. Este consumo ocorre nas etapas iniciais de polpação, sendo determinado pelo seu teor e sua composição.

A constituição química da madeira merece uma atenção toda especial na utilização de uma determinada espécie de *Eucalyptus* para produção de celulose, pois as características químicas da madeira afetarão diretamente as condições utilizadas no processo de produção.

### **3.7 - Aplicação da tecnologia NIRS na indústria de celulose e papel**

A técnica NIRs tem sido utilizada para estimar o número kappa (BIRKETT & GAMBINO, 1989), teores de celulose e lignina (EASTY et al., 1990; GARBUTT et al., 1992; WALLBACKS et al., 1991; WRIGHT et al., 1990), rendimento de polpação (WRIGHT et al., 1990) e teor de fibras curtas em papéis (GARBUTT et al., 1992). BIRKETT & GAMBINO (1989) demonstraram que o NIRS pode ser utilizado, com precisão aceitável, para estimar o número kappa. SCHULTZ & BURNS (1990) demonstraram que esta técnica de análises apresentou melhores resultados de determinação de celulose, hemiceluloses e lignina em madeiras do que a técnica de Infravermelho com Transformada Fourier. O NIRS foi também utilizado para a determinação do teor de fibras de folhosa em papel (EASTY et al., 1990), tendo sido verificado que esta técnica é mais rápida que a de microscopia, não requerendo treinamento especial do analista. Neste mesmo estudo, foi demonstrado ainda que a diferença de determinação de lignina pelo processo Klason e por NIRS foi de apenas 0,2%. Além das análises químicas da madeira, o NIRS tem sido utilizado para estimar o rendimento

da polpação e a carga de álcali necessária para a obtenção de determinado número kappa (WRIGHT *et al.*, 1990; MICHELL, 1995). Em estudo realizado para determinar as modificações da madeira durante cozimento kraft, utilizando diferentes métodos espectrofotométricos – C13CP/MAS NMR, FTIR e NIR – foi concluído que o NIR foi o melhor método para estimar os teores de glucose, xilose e lignina. Em estudo realizado por GARBUTT *et al.* (1992), verificou-se que os valores estimados pelo NIRS apresentavam alta correlação quando comparados com os métodos convencionais, tanto para lignina ( $r = 0,991$ ) como para celulose ( $r = 0,953$ ). OLSSON *et al.* (1995) utilizaram o NIRS para avaliação da qualidade da madeira para produção de celulose, determinando rendimento de polpação, número kappa e teores de lignina, glucose, xilose e ácidos urônicos, tendo verificado que esta técnica apresenta alta eficiência e boa correlação com os métodos convencionais. Em estudos de classificação de madeiras, SCHIMLECK *et al.* (1996) concluíram que o NIRS pode ser utilizado para análise dos componentes principais da madeira e que esta análise pode ser utilizada para classificação de madeira. Neste estudo, os autores obtiveram êxito na diferenciação entre madeiras de *Eucalyptus* e pinheiro e entre madeiras de *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus nitens*. Medições dos espectros de NIRS, obtidos de serragem de madeira, foram utilizados para determinar as variações entre árvores, com boa precisão dos rendimentos da polpação kraft de madeira de *Eucalyptus*. Em estudo recente, SCHIMLECK *et al.* (2000) utilizaram, com sucesso, a técnica de NIRS para determinar o efeito do local de plantio na variabilidade das propriedades dentro de uma mesma árvore de madeira de *Eucalyptus*. Recentemente, a técnica de NIRS foi utilizada com sucesso para as medições de propriedades físico-químicas da madeira, em um experimento de mapeamento genético de *Populus* (TUSKAN *et al.*, 1999).

# CAPÍTULO 1: ESTUDOS DE CALIBRAÇÃO NIRS PARA CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE MADEIRA DE *EUCALYPTUS*.

## RESUMO

SOUSA, Leonardo Chagas, D.S., Universidade Federal de Viçosa, Dezembro de 2008. **Estudo de calibrações NIRS para caracterização tecnológica de madeira de *Eucalyptus***. Orientador: José Lívio Gomide. Conselheiros: Jorge Luiz Colodette e Ricardo Marius Della Lucia.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a utilização de 100 amostras de madeiras de *Eucalyptus*, fornecidas por duas empresas de celulose, para desenvolvimento de modelos de calibrações NIRs a serem utilizados para predições preliminares das amostras do projeto Genolyptus. Os parâmetros estudados apresentaram baixa variabilidade e baixo desvio padrão, com padrão de distribuição normal inadequado ao desenvolvimento de modelos de calibração robustos e com capacidade de predição em toda faixa de variabilidade dos parâmetros de interesse. Quando submetidas a uma análise de componentes principais (PCA), as amostras estudadas se apresentaram em dois grupos distintos no gráfico de Scores. Os modelos desenvolvidos para predição das características tecnológicas das madeiras apresentaram, em termos de correlação e RMSECV, as seguintes características: teor de extrativos em álcool/tolueno (0,45 e 0,33%), teor de lignina Klason (0,84 e 0,93%), relação siringila/guaiacila (0,72 0,19), densidade básica (0,71 e 32,1 Kg/m<sup>3</sup>), álcali efetivo para kappa 17 (0,70 e 0,74%) e, finalmente, o modelo desenvolvido para rendimento depurado apresentou correlação de 0,91 e RMSECV de 1,00%. Os modelos desenvolvidos com espectros NIRS de amostras de serragem do DAP foram semelhantes aos desenvolvidos com serragem de cavacos representando toda a árvore, comprovando a eficiência da coleta de amostras realizada somente do DAP. A coleta de amostras somente no DAP é uma técnica não destrutiva e muito mais eficiente em termos do número de indivíduos amostrados, custo e tempo de coleta. Os resultados obtidos demonstraram, claramente, a necessidade de coleta de novas amostras para



desenvolvimento de modelos mais precisos a serem utilizados na predição final das amostras do projeto Genolyptus.

## ABSTRACT

SOUSA, Leonardo Chagas, D.S., Universidade Federal de Viçosa, December 2008. **NIRS calibration studies for technological characterization of *Eucalyptus* wood.** Advisor: José Lívio Gomide. Committee Members: Jorge Luiz Colodette and Ricardo Marius Della Lucia.

The objective of this study was to evaluate the usage of 100 samples of *Eucalyptus* wood, supplied by two Brazilian pulp and paper companies, for development of NIRS calibration models to be used for analyses of the Genolyptus project. The analyzed data presented small parameters variability, with normal distribution pattern, inadequate for development of strong calibration models and with prediction capacity for the whole variability range of the evaluated parameters. When the studied samples were submitted to an analysis of main compounds (PCA), they showed two distinct groups in the Scores Graph. The models developed for prediction of wood technological characteristics presented, in terms of correlations and RMSECV, the following characteristics: alcohol/toluene extractives (0.45 and 0.33%), Klason lignin content (0.84 and 0.93%), siringila/guaiacila ratio (0.72 and 0.19), basic density (0.71 and 32.1 Kg/m<sup>3</sup>), effective alkali for kappa 17 (0.70 and 0.74%) and finally, the model developed for screened yield presented correlation of 0.91 and 1.00% RMSECV. Models developed with NIRS spectra obtained from wood collected at BHD (Breast Height Diameter) were similar to the ones developed with wood chips sawdust representing the whole tree, demonstrating that wood sample could be collected only at BHD. Sampling from the BHD is not only a non-destructive technique but is also more efficient in terms of number of individuals sampled, time for sampling and sampling cost. The results obtained clearly showed the necessity of new wood samples for development of more precise models to be used at the Genolyptus project.

## 1 - INTRODUÇÃO

O Brasil apresentou, nas últimas décadas, uma invejável evolução na produtividade das florestas de *Eucalyptus*, passando de 15 m<sup>3</sup>/ha/ano na década de 1970 para, atualmente, uma média nacional de cerca de 45 m<sup>3</sup>/ha/ano. Um estudo recente de caracterização dos melhores clones de *Eucalyptus* cultivados no Brasil (GOMIDE et al. 2005), envolvendo as principais indústrias nacionais de celulose, demonstrou que estes plantios florestais no Brasil apresentam os mais elevados níveis mundiais de incremento médio anual (IMA). Os clones de *Eucalyptus* analisados nesse estudo demonstram elevada produtividade, tendo 20% dos clones atingido IMA igual ou superior a 50m<sup>3</sup>/ha/ano e 70% dos clones apresentaram incrementos acima de 40m<sup>3</sup>/ha/ano.

Estes elevados patamares de produtividade foram alcançados principalmente pela utilização de técnicas de clonagem. Os estudos de clonagem de *Eucalyptus* para estabelecimento de florestas com a qualidade requerida pelas empresas requerem análises e testes de milhares de indivíduos potenciais. A seleção de clones inicia-se com os aspectos silviculturais e, depois de uma seleção preliminar, pelas características silviculturais, sendo indispensável à realização de análises das características tecnológicas para estabelecimento da qualidade da madeira de, ainda, centenas de clones remanescentes. Apenas depois destes estudos silviculturais e tecnológicos é que são selecionados os clones para multiplicação e formação de florestas homogêneas que irão apresentar, após um período de rotação de 5 a 7 anos, alta produtividade florestal e, também, alta qualidade tecnológica para produção de polpa celulósica.

Os estudos de caracterização de qualidade da madeira para produção de polpa celulósica envolvem a constituição química da madeira, suas características estruturais anatômicas, sendo, também, de grande importância, as características tecnológicas da transformação da madeira em polpa celulósica. Estudos completos e exaustivos de todas as características tecnológicas dos clones em fase de seleção são

extremamente dispendiosos e requerem tempos excessivamente longos, inviabilizando a realização completa destes estudos. Madeira de um único clone poderia representar custo de alguns milhares de dólares para ser completamente caracterizada nas suas propriedades físicas, químicas e tecnológicas para produção de polpa celulósica, conforme demonstrado por DOWNES et al. (1997). Entretanto, apesar de dispendiosa, a caracterização da madeira é de fundamental importância e terá que, inevitavelmente, ser realizada. Normalmente, a solução destes problemas consiste na realização de apenas algumas das análises, consideradas indispensáveis, capazes de fornecer os subsídios necessários para uma seleção tecnicamente consciente. Normalmente, numa primeira etapa de seleção de clones por critérios tecnológicos de qualidade de madeira, são recomendados os estudos de densidade básica, de constituição química fundamental da madeira e, inevitavelmente, de transformação da madeira em polpa celulósica.

Em 2001, foi criado, pelo Ministério da Ciência e Tecnologia, a Rede Brasileira do Genoma de *Eucalyptus*, o Projeto Genolyptus, com a participação nacional de sete universidades, 12 empresas do setor de celulose e papel e da Embrapa. A implantação desta rede, a maior e mais complexa estrutura de pesquisa florestal experimental do mundo, tem como objetivo fundamental maximizar a competitividade do setor florestal brasileiro. Esta rede de estudos pretende conhecer, sequenciar, mapear e determinar a função dos genes de importância econômica de diferentes espécies de *Eucalyptus*. O planejamento dos estudos é investir em experimentação de campo para que os trabalhos proporcionem inovações tecnológicas de impacto, com resultados concretos para o processo de produção de celulose e papel com madeira de *Eucalyptus*.

Para a concretização deste projeto, no aspecto de desvendar genes responsáveis pelas características de qualidade da madeira para produção de celulose, foi estabelecido um extenso programa experimental de caracterização de dezenas de milhares de amostras de madeira. Esta caracterização tecnológica de amostras de madeira para produção de celulose poderia requerer, pelas técnicas convencionais, período de tempo

extremamente longo de dezenas de anos, inviabilizando o projeto. Um projeto desta envergadura requer que estas análises sejam concluídas em período curto de apenas alguns anos. Para concretizar este projeto, foi desenvolvido este estudo para viabilizar as análises necessárias pela técnica de Espectroscopia na região do Infravermelho Próximo, comumente conhecida pela sigla NIRs (Near Infra Red Spectroscopy).

Para implementação da técnica NIRS, é fundamental o desenvolvimento de modelos de calibração, de tal modo que a simples leitura de uma amostra de madeira no equipamento, com duração de apenas alguns segundos, possibilite a predição de suas características tecnológicas. Este estudo consistiu de uma análise preliminar das amostras de madeira e de uma calibração inicial do NIRS. Estas informações deverão, numa segunda etapa do Projeto Genolyptus, possibilitar uma calibração precisa do NIRS para o estabelecimento de modelos matemáticos suficientemente precisos.

## **2 – METODOLOGIA**

### **2.1 – Obtenção e preparo das amostras**

Duas empresas participantes do projeto Genolyptus forneceram amostras de madeiras de 100 híbridos de *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*, com cerca de três anos de idade, a mesma idade em que serão avaliados todos os indivíduos deste projeto, numa segunda etapa. As árvores foram plantadas em locais diferentes, sendo 50 em um local aqui denominado IP, e 50 em um local aqui denominado VCP. Das 100 árvores abatidas, foram retirados toretes de 30 cm de comprimento obtidos a 0, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial do tronco. Como altura comercial foi considerado todo o tronco até a altura correspondente ao diâmetro de 6 cm. Os toretes foram transformados em cavacos por meio de um picador de laboratório, dotado de 2 peneiras classificadoras com aberturas de 39x39 mm e 6x6 mm. Os cavacos foram reclassificados em peneira com abertura de 16 mm e, em seguida, foi realizada uma classificação manual para eliminar pedaços de casca, cavacos com defeitos de corte e madeira com

nós. Depois de selecionados, os cavacos foram secados ao ar e armazenados em sacos de polietileno para uniformização e conservação do teor de umidade.

Foram, também, retiradas amostras na forma de bagueta no DAP destas 100 árvores, antes de serem abatidas. A obtenção de baguetas consistiu em perfurar a árvore, na altura do DAP, utilizando um trado para obtenção de uma amostra em forma de cilindro de madeira com diâmetro de cerca de 5mm e comprimento correspondente ao diâmetro da árvore.

A amostragem dos cavacos para determinação do teor de umidade, densidade básica, produção de serragem, análises químicas e cozimentos kraft foi realizada pela técnica de quarteamento.

Uma amostra dos cavacos de cada árvore foi transformada em serragem, utilizando-se moinho Wiley, que foi classificada em peneiras de 40 e 60 meshes. Parte da serragem 40/60 meshes foi utilizada para obtenção de espectros NIRS. Outra parte desta serragem foi moída em moinho tipo ciclone que possibilita a obtenção de serragem com baixa granulometria (serragem que passa pela peneira de 100 meshes), resultando em material mais homogêneo. As baguetas foram quebradas em pequenos fragmentos que foram moídos no moinho ciclone. A Figura 2 mostra o moinho ciclone que realiza a moagem pela fricção, por corrente de ar, da madeira na parede da câmara do moinho, que é revestida por uma lixa.

As serragens produzidas pelo moinho ciclone (cavacos e bagueta) e a serragem de cavacos do moinho Wiley (40/60 meshes) foram acondicionadas em sala com temperatura e umidade relativa constantes, aproximadamente 25°C e 50%. Somente após acondicionamento das serragens, é que foram obtidos seus espectros NIRS.



**Figura 1:** Moinho ciclone utilizado no preparo de amostras.

## 2.2 - Densidade básica e análises químicas da madeira

A densidade básica das madeiras foi determinada conforme especificado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), e as normas utilizadas para as análises químicas das madeiras estão descritas no Quadro 1.

**Quadro 1:** Metodologias utilizadas nas análises químicas das madeiras.

Análises	Metodologia
Teor de lignina Klason	Gomide e Demuner (1986)
Teor de extrativos solúveis em álcool/tolueno	TAPPI Standard T264 om-82
Relação siringila/guaiacila	Lin e Dence (1992)

O Quadro 2 mostra os valores de reprodutibilidade para os parâmetros analisados. Os dados de reprodutibilidade das análises efetuadas são de fundamental importância pois permitem comparar os resultados obtidos em laboratório com os RMSEP obtidos a partir de modelos de calibração NIRS.

**Quadro 2:** Valores de reprodutibilidade dos parâmetros avaliados.

Parâmetro de qualidade	Reprodutibilidade
Lignina Klason	1,0 (%)
Extrativos solúveis em álcool/tolueno	0,5 (%)
Relação siringila/guaiacila	0,5
Densidade básica	15 (Kg/m <sup>3</sup> )
Rendimento deputado	1,0 (%)
Álcali efetivo	0,5 (%)

## 2.3 - Polpação kraft e caracterização tecnológica da polpa celulósica

Os cozimentos kraft foram realizados em digestor rotativo, com 4 reatores individuais de 2 litros cada um, aquecido eletricamente, dotado de termômetro e manômetro, possibilitando a realização, em uma única

batelada, de quatro cozimentos simultaneamente. O tempo e a temperatura de cozimento foram monitorados por meio de controlador eletrônico acoplado a um computador. O sensor de temperatura foi um PT100, em contato direto com os cavacos e o licor de cozimento. Em cada reator, foi utilizada carga diferente de álcali ativo (12, 14, 16 e 18%), expressa como NaOH, para estabelecer a curva de deslignificação da madeira. Foram realizados, simultaneamente, quatro cozimentos em cada batelada. Estas cargas de álcali foram selecionadas, após realização de cozimentos exploratórios, objetivando obtenção de número kappa próximo a 17 na parte mediana da curva de deslignificação. Os outros parâmetros utilizados para a polpação kraft foram os seguintes, mantidos constantes para todos os cozimentos: cavacos = 250 gramas a.s., sulfidez = 30%, relação licor/madeira = 4/1, temperatura máxima = 165°C, tempo até temperatura máxima = 90 minutos, tempo à temperatura máxima = 90 minutos. Foi desenvolvida análise de regressão de cada conjunto de quatro cozimentos realizados simultaneamente para cada clone, estabelecendo-se equações para correlacionar número kappa, rendimento depurado e viscosidade em função do álcali ativo aplicado. Pelo uso das equações, foi determinado o álcali necessário para obter número kappa 17,0 e o rendimento do processo correspondente ao número kappa 17 (GOMIDE et al., 2004).

## 2.4 – Obtenção de espectros NIRS

Os espectros NIRS foram coletados em espectrofotômetro NirSystem-5000 da FOSS (Figura 2).



**Figura 2:** Espectrofotômetro NirSystem-5000 da FOSS, utilizado para aquisição de espectros.

Para cada tipo de serragem, foram utilizadas duas amostras para obtenção do espectro NIRS, portanto, o espectro obtido representava a média das duas amostras. Os espectros NIRS foram obtidos em comprimentos de onda variando de 1100 a 2500nm, com resolução de 2nm, totalizando 700 variáveis por amostra. O espectrofotômetro NirSystem - 5000 realiza a varredura da amostra 64 vezes, e o espectro gerado representa a média destas 64 leituras. Como foram utilizadas duas amostras para cada tipo de serragem, o espectro médio obtido representava 128 leituras.

Após a realização das análises laboratoriais de caracterização tecnológica das madeiras e da aquisição dos espectros NIRS, foram desenvolvidos modelos de calibração para estas características. Foram desenvolvidos modelos tanto para os espectros obtidos com as serragens provenientes de cavacos (moinhos Willey e ciclone) como para as serragens provenientes das baguetas (moinho ciclone). Esses modelos foram desenvolvidos com o auxílio do software Unscrambler 9.6®.

## 2.5 - Seleção das calibrações

Os modelos calibrados para predição adotaram os seguintes critérios de seleção: coeficiente de correlação do modelo na validação cruzada (R) que é dado pela fórmula:

$$r = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{[(n\sum x^2 - (\sum x)^2)(n\sum y^2 - (\sum y)^2)]^{1/2}}$$

o erro padrão médio na validação cruzada (RMSECV) calculado pela fórmula:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n-1} (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}}$$

em que  $y_i$  é o valor conhecido do constituinte de interesse da amostra  $i$ ;  $\hat{y}_i$  é o valor determinado ou predito do constituinte de interesse da amostra



$i$ , estimado usando a calibração; e  $n$  é o número de amostras usadas para o desenvolvimento da calibração.

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 – Caracterização tecnológica das madeiras

O Quadro 3 apresenta as médias das análises de qualidade das madeiras das 100 árvores de “*Eucalyptus urograndis*” utilizadas neste estudo.

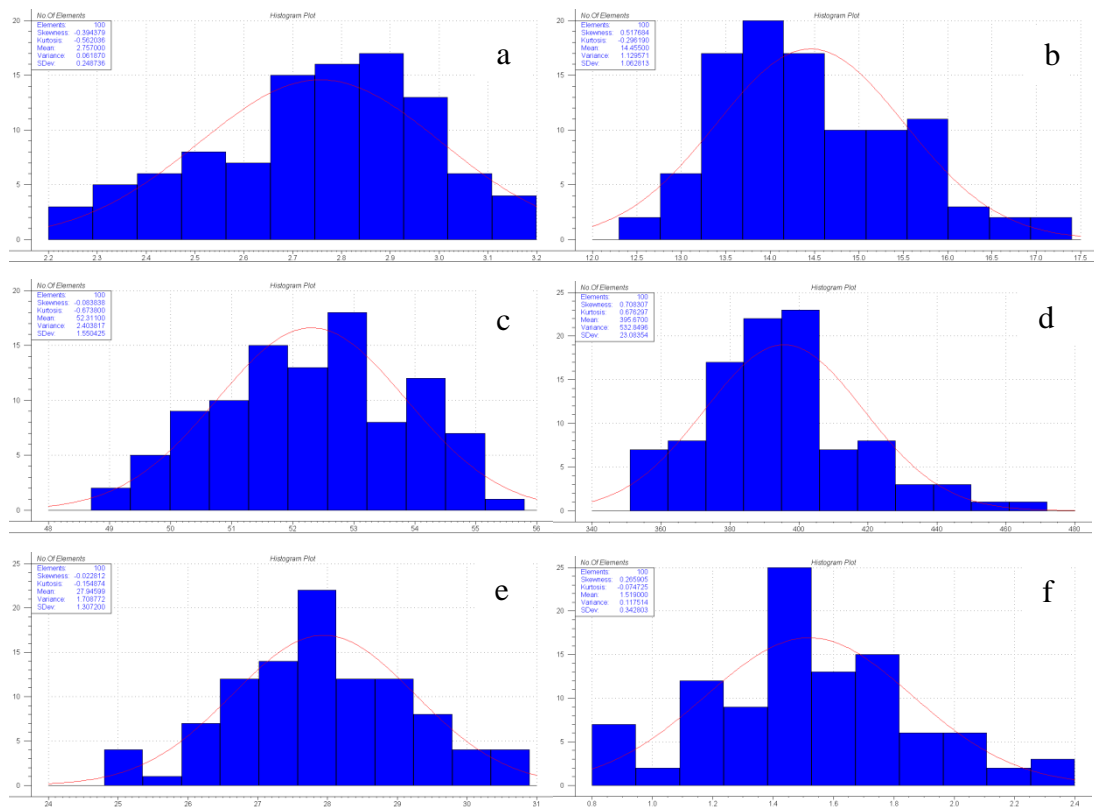
Quadro 3 - Características das madeiras das 100 árvores avaliadas

	Relação S/G	Lignina Total, %	Álcali efetivo, %	Rendimento depurado, %	Densidade (Kg/m <sup>3</sup> )	Extrativos %
Média	2.8	27.9	14.5	52.3	395	1.5
Máximo	3.2	30.9	17.4	55.8	472	2.4
Mínimo	2.2	24.8	12.3	48.7	351	0.8
CV (%)	9.0	4.7	7.4	3.0	5.8	22.6

Neste Quadro 3, pode ser observada a variabilidade dos parâmetros estudados, indicando possíveis dificuldades para o desenvolvimento de modelos a partir desses dados para as predições preliminares das amostras do Projeto Genolyptus. As variabilidades da relação siringila/guaiacila do teor de lignina Klason e da densidade básica foram bastante reduzidas, ou seja, os valores máximos e mínimos ficaram muito próximos e, muito provavelmente, as amostras a serem preditas terão valores que extrapolam os limites máximos e mínimos destas 100 amostras. REIS (2003), estudando *Eucalyptus globulus*, encontrou teores de lignina inferiores a 24%, abaixo do limite mínimo dos dados descritos no Quadro 3. Como indivíduos de *Eucalyptus globulus* foram utilizados nos cruzamentos do Projeto Genolyptus, baixos teores de lignina são esperados para serem preditos pelo modelo a ser desenvolvido neste estudo. A calibração multivariada não permite extrapolação, portanto, o modelo a ser desenvolvido para predição do teor de lignina não deverá ter precisão suficiente para esta característica das madeiras. Esse problema também ocorre para a relação

siringila/guaiacila, e nas novas amostras a serem preditas esperam-se valores para esse parâmetro perto de 5, o que está muito longe dos valores obtidos nesse conjunto de dados.

A Figura 3 mostra os histogramas com a distribuição dos parâmetros estudados.



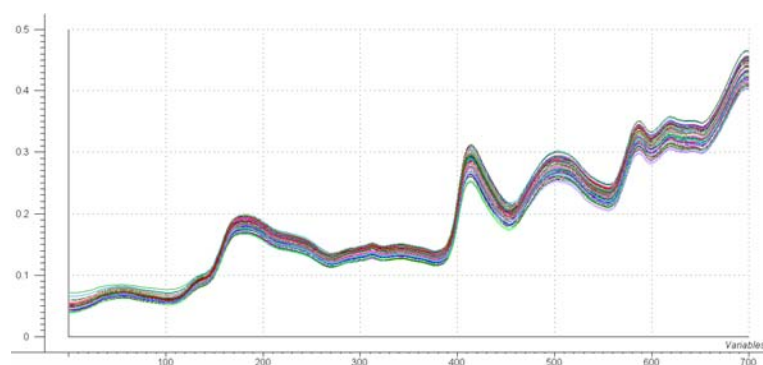
**Figura 3:** Histogramas da distribuição dos parâmetros estudados. **a:** Relação S/G; **b:** Álcali efetivo; **c:** Rendimento depurado; **d:** Densidade básica; **e:** Lignina total; **f:** Extrativos Álcool/Tolueno.

Todos os parâmetros estudados apresentaram padrão de distribuição normal, característica de amostras coletadas aleatoriamente, ou seja, as amostras tendem a se agrupar em torno da média. Essa concentração dos dados em torno da média não é desejável para o desenvolvimento de modelos de calibração NIRs, pois os modelos não serão precisos para prever amostras com valores nos extremos da distribuição. Estes modelos deverão proporcionar erro médio de predição (RMSEP) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) não satisfatórios para a calibração e, principalmente, na validação externa, tornando os modelos imprecisos para predição.

Para contornar esse problema, podem ser descartadas algumas amostras com valores próximos da média, melhorando a distribuição dos dados e, conseqüentemente, os parâmetros estatísticos do modelo. Entretanto, esta técnica só é aconselhável quando o número de dados for suficientemente grande para que o modelo gerado não fique restrito a uma pequena amplitude de valores, portanto, com precisão insuficiente para predição de novas amostras mais variadas.

### 3.2 - Estudos preliminares dos espectros obtidos

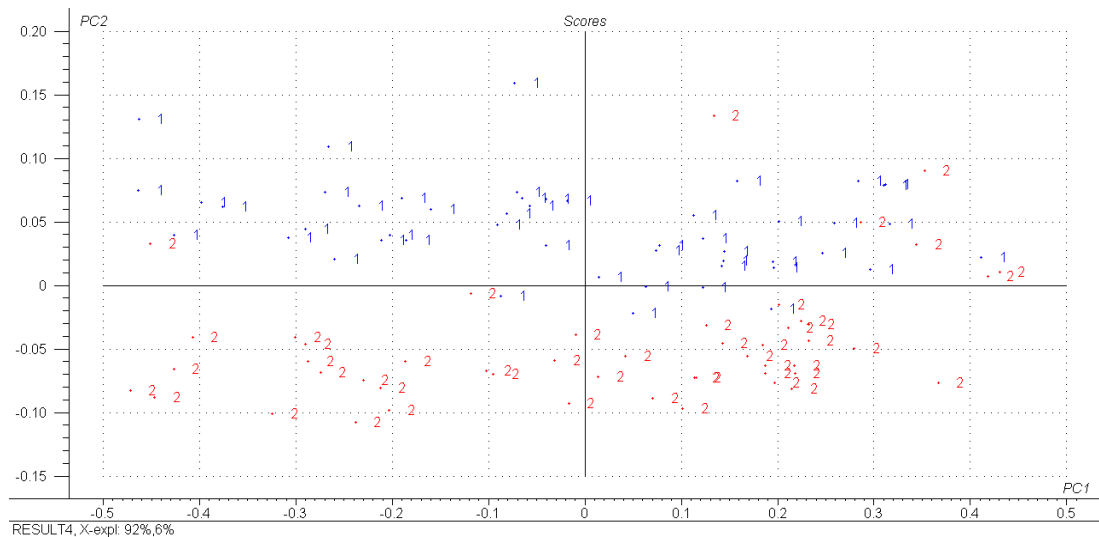
Na Figura 4 são mostrados os espectros NIRS adquiridos nas 100 amostras em forma serragem, provenientes de baguetas retiradas no DAP.



**Figura 4:** Espectros NIRS das 100 amostras de serragem de *Eucalyptus*.

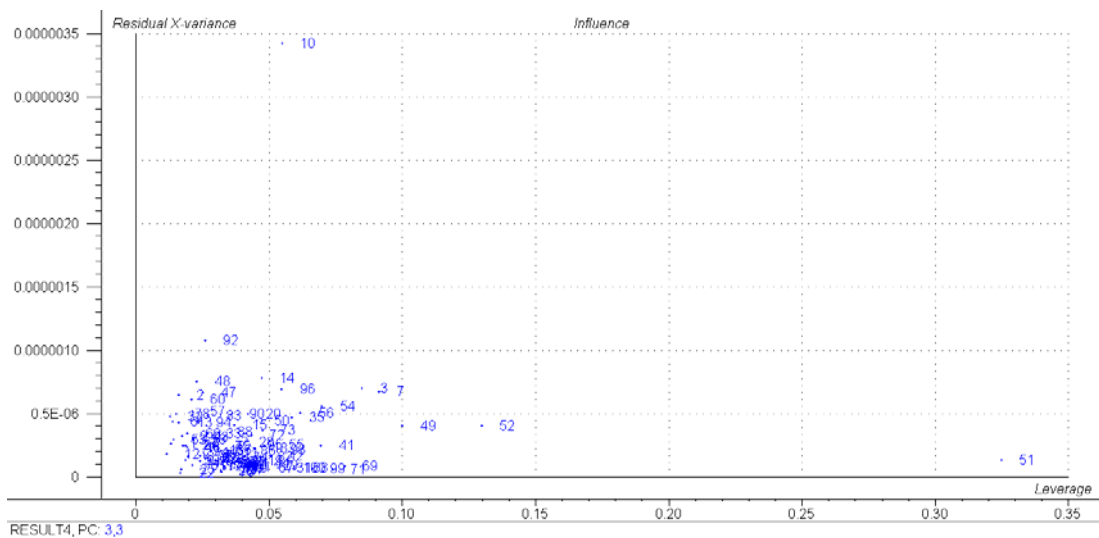
Os espectros obtidos nas amostras de serragem dos cavacos (moinho Wiley) e das baguetas (moinho ciclone) foram semelhantes, por isso, apenas os obtidos com serragem de baguetas estão ilustrados na Figura 4.

Para o desenvolvimento das calibrações NIRs, foi realizada análise de componentes principais (PCA) para melhor compreensão dos espectros das amostras e para identificar possíveis “outliers” e outras imprecisões que possam ter ocorrido na aquisição dos espectros (Figura 5).



**Figura 5:** Gráfico de scores da análise de PCA das 100 amostras do Projeto Genolyptus, mostrando a diferença dos dois locais de plantio (em azul IP e, em vermelho, VCP).

A Figura 6 mostra a variância residual versus “leverage” (distância da amostra ao centro do modelo) das 100 amostras estudadas.



**Figura 6:** Variância residual versus leverage das 100 amostras estudadas.

Como pode ser observado na Figura 5, o conjunto de dados apresentou diferenças entre as duas localidades onde foram coletadas as amostras (IP e VCP). Foram, então, desenvolvidos dois modelos de calibração, um para cada local, que foram comparados com o modelo gerados para todos os dados. Na Figura 6 pode ser observada a presença de duas amostras destacando-se das demais, uma com alta variância

residual e a outra com alto leverage. As informações presentes nesses dois gráficos mostram a importância da realização da análise de componentes (PCA) principais antes do desenvolvimento do modelo de calibração, pois essas informações possibilitam o desenvolvimento de modelos mais robustos, com menos outliers e mais precisos na predição de novas amostras.

### 3.3 - Desenvolvimento de modelos de calibração NIRS

Foram desenvolvidos modelos de calibração e analisada a viabilidade do seu emprego para predição das características tecnológicas das madeiras nos cruzamentos do projeto Genolyptus.

O Quadro 4 mostra os parâmetros estatísticos dos modelos de calibração desenvolvidos com os espectros das 100 amostras provenientes de serragem do DAP das árvores processadas em moinho ciclone.

**Quadro 4:** Parâmetros estatísticos para os modelos de calibração utilizando serragem do DAP (moinho ciclone).

	Correlação	RMSECV	PCs
Extrativos Álcool/Tolueno	0,45	0,33 (%)	3
Lignina Klason	0,84	0,93 (%)	8
Relação S/G	0,72	0,19	9
Densidade básica	0,71	32 (Kg/m <sup>3</sup> )	4
Álcali efetivo	0,70	0,74 (%)	5
Rendimento depurado	0,91	1,0 (%)	5

Como demonstrado no Quadro 4, os valores de correlação encontrados estão de acordo com alguns trabalhos realizados por SCHIMLECK et al. (2005). Estes pesquisadores, estudando madeiras de *Eucalyptus nitens*, encontraram coeficiente de determinação  $R^2 = 0,93$  para densidade, melhor que o desse trabalho, porém o erro médio de predição encontrado por eles foi de 34,7 Kg/m<sup>3</sup>, muito próximo ao erro de 32,1 encontrado neste estudo.

A correlação encontrada no modelo desenvolvido para o teor de extrativos em álcool/tolueno foi muito baixa (0,45), o que pode ser explicado, em parte, pelo baixo teor desses extrativos nas madeiras estudadas, dificultando o emprego da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo. Outra explicação foi a pequena amplitude de variação dos teores de extrativos, mínimo de 0,8% e máximo de 2,4%, fazendo com que o modelo desenvolvido proporcionasse baixa capacidade de predição nos extremos dos valores estudados.

SCHIMLECK et al. (2005b), estudando madeiras de *Eucalyptus* plantadas no Brasil, encontraram coeficiente de determinação do modelo desenvolvido para rendimento depurado de  $R^2 = 0,61$ , com erro médio de predição na validação cruzada (RMSECV) de 1,19%, e razão de desempenho do modelo RPD de 1,35, todos valores insuficientes para que o modelo desenvolvido pudesse ser utilizado de forma comercial. Nesse mesmo trabalho, os autores encontraram coeficiente de determinação de 0,77 para predição do teor de lignina, sendo que o RMSECV foi de 0,97% e o RPD de 1,77. É importante destacar que os modelos desenvolvidos não tinham objetivo de predição de amostras, mas sim apenas a análise da viabilidade da técnica e observação de potenciais problemas. Não foram feitas validação externa e cálculo do RPD, parâmetros fundamentais para verificar se um modelo pode ou não ser aplicado para a finalidade que foi desenvolvido.

O Quadro 5 mostra os modelos desenvolvidos com as 100 amostras do Projeto Genolyptus, com serragens obtidas com baguetas do DAP processadas com moinho ciclone e com serragens dos cavacos processadas com moinhos Wiley e ciclone.

**Quadro 5:** Modelos desenvolvidos para os diferentes tipos de serragem.

Parâmetros	Serragem DAP (Moinho Ciclone)		Serragem cavacos (Moinho Willey)		Serragem cavacos (Moinho Ciclone)	
	R	RMSECV	R	RMSECV	R	RMSECV
Extrativos	0,45	0,33 (%)	0,47	0,33 (%)	0,48	0,32 (%)
Lignina	0,84	0,93 (%)	0,83	0,96 (%)	0,83	0,96 (%)
S/G	0,72	0,19	0,70	0,18	0,70	0,18
Densidade	0,71	32,1	0,68	33,6	0,68	33,6
Álcali	0,70	0,74 (%)	0,75	0,69 (%)	0,75	0,69 (%)
Rendimento	0,91	1,00 (%)	0,93	0,92 (%)	0,93	0,92 (%)

Como pode ser observado no Quadro 5, não foram detectadas diferenças significativas entre os modelos dos três tipos de serragens. Para calibrações que requerem cavacos e, conseqüentemente, o corte de árvores, não se justifica a utilização do moinho ciclone, uma vez que as amostras utilizadas nas análises químicas (moinho Willey) poderão ser utilizadas na calibração. Em programas de melhoramento florestal, normalmente são coletadas amostras com furadeira no DAP, e esta pequena quantidade de material, após processamento com moinho ciclone, seria a técnica recomendada para predição das características da madeira pelo uso de NIRS.

Foram analisadas predições de parâmetros de qualidade da madeira com amostras obtidas no DAP, utilizando modelos desenvolvidos com espectros da serragem dos cavacos, como mostrado no Quadro 6. No Quadro 7 é demonstrada a técnica oposta, ou seja, predição de amostras da serragem de cavacos pelo uso de modelos da serragem do DAP.

**Quadro 6:** Erro médio de predição (RMSEP) e correlação das amostras do DAP, preditas pelos modelos desenvolvidos com serragem de cavacos.

Parâmetros	Correlação	RMSECV
Extrativos Álcool/Tolueno	0,18	1,89 (%)
Lignina Klason	0,35	2,23 (%)
Relação S/G	0,23	0,54
Densidade básica	0,13	67,8 (Kg/m <sup>3</sup> )
Álcali efetivo	0,40	1,21 (%)
Rendimento depurado	0,51	1,76 (%)

**Quadro 7:** Erro médio de predição (RMSEP) e correlação das amostras da serragem de cavacos, preditas pelos modelos desenvolvidos com serragem DAP.

	Correlação	RMSEP
Extrativos Álcool/Tolueno	0.13	1.49 (%)
Lignina Klason	0,29	1.98 (%)
Relação S/G	0.28	0,49
Densidade básica	0,19	55.67 (Kg/m <sup>3</sup> )
Álcali efetivo	0,36	1.24 (%)
Rendimento depurado	0,48	1.92 (%)

Os baixos valores de correlação e os altos valores de RMSEP dos modelos indicam a impossibilidade de predição de amostras coletadas no DAP pelo uso de modelos desenvolvidos com espectros desenvolvidos com cavacos da árvore inteira (Quadro 6) ou predição de amostras de cavacos por modelos desenvolvidos com serragem do DAP (Quadro 7). Algumas empresas do setor florestal brasileiro têm questionado modelos de calibração NIRS de baixa precisão nos seus trabalhos de melhoramento florestal, o que poderia ser explicado pelas informações destas tabelas.

Na análise preliminar de componentes principais das 100 amostras utilizadas neste estudo, foi detectada influência entre os dois locais de plantio (IP e VCP) das árvores, como demonstrado na Figura 5. Para uma análise mais detalhada destas diferenças, foram desenvolvidos modelos



separadamente para as 50 árvores de cada local de plantio, que estão apresentados nos Quadros 8 e 9.

**Quadro 8:** Parâmetros estatísticos dos modelos desenvolvidos com serragem do DAP para o local IP.

Parâmetros	Correlação	RMSEP	PCs
Extrativos Álcool/Tolueno	0,47	0,62 (%)	4
Lignina Klason	0,72	1,18 (%)	9
Relação S/G	0,68	0,22	9
Densidade básica	0,55	39,1 (kg/m <sup>3</sup> )	6
Álcali efetivo	0,60	0,85 (%)	5
Rendimento depurado	0,84	1,09 (%)	5

**Quadro 9:** Parâmetros estatísticos dos modelos desenvolvidos com serragem do DAP para o local VCP.

Parâmetros	Correlação	RMSEP	PCs
Extrativos Álcool/Tolueno	0,40	0,51 (%)	4
Lignina Klason	0,69	1,22 (%)	7
Relação S/G	0,69	0,27	9
Densidade básica	0,60	37,7 (kg/m <sup>3</sup> )	5
Álcali efetivo	0,64	0,93 (%)	5
Rendimento depurado	0,88	1,04 (%)	5

Para comparação destes dois modelos (Quadros 8 e 9), foram feitas validações externas de cada modelo, utilizando as amostras do outro modelo. Como demonstrado pelos valores de RMSEP e de correlação, os modelos desenvolvidos com os dois conjuntos de 50 amostras não apresentaram resultados melhores que os modelos desenvolvidos com a totalidade das 100 árvores (Quadro 5). Quando é detectada uma clara separação das amostras pela análise de componentes principais, devem ser desenvolvidos modelos para cada conjunto de amostras. Entretanto, esta técnica não apresentou bons resultados neste estudo, possivelmente por causa do número reduzido de amostras de calibração, aliado aos problemas de distribuição e amplitude dos valores, como já discutido anteriormente.

## 4 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos neste estudo possibilitam as seguintes conclusões:

- ✓ As amostras analisadas apresentaram, claramente, um padrão de distribuição próxima à normal, e os valores máximos e mínimos dos parâmetros estudados demonstraram uma amplitude muito pequena, o que inviabilizaria o uso dos modelos de calibração desenvolvidos para utilização como modelo definitivo no projeto Genolyptus.
- ✓ Foram identificados dois conjuntos distintos de dados para os dois locais de coleta de amostras (IP e VCP), mas o desenvolvimento de modelos específicos para cada local apresentou resultados semelhantes aos modelos desenvolvidos para a totalidade das 100 amostras.
- ✓ Modelos desenvolvidos com serragem de cavacos, representando a árvore inteira, não apresentaram diferenças significativas em relação aos modelos desenvolvidos com serragem do DAP.
- ✓ Quando foram usados os espectros obtidos com serragem no DAP preditos no modelo desenvolvido com serragem de cavacos representando a árvore inteira, os resultados não foram satisfatórios.
- ✓ Os modelos desenvolvidos foram compatíveis com a literatura, porém poucos trabalhos foram realizados com árvores plantadas no Brasil, demonstrando a necessidade de novos estudos para melhor compreensão do comportamento dos materiais genéticos nacionais.
- ✓ É fortemente recomendada a utilização de novas amostras para o desenvolvimento de modelos de calibração mais precisos a serem

utilizados para predição das características das madeiras do projeto Genolyptus.

- ✓ Os novos modelos de calibração NIRS deverão ser desenvolvidos com serragem coletada no DAP das árvores, metodologia que se mostrou eficiente neste estudo.
  
- ✓ Para o desenvolvimento de modelos mais precisos, recomenda-se realizar, primeiramente, uma seleção de amostras, baseada nas diferenças entre os espectros, que deverão ser utilizadas na determinação de qualidade da madeira. Esta técnica de seleção de amostras para análises tecnológicas de qualidade da madeira foi também desenvolvida neste estudo, sendo apresentada no Capítulo 2 desta tese.

## CAPÍTULO 2: ANÁLISE DE UMATÉCNICA DE SELEÇÃO DE AMOSTRAS PARA O DESENVOLVIMENTO DE MODELOS DE CALIBRAÇÃO NIRS

### RESUMO

SOUSA, Leonardo Chagas, D.S., Universidade Federal de Viçosa, Dezembro de 2008. **Análise de uma técnica de seleção de amostras para o desenvolvimento de modelos de calibração NIRS.** Orientador: José Lívio Gomide. Conselheiros: Jorge Luiz Colodette e Ricardo Marius Della Lucia.

O estudo teve como objetivo avaliar a técnica de seleção de amostras pelo algoritmo de Kennard-Stone para desenvolvimento de modelos de calibração NIRS, minimizando o número de amostras, mas mantendo a precisão dos modelos gerados. Foram utilizadas cerca de 3408 amostras de madeiras de *Eucalyptus*. Os modelos de calibração desenvolvidos com a totalidade das amostras para predição dos parâmetros de qualidade da madeira apresentaram os seguintes parâmetros de correlação e RMSEP: teor de lignina Klason (0,75 e RMSEP de 1,14%), teor de extrativos em álcool/tolueno (0,89 com RMSEP de 0,42%) e densidade básica (0,89 e RMSEP de 34,2 kg/m<sup>3</sup>). Utilizando o algoritmo de Kennard-Stone, foram selecionadas 1000 amostras, e os novos modelos desenvolvidos, em termos de correlação e RMSEP, apresentaram as seguintes precisões: teor de lignina Klason (0,86 com RMSEP de 1,01%), teor de extrativos em álcool/tolueno (correlação de 0,92 e RMSEP de 0,34%) e densidade básica (correlação de 0,91 e RMSEP de 32,2 kg/m<sup>3</sup>). Em seguida, foram selecionadas 500 amostras, também pelo algoritmo de Kennard-Stone, e as precisões dos modelos foram: teor de lignina Klason (correlação de 0,87 com RMSEP de 1,07%), teor de extrativos em álcool/tolueno (correlação de 0,91 e RMSEP de 0,36%) e densidade básica (correlação de 0,90 e RMSEP de 33,0 kg/m<sup>3</sup>). O número de amostras selecionadas para desenvolvimento de modelos de predição foi decrescido ainda mais, para 200, e suas características foram teor de lignina Klason (correlação de 0,85 com RMSEP

de 1,23%), teor de extrativos em álcool/tolueno (correlação de 0,89 e RMSEP de 0,40%), e o modelo desenvolvido para predição da densidade básica apresentou correlação de 0,88 e RMSEP de 35,2 kg/m<sup>3</sup>. A similaridade dos modelos demonstrou a eficiência da técnica de seleção de amostras no desenvolvimento de calibrações NIRS, possibilitando economia de tempo e de custo das análises realizadas pelos métodos convencionais.

## ABSTRACT

SOUSA, Leonardo Chagas, D.S., Universidade Federal de Viçosa, December 2008. **Studies of *Eucalyptus* wood sample selection for development of NIRS models.** Advisor: José Lívio Gomide. Committee Members: Jorge Luiz Colodette and Ricardo Marius Della Lucia.

This study aimed to evaluate the technique of selection of samples by Kennard-Stone algorithm for the development of NIRS calibration models, minimizing the number of samples while keeping the accuracy of generated models. Approximately 3408 samples of *Eucalyptus* woods were used. The calibration models developed with the totality of the samples for prediction of wood quality parameters presented the following correlation parameters and RMSEP: Klason lignin content (0.75 and RMSEP of 1.14%), alcohol/toluene extractives content (0.89 and RMSEP of 0.42%), basic density (0.89 and RMSEP of 34.2 Kg/m<sup>3</sup>). Using the Kennard-Stone algorithm, 1000 samples were selected and the new models developed, in terms of correlation and RMSEP, presented the following precisions: Klason lignin content (0.86 with RMSEP of 1.01%), alcohol/toluene extractives content (correlation of 0.92 and RMSEP of 0.34%), basic density (correlation of 0.91 and RMSEP of 32.2 Kg/m<sup>3</sup>). After that, 500 samples were selected, also by the Kennard-Stone algorithm, and the models precisions were: Klason lignin content (correlation of 0.87 with 1.07% RMSEP), alcohol/toluene extractives content (correlation of 0.91 and 0.36% RMSEP), basic density (correlation of 0.90 and 33.0 Kg/m<sup>3</sup> RMSEP). The number of samples selected for the development of model prediction was decreased further to 200 samples, and NIRS models characteristics were: Klason lignin content (correlation of 0.85 with RMSEP of 1.23%), alcohol/toluene

extractives content (correlation of 0.89 and 0.40% RMSEP) and the model developed for basic density prediction presented a correlation of 0.88 and 35.2 Kg/m<sup>3</sup> RMSEP. The models similarity showed the efficiency of the sample selection technique for development of NIRS calibrations, making it possible to use much lower number of samples, saving time and analysis cost if it is compared to conventional methods.

## 1 - INTRODUÇÃO

A precisão de um modelo matemático para prever as características tecnológicas da madeira de *Eucalyptus* por espectroscopia no infravermelho próximo (NIRs) depende fundamentalmente das amostras utilizadas para geração do modelo e da precisão dos métodos primários utilizados para o desenvolvimento das calibrações. Estas amostras terão que ser representativas do universo de amostras que se pretende prever. Deste modo, a seleção das amostras que serão utilizadas para gerar um modelo NIRs suficientemente preciso, juntamente com a alta qualidade das análises laboratoriais, são fatores essenciais para uma calibração de alta qualidade.

A técnica utilizada para seleção de amostras foi o algoritmo de Kennard-Stone, que se baseia na distância euclidiana para selecionar amostras que representem toda a variabilidade do conjunto de dados estudado. SOUSA et al. (2007) mostraram a melhora de um modelo de calibração desenvolvido para predição do teor de lignina Klason quando as amostras foram submetidas à técnica de seleção de amostras para redução do conjunto inicial de dados.

A utilização de técnicas de seleção de amostras é importante também para evitar análises químicas desnecessárias, que, em muitos casos, são caras e morosas, de amostras que pouco contribuiriam para o aumento da capacidade de predição dos modelos desenvolvidos.

## 2 - METODOLOGIA

### 2.1 – Obtenção e preparo das amostras

Para o desenvolvimento desse trabalho, foram utilizadas 3369 amostras de madeiras de *Eucalyptus*, em idade comercial, provenientes de empresas nacionais de celulose, localizadas em diferentes regiões geográficas do Brasil. Estas amostras fazem parte do banco de dados e arquivo de amostras do Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa (LCP/UFV). As amostras apresentam grande variabilidade

de materiais genéticos e locais de coleta, sendo oriundas de várias regiões geográficas do Brasil, contemplando várias características edafoclimáticas. Esta variabilidade é de grande importância para a construção de modelos de calibração NIRS que representem a grande variabilidade dos plantios florestais nacionais de *Eucalyptus*. Os parâmetros de qualidade da madeira avaliados nesse estudo foram a densidade básica, o teor de lignina Klason, abrangendo as frações insolúvel e solúvel em ácido, e os extrativos solúveis em álcool/tolueno.

As amostras de madeiras de eucalipto utilizadas neste estudo foram obtidas de três árvores, para cada clone, que apresentavam DAP e alturas correspondentes às médias do povoamento. Destas árvores, foram retirados toretes de 30 cm de comprimento obtidos a 0, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial do tronco. Como altura comercial, foi considerado todo o tronco até a altura correspondente ao diâmetro de 6 cm. Os toretes foram transformados em cavacos por meio de um picador de laboratório, dotado de 2 peneiras classificadoras com aberturas de 39x39 mm e 6x6 mm. Os cavacos foram reclassificados em peneira com abertura de 16 mm e, em seguida, foi realizada uma classificação manual para eliminar pedaços de casca, cavacos com defeitos de corte e madeira com nós. Depois de selecionados, os cavacos foram secados ao ar e armazenados em sacos de polietileno para uniformização e conservação do teor de umidade.

A amostragem dos cavacos para determinação da densidade básica, produção de serragem e análises química foi realizada pela técnica de quarteamento.

Uma amostra dos cavacos de cada árvore foi transformada em serragem, utilizando-se moinho Wiley, e classificada em peneiras de 40 e 60 meshes. Parte da serragem 40/60 meshes foi utilizada para as análises químicas laboratoriais e outra parte foi moída em moinho tipo ciclone que possibilita a obtenção de serragem com baixa granulometria (passou por uma peneira de 100 meshes), resultando em material mais homogêneo. A Figura 1 mostra o moinho ciclone que faz a moagem pela fricção, por corrente de ar, da madeira na parede da câmara do moinho, que é revestida por uma lixa.



As serragens produzidas pelo moinho ciclone foram acondicionadas em sala com temperatura e umidade relativa constantes, aproximadamente 25°C e 50%. Somente após o acondicionamento das serragens, é que foram obtidos seus espectros NIRS.



**Figura 1:** Moinho ciclone utilizado no preparo de amostras.

## **2.2 – Determinação da densidade básica e análises químicas da madeira.**

A densidade básica das madeiras foi determinada conforme especificado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 11941), e as normas utilizadas para as análises químicas das madeiras estão descritas no Quadro 1.

Quadro 1: Metodologias para análises químicas de madeira

Análises	Metodologia
Teor de lignina Klason	Gomide e Demuner (1986)
Teor de extrativo solúvel em álcool/tolueno	TAPPI Standard T264 om-82

## **2.3 – Obtenção de espectros NIRS**

As 3408 amostras de cavacos foram moídas primeiramente em moinho Wiley e, em seguida, em moinho tipo ciclone, para obtenção de

granulometria mais fina e, conseqüentemente, mais homogênea. Os espectros NIRS foram coletados em espectrofotômetro NirSystem-5000 da FOSS, utilizando as serragens preparadas no moinho ciclone.

Para cada tipo de serragem, foram utilizadas duas amostras para obtenção dos espectros NIRs, portanto, o espectro utilizado representava a média das duas amostras. Os espectros NIRS foram obtidos em comprimentos de onda variando de 1100 a 2500 nm, com resolução de 2nm, totalizando 700 variáveis por amostra. O espectrofotômetro NirSystem-5000 faz a varredura da amostra 64 vezes, e o espectro gerado representa a média destas 64 leituras. Como foram utilizadas duas amostras para cada tipo de serragem, o espectro médio obtido representava 128 leituras.

Após as análises laboratoriais de caracterização tecnológica das madeiras e da aquisição dos espectros NIRS, foram desenvolvidos modelos de calibração para estas características.

Este estudo consistiu, basicamente, em desenvolver modelos de calibração do NIRS utilizando os espectros de todas as amostras (3369 amostras) e compará-los com modelos desenvolvidos com menor número de amostras selecionadas por uma técnica de análise da totalidade dos espectros. A grande vantagem desta técnica, se comprovada suficientemente precisa, seria a obtenção dos espectros de todas as amostras (relativamente rápida e simples), e as análises laboratoriais (que demandam longo tempo e são dispendiosas) seriam feitas para apenas algumas amostras.

Utilizando a totalidade dos espectros (3369 espectros), foram desenvolvidos modelos de calibração, com o auxílio do software Unscrambler 9.6<sup>®</sup>, para densidade básica, teor de extrativos em álcool/tolueno e lignina total. Numa segunda etapa, foram gerados novos modelos para as mesmas características de qualidade da madeira, mas com menor número de amostras selecionadas pela técnica de seleção de amostras descrita neste estudo.

## 2.4 - Seleção das calibrações

Os modelos calibrados para predição adotaram os seguintes critérios de seleção: coeficiente de correlação do modelo na validação cruzada (R) dado pela fórmula:

$$r = \frac{n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y)}{[(n\sum x^2 - (\sum x)^2)(n\sum y^2 - (\sum y)^2)]^{1/2}}$$

o erro padrão médio da predição (RMSEP) dado pela fórmula:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (y_i - y'_i)^2}{n}}$$

em que  $y$  é o valor conhecido,  $y'$  é o valor calculado e  $n$  é o número de amostras.

O RMSEP mede a eficiência do modelo de calibração na predição da propriedade de interesse em um lote de amostras desconhecidas, diferentes das amostras que compõem o lote de calibração.

Segundo WILLIAMS et al. (1993), o RPD fornece uma base de padronização do erro padrão da predição e torna possível a comparação entre modelos de calibrações de diferentes propriedades. Estatisticamente representa o valor da relação entre o desvio padrão dos valores da propriedade analisada pelo método convencional (SD) e o erro padrão da validação cruzada (SEP).

SCHIMLECK (2004), para seleção de árvores em programas de melhoramento, considera suficiente um RPD de 2,5 para utilizações no campo das ciências florestais, SCHIMLECK et al. (2003) afirmam que um RPD maior que 1,5 é considerado satisfatório para leituras e predições preliminares (*screenings*).

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Quadro 2 mostra a amplitude de variação das características de qualidade das madeiras utilizadas para calibração NIRS, e o Quadro 3, a amplitude de variação das 100 amostras utilizadas para validação externa.

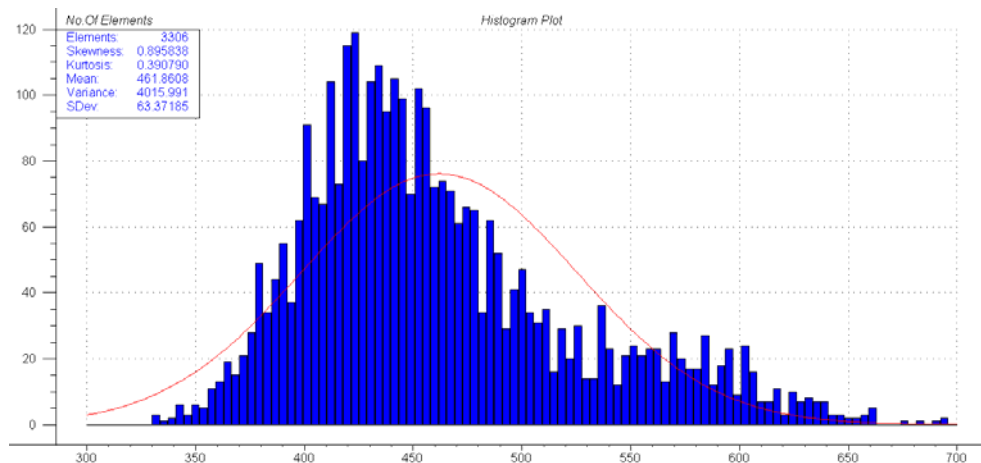
**Quadro 2:** Características das madeiras das 3369 árvores utilizadas.

Parâmetros	Lignina Total (%)	Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	Extrativos Álcool/tolueno (%)
Média	27,4	461,9	2,0
Máximo	33,8	696,0	7,8
Mínimo	21,4	330,0	0,6
CV (%)	5,7	8,8	48,0

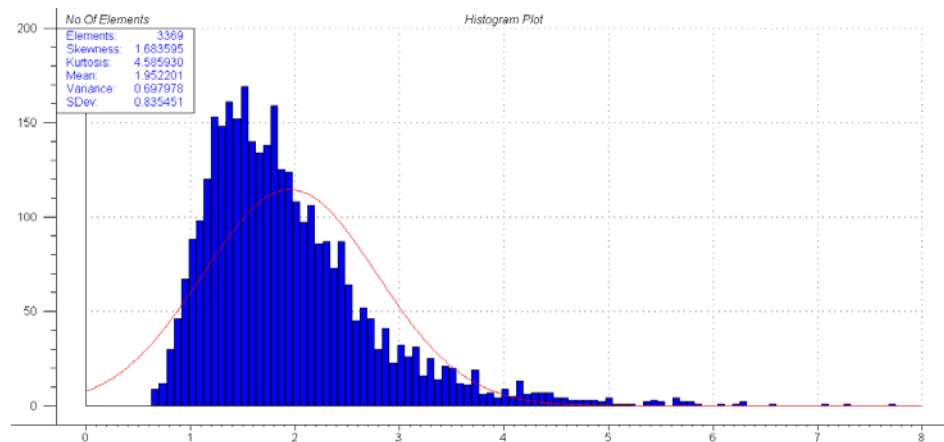
**Quadro 3:** Características das 100 madeiras utilizadas na validação externa.

Parâmetros	Lignina Total (%)	Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	Extrativos Álcool/tolueno (%)
Média	27,3	468,7	1,9
Máximo	33,4	685,3	7,6
Mínimo	21,7	338,4	0,7
CV (%)	7,2	10,1	46,5

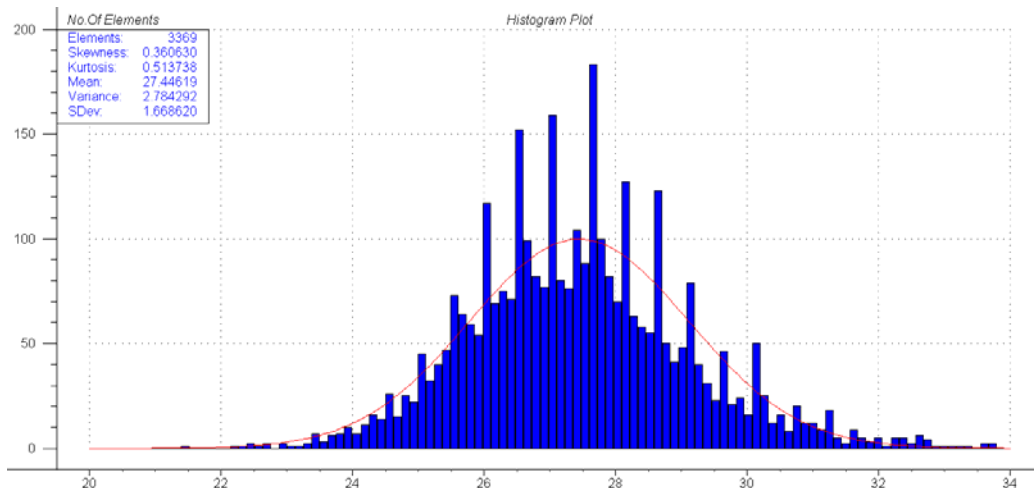
Como observado no Quadro 2, os parâmetros avaliados apresentaram grande diferença entre os valores máximos e mínimos, o que permite o desenvolvimento de modelos de calibração com alta capacidade de predição, que cubram toda a faixa de variabilidade encontrada nos parâmetros estudados. No Quadro 3, pode ser observado que os dados usados na validação externa apresentavam ampla amplitude de variação, fazendo com que os modelos desenvolvidos pudessem ser validados em toda sua faixa de cobertura. As Figuras 1, 2 e 3 apresentam os histogramas de distribuição dos parâmetros avaliados com todas as amostras utilizadas.



**Figura 1:** Histograma da distribuição dos resultados de densidade básica.



**Figura 2:** Histograma da distribuição dos resultados dos teores de extrativos solúveis em álcool/tolueno.



**Figura 3:** Histograma da distribuição dos teores de lignina Klason.

Os histogramas mostram claramente que para todos os parâmetros estudados a concentração de amostras em torno da média foi muito grande,

ou seja, houve ocorrência de muitos valores redundantes em torno da média. Isso indica que, para o desenvolvimento de modelos de predição, muitas amostras poderiam ser descartadas, e o modelo desenvolvido apresentaria precisão semelhante. O menor número de amostras importantes para desenvolvimento dos modelos possibilitaria economizar grande quantidade de análises químicas, que são caras e demoradas.

Este estudo consistiu em testar uma técnica de seleção de amostras, baseada na distância euclidiana entre os espectros, utilizar apenas estas amostras selecionadas para desenvolver modelo de predição e analisar se este modelo apresentava a mesma precisão que o gerado com todas as amostras.

O Quadro 4 mostra os parâmetros estatísticos dos modelos gerados para as três características de qualidade da madeira, utilizando todas as amostras.

**Quadro 4:** Parâmetros estatísticos nos modelos de calibração desenvolvidos com todas as amostras

Parâmetros	Nº Amostras	Correlação	RMSECV	RMSEP	PCs	RPD
Extrativos	3369	0,89	0,38 (%)	0.42 (%)	9	3,4
Lignina	3369	0,75	1.00 (%)	1.14 (%)	9	3,7
Densidade	3306	0,89	29.3 Kg/m <sup>3</sup>	34.2 Kg/m <sup>3</sup>	9	3,5

Como pode ser observado no Quadro 4, os modelos de calibração desenvolvidos com todas as amostras disponíveis apresentaram boa correlação, com baixo RMSEP e bom RPD, indicando que estes modelos podem ser utilizados para predição das amostras de madeira provenientes de várias regiões do Brasil.

O modelo desenvolvido para o teor de lignina Klason foi o que apresentou o menor coeficiente de correlação, quando comparado aos outros modelos. Isso não é relatado frequentemente na literatura, pois, entre os parâmetros de qualidade da madeira, o teor de lignina é um dos que apresentam melhores resultados nos modelos de predição. Entretanto, SCHIMLECK et al. (2005), estudando madeiras de *Eucalyptus globulus* plantadas no Brasil, encontraram coeficientes de determinação de 0,77 para

o teor de lignina Klason, resultado um pouco melhor que o do modelo desenvolvido neste estudo. Uma possível explicação é que para o desenvolvimento do modelo de predição deste estudo foram utilizados teores de lignina que poderiam ser considerados “outliers”, uma vez que eram valores extremos, mas que não foram retirados para possibilitar comparação com o modelo das amostras selecionadas.

O algoritmo de Kennard-Stone foi a técnica de seleção de variáveis escolhida para selecionar amostras com o objetivo de minimizar o conjunto de dados iniciais mantendo a precisão dos modelos. A seleção de variáveis foi realizada em três etapas. Na primeira etapa, foram selecionadas 1000 amostras e desenvolvidos modelos de calibração para as três características de qualidade da madeira mostradas no Quadro 5; numa segunda etapa, foram selecionadas 500 amostras e novamente três modelos de calibração foram desenvolvidos; e, finalmente, na última etapa, foram selecionadas 200 amostras e repetidas as análises. Para todos os modelos gerados, foram utilizadas as amostras descritas no Quadro 3 para as validações externas.

Quadro 5: Parâmetros estatísticos dos modelos de calibração desenvolvidos com 1000 amostras selecionadas pelo algoritmo de Kennard-Stone.

Parâmetros	Correlação	RMSECV	RMSEP	PCs	RPD
Extrativos	0,92	0,32 (%)	0,34 (%)	6	3,7
Lignina	0,86	0,84 (%)	1,01 (%)	5	3,5
Densidade	0,91	28,1 Kg/m <sup>3</sup>	32,2 Kg/m <sup>3</sup>	6	3,6

Como pode ser observado no Quadro 5, os resultados obtidos foram melhores que os obtidos com a totalidade das amostras disponíveis. É importante destacar que os números de componentes principais dos modelos de 1000 amostras foram menores que os dos modelos completos. Um fator de grande importância nas técnicas de seleção de amostras é que devem ser retirados os outliers detectados na análise de componentes principais. Essa remoção é importante pois o algoritmo é baseado em distâncias e se essas amostras apresentarem grandes distâncias e não forem removidas, elas serão as primeiras a serem selecionadas, prejudicando a eficiência da técnica de seleção.

O Quadro 6 mostra os valores estatísticos dos modelos de predição desenvolvidos com 500 amostras selecionadas.

**Quadro 6:** Parâmetros estatísticos dos modelos de calibração desenvolvidos com 500 amostras selecionadas pelo algoritmo de Kennard-Stone.

Parâmetros	Correlação	RMSECV	RMSEP	PCs	RPD
Extrativos	0,91	0,30 (%)	0,36 (%)	6	3,4
Lignina	0,87	0,81 (%)	1,07 (%)	5	3,2
Densidade	0,90	28,1 Kg/m <sup>3</sup>	33,0 kg/m <sup>3</sup>	6	3,4

O Quadro 6 demonstra, também, a eficiência da seleção de amostras mesmo quando o número de amostras selecionadas foi de apenas cerca de 15% do total de amostras iniciais. Valores de correlações próximos de 90% foram também encontrados por SCHIMLECK et al. (2006) para densidade básica, em madeiras de *Eucalyptus globulus*. Os erros de predição dos modelos desenvolvidos, apesar de relativamente altos, podem ser considerados aceitáveis, pois se aproximam dos erros de repetibilidade e reprodutibilidade, característicos dos laboratórios de tecnologia de madeira no Brasil. O Quadro 7 mostra as estatísticas dos modelos de predição quando foram selecionadas 200 amostras.

**Quadro 7:** Parâmetros estatísticos dos modelos de calibração desenvolvidos com 200 amostras selecionadas pelo algoritmo de Kennard-Stone.

	Correlação	RMSECV	RMSEP	PCs	RPD
Extrativos	0,89	0,31 (%)	0,40 (%)	5	3,1
Lignina	0,85	0,90 (%)	1,23(%)	5	3,0
Densidade	0,88	31,1 Kg/m <sup>3</sup>	35,2 kg/m <sup>3</sup>	5	3,2

O Quadro 7 mostra que as correlações e os erros de validação cruzada e externa dos modelos desenvolvidos com 200 amostras foram ligeiramente inferiores aos obtidos com 500 amostras. Mesmo ligeiramente inferiores, estes modelos podem ser considerados satisfatórios para predição das características de qualidade da madeira. A grande vantagem destes modelos é que eles foram gerados com apenas 5% do conjunto total de amostras disponíveis (3609 amostras), demonstrando que a



representatividade das amostras é mais importante que um elevado número de amostras.

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que a técnica de seleção de amostras é de fundamental importância, pois possibilita reduzir drasticamente o número de análises realizadas em laboratório para desenvolvimento de calibrações NIRS, sem perda de precisão e cobrindo toda a variabilidade encontrada no conjunto de dados a ser avaliado.

Nesse trabalho, também foram desenvolvidos modelos de calibração para o três parâmetros avaliados, utilizando apenas 100 amostras selecionadas. Os resultados encontrados para este baixo número de amostras não foram satisfatórios, provavelmente devido à grande variabilidade da totalidade dos dados, o que requer um número mínimo de amostras acima de 100 para que os modelos de calibração desenvolvidos sejam representativos dessa variabilidade do conjunto de dados.

#### **4 - CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES**

Os resultados deste trabalho permitem as seguintes conclusões:

- ✓ O elevado número de dados avaliados apresentava grande variabilidade dos parâmetros de qualidade, o que possibilitou a aplicação do algoritmo de Kennard-Stone para explorar o potencial de seleção desta técnica.
- ✓ Os modelos de calibração desenvolvidos com todo o conjunto de amostras apresentaram boas correlações, baixos erros de predição na validação cruzada e na validação externa, além de alto RPD, demonstrando que os modelos podem ser utilizados na predição de novas amostras.
- ✓ Os modelos desenvolvidos com todo o conjunto de amostras (3369 amostras) e os desenvolvidos com 1000, 500, e 200 amostras não apresentaram diferenças significativas, tendo todos os modelos

apresentado boas correlações, baixos RMSEP e RMESECV e alto RPD, demonstrando a eficiência do algoritmo de Kennard-Stone na seleção de amostras.

- ✓ A seleção de amostras pelo algoritmo de Kennard-Stone foi de fundamental importância no desenvolvimento de modelos de calibração NIRS, pois demonstrou ser possível reduzir grandemente o número de amostras sem prejudicar a precisão dos modelos, o que pode proporcionar grande economia de tempo e custos na determinação das características tecnológicas das amostras.

# **CAPÍTULO 3: ANÁLISE DE MÉTODOS DE AMOSTRAGEM PARA DESENVOLVIMENTO DE MODELOS DE CALIBRAÇÃO DO NIRS PARA PREDIÇÃO DE CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA.**

## **RESUMO**

SOUSA, Leonardo Chagas, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Dezembro de 2008. **Análise de métodos de amostragem para desenvolvimento de modelos de calibração NIRs para predição de características da madeira.** Orientador: José Lívio Gomide. Conselheiros: Jorge Luiz Colodette e Ricardo Marius Della Lucia.

O estudo teve como objetivo a análise de técnicas de amostragem no desenvolvimento de modelos de calibração NIRS para madeira de *Eucalyptus*. Foram coletadas amostras de serragem, com furadeira, no DAP e em diferentes alturas da árvore, e produzidas serragens com cavacos obtidos de diferentes alturas da árvore. Os resultados obtidos mostraram a necessidade de padronização da técnica de amostragem, pois espectros obtidos de amostras coletadas pelas diferentes metodologias apresentaram grandes diferenças quando analisados pela técnica de componentes principais (PCA). Nesse estudo foi também demonstrado que um mesmo material genético, com a mesma idade, apresentou grandes diferenças nos espectros NIRS, quando avaliado em locais com diferentes características de solo, clima e pluviosidade. Diferentes materiais genéticos plantados em um mesmo local mostraram, claramente, a influência de espécies, procedências e clones nos seus espectros NIRS. Estes resultados demonstraram a necessidade de estratificação da amostragem para o desenvolvimento de modelos NIRS suficientemente precisos para predição dos diferentes materiais genéticos da empresa florestal. Outra importante variável analisada foi a influência da idade das árvores nos espectros NIRS. Para isso, foram analisadas amostras de um mesmo material genético, plantado no mesmo local, aos 3 e aos 7 anos de idade. Os resultados mostraram que a diferença de idade tem grande influência nos espectros NIRs e que modelos desenvolvidos para árvores de 3 anos podem

apresentar baixa capacidade de predição para árvores em idade comercial e vice-versa.

## ABSTRACT

SOUSA, Leonardo Chagas, D.S., Universidade Federal de Viçosa, December 2008. **Importance of Eucalyptus Wood Sampling, for Development NIRS Calibration Models.** Advisor: José Lívio Gomide. Committee Members: Jorge Luiz Colodette and Ricardo Marius Della Lucia.

The objective of this study was to analyze *Eucalyptus* wood sampling techniques for development of NIRS calibration models NIRS for Eucalyptus wood. Sawdust samples were collected with a drill and also produced using wood chips obtained from different tree heights. Results obtained showed the necessity of sampling technique standardization, since spectra obtained from samples collected by the different methodologies presented great differences when analyzed by the Principal Components Analysis (PCA) technique. It was also shown that the same genetic material, with the same age, presented great differences in the NIRS spectra when evaluated at different sites having different soil, climate and raining characteristics. Different genetic materials planted in the same site clearly showed the influence of species, origin and clones in their NIRS spectra. These results showed the necessity of sampling stratification for development of NIRS models sufficiently precise for prediction of different genetic materials of a forest company. Another important variable that was analyzed was the influence of trees age on NIRS spectra. For this, samples of the same genetic material, planted in the same site, were analyzed at 3 and 7 years of age. The results showed that tree age has a great influence on NIRS spectra and that models developed for 3-year-old trees may present low prediction capacity if used for trees at commercial age and vice versa.

## 1 - INTRODUÇÃO

A qualidade e a precisão de modelos matemáticos desenvolvidos para calibração NIRs para *Eucalyptus* são fortemente influenciadas pela amostragem das madeiras utilizadas. Inúmeras são as variáveis que podem afetar a precisão dos modelos de calibração como consequência da representatividade da amostragem para descrever a madeira de *Eucalyptus*. Para o desenvolvimento deste trabalho, foram selecionadas algumas técnicas de amostragem para prever a qualidade da madeira. As técnicas analisadas foram a obtenção de serragem na altura do DAP, obtenção de serragem em diferentes alturas do tronco, uso de serragem proveniente de cavacos obtidos em diferentes alturas do tronco e obtenção de serragem do mesmo clone localizado em diferentes locais.

A utilização de furadeira movida a bateria elétrica, dotada de broca de perfuração, geralmente com 5 mm de diâmetro, tem sido a técnica normalmente empregada no Brasil pelas empresas florestais. As grandes vantagens desta técnica são o baixo custo, a alta produtividade (cerca de 100 árvores homem/dia), ser uma amostragem não destrutiva da árvore, além da facilidade de processamento da serragem produzida pela broca. A Figura 1 ilustra esta metodologia de coleta de amostras.



**Figura 1:** Coleta de amostras no DAP utilizando uma furadeira a bateria.

## 2 - METODOLOGIA

### 2.1 – Obtenção e preparo das amostras

Nesse estudo, foram utilizadas 84 árvores de clones de *Eucalyptus* e para cada árvore, três técnicas de amostragem: serragem obtida com furadeira na altura do DAP, serragens obtidas com furadeira em diferentes alturas do tronco (0, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial) e serragens provenientes de cavacos coletados também a 0, 25, 50, 75 e 100% da altura do tronco.

Paralelamente a esse estudo, 4 árvores de 6 diferentes clones de *Eucalyptus* foram coletadas em 5 locais diferenciados, totalizando 120 árvores, com o objetivo de avaliar o efeito de diferentes locais e diferentes materiais genéticos nos espectros NIRS. Estas árvores foram amostradas pela coleta de serragem na altura do DAP, utilizando furadeira a bateria.

Uma amostra dos cavacos de cada árvore foi transformada em serragem, utilizando-se moinho Wiley, e classificada em peneiras de 40 e 60 meshes. Parte da serragem 40/60 meshes foi utilizada para as análises químicas laboratoriais e outra parte foi moída em moinho tipo ciclone que possibilita a obtenção de serragem com baixa granulometria (que passou por uma peneira de 100 meshes), resultando em material mais homogêneo.

Todas as amostras de serragens obtidas com furadeira foram moídas em moinho ciclone e, do mesmo modo que as obtidas dos cavacos, elas foram acondicionadas em sala com temperatura e umidade relativa constantes, aproximadamente 25°C e 50%. Somente após acondicionamento das serragens, é que foram obtidos seus espectros NIRS.

### 2.2 – Obtenção de espectros NIRS

Os espectros NIRS foram coletados em espectrofotômetro NirSystem-5000 da FOSS, utilizando as serragens do moinho ciclone. Para cada tipo de serragem, foram utilizadas duas amostras para obtenção do espectro NIR,

portanto, o espectro obtido representava a média das duas amostras. Os espectros NIRS foram obtidos em comprimentos de onda variando de 1100 a 2500 nm, com resolução de 2 nm, totalizando 700 variáveis por amostra. O espectrofotômetro NirSystem-5000 faz a varredura da amostra 64 vezes, e o espectro gerado representa a média destas 64 leituras. Como foram utilizadas duas amostras para cada tipo de serragem, o espectro médio obtido representava 128 leituras.

Após as análises laboratoriais de caracterização tecnológica das madeiras e da aquisição dos espectros NIRS, foram desenvolvidos modelos de calibração densidade básica, teor de lignina e teor de extrativos.

Este estudo consistiu, basicamente, em desenvolver modelos de calibração do NIRS utilizando os espectros das diferentes técnicas de amostragem e fazer análises comparativas dos diferentes modelos. Para desenvolvimento dos modelos de calibração, foi utilizado o software The Unscrambler 9.6<sup>®</sup>.

### **3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### **3.1 - Efeito da posição de coleta das amostras na árvore**

Um fator de grande importância nas análises por Espectroscopia no Infra-Vermelho Próximo (NIRS) é a metodologia de obtenção das amostras na árvore. Neste estudo, foram utilizadas as seguintes técnicas para obtenção das amostras utilizadas para geração de modelos matemáticos NIRS:

- 1) serragem obtida com furadeira na altura do DAP;
- 2) serragem obtida com furadeira em toretes coletados a 0, 25, 50, 75 e 100% da altura da árvore; e
- 3) serragem obtida de cavacos produzidos com os toretes coletados a 0, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial da árvore.

Para cada tipo de serragem utilizada, foram obtidos os respectivos espectros NIRS e na Figura 2 é mostrado o gráfico de “Scores” da análise de Componentes Principais destes três materiais.



**Figura 2:** Scores dos espectros NIRS obtidos com diferentes técnicas de amostragem na mesma árvore.

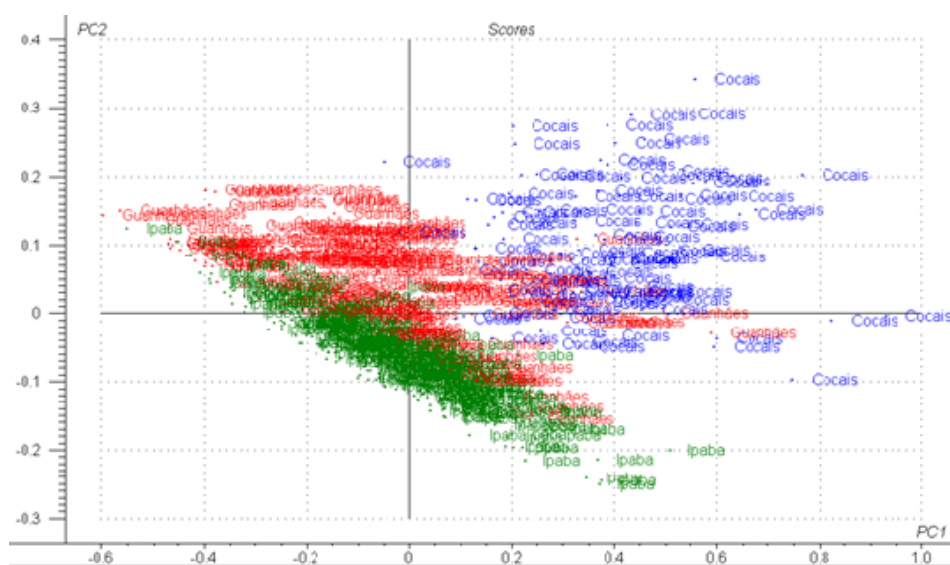
Como ser observado na Figura 2, os espectros adquiridos com os diferentes tipos de serragem apresentaram grandes diferenças pela Análise de Componentes Principais (PCA). Estes resultados demonstram que é de fundamental importância estabelecer sempre a mesma metodologia de coleta de amostras para estudos de predição de qualidade da madeira pela técnica NIRS. Os resultados obtidos comprovaram claramente que amostras coletadas na árvore por uma determinada metodologia não podem ter suas qualidades preditas por modelos gerados com amostras coletadas utilizando outra metodologia. A explicação para estas diferenças de espectros é a variabilidade da constituição química da madeira nas diferentes alturas da árvore, como demonstrado por SOUSA (2004) em estudo de NIRS com madeiras de *Eucalyptus*. Um dos fatores da variabilidade da madeira em diferentes alturas da árvore é a proporção entre cerne e alburno, que irá afetar o teor de extrativos, importante característica de qualidade da madeira para produção de celulose.



### 3.2 - Efeito das características genóticas e fenotípicas

Além da posição de coleta das amostras na árvore, outro fator muito importante que deve ser considerado no desenvolvimento de modelos NIRS é a região geográfica onde as amostras foram coletadas. As características dos locais de plantio (características edafoclimáticas) têm influência decisiva na qualidade da madeira e, conseqüentemente, no seu espectro NIRs. Por isso, conhecer a influência que diferentes ambientes geográficos exercem na qualidade da madeira favorece o desenvolvimento de modelos de calibração mais robustos e confiáveis, aumentando muito a precisão dos modelos para predição de qualidade da madeira.

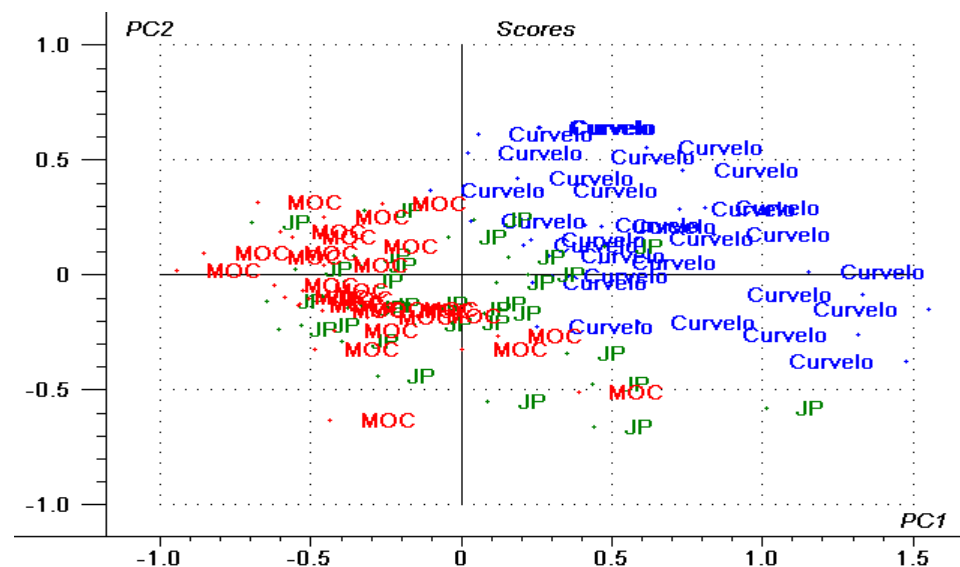
As amostras utilizadas nesse estudo foram coletadas em três diferentes localidades no Estado de Minas Gerais - Cocais, Guanhões e Ipaba – em plantações pertencentes à Celulose Nipo Brasileira. Estas localidades apresentam diferentes características de solo, relevo, temperatura e pluviosidade, fatores que afetam significativamente parâmetros de qualidade da madeira, como densidade básica e constituição química. A Figura 3 mostra o gráfico de “scores” da análise de componentes principais feita para os espectros coletados com materiais genéticos idênticos, mas plantados em diferentes locais.



**Figura 3:** Gráfico de scores dos espectros de madeiras de três diferentes locais.

Como pode ser observado na Figura 3, materiais genéticos semelhantes, mas plantados em locais diferenciados, apresentaram grandes diferenças nos espectros NIRS e, conseqüentemente, no gráfico de seus scores. Estes resultados demonstram que modelos desenvolvidos com amostras coletadas em apenas um local não têm capacidade de predição para outros locais da empresa. Em outras palavras, para o desenvolvimento de modelos de calibração robustos e precisos é de fundamental importância a coleta de amostras nas diferentes regiões da empresa. Após a obtenção de espectros NIRS das amostras de diferentes regiões, deve ser feita uma avaliação para verificar a possibilidade de desenvolvimento de um modelo único de predição para as diferentes regiões, ou se será necessário o desenvolvimento de modelos específicos para cada região.

Para comprovar essa influência de diferentes locais nos espectros NIRS, outro estudo semelhante foi desenvolvido na V&M Florestal (Vallourec e Mannesmann Florestal). A Figura 4 mostra o gráfico de scores dos espectros coletados em três diferentes regiões desta empresa.



**Figura 4:** Gráfico de cores dos espectros coletados para três diferentes locais da V&M.

Como demonstrado na Figura 4, não houve distinção entre os espectros coletados nas regiões de Montes Claros (MOC) e João Pinheiro (JP). Esta semelhança dos espectros se deve ao fato de as duas regiões apresentarem características geográficas bastante semelhantes,

proporcionando o desenvolvimento de árvores com madeiras de qualidades similares e, conseqüentemente, com espectros NIRS agrupados no gráfico de scores.

É de conhecimento geral no setor florestal brasileiro que diferentes espécies de *Eucalyptus* e diferentes clones de uma mesma espécie podem apresentar grandes diferenças de qualidade da madeira. Para verificar se possíveis diferenças poderiam ser detectadas por espectros NIRS, foram obtidos espectros de 5 materiais genéticos diferentes de *Eucalyptus*, representados por 5 clones. A Figura 5 mostra as diferenças detectadas, no gráfico de scores, entre os 5 materiais genéticos diferentes de *Eucalyptus*, codificados pelas letras A, B, C, D e E.

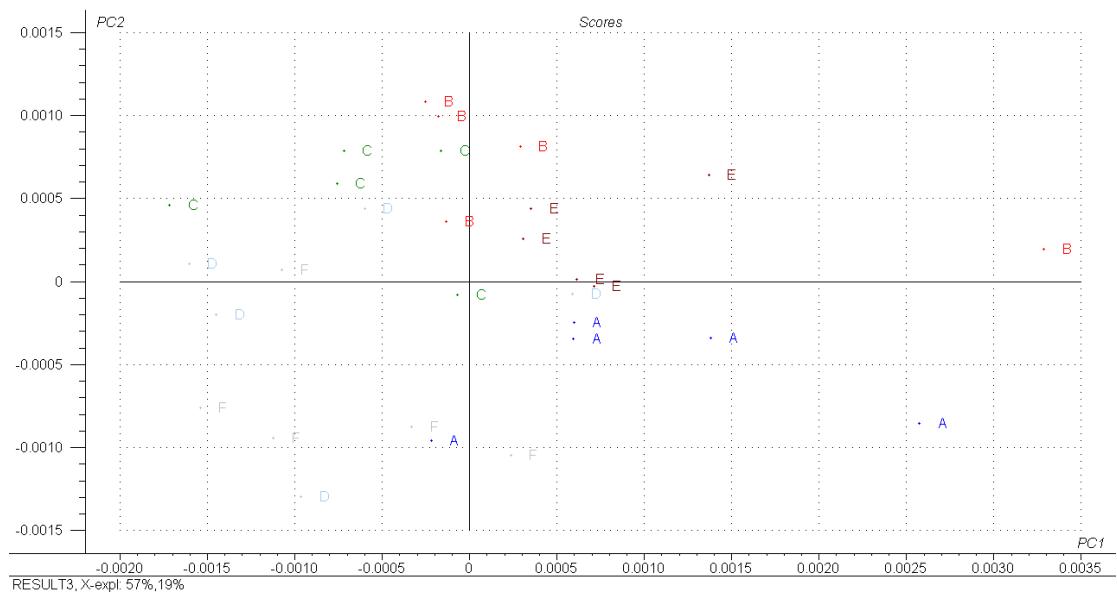
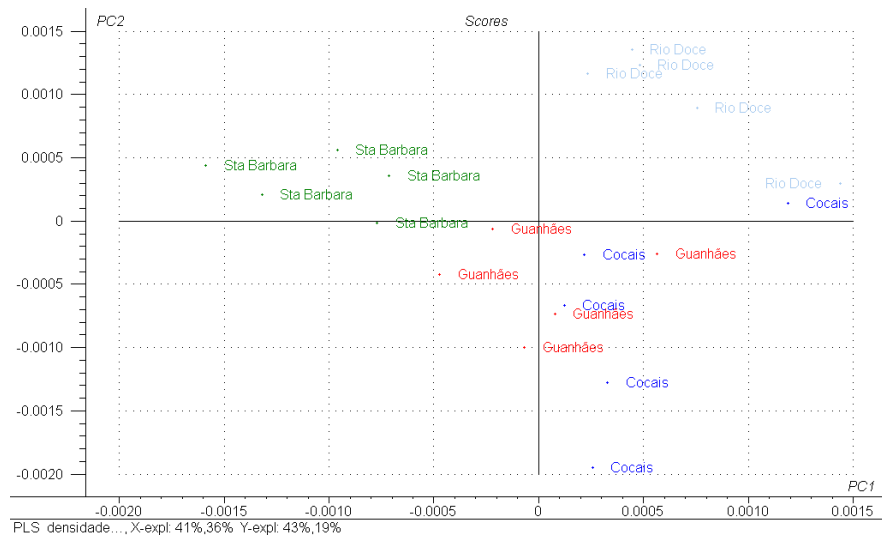


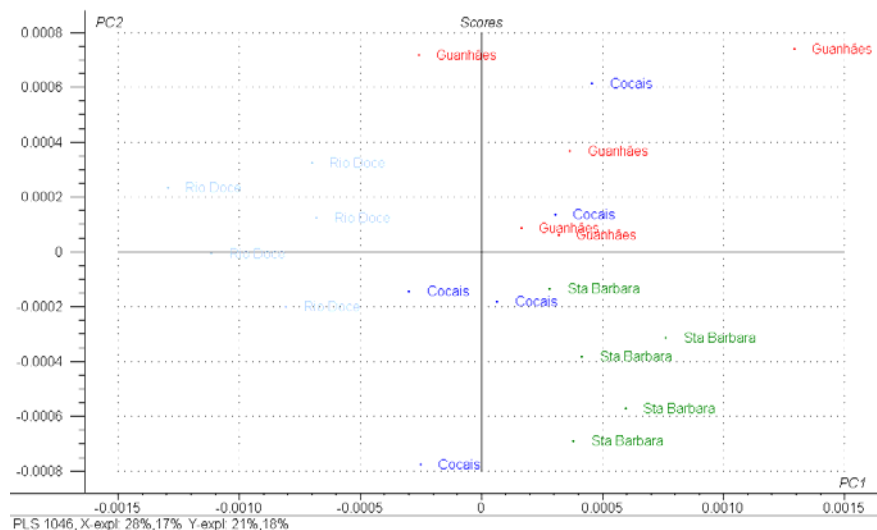
Figura 5: Gráfico de scores dos espectros de 5 materiais genéticos diferentes, representados pelas letras A,B,C,D e E.

Como pode ser observado na Figura 5, os cinco clones apresentaram tendência a se agrupar, sendo que o clone A se destacou dos demais. Ainda na Figura 5, é possível identificar clones que apresentaram características semelhantes, demonstrando que a análise de componentes principais de espectroscopia NIRS pode ser utilizada para agrupamento ou separação de materiais semelhantes ou mesmo para identificação de clones.

O estudo dos efeitos de local e de material genético também foi feito por regressão de mínimos quadrados parciais (PLS) para o desenvolvimento de modelo para predição da densidade básica da madeira. As Figuras 6a e 6b mostram o gráfico de scores para dois materiais genéticos diferentes, plantados em 4 diferentes regiões, numa regressão por mínimos quadrados parciais desenvolvida para predição da densidade básica da madeira.

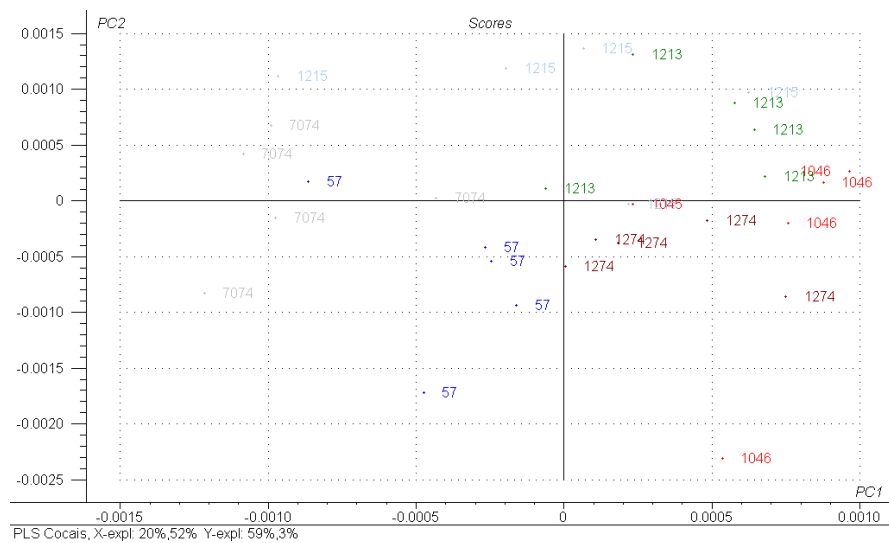


**Figura 6a:** Gráfico de scores da regressão por mínimos quadrados parciais para espectros coletados do mesmo material genético (A) plantado em 4 localidades diferentes.



**Figura 6b:** Gráfico de cores da regressão por mínimos quadrados parciais para espectros coletados do mesmo material genético (B) plantado em 4 localidades diferentes.

As Figuras 6a e 6b mostram que, quando é analisada determinada característica, neste estudo, a densidade básica, o efeito de local também pode ser bem pronunciado. Estes resultados demonstram que modelos desenvolvidos para determinado local poderão não ser indicados para predição de amostras provenientes de locais diferentes. As Figuras 7a e 7b mostram o gráfico de scores de uma regressão por mínimos quadrados parciais da densidade básica das madeiras de diferentes materiais plantados no mesmo local.



**Figura 7a:** Gráfico de scores da regressão por mínimos quadrados parciais, da densidade básica da madeira, desenvolvida com espectros de diferentes materiais genéticos plantados num mesmo local (A).

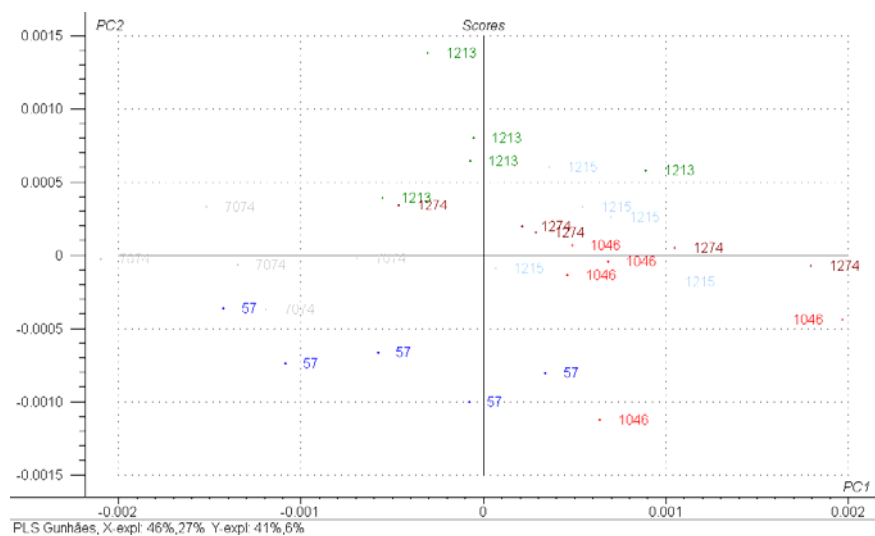
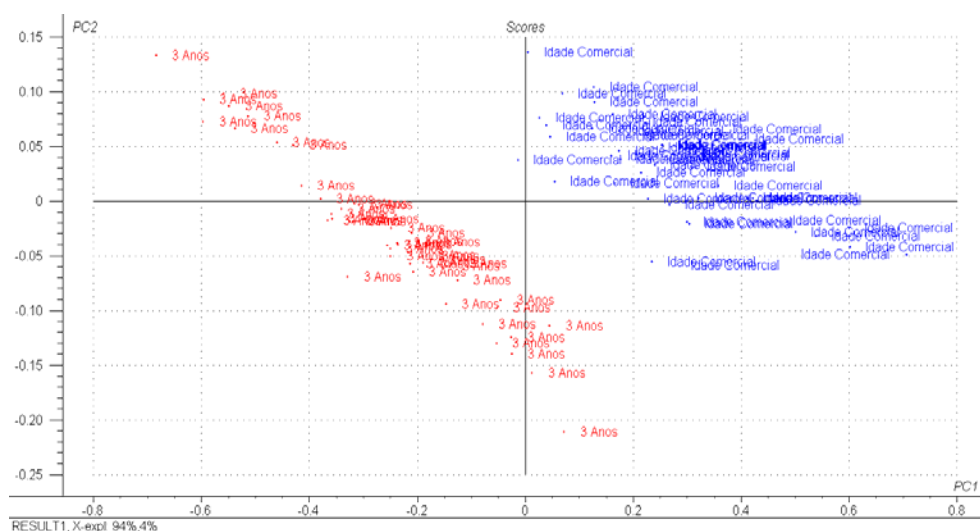


Figura 7b: Gráfico de scores da regressão por mínimos quadrados parciais, da densidade básica da madeira, desenvolvida com espectros de diferentes materiais genéticos plantados num mesmo local (B).

As Figuras 7a e 7b demonstram que a tendência de agrupamento de alguns materiais genéticos ocorre nos scores da regressão para densidade básica. Isso confirma a possibilidade de identificação ou de classificação de clones, por exemplo, por faixa de densidade básica ou de outro parâmetro que apresente comportamento semelhante. Estas figuras demonstram, também, que, na seleção de amostras para calibração do NIRS, é indispensável analisar a viabilidade de utilização de diferentes materiais genéticos para calibração NIRS. Modelos desenvolvidos para materiais genéticos com características restritas não devem ser utilizados para predição de outros materiais genéticos que apresentem diferenças significantes nos parâmetros de qualidade avaliados.

### 3.3 - Efeito idade na calibração NIRS

As características de qualidade da madeira são fortemente influenciadas pela idade da árvore. Por exemplo, a densidade básica da madeira aos 3 anos de idade é significativamente inferior à da árvore aos 7 anos, que é a idade comercial de abate da floresta de eucaliptos no Brasil. A Figura 8 mostra a diferença entre os espectros coletados num mesmo material genético aos 3 e aos 7 anos de idade.



**Figura 8:** Gráfico de scores da Análise de Componentes Principais (PCA) dos espectros coletados aos 3 e aos 7 anos de idade em um mesmo material genético.

Como é demonstrado na Figura 8, ocorreu nítida separação dos espectros NIRS das amostras correspondentes aos 3 e 7 anos de idade. Estas diferenças podem ser explicadas pelas variações que ocorrem nos constituintes químicos da madeira com a evolução da idade da árvore. Assim, modelo de calibração NIRS desenvolvido com amostras de madeira aos 3 anos de idade não deve ser utilizado para predição de amostras com 7 anos e vice-versa.

## **4 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES**

Os resultados das análises realizadas neste estudo permitem concluir que:

- ✓ A posição de amostragem na árvore é de fundamental importância para o desenvolvimento de modelos de calibração NIRS, uma vez que diferentes técnicas de amostragem apresentam grandes diferenças nos espectros. É necessário o estabelecimento de uma metodologia padronizada de coleta de amostras que não deve ser modificada ao longo dos anos, uma vez que modificações poderão invalidar os dados gerados antes das mudanças.
- ✓ Materiais genéticos e locais diferenciados resultam em grandes variações nos espectros NIRS e devem ser considerados na metodologia de coletas das amostras para desenvolvimento de calibrações NIRS. Modelos desenvolvidos para determinado material genético em local específico poderão não apresentar precisão suficiente para predição das características tecnológicas de outros materiais genéticos localizados em regiões diferentes.
- ✓ A idade da madeira constitui fator de grande importância no desenvolvimento de modelos de calibração NIRS. Modelos

desenvolvidos para madeira de eucalipto com cerca de 3 anos de idade, normalmente utilizada na avaliação precoce dos testes de melhoramento, não deverão ser utilizados para predição de indivíduos em idade comercial.

- ✓ Vários modelos de calibração NIRS podem ser necessários para contemplar toda a variação encontrada numa empresa florestal. Entretanto, é perfeitamente viável o desenvolvimento de apenas um modelo de calibração para a predição de grande variabilidade de materiais genéticos, em diferentes idades, plantados em diferentes locais, desde que toda a variabilidade existente seja incluída no modelo de calibração desenvolvido.



## 4 - Referências Bibliográficas

ALBUQUERQUE, M.C.J. **Indicação para o emprego de dezesseis espécies de eucalipto na construção civil**. São Carlos:USP, 1991. 134p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Escola de Engenharia de São Carlos) Universidade de São Paulo, 1991.

ALFONSO, V.A. **Caracterização anatômica do lenho e da casca das principais espécies de Eucalyptus L'Hérit cultivados no Brasil**. São Paulo: USP, 1987. 188p. Tese (Doutorado, Instituto de Biociências) Universidade de São Paulo, 1987.

AMIDON, T. E. Effect of the wood properties of hardwoods on kraft paper properties. **Tappi** 64(3): 123- 126.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-ABNT. Rio de Janeiro. Norma NBR nº 11941. Março 2003.

BARRICHELO, et al. Densidade Básica e Características das Fibras de Madeira de *Eucalyptus grandis*. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 3. **Anais ...** São Paulo: ABTCP, 1983. P. 113– 125.

BARRICHELO, L. E. G. e BRITO. Variabilidade Longitudinal e Radial da Madeira de *Eucalyptus grandis*. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 17. **Anais ...** São Paulo: ABTCP, 1984. P. 403 – 409.

BIRKETT, M.D & GAMBINO, M.J.T. Estimation of kappa number with near-infrared spectroscopy. **Tappi** 72(9):193-197. 1989.

BRASIL et al. Variação da densidade básica nas secções transversais do caule da base do tronco para a copa de eucalipto. **IPEF** 15(12):73-82, 1977.

CARNEIRO, et al. Caracterização da Variabilidade Longitudinal da Árvore Visando à Produção de Celulose. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 30. **Anais ...** São Paulo: ABTCP, 1997. P.271-280.

CLARK, N.B. & RAWLINS, W. H. M. Prospects for pulpwood from the Murray Darling Basin. **Appita Journal** 52(3): 203- 212, 1999.

CLARK, N. B. Longitudinal density variation in irrigated hardwoods. **Appita** 54(1): 56-61, 2001

COTTERILL, J. & MACRAE, S. Improving *Eucalyptus* pulp and paper quality using genetic selection and good organization. **Tappi Journal** 80(6): 82- 89, 1997.

DANTAS FILHO, H.A., **Desenvolvimento de técnicas quimiométricas de compressão de dados e de redução de ruído instrumental aplicadas a óleo diesel e madeira de eucalipto usando espectroscopia NIR**. Tese de Doutorado, Unicamp, 2007.

DOWNES, G.M., HUDSON, I.L., RAYMOND, C.A., DEAN, J., MICHELL, J., SCHIMLECK, L.R., EVANS, R. & MUNERI. **Sampling plantation *Eucalyptus* for wood and fiber properties**. CSIRO Publishing, Austrália. 1997. 132p.

EASTY, D.B.; BERBEN, S.A.; THOMAS, F.A. & BRIMMER, P.J. Near-infrared spectroscopy for the analysis of wood pulp: quantifying hardwood-softwood mixtures and estimating lignin content. **Tappi** 73(10):257. 1990.

EISBERG, R., e RESNICK, R., **Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. 4ª ed. 372p. Editora Campus Rio de Janeiro, 1986.

FERREIRA, M. M. C. et al, Quimiometria 1: Calibração Multivariada: Um tutorial, **Química Nova**, v.22, n.5, set/out, 1999.

FONSECA, S. M. ; OLIVEIRA, R. C & SILVEIRA, P.N. Seleção da Árvore Industrial. **Revista Árvore** 20(1): 69- 85, 1996.

FOELKEL , C. E. B, MORA, E & MENOCELLI, S. Densidade Básica: Sua Verdadeira Utilidade como Índice de Qualidade da Madeira de Eucalipto para Produção de Celulose. In: 6º CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 22 a 27 de setembro, 1990, Campos do Jordão. **Anais...** Campos do Jordão 1990. P. 719- 728.

GARBUTT, D.C.F., DONKIN, M.J. & MEYER, J.H. Near infra-red reflectance analysis of cellulose and lignin in wood. **Paper Southern Africa** 2(4):45. 1992.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em

- material lenhoso: Método Klason modificado. *O Papel* 47 (8): 36-38 (1986).
- GOMIDE, J.L., Colodette, J.L., OLIVEIRA, R.C. e SILVA, C. M. Caracterização tecnológica para produção de celulose da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**. V.29, n.1, p.129-137. 2005.
- GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. **O Papel** 47 (8): 36-38 (1986).
- GOYAL, G. C. , FISHER, J. J., KROHN, M. J., PACKOOD, R. E. & OLSON, J. R. Variability in pulping and fiber characteristics of hybrid poplar trees due to their genetic makeup, environmental factors, and tree age. **TAPPI JOURNAL** 82(5): 142- 147, 1999.
- HIGGINS, H. G. Pulp and paper. In: *Eucalyptus for Wood Production*, Melbourne, **CSIRO** p. 290-316, 1978.
- KENNARD, R.W., STONE, L.A., Computer Aided Design of Experiments, **Technometrics**, (11), 1969, 137 - 148.
- KONZEN, P.H.A. *et al.* Otimização de métodos de controle de qualidade de fármacos usando algoritmo genético e busca tabu. **Pesquisa operacional**, v.23.1, p.189-207, 2003. LEITE, F. Validação em análise química.
- LANNA, A . E et al.. Maximizing pulp yield potential of Cenibra's wood supply. . In: 7<sup>th</sup> Brazilian Symposium on the chemistry of lignins and other wood components 2-5 september, 2001 Belo Horizonte. **Anais ...Belo Horizonte 2001**, P. 159 –167.
- LIN, S.Y.; DENCE, C.W. **Methods in Lignin Chemistry**. Springer-Verlag. Berlin. 578 p (1992).
- LIMA, S. L. T., **Seleção de variáveis em calibração multivariada a partir de hessiana dos erros**. Campinas 2000, Dissertação de Mestrado, UNICAMP.
- MACRAE, S.; COTTERLL, P. P. & BROLIN, A. An integrated approach to high yield high quality eucalypt wood fibre: conventional breeding, biotechnology and clonal forestry. **Appita Journal** 52(3): 174- 179, 1999.
- NIGOSKI, S. **Espectroscopia no Infravermelho Próximo no Estudo de Características da Madeira e Papel de *Pinus taeda* L.** 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná – Curitiba.
- PEREIRA, D. E. D.; DEMUNER, B. J.; BERTOLUCCI, F. L. G. & PASQUALI, S. M. A relação quacil/siringil como critério de seleção de árvores e sua importância no processo de deslignificação. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE DESLIGNIFICAÇÃO, 1. **Anais ...** Vitória: ABTCP, 1994. P. 21 – 31.

RIZZINI, C. T. Árvores e madeiras úteis do Brasil – manual de dendrologia brasileira. **Edgard Blücher**, 2ª Ed. São Paulo, 1978, 304p.

ROCHA, M. P. ***Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden e *Eucalyptus dunnii* Maiden como fontes de matéria-prima para serrarias.** Curitiba: UFPR, 2000. 157p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais, Centro de Ciências Agrárias) Universidade Federal do Paraná, 2000.

SCHIMLECK, L. R., REZENDE, G. D. S. P., DEMUNER, B.J. **Estimation of whole-tree wood quality traits using near infrared spectra from increment cores.** *Appita Journal*. Vol. 09, 2006.

SCHIMLECK, L. R., EVANS, R.; MATHESON, A.C.; Estimation of *Pinus radiata* D. Don clear wood properties by near infrared spectroscopy. **Journal of Wood Science**, v.48, n.2, p.132-137, 2005.

SCHIMLECK, L.R., MICHELL, A.J. & VINDEN, P. *Eucalypt wood classification by NIR spectroscopy and principal components analysis.* *Appita* 49(5):319-324. 1996.

SCHIMLECK, L.R., MICHELL, A.J. & RAYMOND, C.A. *Effect of site on the within-tree variation of wood properties of eucalypts determined by NIR spectroscopy and multivariate analysis.* *Appita* 53(6):318. 2000.

SCHULTZ, T.P. & BURNS, D.A. Rapid secondary analysis of lignocellulose: comparison of near infrared (NIR) and fourier transform infrared (FTIR). **Tappi** 73(5):209. 1990.

SILVA, J.C., Caracterização da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden, de diferentes idades visando à sua utilização na indústria moveleira. Curitiba: UFPR, 2002. 160 p. Tese (Doutorado – Pós-Graduação em Engenharia Florestal), Universidade Federal do Paraná, 2002

SILVA JR, F.G.; VALLE, C.F. do & MUNER, J. C. G., Programa de qualidade da madeira da Votorantim Celulose e Papel – VCP. **O Papel** 57(01): 35-43, 1996.

SHIMOYAMA, V. R. S. & BARRICHELO, L. E. G. Influência de Características Anatômicas e Químicas sobre a Densidade Básica de Madeira de *Eucalyptus spp.* In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 24. **Anais ...** São Paulo: ABTCP, 1991. P. 23 – 36.

SOUSA, L. C., **Caracterização da madeira de tração em árvores de *Eucalyptus grandis*.** Dissertação de Mestrado, UFV 2004, 69p.

SOUSA, L. C.; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J. L. Caracterização da qualidade da madeira por espectroscopia no infravermelho próximo. A experiência da UFV no projeto Genolyptus . **Proc. 38<sup>th</sup> Pulp and Paper Annual Meeting**, ABTCP 2005, São Paulo, Brasil.

SOUSA, L. C.; GOMIDE, J.L.; BALLEIRINI R.S., Importância da amostragem no uso da espectroscopia NIRS para caracterização de madeiras. . **III Colóquio Internacional de Celulose 2007**, Proceedings, Belo Horizonte, Brasil.

THOMAS, E.V. A primer on multivariate calibration. **Anal Chem**, v.66, p.795A - 804A, 1994.

TRUGILHO, P. F. Influência da idade e das características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **CERNE**, Lavras (MG) v. 2, n. 1, p. 94- 111, 1996.

VASCONCELOS, R. L. D.; SILVA C.Jr, E. A influência da densidade básica da madeira de híbrido de *Eucalyptus grandis* em suas características químicas, e propriedades de polpação e do papel. In. CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 18, 1985, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1985. p.31-56.

VALENTE, C. A.; DE SOUSA, A. P. M.; FURTADO F. P.; & DE CARVALHO, A. P. Improvement program for *Eucalyptus globulus* at Portucel: Technological component. **Appita** 45(6): 403- 407, 1992.

WALLBACKS, L, EDLUND, U. NORDEN, B. & BERLUNG, I. Multivariate characterization of pulp using solid-state <sup>13</sup>C NMR, FTIR, and NIR. **Tappi** 74(10):201-206. 1991.

WAUGH, G.; ROZSA, A.N. Sawn products from regrowth *Eucalyptus regnans*. **The Young Eucalypt Report**. n. 1 p.178-209, 1991.

WEHR, T. R & BARRICHELO, L. E. G. Cozimentos kraft com madeira de *Eucalyptus grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos. **O Papel** 54(05): 33- 41, 1993.

WRIGHT, J.A., BIRKETT, M.D. & GAMBINO, M.J.T. Prediction of pulp yield and cellulose content from wood samples using near infrared reflectance spectroscopy. **Tappi** 73(8):164. 1990.

WILLIAMS, P., NORRIS, K., **Near-Infrared Technology**, 2<sup>nd</sup> ed., American Association of Cereal Chemistry, Inc.: St. Paul, MN, USA, 2001.