

ONEL REIS LOPES

**INFLUÊNCIA DOS EXTRATIVOS E DA RELAÇÃO CERNE/ALBURNO NAS
ANÁLISES DA MADEIRA POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO
PRÓXIMO PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2008

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

L864i
2008

Lopes, Onel Reis, 1983-

Influência dos extrativos e da relação cerne/alburno nas análises da madeira por espectroscopia de infravermelho próximo para produção de celulose / Onel Reis Lopes. – Viçosa, MG, 2008.

xv, 86 f. : il. (algumas col.) : 29cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Jorge Luiz Colodette.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 80-83.

1. Madeira - Química. 2. Celulose. 3. Extração (Química).
4. Madeira - Qualidade. 5. Espectroscopia de infravermelho.
I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.

CDO adapt. CDD 634.98132

ONEL REIS LOPES

**INFLUÊNCIA DOS EXTRATIVOS E DA RELAÇÃO CERNE/ALBURNO NAS
ANÁLISES DA MADEIRA POR ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO
PRÓXIMO PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE**

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

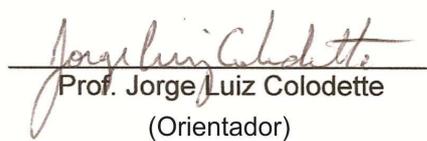
APROVADA EM: 4 de agosto de 2008.


Prof. José Lívio Gomide
(Coorientador)


Prof. Rubens Chaves de Oliveira
(Coorientador)


D.S. Fernando Palha Leite


Prof. Efraim Lázaro Reis


Prof. Jorge Luiz Colodette
(Orientador)

A Deus.

Ao meu pai, Onel Alves Lopes.

À minha mãe, Maria da Conceição Lopes.

À minha futura esposa, Ana Carolina Vieira Horiguchi.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, por intermédio do Departamento de Engenharia Florestal e ao Laboratório de Celulose e Papel, pela oportunidade de realização do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal.

À Coordenação de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudo.

À Celulose Nipo-Brasileira S/A (Cenibra), pela doação no material utilizado no estudo.

Ao professor Jorge Luiz Colodette, pela orientação técnico-científica, por ter me confiado este projeto e ter me ajudado sempre nas áreas profissional e pessoal e, principalmente, pela amizade.

Aos professores José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira, por terem sido meus coorientadores neste projeto.

Aos meus pais, Onel Alves e Maria, pelo apoio, amor e incentivo sempre.

Ao meu irmão, Delmo Lopes, e às minhas irmãs, Mariana, Rosa, Onélia, Vânia Cristina, Luciana, Adriana e Denise, pelo grande carinho e pela confiança.

À minha namorada, Ana Carolina, pelo amor e pela paciência nas horas mais difíceis.

Aos meus sobrinhos e cunhados, que sempre acreditaram em mim.

Ao Paulo Henrique e Flaviana, que me ajudaram na parte experimental, e também na colaboração na interpretação dos dados.

Ao Fernando Leite, Antônio Marcos e Everton, pela ajuda na coleta das amostras.

Aos amigos do Laboratório de Celulose e Papel, Ana Márcia, Adriana, Oldair, Dalton, Marco Antônio, Frederico, Andréia, Carolina, Cristiane, Carlinhos, Maurício, Nelson, Ricardo, Leonardo e Bruno, pela colaboração, pela atenção e pelos estudos.

A todos os alunos de graduação e pós-graduação do Laboratório de Celulose e Papel, pela troca de experiência e pelas conversas.

Aos funcionários Cláudio Bittencourt, Edinho, Tião, Henrique, Dora e Fabrício, pela ajuda na condução do projeto.

A todos os demais professores, funcionários e colegas de curso, que contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

ONEL REIS LOPES, filho de Onel Alves Lopes e de Maria da Conceição Lopes, nasceu em Visconde do Rio Branco, Minas Gerais, em 6 de janeiro de 1983.

Em abril de 2001, ingressou no curso de Química da Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se com o título de Bacharelado em Química em maio de 2006.

Em maio de 2006, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Ciências Florestais, em nível de Mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, submetendo-se à defesa da dissertação em agosto de 2008.

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	4
2.1 O mercado de celulose e papel no Brasil	4
2.2 A matéria-prima usada na produção de celulose e papel	6
2.3 Constituintes da madeira	7
2.4 Extrativos	10
2.4.1 Extrativos alifáticos	11
2.4.2 Extrativos fenólicos	12
2.4.3 Extrativos terpênicos e terpenóidicos	12
2.5 Cerne e alburno	14
2.6 Qualidade da madeira para a produção de celulose	16
2.7 Espectroscopia no infravermelho próximo	19
2.8 Espectroscopia no infravermelho próximo na caracterização da madeira	22
2.9 Calibração multivariada	24

	Página
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	31
3.1 Material	31
3.1.1 Disponibilidade de água.....	31
3.1.2 Disponibilidade de água, luz e nutrientes, definidos pelo espaçamento de plantio.....	32
3.1.3 Disponibilidade de nutrientes, definida pela adubação de manu- tenção	32
3.1.4 Disponibilidade de água e nutrientes, definida pelas caracterís- ticas edáficas.....	33
3.1.5 Disponibilidade de água, luz e nutrientes, definido pelo ambiente edafoclimático.....	33
3.2 Preparo das amostras.....	37
3.3 Determinação do teor de extrativos	38
3.4 Remoção dos extrativos do cerne e do alburno.....	38
3.5 Determinação do teor de lignina	39
3.6 Determinação da densidade básica.....	40
3.7 Cozimento Kraft	40
3.8 Equipamento utilizado para coleta de espectros NIR	41
3.9 Obtenção dos espectros NIR.....	41
3.9.1 Construção dos modelos matemáticos	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Solubilidade de extrativos da madeira em vários solventes.....	44
4.2 Lignina, extrativos, densidade básica e polpação kraft da madeira ..	48
4.3 Análise por espectroscopia de infravermelho próximo – NIRS	54
4.3.1 Espectros no infravermelho próximo.....	54
4.3.2 Influência do cerne, alburno e dos extrativos nas análises de calibrações multivariadas do NIRS.....	56
4.3.2.1 Densidade básica.....	57
4.3.2.2 Lignina total.....	63
4.3.2.3 Rendimento da polpação kraft	69
4.4 Sumário geral dos resultados discutidos	75
5 CONCLUSÕES.....	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
APÊNDICE.....	84
APÊNDICE A	85

LISTA DE FIGURAS

	Página
1 Produção brasileira de celulose e papel	5
2 Monômeros provenientes de hemiceluloses de madeira	8
3 Estrutura química da lignina.....	9
4 Exemplos de ácidos graxos, extrativos responsáveis pela formação de pitch (1 = ácido oléico; 2 = ácido linoléico; e 3 = ácido linolênico) ..	11
5 Exemplos de extrativos fenólicos e similares: 1. tanino hidrolisável (ácido elágico); 2. flavonóides (taxofolina); 3. lignana (pinoresinol); 4. estilbeno (pinosilvina); e 5- tropolônio (β -tujaplicina)	13
6 Exemplos de extrativos terpênicos e terpenóides: 1) monoterpeneo (limoneno); 2) sesquiterpeneo (α -muroleno); 3) diterpeneo (ácido abiético); 4) triterpeneo (β -sistosterol); e 5) politerpeneo (balataprenol) ..	13
7 Algumas regiões empregadas na espectroscopia	19
8 Absorção no infravermelho	20
9 Principais estruturas que geram espectros no Infravermelho próximo .	21
10 Diagrama esquemático de um espectrofotômetro	22

	Página
11	Esquema de uma árvore e local de coleta do disco..... 37
12	Esquema de separação dos discos de madeira 38
13	Constituição interna do NirSystem 5000 42
14	Rendimento de extração de cerne e alburno de <i>Eucalyptus</i> sp em etanol:tolueno (1:2) (A), água quente (B) e diclorometano (C) 45
15	Rendimento de extração da madeira total de <i>Eucalyptus</i> sp. em etanol:tolueno (1:2) (A), água quente (B) e diclorometano (C) 46
16	Relação cerne/alburno das árvores no DAP (1,3 m)..... 47
17	Correlação do rendimento depurado (%) versus lignina total (%).... 52
18	Correlação do rendimento (%) versus extrativos em álcool:tolueno (1:2) (%)..... 53
19	Correlação da densidade básica (kg/m ³) versus rendimento (%) 53
20	Espectros no infravermelho próximos das 64 amostras estudadas . 54
21	Espectro de segunda derivada do NIRS para madeira total, cerne e alburno sem extração..... 55
22	Espectro de segunda derivada do NIRS para madeira total sem extração e extraídas em etanol:tolueno (1:2), diclorometano e água quente 55
23	Modelos de calibrações para densidade básica nas amostras de madeira total (A), alburno (B) e cerne (C), respectivamente, sem remoção dos extrativos 58
24	Modelos de calibrações para densidade básica nas amostras de madeira total (A), alburno (B) e cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com álcool:tolueno (1:2) 59
25	Modelos de calibrações para densidade básica nas amostras de madeira total (A), alburno (B) e cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com diclorometano 61
26	Modelos de calibrações para densidade básica nas amostras de madeira total (A), alburno (B) e cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com água quente..... 62

27	Correlações (R) dos modelos de calibrações para a densidade básica das madeiras total, de alburno e de cerne, naturais e previamente extraídas com etanol-tolueno (1:2), diclorometano e água quente	63
28	Modelos de calibrações para lignina total nas amostras de madeira total (A), alburno (B) e cerne (C), respectivamente, sem prévia remoção dos extrativos	64
29	Modelos de calibrações para lignina total nas amostras de madeira total (A), alburno (B) e cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com etanol:tolueno (1:2).....	66
30	Modelos de calibrações para lignina total nas amostras de madeira total (A), alburno (B) e cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com diclorometano	67
31	Modelos de calibrações para lignina total nas amostras de madeira total (A), alburno (B) e cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com água quente	68
32	Correlações (R) dos modelos de calibrações da lignina total para madeiras total, de cerne e de alburno, naturais e previamente extraídas com etanol:tolueno (1:2), diclorometano e água quente ..	69
33	Modelos de calibrações para o rendimento da polpação nas amostras de madeira total (A), Alburno (B) e Cerne (C), respectivamente, sem prévia remoção dos extrativos	70
34	Modelos de calibrações para rendimento da polpação nas amostras de madeira total (A), Alburno (B) e Cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com etanol:tolueno (1:2).....	72
35	Modelos de calibrações para rendimento da polpa nas amostras de madeira total (A), alburno (B) e cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com diclorometano	73
36	Modelos de calibrações para rendimento da polpa nas amostras de madeira total (A), alburno (B) e cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com água quente	74
37	Correlações (R) dos modelos de calibrações para o rendimento de polpação das madeiras total, alburno e cerne, naturais e previamente extraídas com etanol:tolueno (1:2), diclorometano e água quente	75

LISTA DE TABELAS

	Página
1 Produção de polpa celulósica e papel em 1.000 tsa.....	5
2 Rotatividade e rendimento de folhosas em diversos países	6
3 Clones usados para cada tratamento	35
4 Valores de mínimo e máximo, desvio-padrão e média das amostras para cada tratamento	49
5 Bandas de vibrações na região de 1.100 a 2.500 nm, para as amostras de madeiras de eucaliptos nos espectros NIR	56
6 Descrição estatística das árvores estudadas.....	76
7 Correlação de calibração (R) e os erros médios de calibração nas amostras estudadas.....	76
1A Resultados da densidade básica da madeira total das amostras estudadas	85

RESUMO

LOPES, Onel Reis, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2008.
Influência dos extrativos e da relação cerne/alburno nas análises da madeira por espectroscopia de infravermelho próximo para produção de celulose. Orientador: Jorge Luiz Colodette. Coorientadores: José Lívio Gomide e Rubens Chaves de Oliveira.

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da quantidade e da natureza dos extrativos na madeira de *Eucalyptus spp.* e da relação cerne/alburno nas predições das suas características tecnológicas por espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS). Foram utilizadas 64 árvores de diferentes espécies e idades, plantadas em diferentes regiões e cultivadas em diferentes regimes hídricos, nutricionais e de insolação, a fim de se obter madeiras com diferentes teores de extrativos e relações cerne/alburno. Em cada amostra separou-se o cerne e o alburno na altura do peito (DAP – 1,3 m) para análises de extrativos em água quente, etanol:tolueno (1:2) e diclorometano. Estas amostras foram submetidas às análises de NIRS. Na madeira total analisou-se lignina total, densidade básica e rendimento de polpação para serem usados na calibração multivariada dos espectros adquiridos no infravermelho próximo (NIRS). Concluiu-se que a eficiência de extração dos componentes da madeira diminuíram na ordem etanol:tolueno (1:2) > água quente > diclorometano. Nos espectros do NIR foram verificadas pequenas diferenças para amostras sem extração e extraídas em diversos

solventes, mas os valores de correlação (R) obtidos na calibração multivariada foram influenciados pelo tratamento das extrações com solventes. Por exemplo, na correlação do rendimento de polpação ($R = 0,80$), os melhores valores foram obtidos para a madeira natural, sem prévia remoção dos extrativos. No entanto, os melhores valores de R na calibração para densidade básica foram obtidos para as madeiras extraídas com etanol:tolueno e diclorometano ($R = 0,93$). A remoção dos extrativos do cerne com diclorometano melhorou o modelo de calibração para a densidade básica ($R = 0,95$). Para todas as amostras estudadas, as correlações apresentaram valores diferentes com as mesmas componentes principais. A composição de extrativos no cerne e alburno interferiu nas calibrações multivariadas, usando dados dos espectros de infravermelho próximo.

ABSTRACT

LOPES, Onel Reis, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August of 2008.
The influence of extractives and heartwood/sapwood ratio on near infrared evaluation of wood for pulp production. Adviser: Jorge Luiz Colodette. Co-advisers: José Lívio Gomide and Rubens Chaves de Oliveira.

The objective of this work was evaluating the influence of *Eucalyptus spp* extractives quantity and nature and heartwood/sapwood ratio on wood technological characteristics prediction by near infrared spectroscopy (NIRS). Sixty four trees of different species and ages, planted in different areas and cultivated in different water, nutrition and sunlight availability conditions, were harvested in order to obtain wood with different contents of extractives and heartwood/sapwood ratios. For each sample, discs were collected at the chest height diameter (DAP =1.3 m), the heartwood and sapwood were separated, ground to sawdust of proper coarseness and analyzed for their contents of extractives in hot water, ethanol:toluene (1:2) and dichloromethane. These same samples were analyzed by NIR. The whole trees were chipped and analyzed for basic density, total lignin and pulping yield and these characteristics were calibrated against the NIR spectra obtained from the DAP sawdust either unextracted or extracted with hot water, ethanol:toluene (1:2), and dichloromethane. It is concluded that wood components extraction efficiencies decrease in the order ethanol:toluene (1:2) > hot water> dichloromethane. The

NIR spectra of the unextracted and solvent extracted wood samples were only slightly different among themselves, but the correlation values (R) obtained in the multivariate calibration were influenced by the solvent extraction treatments. For example, the highest NIR calibration R value (0.80) for pulping yield was obtained for the unextracted wood sample. On the other hand, the highest R value (0.93) for wood density was achieved for ethanol:toluene (1:2) and dichloromethane extracted wood samples. The removal of extractives from heartwood with dichloromethane improved the calibration model, raising the R value to 0.95 for wood basic density. For all samples studied, the NIR correlations show different values but the principal components were the same. The difference in wood extractive composition within the heartwood and sapwood interfered with the NIR multivariate calibration.

1 INTRODUÇÃO

O gênero *Eucalyptus* compreende um grande número de espécies, com madeiras de características físico-mecânicas e químicas bastante diferenciadas. Sendo assim, há grande interesse no estudo deste gênero pela indústria.

Duas estratégias podem ser empregadas quando o objetivo é produzir madeira de alta qualidade. A primeira, mais utilizada até hoje, consiste em melhorar geneticamente a qualidade da madeira das espécies mais plantadas. A segunda alternativa é a identificação de espécies produtoras de madeira de características satisfatórias para o uso que se pretende, com programas posteriores destinados a aumentar a produtividade. Em ambos os casos, o estudo do melhoramento da qualidade da madeira do eucalipto é muito importante para o seu uso industrial.

Atualmente, o Brasil se destaca como o maior produtor de celulose e papel de fibras curtas de eucalipto, contribuindo, significativamente, para a balança comercial brasileira, com participação no PIB de 1,4% (BRACELPA, 2008). Os eucaliptos plantados no Brasil apresentam em média uma rotação de sete anos e um rendimento de 35 a 55 m³/ha.ano (BRACELPA, 2008); isso significa que as florestas plantadas são de rápido crescimento quando comparados a outros países.

Historicamente, a caracterização tecnológica de uma dada madeira pela via úmida se limita a uns poucos indivíduos (≤ 10), em razão dos elevados custos analíticos derivados de testes demorados e laboriosos. Diante desta

dificuldade surge a possibilidade de utilização da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) para a realização das análises, por essa ser rápida, de baixo custo e de precisão aceitável. Segundo Pasquini (2003), a NIRS 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 as vibrações moleculares que resultam em transições harmônicas (*overtones*) são responsáveis pela absorção nesta região. Os comprimentos de onda nos quais estas vibrações ocorrem para um composto qualquer são funções de sua estrutura e composição. Portanto, o espectro de NIRS pode ser utilizado para identificar espécies moleculares em complexas misturas químicas, no caso a madeira, e avaliar as proporções de diversos constituintes, além das suas interações. Para se obter sucesso na utilização desta tecnologia é necessário seguir alguns passos, como preparação das amostras, aquisição dos dados, leitura espectral, tratamento matemático e determinação das equações e da validação. Além da coleta dos espectros, é preciso utilizar a estatística multivariada para tratamento dos dados analíticos. Para a construção do modelo de calibração multivariada é necessária a aquisição de respostas instrumentais para uma série de padrões (amostras de calibração), em que o valor da propriedade de interesse é conhecido.

O conteúdo de extrativos é considerado um importante parâmetro de qualidade para produção de celulose. As madeiras de coníferas contêm cerca de 5 a 8% do seu peso em extrativos, e folhosas geralmente contêm entre cerca de 2 a 4% e apresentam menor teor de ácidos resinosos. Açúcares, outros constituintes solúveis da seiva e materiais de reserva, como amido e gordura, são encontrados em maior quantidade no alburno, enquanto materiais fenólicos, são, usualmente, depositados no cerne. Apesar de estarem em pequenas quantidades, podem influenciar negativamente na produção e causar formação de depósitos em máquina de papel. Estas características dos extrativos são devido ao fato de possuírem uma variabilidade de compostos químicos em sua constituição, com diversos grupos funcionais. Por sua vez, cada grupo funcional absorve em frequência característica de radiação na região do infravermelho próximo. Assim, os extrativos contribuem com certas bandas do espectro infravermelho próximo.

A quantidade e a qualidade dos extrativos da madeira de eucalipto variam muito entre gêneros, espécies, dentro da mesma espécie, dentre indivíduos, dentro da mesma árvore. Variações edafoclimáticas, fertilização, estação do ano, idade da árvore, etc., também afetam a qualidade e quantidade de extrativos presentes em uma determinada madeira. Portanto, muitos estudos hoje utilizam a espectroscopia NIR para caracterização tecnológica da madeira e calibram os modelos matemáticos com árvores de determinadas regiões de plantio e idade, mas não encontram correlação matemática quando utilizam madeira de outras regiões e diferentes idades. Nestes casos, o modelo matemático criado não é possível ser aplicado para explicar e prever as características químicas estudadas. Essa dificuldade de universalização dos modelos pode ter como causa maior a variabilidade qualitativa e quantitativa dos extrativos da madeira nas várias regiões.

Este estudo tem como objetivo avaliar a influência dos extrativos nas análises de espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS), nas predições das características tecnológicas da madeira de *Eucalyptus spp.* Estudar também como os conteúdos de cerne e de alburno da madeira pode interferir nas análises e nas predições pela técnica de NIRS, já que o conteúdo e a natureza dos extrativos do cerne e do alburno são notoriamente diferentes.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 O mercado de celulose e papel no Brasil

O Brasil é, atualmente, o maior fabricante e exportador de fibra curta de eucalipto. Em 2006, a produção brasileira alcançou 11,1 milhões de toneladas de celulose e 8,8 milhões de toneladas de papel, registrando um crescimento sobre 2005 de 7,2 e 1,8%, respectivamente. Atualmente, o Brasil ocupa a sexta posição como produtor mundial de celulose, ultrapassando o Japão desde o início de 2007, como pode ser observado na Tabela 1. O crescimento foi favorecido pela entrada de projetos de expansão (BRACELPA, 2008).

Apesar da expressiva produção alcançada e do elevado potencial de crescimento, a indústria brasileira de celulose e papel ainda é relativamente pequena, quando comparada aos principais países produtores. Essa situação ocorre por falta de estímulos aos produtores, que reflete diretamente no custo da produção industrial e florestal, como ocorre em países concorrentes (ZOGBI, 2003).

A Figura 1 ilustra o crescimento alcançado pela indústria de celulose e papel nos últimos anos, principalmente após a década de 1970, quando a cultura de eucalipto foi implantada com auxílio do Programa de Incentivos Fiscais em meados dos anos de 1960. O objetivo geral era desenvolver certas regiões e setores do País. No entanto, houve insucesso na maioria dos plantios em decorrência de fatores operacionais, como: insuficiência de trabalhos

Tabela 1 – Produção de polpa celulósica e papel em 1.000 tsa

Celulose		Papel	
País	Produção	País	Produção
1. Estados Unidos	53.215	1. Estados Unidos	84.073
2. Canadá	23.677	2. China	65.000
3. China	18.160	3. Japão	31.106
4. Finlândia	13.066	4. Alemanha	22.655
5. Suécia	12.240	5. Canadá	18.170
6. Brasil	11.180	6. Finlândia	14.151
7. Japão	10.884	7. Suécia	12.066
8. Rússia	7.370	8. Coreia do Sul	10.703
9. Indonésia	5.672	9. Itália	10.009
10. Chile	3.550	10. França	10.006
11. Índia	3.250	11. Indonésia	8.872
		12. Brasil	8.725

Fonte: Bracelpa (2008).

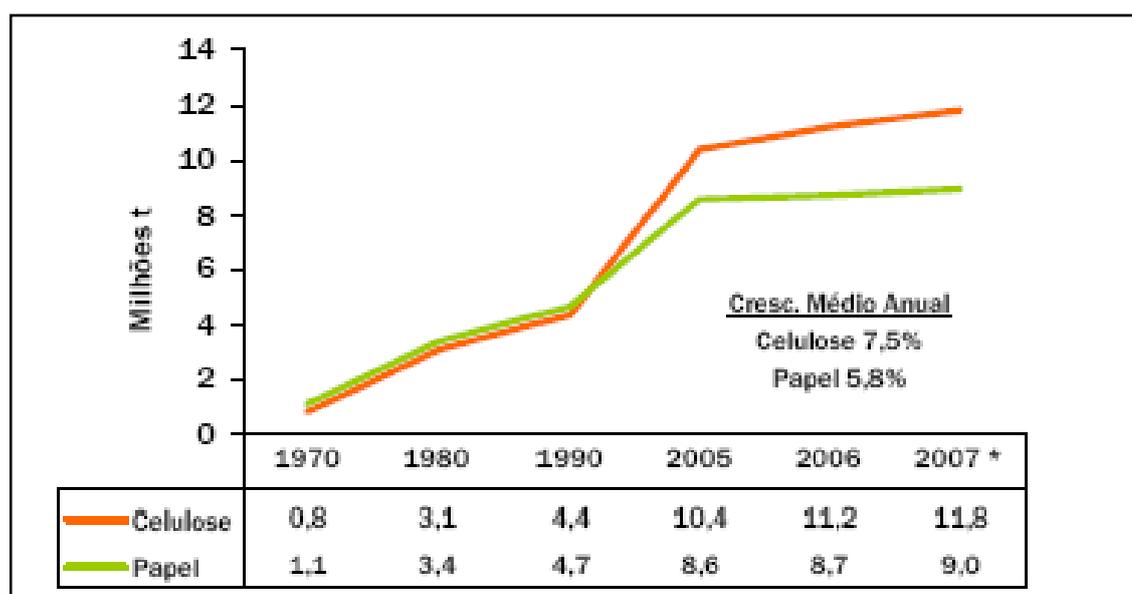


Figura 1 – Produção brasileira de celulose e papel.

científicos, planejamento inadequado do uso da terra, de espécies e de técnicas de implantação. A partir da década de 1990, várias pesquisas do setor fizeram com que as mais diversas espécies de eucalipto fossem adaptadas em locais apropriados, causando um crescimento exponencial na área plantada.

2.2 A matéria-prima usada na produção de celulose e papel

Atualmente, as fibras vegetais são as principais fontes de obtenção das pastas celulósicas. São retiradas dos troncos das árvores (95% de toda produção mundial) e também folhas (sisal), frutos (algodão), rejeitos industriais (bagaço de cana, palhas de arroz e trigo) e, para fins especiais podem vir acompanhadas de fibras de origem animal (lã), minerais (asbestos) ou sintéticos (poliéster e poliamida) (SILVA, 2005).

No Brasil, a madeira utilizada como matéria-prima para a produção de celulose provém, principalmente, de várias espécies arbóreas de eucalipto (folhosas) e pinho (coníferas). A escolha dessas espécies exóticas para o reflorestamento é determinada pelo tipo de solo brasileiro e o clima tropical, que favorecem seu rápido crescimento, acelerando-o em aproximadamente três a quatro vezes em relação às espécies nativas (D'ALMEIDA, 1988).

A indústria nacional de celulose e papel possui 1,5 milhão de hectares de florestas plantadas em 11 estados e 394 municípios, possui 1,5 milhão de hectares de florestas nativas preservadas e cultivadas (BRACELPA, 2008). Dentre as diversas características do eucalipto, destaca-se a rápida rotatividade e o alto rendimento ($m^3/ha.ano$). A Tabela 2 mostra o tempo de rotação de folhosas em diversos países. O Brasil apresenta melhor rendimento em relação a outros países e, assim, o motivo para projetos expansionistas.

Tabela 2 – Rotatividade e rendimento de folhosas em diversos países

Espécies	País	Rotação	Rendimento ($m^3/ha.ano$)
Eucalipto	Brasil	7	35-55
Eucalipto	África do Sul	8-10	20
Eucalipto	Chile	10-12	30
Eucalipto	Portugal	12-15	12
Eucalipto	Espanha	12-15	10
Bétula	Suécia	35-40	5,5
Bétula	Finlândia	35-40	4

Fonte: Bracelpa (2008).

Os estudos de clonagem de *Eucalyptus* para estabelecimento de florestas com elevada produtividade e alta qualidade requerem análises e testes de milhares de clones 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 realização de análises tecnológicas que possibilitem a determinação da qualidade da madeira. 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 da madeira para produção de polpa celulósica (LEITE, 2006).

Há um interesse mundial no potencial do eucalipto para produção de celulose e papel. As fibras de eucalipto são relativamente curtas e finas, apresentando excelentes propriedades para formação de papel (SCHIMLECK *et al.*, 2006).

2.3 Constituintes da madeira

Embora, à primeira vista, a madeira pareça uma substância compacta e homogênea, trata-se de um material constituído de inúmeros elementos celulares, unidos entre si formando tecidos, que, por sua vez, são diferenciados conforme a função que desempenham. A parede celular das fibras de madeira consiste de três componentes principais: celulose, hemiceluloses e ligninas. A quantidade e a composição destes componentes dependem basicamente da espécie de madeira (FENGEL *et al.*, 1978). Não existe ainda um método totalmente satisfatório para a separação dos constituintes da madeira. O isolamento dos componentes, de acordo com as classes químicas, é geralmente impossível.

A madeira é constituída por polissacarídeos e ligninas, componentes da parede celular, juntamente com pequenas quantidades de componentes estranhos, não pertencentes à parede celular, que incluem pectinas, proteínas,

extrativos, minerais, etc. (BROWNING, 1963; FENGEL, 1978). Dos componentes estranhos ou secundários, os extrativos são os mais importantes. As madeiras de coníferas contêm cerca de 5 a 8% do seu peso em extrativos, enquanto as de folhosas contêm entre 2 a 4% (JORDÃO, 1991).

A celulose, principal componente da parede celular da fibra, é um polissacarídeo linear, constituído por um único tipo de açúcar, a β -D-glicopiranosose. As hemiceluloses também são polissacarídeos, porém, diferem da celulose por serem constituídas de vários tipos de unidades de açúcares, além de serem polímeros ramificados e de cadeia mais curta (Figura 2).

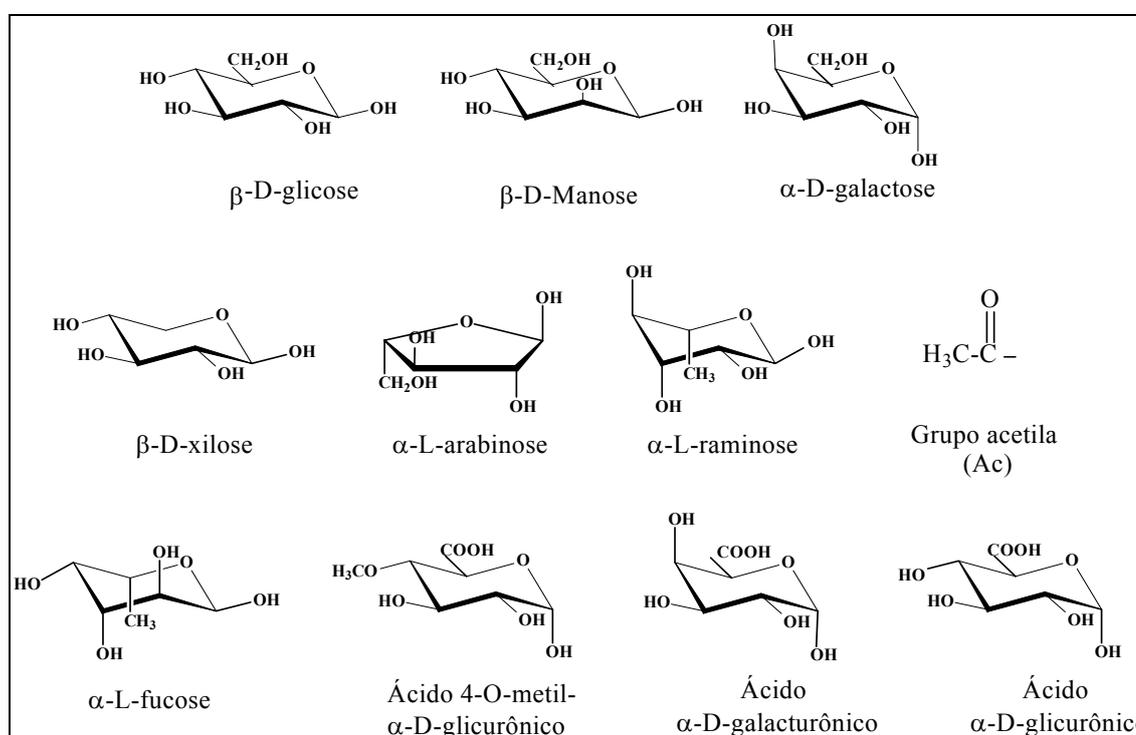
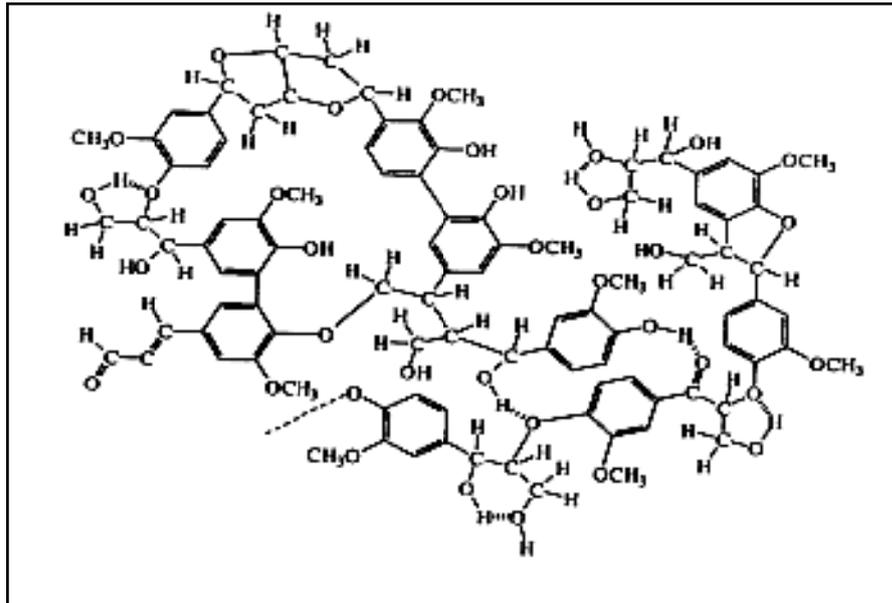


Figura 2 – Monômeros provenientes de hemiceluloses de madeira.

A quantificação dos polissacarídeos da madeira é efetuada após remoção dos extrativos da mesma e posterior hidrólise completa dos carboidratos com ácido forte (procedimento de Klason). O hidrolisado é composto de açúcares individuais, que podem ser determinados por cromatografia líquida de alta eficiência. Os polissacarídeos podem também ser separados de forma intacta por um procedimento oxidativo de designificação da madeira com dióxido de cloro ou ácido peracético. O produto desse tratamento, também designado de holocelulose, contém a celulose e as hemiceluloses.

A lignina é um polímero amorfo, de composição química complexa, que confere firmeza e rigidez ao conjunto de fibras de celulose. As ligninas são produtos de polimerização dos alcoóis p-cumárilico, coniferílico e sinapílico, precursores que sofrem desidrogenação enzimática, dando origem a radicais fenóxidos (HILLIS, 1962). A Figura 3 mostra a estrutura química de uma molécula complexa de lignina.



Fonte: Hillis (1962).

Figura 3 – Estrutura química da lignina.

Os componentes intercelulares não residem na parede celular da planta e dividem-se, basicamente, em duas classes:

- materiais comumente não extraíveis em água, solventes orgânicos neutros ou volatilizados a vapor, como os compostos inorgânicos, as proteínas e as substâncias pécnicas; e

- materiais conhecidos como extrativos por serem extraíveis em água, solventes orgânicos neutros ou volatilizados a vapor.

Os compostos inorgânicos estão presentes na madeira em teores inferiores a 1%, sendo constituídos, principalmente, por sulfatos, fosfatos, oxalatos, carbonatos e silicatos de cálcio, de potássio e de magnésio (GULLICHSEN, 2000).

2.4 Extrativos

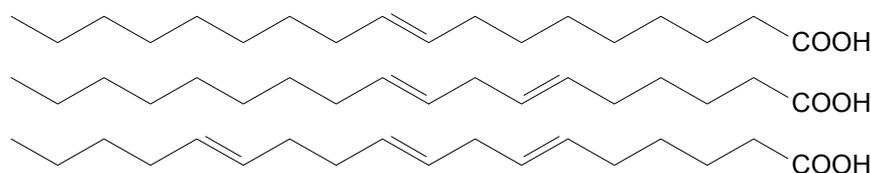
O conteúdo de extrativos é considerado um importante parâmetro para produção de celulose e papel (SJÖSTROM; ALÉN, 1998). Apesar de a quantidade de extrativos ser pequena, eles podem influenciar negativamente no processo de produção de celulose e papel, levando à formação de depósitos de pitch (SILVÉRIO *et al.*, 2007). A madeira, que consiste de uma mistura complexa de compostos lipofílicos, incluindo ácidos graxos, ácidos resínicos, esteróis, esteróis esterificados e gliceróis, causam problemas econômicos e técnicos nos processos de fabricação de celulose e papel (GUTIÉRREZ, 2001).

Os extrativos são responsáveis por determinadas características da planta, como cheiro, resistência natural ao apodrecimento, sabor e propriedades abrasivas. Sua composição e quantidade relativa dependem de diversos fatores, como espécies, idade da planta e região de plantio. Há, também, variações em diferentes alturas da árvore e entre tronco e galhos. Preferencialmente, os extrativos ocorrem, em maiores teores, na casca e nas raízes. Açúcares, outros constituintes solúveis da seiva e de materiais de reserva, como amido e gorduras, são encontrados em maior quantidade no alburno, enquanto materiais fenólicos são usualmente depositados no cerne (HILLIS, 1962).

O cerne é formado no decorrer do crescimento do lenho da árvore, quando o alburno deixa de ter atividade fisiológica pela deposição de grande quantidade de extrativos que penetram nas fibras e, ou, nos traqueídeos. Por este motivo, o cerne apresenta quantidades maiores de extrativos que o alburno. O processo de deposição dos extrativos é chamado de cernificação, e o cerne então formado não tem mais nenhuma função metabólica para a planta (SILVA, 2005).

Os extrativos podem ser classificados de acordo com o seu comportamento, da seguinte forma: 1) os saponificáveis, que incluem ácidos orgânicos graxos (geralmente instaurados); ácidos resinosos (normalmente tricíclicos), na forma livre ou esterificada; e 2) os insaponificáveis, que compreendem os esteróides, fenóis e hidrocarbonetos de cadeia longa. A razão entre essas frações saponificáveis e insaponificáveis depende do tipo de madeira, sendo

que nas folhosas ela é menor, pois nessas quase não existem ácidos resinosos (RYDHOLM, 1965).



Fonte: Gutierrez e Del Río (2005).

Figura 4 – Exemplos de ácidos graxos, extrativos responsáveis pela formação de pitch (1 = ácido oléico; 2 = ácido linoléico; e 3 = ácido linolênico).

A melhor classificação dos extrativos é aquela feita com base nas propriedades físicas e químicas dos seus componentes, que inclui os grupos de extrativos alifáticos, fenólicos e terpenos e terpenóides.

2.4.1 Extrativos alifáticos

Os extrativos alifáticos, que estão situados nas células parenquimatosas, compreendem os seguintes compostos: ésteres (gorduras/óleos e ceras), ácidos voláteis, ácidos graxos, alcoóis graxos, alcanos e poliestolídeos. Tanto nas coníferas quanto nas folhosas, os principais componentes dos extrativos das células de parênquima são os ácidos graxos, que ocorrem, principalmente, como ésteres. As gorduras e os óleos são ésteres de glicerol, usualmente presentes na forma de triglicérides. Já as ceras são ésteres de outros alcoóis, normalmente alifáticos ou de natureza terpenóides. Os ácidos graxos podem ser saturados ou insaturados, sendo os últimos mais instáveis, participando de reações de adição, polimerização ou de oxidação. Segundo Hillis (1962), esses ácidos, representados principalmente pelos ácidos oléico, linoléico e linolênico, são de alto peso molecular, insolúveis e podem causar sérios problemas de pitch.

As estações do ano afetam na composição química do pitch. Durante o inverno, a hidrólise dos ésteres da madeira é reduzida consideravelmente e, como consequência, a fração de éster no pitch é significativamente maior no verão. Altas quantidades destes ésteres podem aumentar a hidrofobicidade e a

viscosidade do pitch, resultando na formação de depósitos e, inevitavelmente, nos aspectos do papel (SILVÉRIO *et al.*, 2007). Uma alternativa usada nas indústrias para reduzir a formação de pitch é estocar a madeira por um longo período após o corte, aproximadamente 60 dias, para ocorrer a hidrólise dos ésteres. Porém, o aumento do tempo de estocagem pode aumentar o risco de degradação da madeira por microorganismos, especialmente a sua fração de carboidratos.

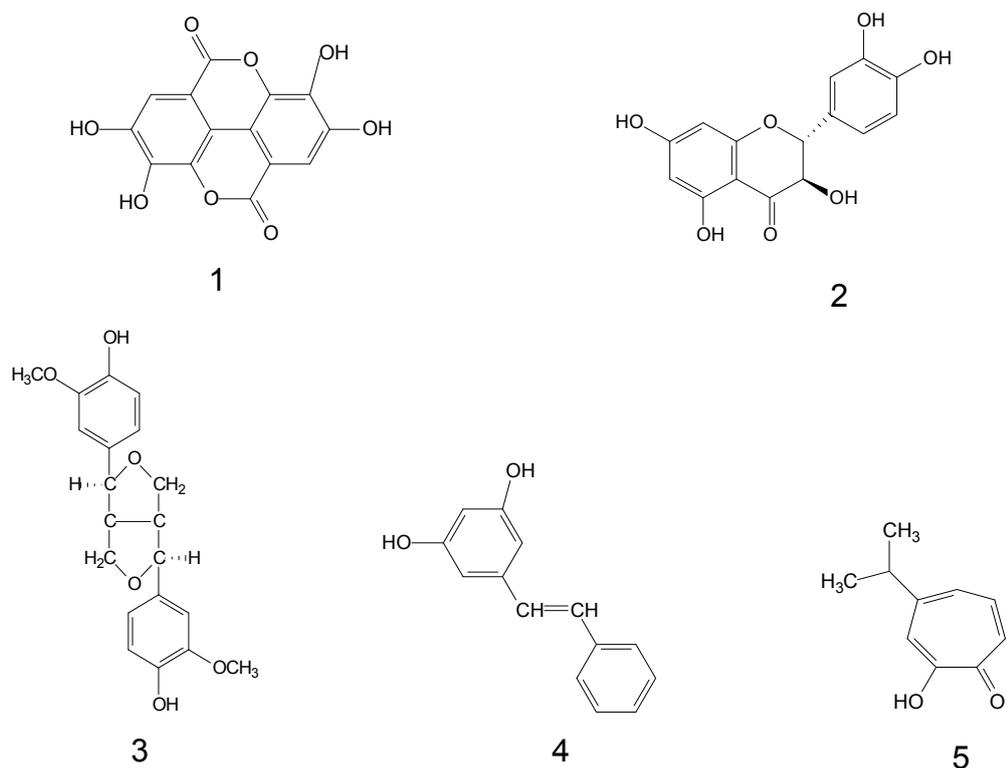
2.4.2 Extrativos fenólicos

Os extrativos fenólicos, situados na casca e no cerne, compreendem os taninos hidrolisáveis, flavonóides (taninos condensáveis), lignanas, estilbenos e tropolôneos. Alguns exemplos desses extrativos estão apresentados na Figura 5. Os tropolôneos podem causar problemas durante a polpação devido à formação de fortes complexos com íons de metais pesados, como íons férricos, causando principalmente problemas de corrosão durante a polpação (SILVÉRIO *et al.*, 2007).

2.4.3 Extrativos terpênicos e terpenóidicos

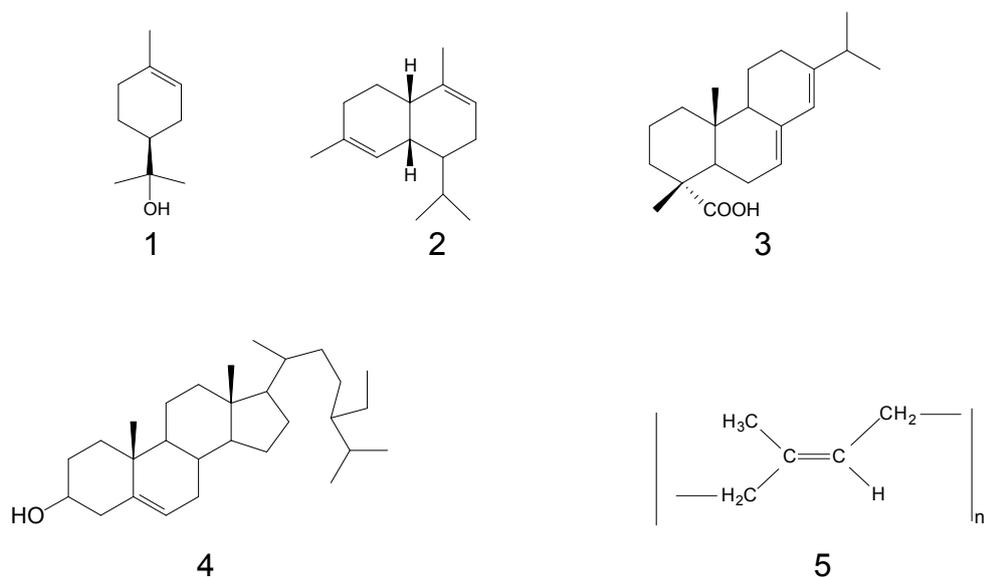
Os terpenos e terpenóides, situados nos canais resiníferos, compreendem os monoterpenos e sesquiterpenos, diterpenos (ácidos resinosos), triterpenos e politerpenos. Esses constituem a oleoresina presente em canais de resina de certas coníferas, principalmente do gênero *Pinus*. Quando situados no parênquima, tanto das coníferas quanto nas folhosas, os triterpenos e esteróides ocorrem, principalmente, na forma de ésteres com ácidos graxos, recebendo a denominação algumas vezes de cera. Esses compostos possuem baixa solubilidade e também contribuem para a formação de pitch. O β -sistosterol é o fito-esteróide mais comum nas madeiras de plantas superiores (BROWNING, 1963). Exemplos destes extrativos são apresentados na Figura 6.

Os extrativos são indesejáveis ao processo de fabricação de celulose por causarem redução no rendimento, aumento no consumo de reagentes químicos, inibição da reação de deslignificação, corrosão de equipamentos, decréscimo da qualidade da polpa celulósica (escurecimento e impermeabilidade)



Fonte: Hillis (1962).

Figura 5 – Exemplos de extrativos fenólicos e similares: 1. tanino hidrolisável (ácido elágico); 2. flavonóides (taxofolina); 3. lignana (pinoresinol); 4. estilbeno (pinosilvina); e 5- tropolóneo (β -tujaplicina).



Fonte: Hillis (1962).

Figura 6 – Exemplos de extrativos terpênicos e terpenóides: 1) monoterpeneo (limoneno); 2) sesquiterpeneo (α -muroleno); 3) diterpeneo (ácido abiético); 4) triterpeneo (β -sistosterol); e 5) politerpeneo (balataprenol).

e dificuldade de recuperação do licor de cozimento. Na fabricação de papel, a presença de resinas, quando dispersas em água, tende a formar pitch que são incrustações formadas por uma variedade de resinas orgânicas lipofílicas, de baixa e média massa molecular, instáveis em meio aquoso, com tendência a formar micelas, as quais aumentam de tamanho, podendo formar depósitos (DORADO *et al.*, 2000).

Cruz (2004), utilizando a técnica de CG-EM, concluiu que as principais classes de extrativos presentes na madeira de *Eucalyptus spp.* são os esteróides e os ácidos graxos. Também identificou alcoóis e compostos aromáticos. Concluiu também que a fração extraível em etanol:tolueno (1:2) é mais rica em substâncias lipofílicas que a extraível em acetona.

A composição do pitch é variada, podendo ocorrer, em maior ou menor quantidade, os seguintes compostos: ácidos graxos e resínicos livres, ésteres, compostos terpênicos, materiais insaponificáveis e outros hidrocarbonetos de alta massa molecular (COSTA *et al.*, 1998).

2.5 Cerne e alburno

Segundo Silva (2005), o xilema é um tecido estrutural e funcionalmente complexo, composto por um conjunto de células, com forma e função diferenciadas e é o principal tecido condutor de água nas plantas vasculares. O xilema é constituído por dois tecidos: 1) alburno é o tecido lenhoso que se localiza na região abaixo da casca, geralmente de coloração clara, constituído de células vivas (fisiologicamente ativas), não obstruídas, por onde circulam as substâncias nutritivas da planta, razão pela qual é facilmente atacada pelos agentes que degradam a madeira, principalmente fungos e insetos xilófagos, sendo exatamente esta região que recebe os produtos preservadores nos processos de tratamento da madeira; e 2) cerne é a região que se situa abaixo do alburno, geralmente de cor mais escura que o alburno (no caso de angiospermas), constituída de células mortas, sem atividade vegetativa ou fisiologicamente morta. A região do cerne apresenta um material de maior durabilidade natural; os poros geralmente estão obstruídos por extrativos e tilos, daí a dificuldade em tratá-los com produtos preservadores; praticamente, não existe absorção dos produtos, mesmo nos tratamentos sob pressão, em autoclaves.

O caule de uma planta jovem é constituído inteiramente de células vivas e funcionalmente ativas, responsáveis pela condução da seiva bruta (água e sais minerais) e outras atividades vitais associadas ao armazenamento de substâncias nutritivas. Até essa fase de formação do vegetal, diz-se que o caule é constituído exclusivamente de alburno; a transformação do alburno em cerne se deve à produção de novas células no câmbio, próximo à casca. À medida que ocorre a produção de novas camadas de células, o interior do caule vai se distanciando progressivamente do câmbio, ou seja, as células estão mais velhas quanto mais se localizam na parte central. A árvore cresce de fora para dentro (SILVA, 2005).

A partir de um determinado período, que depende da espécie e das condições de crescimento do vegetal, ocorre a morte do protoplasma das células centrais do caule, dando origem à formação do cerne. Com a perda da atividade fisiológica, a parte mais interna do alburno se transforma em cerne. Essa transformação é acompanhada pela formação de várias substâncias orgânicas, conhecidas genericamente como extrativos. Em algumas Angiospermas, essa transformação pode ocorrer como decorrência da formação de tiloses nos vasos, provocando a obstrução parcial ou total dos lúmens das células. Os extrativos e as infiltrações promovem o escurecimento do tecido do cerne, contrastando com a coloração mais clara do alburno; em algumas madeiras, não se percebe a diferença de coloração entre cerne e alburno, devido à ausência de corantes fortes e escuros. É conveniente ressaltar que as mudanças que ocorrem no alburno para cerne são, principalmente, em nível químico. Estrutural e anatomicamente, o cerne e o alburno são semelhantes. Em função de ser um tecido fisiologicamente morto e da presença de extrativos, geralmente tóxicos (compostos polifenólicos), o cerne apresenta boa resistência natural ao apodrecimento e ao ataque de organismos xilófagos e baixa permeabilidade. A riqueza de materiais nutritivos, principalmente carboidratos e amido, faz com que o alburno seja muito procurado por organismos xilófagos, principalmente quando as condições ambientais sejam favoráveis.

O cerne pode ser gerado em poucos anos de crescimento e vai se reduzindo da base ao ápice. (MARIANI *et al.*, 2006) encontraram madeiras de *Eucalyptus globulus* de 8 anos de idade que ainda não apresentavam cerne e

no mesmo estudo constataram que o *Eucalyptus nitens* já possuía 12,1% do volume da árvore com cerne.

A proporção de cerne e alburno depende, entre outros fatores da idade da árvore e, conseqüentemente, da altura onde se coleta a amostra para análise. Estudos revelaram que a madeira de *Eucalyptus nitens* apresenta altas variações em suas propriedades físico-químicas, em virtude das proporções de cerne e alburno, em decorrência da idade e da altura da árvore. MARIANI *et al.* (2006) constataram que o cerne possui menor quantidade de celulose (< 12,6%) e maior teor de lignina (> 15%), em relação ao alburno da madeira de *Eucalyptus nitens*, com 7 anos de idade, em amostras coletadas na altura do DAP (diâmetro à altura do peito), apresentando 72,6% de cerne em volume da árvore. Neste mesmo estudo, observou-se que a solubilidade em água fria da madeira de cerne é 50% superior à do alburno.

2.6 Qualidade da madeira para a produção de celulose

A qualidade da madeira é um fator de extrema importância quando o objetivo é a produção de polpa celulósica de baixo custo e alta qualidade. A demanda por resultados analíticos, que são empregados na definição da qualidade da madeira que se destina à produção de celulose e papel, tem aumentado continuamente (PASQUINI, 2003). Características como densidade básica, dimensão das fibras e a constituição química estão entre os principais critérios de seleção da madeira para fabricação de celulose, pois elas influenciam direta e indiretamente o custo de produção e a qualidade da celulose e dos produtos dela derivados.

Os progressos alcançados, principalmente em termos de produtividade, no setor florestal brasileiro, são expressivos, e nos últimos anos têm-se notado grande integração entre os setores florestal e industrial, na busca de matéria-prima de alta qualidade. De modo geral, pode-se modificar, controlar ou minimizar os fatores que afetam a qualidade da madeira, em considerável extensão por meio de tratamentos silviculturais e de seleção e por melhoramento genético.

A qualidade da madeira depende de suas características intrínsecas, que são afetadas por fatores genéticos e ambientais durante a formação de

células e tecidos. Muitas dessas características não têm sendo incluídas nos programas de melhoramento genético, devido à dificuldade e ao alto custo de suas avaliações por procedimentos tradicionais de química úmida. No Brasil, a qualidade da madeira tem sido avaliada, frequentemente, pela simples medição da densidade básica. Este fato é explicado pela facilidade e precisão de sua determinação, pela sua forte ligação com a produtividade e qualidade dos produtos oriundos da madeira e por sua forte relação com a morfologia das fibras celulósicas e características anatômicas da madeira (NIGOSKI, 2005).

As muitas aplicações práticas da madeira levaram a um grande interesse na sua estrutura, que foi um dos primeiros materiais fibrosos a ser estudado em nível anatômico e contribuiu para o desenvolvimento da teoria celular na biologia. Avanços tecnológicos levaram à aplicação de vários métodos nas pesquisas estruturais, incluindo microscopia óptica e eletrônica, métodos analíticos físicos e químicos, cristalografia de raios-X, espectroscopia de impedância elétrica, tomografia computadorizada, autorradiografia e espectroscopia no infravermelho (NIGOSKI, 2005).

Os estudos de clonagem de *Eucalyptus spp.* para estabelecimento de florestas com elevada produtividade e alta qualidade requerem análises e testes de milhares de clones potencialmente aptos a serem plantados. Depois de uma seleção preliminar, pelas características silviculturais, é indispensável a realização de análises tecnológicas que possibilitem a determinação da qualidade da madeira. 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 da madeira para produção de polpa celulósica.

Outro fator importante para a otimização do plantio de florestas para a produção industrial é a determinação de qual espaçamento entre as árvores é mais bem ajustado para os devidos fins. O espaçamento afeta a qualidade da madeira em termos de ocorrência de galhos e nós e na forma do tronco, afetando também a porcentagem de casca. A casca da madeira, segundo Browning (1963), representa de 10 a 15% do peso total de uma árvore e possui alto teor de extrativos (30 a 40%) e cinzas (1 a 5%).

Espaçamentos muito pequenos conduzem a altos volumes de casca para a maioria das espécies florestais, especialmente em árvores mais jovens. Como o processo de descascamento não é completamente eficiente, a entrada de árvores com muita casca na indústria é prejudicial ao processo. Espaçamentos muito amplos implicam em galhos mais grossos e maior número de nós na madeira, sendo que a quantidade de nós presente na madeira exerce efeito negativo na qualidade da celulose.

Os programas de melhoramento genético florestal enfrentam desafios para caracterização tecnológica do elevado número de indivíduos utilizados nesses programas. Os métodos-padrão empregados na obtenção dos parâmetros associados à qualidade da madeira de eucalipto são validados e, reconhecidamente, produzem resultados confiáveis. Porém, todos são trabalhosos e requerem um longo tempo de execução, o que inviabiliza seu uso quando a demanda analítica é alta, como no caso dos programas de melhoramentos genéticos.

Diante desse desafio surgiu então a possibilidade de utilização da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para a caracterização tecnológica de madeiras, por ela ser rápida, de baixo custo e de precisão aceitável. Em meados dos anos de 1950, Karl Norris iniciou seu trabalho com a tecnologia NIR, procurando por novos métodos para a determinação da umidade nos produtos agrícolas; primeiro pela extração da água no metanol e depois pela suspensão de sementes moídas em CCl₄. Entre as primeiras aplicações também estão as medições do teor de proteína em trigo, e de gordura/óleo em soja para permitir que as estações de manuseio de grãos pudessem pagar os fazendeiros de acordo com o teor de proteína/óleo e segregar o trigo em diferentes silos, uma vez que métodos clássicos de análise eram muito lentos. Desta forma, o NIR teve um grande sucesso no segmento agrícola, sendo que, tão logo as vantagens da técnica foram publicadas, a indústria procurou por outras aplicações, por exemplo, no controle de processo e qualidade (SILVA, 2002).

No Brasil, estudos dessa natureza ainda são raros, e o avanço da técnica para as nossas madeiras e polpas é de fundamental importância para o desenvolvimento do setor florestal.

2.7 Espectroscopia no infravermelho próximo

Espectroscopia, de uma maneira geral, é o estudo da interação de radiação eletromagnética (ou fótons) com a matéria. A radiação eletromagnética se distribui em diversas regiões de energia, que correspondem a diferentes técnicas de espectroscopia (EISBERG; RESNICK, 1986), como visível, ultravioleta, infravermelho, etc.

A região do infravermelho é dividida em três regiões muito importantes. Cada uma voltada para um objetivo específico: infravermelho longínquo, infravermelho médio e infravermelho próximo. Estas três regiões são esquematizadas na Figura 7. Como a região de menor comprimento de onda antes do infravermelho é o visível, chamamos de infravermelho próximo (do visível) à região de menor comprimento de onda do infravermelho. Nos infravermelhos longínquo e médio estudam-se respectivamente os espectros de rotação das moléculas e os espectros de vibração molecular; enquanto no infravermelho próximo estudam-se as vibrações moleculares harmônicas.



Figura 7 – Algumas regiões empregadas na espectroscopia.

A energia de uma molécula é a soma de contribuições eletrônicas, vibracional e rotacional: $E_{\text{tot}} = E_{\text{elétr}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$. Cada uma com 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.

A teoria clássica descreve a radiação eletromagnética como onda de frequência (ν) ou comprimento de onda (λ) e, assim, explica algumas propriedades da radiação eletromagnética, como refração, difração e outros fenômenos óticos. Alguns autores usam como unidades o número de onda k , em cm^{-1} , sendo $k = 1/\lambda$, em que λ é expresso em centímetros, e não em 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 ν a frequência da radiação (EISBERG; RESNICK, 1986).

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

As transições no infravermelho próximo e médio estão representadas na Figura 8, em que $V = 0$ representa o estado vibracional fundamental; e $V = 1, 2$ e 3 representam o primeiro, segundo e terceiro estados vibracionais excitados.

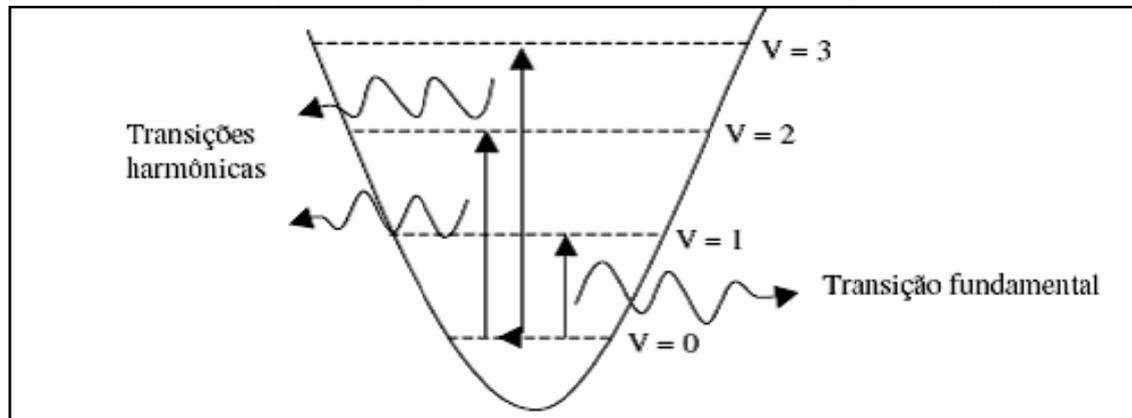


Figura 8 – Absorção no infravermelho.

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 *overtons* e são encontradas aproximadamente em múltiplos inteiros da frequência fundamental.

A Figura 9 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.

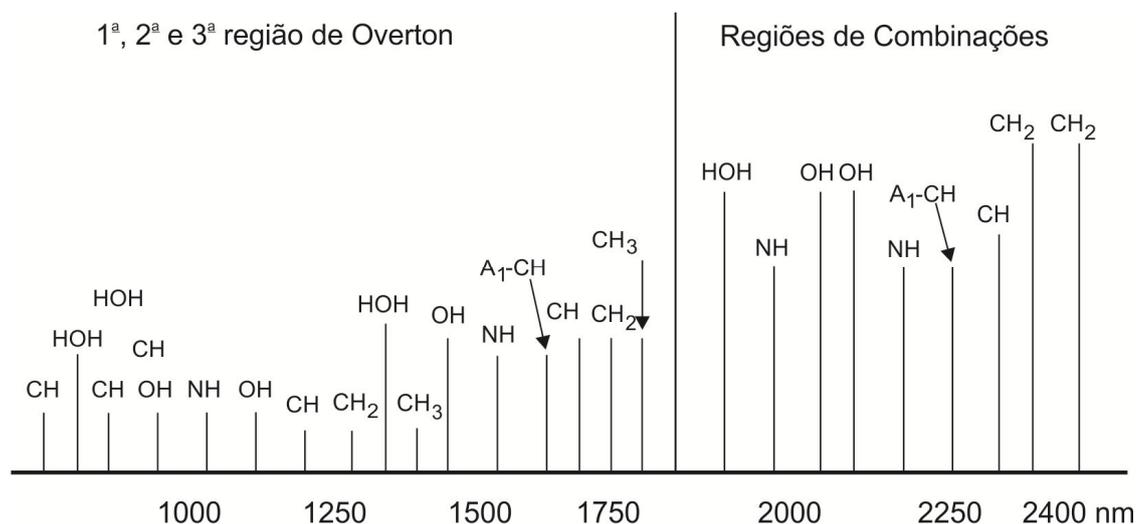


Figura 9 – Principais estruturas que geram espectros no Infravermelho próximo.

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 receptáculo para amostras, um fotodetector e uma impressora ou computador conforme o esquema da Figura 10. O comprimento de onda emitido pelo monocromador pode ser alterado por rotação do prisma; o gráfico de absorbância (A) versus comprimento de onda (λ) é denominado espectro (NIGOSKI, 2005).

Os métodos espectroscópicos para caracterização tecnológica da madeira possuem algumas vantagens, como: 1) realizarem análises não destrutivas; 2) necessitarem de pequenas quantidades de amostras; e 3) serem métodos rápidos de análise (OLIVEIRA, 2006).

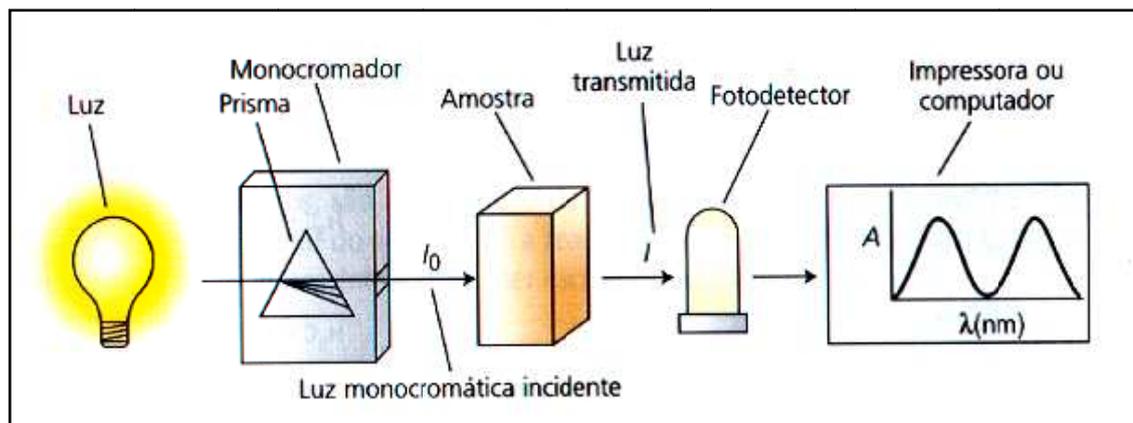


Figura 10 – Diagrama esquemático de um espectrofotômetro.

2.8 Espectroscopia no infravermelho próximo na caracterização da madeira

A espectrometria no infravermelho próximo (NIR) é a medição do comprimento de onda e intensidade da absorção de luz infravermelha próxima realizada por uma amostra, em uma faixa de 800-2.500 nm. Esta técnica é tipicamente usada na medição quantitativa de grupos funcionais orgânicos, especialmente O-H, N-H e C-H. A presença destes grupos de átomos na totalidade das espécies químicas constituintes da madeira assegura que seu espectro de refletância NIRS contém informações analíticas que podem ser empregadas na elaboração de modelos qualitativos ou quantitativos, visando seu uso na determinação de parâmetros de interesse da indústria de celulose e papel (PASQUINI, 2003). As informações apresentadas nos espectros do infravermelho próximo podem ser empregadas para estimar a concentração de uma dada substância ou uma propriedade física quando esta for, de qualquer maneira, reflexo de mudanças significativas na intensidade e, ou, no comprimento de onda dos espectros produzidos pela amostra (NIGOSKI, 2005).

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) pode ser usada para determinar a qualidade da madeira relativa a conteúdo de celulose, extrativos e lignina e rendimento da polpação (SCHIMLECK *et al.*, 2006). O NIR é muito sensível à umidade e pode, algumas vezes, interferir na identificação de outros grupos funcionais (BHARATI *et al.*, 2004).

Segundo Pasquini (2003), a espectroscopia NIR apresenta uma série de vantagens quando comparada a outros métodos de medição.

1. Apesar de as transições harmônicas serem menos intensas que as suas fundamentais, dispõem-se de detectores muito mais sensíveis para a região do infravermelho próximo que para a região do infravermelho convencional (infravermelho médio);

2. No caso de moléculas complexas existem grandes sobreposições de bandas tornando difícil a utilização do infravermelho convencional para a análise quantitativa. Por outro lado, no espectro NIRS tem-se um espectro limpo, com bandas bem isoladas uma das outras. Em particular, somente certos grupos (-OH, -CH, -C=O, -C≡N, etc.) dão origem a bandas no NIR, fazendo com que essas bandas isoladas possam ser muito mais facilmente usadas para análise quantitativas;

3. O quartzo não absorve no infravermelho próximo, mas absorve no infravermelho convencional e, portanto, pode-se usar células de quartzo em vez de NaCl, KBr, etc.;

4. A água absorve fortemente no infravermelho convencional, mas fracamente no infravermelho próximo, sendo possível usá-la como solvente no caso do NIRS; e

5. Não existem fibras óticas que transmitam Infravermelho convencional com eficiência, mas existem fibras óticas comerciais para a região do infravermelho próximo. No caso de matérias-primas embaladas, em alguns tipos de sacos plásticos é possível obter espectros NIRS com o uso de fibras óticas, através da embalagem.

A aplicação mais tradicional do NIRS é a análise quantitativa, requerendo o desenvolvimento de modelos de calibração e predição (PEREZ-MARIN *et al.*, 2006).

No entanto, o mesmo fato que assegura que um espectro de refletância de madeira contém informações sobre todos os seus constituintes, também impede o seu aproveitamento direto, da forma convencional univariada, ou seja, por meio de utilização de modelos simples que se fundamentam na variação da refletância medida em um único comprimento de onda e sua correlação com a propriedade ou conteúdo da espécie em interesse. Essa limitação provém da alta sobreposição das refletâncias promovidas pelos mesmos grupos de átomos (O-H, por exemplo), presentes em diferentes moléculas em diferentes conformações (PASQUINI, 2003).

Por estarem presentes em quantidades variáveis na madeira e conterem muitos grupos funcionais eles podem afetar significativamente os espectros NIRS da madeira, bem como suas interpretações. Portanto, a remoção dos extrativos previamente à leitura das amostras de madeira no NIRS poderia, em princípio, reduzir as interferências nos espectros e melhorar as correlações entre sinais e os atributos medidos por esta técnica. Os extrativos solúveis em solventes orgânicos pertencem às classes dos ácidos e ésteres graxos, alcoóis de cadeia longa, esteróides, compostos fenólicos e glicosídeos (GULLICHSEN; PAULAPURO, 2000). O impacto dessas diferentes classes de extrativos nos espectros NIRS pode ser averiguado por extrações com grupos de solventes de diferentes polaridades, como álcool/tolueno, diclorometano e acetona.

Na utilização da espectroscopia NIR é necessário fazer uso da estatística multivariada para facilitar a obtenção de modelos matemáticos adequados. Alguns estudos mostraram que, para se obter um modelo global, é necessário incluir na modelagem todas as variações esperadas, por exemplo, na preparação das amostras, nas condições ambientais e nos parâmetros instrumentais, em uma larga faixa de condições experimentais, a fim de minimizar ou até mesmo evitar variações não calibradas. Para tanto, o analista deve ser capaz de prever as possíveis fontes de variações, bem como a extensão da influência dessas fontes sobre os dados (HONORATO *et al.*, 2007).

2.9 Calibração multivariada

Além do planejamento experimental, a estatística multivariada aplicada à química é frequentemente utilizada no tratamento de dados analíticos (CORREIA; FERREIRA, 2007). A calibração multivariada, conhecida como quimiometria, é atualmente considerada uma parte da química analítica. O termo quimiometria (do inglês *chemometrics*) foi proposto no final da década de 1970 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 da facilidade da sua aquisição e uso, muitos químicos passaram a ter como objeto de estudo e pesquisa o desenvolvimento e a utilização de ferramentas matemáticas e estatísticas para extrair maior informação dos dados. Esta associação proporcionou a geração 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 nos laboratórios de análise, uma enorme quantidade de dados começou a ser gerado 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, novas metodologias de análise puderam ser propostas, com base na utilização da quimiometria, que, de outra forma, não poderiam ser executadas. Um exemplo típico, e que será objeto desse estudo, são as análises quantitativas sem resolução do sinal analítico. Aqui o termo resolução significa que o sinal analítico não necessariamente precisa ser proveniente apenas do analito (a espécie que se deseja determinar). Também começaram a ser realizados número maior de determinações espectrofotométricas simultâneas, em que várias espécies eram analisadas simultaneamente. A apresentação dos resultados experimentais na forma de gráficos facilita a interpretação dos dados (CORREIA; FERREIRA, 2007).

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 onde existe o problema da superposição de sinais analíticos e para determinações simultâneas. Um modelo é produzido, com base em todas as informações disponíveis, que consegue fazer uma relação entre todo o sinal analítico e a propriedade de interesse (concentração em muitos casos).

A aplicação da calibração multivariada em química analítica teve um avanço significativo, tornando-a mais popular atualmente com a utilização do método dos mínimos quadrados parciais (do inglês *Partial Least Squares* – PLS) e a análise de componentes principais (do inglês *Principal Component Analysis* – PCA), que é empregada em uma análise qualitativa dos espectros de refletância e permite acessar as diferenças e semelhanças entre eles. Pelo uso destas técnicas, muitos problemas de cálculo foram 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, pôde ser suplantada. Isso ampliou ainda mais a aceitação da calibração multivariada em química analítica (KIM, 1994).

A utilização da PCA visa reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados original, preservando a maior quantidade de informação (variância) possível. Essa redução é obtida por meio do estabelecimento de novas variáveis ortogonais entre si, denominadas componentes principais (PCs). Organizadas em ordem decrescente de importância, as PCs são combinações lineares das variáveis originais, maximizando a descrição de dados de variância (CORREIA; FERREIRA, 2007). Essa redução dos números de variáveis é denominada compressão dos dados e é obtida por meio da combinação linear das variáveis originais, que busca agrupar aquelas que fornecem informações semelhantes.

A primeira PC (PC1) é definida pela direção que descreve a máxima variância dos dados ortogonais. A segunda PC (PC2) tem a direção de máxima variância dos dados no subespaço ortogonal à PC1, e as PCs subsequentes são ortogonais às anteriores e orientadas de tal maneira que descrevam sempre a máxima variância restante. Pela própria maneira como estas novas variáveis são definidas, é possível descrever quase toda a informação contida nos dados originais utilizando poucas PCs. Isso permite representar as amostras usando um espaço cuja dimensão A é bem reduzida se comparada à dimensão do espaço que descreve os dados originais. Cabe ressaltar que as relações entre as amostras não são alteradas por esta transformação de eixos.

Uma das formas de calcular os autovetores do espectro é através do método de análise do componente principal (PCA). Este modelo foi introduzido na química na década de 1960 e consiste em um processo de simplificação dos dados, que torna possível encontrar relações entre objetos. O PCA apresenta como vantagens a detecção de *outliers* (amostras que não respondem bem ao modelo de calibração) e a possibilidade de classificação e predição de resultados.

Uma vez definidas as PCs, os dados originais são projetados neste novo sistema de eixos. Por isto, o método PCA é conhecido como um método de projeção, pois as amostras são projetadas em um espaço de dimensão menor.

Do ponto de vista matemático, a construção de modelos de calibração multivariada trata da aquisição de respostas instrumentais para uma série de padrões (amostras de calibração), em que o valor da propriedade de interesse é conhecido (BRAGA; POPPI, 2004).

O modelo PLS (*Partial Least-Square Regression* – regressão por mínimos quadrados parciais) pode ser construído, segundo o algoritmo SIMPLS, pela decomposição em componentes principais (*Principal Component Analysis* – PCA) das matrizes X e y simultaneamente, levando a:

$$X_A = T_A P_A^T + E \quad (1)$$

$$y_A = T_A q_A + f \quad (2)$$

em que T_A são os escores; P_A e q_A são os *loadings*; E e f , as matrizes de erro referentes a decomposição de X e y , respectivamente; A é o número de variáveis latentes utilizado no modelo; e o índice T elevado indica a operação de transposição de uma matriz ou vetor.

Paralela à decomposição de X e y é calculada uma matriz de pesos R , de forma que quando multiplicada pela matriz de dados X apresenta como resultado os escores T .

$$T_A = X R A \quad (3)$$

A matriz de peso R é determinada de forma a cumprir as seguintes condições:

- 1) Maximizar a covariância entre X e y , isto é: $q_A^T (y^T X) r_A = \max$;
- 2) R e q são normalizados, isto é, para cada variável latente A : $q_A^T q_A$ e $r_A^T r_A = 1$; e
- 3) Os vetores escores são ortogonais entre si, assim: para as variáveis latentes 1 e 2, $t_1^T t_2 = 0$.

Dessa forma, uma estimativa do vetor y pode ser obtida como descrito na equação 2. Para um novo conjunto de amostras de previsão, pode-se escrever;

$$y = T_{Prev} q_A = X_{Prev} R_A q_A = X_{Prev} R_A T_A^T y_{cal} \quad (4)$$

em que y_{cal} são as concentrações das amostras utilizadas na etapa de calibração. Dessa forma, o vetor de coeficientes de regressão b pode ser estimado por:

$$b = R_A T_A^T y_{cal} \quad (5)$$

e o modelo de regressão representado por:

$$y_{Prev} = X_{Prev} b + \varepsilon \quad (6)$$

em que y_{Prev} é o vetor de concentrações estimado por meio do modelo PLS; e ε são os erros de previsão.

A matriz dos dados originais ou pré-processados, $X(i \times j)$, é, inicialmente, decomposta em dois vetores: um de escores, T_i , e um de pesos (*loadings*) l_i , em que i é o número de amostras; j o número de variáveis; e E_i é o erro referente ao modelo, como mostrado na Equação 1.

$$[X] = [T_i] [l_i^T] + [E_i] \quad (7)$$

O vetor $t1$ é formado pelas coordenadas de cada amostra na primeira nova variável ($PC1$), enquanto a coluna $l1$ contém a informação do quanto cada variável original contribuiu (seu peso) na formação da primeira PC ($PC1$). Os pesos podem variar entre $+1$ e -1 e são os cossenos dos ângulos entre $PC1$ e os eixos das variáveis originais. Valores elevados para os pesos indicam altas correlações, sendo que o ângulo entre $PC1$ e a variável original é pequeno. $E1$ é a matriz de resíduos que contém toda a informação original que não foi descrita por $PC1$. Esta matriz ($E1$) é utilizada para calcular a segunda PC ($PC2$), conforme mostrado na Equação 2. Ao utilizar a matriz de resíduos para cálculo da próxima PC , fica evidente uma propriedade importante das PCs : elas são completamente não correlacionadas e ortogonais entre si.

$$[X_1] = [t_2][I_2^T] + [E_2] \quad (8)$$

A determinação do número de *PCs* que devem ser utilizadas para se ter uma boa descrição do conjunto de dados, sem perder informações relevantes por um lado, nem incluir resíduos por outro, é muito importante e há várias maneiras de fazê-la.

Embora a calibração multivariada juntamente com a análise de NIRS não sejam métodos novos, elas são novidades na caracterização tecnológica de madeira no Brasil. Apesar das grandes vantagens da técnica há ainda alguns problemas nas predições de certas características da madeira. Assim, é importante estudar mais esta técnica a fim de aprimorá-la e torná-la um veículo de grande utilidade para o estudo da madeira.

Modelos de calibração por PLS (*Partial Least-Square Regression* – regressão por mínimos quadrados parciais) são os mais utilizados e estão intimamente relacionados a outros modelos de calibração multivariada, como o CLS (*Classical Least-Squares* – regressão clássica pelos mínimos quadrados), o ILS (*Inverse Least-Square* – regressão pelo inverso dos mínimos quadrados) e o PCR (*Principal Component Regression* – regressão por análise de componentes principais). Em sistemas químicos, a concentração de uma ou mais espécies pode ser estimada a partir da medida das propriedades deste sistema, como a absorção de radiação eletromagnética, que apresenta uma relação linear diante da concentração da amostra, conhecida como Lei de Beer-Lambert.

O método da regressão por mínimos quadrados parciais (*PLS*) vem ganhando destaque nos últimos anos, pois apresenta muitos benefícios. Os algoritmos *PCR* e *PLS* são parecidos, pois ambos utilizam técnicas de decomposição espectral, mas no *PLS* a decomposição espectral é realizada de outra forma, pois este método considera a informação das concentrações das amostras de calibração na decomposição, o que resulta em pesos maiores para espectros com concentrações do analito mais altas e dois conjuntos de vetores e escores, um para os dados espectrais e outro para as concentrações.

Os passos de decomposição ocorrem simultaneamente e como resultado as equações do modelo são mais complexas que as de *PCR*. A quantidade adequada de componentes principais ou fatores pode ser analisada

pelo cálculo do *PRESS* (*Prediction Residual Error Sum of Squares* – soma dos quadrados dos resíduos dos erros de predição) para cada fator possível. O *PRESS* é calculado a partir da construção de um modelo de calibração com um determinado número de fatores. O modelo elaborado é usado para a determinação da concentração em amostras conhecidas. A soma do quadrado das diferenças entre as concentrações obtidas no modelo e a concentrações conhecidas é dada pela equação 9.

$$PRESS = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (Cp_{i,j} - C_{i,j})^2 \quad (9)$$

em que n é o número de amostras usadas na calibração; m é o número de componentes da amostra; Cp é a matriz das concentrações obtidas pelo modelo; e C é a matriz das concentrações conhecidas dos componentes da amostra.

As vantagens do *PLS* são que ele associa a cobertura espectral completa do *CLS* com a predição do *ILS*, as calibrações são em geral mais robustas, podendo ser utilizado em misturas complexas. Como desvantagem pode-se citar a necessidade de uma adequada seleção das amostras de calibração, pois estas não devem apresentar colinearidade em suas propriedades (OLIVEIRA, 2006).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

As amostras de madeira de *Eucalyptus spp.* foram coletadas em uma empresa florestal localizada no Estado de Minas Gerais. Foram extraídas 64 árvores em diferentes regiões, com idades variando entre 4 e 6 anos. Na amostragem, foi feito esforço no sentido de se coletar indivíduos contendo teores variados de extrativos do ponto de vista qualitativo e quantitativo. Para isto, foram coletadas amostras de eucalipto de diferentes espécies e idades, sujeitas a diferentes regimes hídricos, condições edafoclimáticas e de fertilidade do solo, conforme abaixo descrito.

3.1.1 Disponibilidade de água

Em cada condição de manejo de irrigação estudado foram avaliadas quatro árvores de clone híbrido (*Eucalyptus grandis* vs *Eucalyptus urophylla*) com 6 anos de idade. As condições de suprimento de água estudadas foram as seguintes: 1) plantio convencional, sem irrigação complementar (amostras 1 – 4); e 2) plantio irrigado, a partir de 12 meses de idade com uma lâmina de água equivalente à evapotranspiração da cultura estimada pela metodologia de Pennam e Montheith (amostras 5 a 8). O experimento foi instalado no

município de Santana do Paraíso-MG, em um solo classificado como Cambissolo Latossólico; o clima do local apresenta as seguintes características: precipitação média anual de 1.204 mm; temperatura média de 24,8 °C; umidade relativa do ar de 75,4%; coordenadas geográficas: latitude de 19° 21' 38"; longitude de 42° 27' 42"; e altitude de 230 m. O suprimento de água complementar foi realizado via irrigação por gotejamento.

3.1.2 Disponibilidade de água, luz e nutrientes, definidos pelo espaçamento de plantio

Foram coletadas amostras de dois locais diferentes: Santana do Paraíso (SDP) e São João Evangelista (SJE). O experimento instalado no município de Santana do Paraíso-MG, possui solo classificado como Latossolo Amarelo distrófico. O clima do local apresenta precipitação média anual de 1.204 mm; temperatura média de 24,8 °C; e umidade relativa do ar de 75,4%. O experimento instalado no município de São João Evangelista-MG possui solo classificado como Latossolo Vermelho Escuro. O clima do local apresenta precipitação média anual de 1.183,0 mm; temperatura média de 21,7 °C; e umidade relativa do ar de 74,8%. Em cada tratamento estudado foram amostradas quatro árvores de um clone híbrido (*Eucalyptus grandis* vs *Eucalyptus urophylla*), com 6 anos de idade. Os seguintes espaçamentos foram avaliados: 1) plantio 3 x 2 m, 6 m² por planta (amostras 9 a 12, em SDP, e 17 a 20, em SJE); e 2) plantio 4 x 3 m, 12 m² por planta (amostras 13 a 16, em SDP, e 21 a 24 em SJE).

3.1.3 Disponibilidade de nutrientes, definida pela adubação de manutenção

Em cada tratamento estudado foram amostradas quatro árvores de um clone (*Eucalyptus grandis*) com 6 anos de idade. Os tratamentos estudados foram os seguintes: 1) sem adubação de manutenção (amostras 25 a 28); 2) com adubação de manutenção, 300 kg/ha de cloreto de potássio e 400 kg/ha de fosfato natural (amostras 29 a 32). O experimento foi instalado no município de São João Evangelista-MG, em um solo classificado como Latossolo Vermelho Escuro, o clima do local apresenta as seguintes características:

precipitação média anual de 1.183 mm; temperatura média de 21,7 °C; umidade relativa do ar de 74,8%. As coordenadas geográficas do local são as seguintes: latitude de 18° 35' 32"; longitude de 42° 49' 23"; e altitude de 900 m).

3.1.4 Disponibilidade de água e nutrientes, definida pelas características edáficas

Em cada tratamento estudado foram amostradas três árvores de um clone híbrido (*Eucalyptus grandis* vs *Eucalyptus urophylla*), com 6 anos de idade, na região de Latossolo, e quatro árvores na região de Cambissolo. Os tratamentos estudados foram os seguintes: 1) solo de elevado potencial produtivo – Latossolo Amarelo Ácrico (amostras 33 a 35); 2) solo de baixo potencial produtivo – Cambissolo Áplico (amostras 36 a 39). O experimento foi instalado no município de São João Evangelista-MG, onde o clima local apresenta as seguintes características: precipitação média anual de 1.183 mm; temperatura média de 21,7 °C; umidade relativa do ar de 74,8%; coordenadas geográficas: latitude de 18° 35' 28"; longitude de 42° 54' 56"; altitude de 835 m, para o Latossolo; e latitude de 18° 35' 26"; longitude de 42° 55' 20"; e altitude de 835 m, para o Cambissolo.

3.1.5 Disponibilidade de água, luz e nutrientes, definido pelo ambiente edafoclimático

- *Clone 57*

Em cada tratamento estudado foram amostradas cinco árvores de um clone híbrido de Rio Claro (clone 57), com 6 anos de idade. Os tratamentos estudados foram os seguintes: 1) plantio na região do Mar de Morros – região “baixa” (município de Santana do Paraíso-MG); solo Latossolo Amarelo distrófico e clima com as seguintes características: precipitação média anual de 1.204 mm; temperatura média de 24,8 °C; umidade relativa do ar de 75,4%; latitude de 19° 23' 25"; longitude de 42° 28'38"; e altitude de 240 m (amostras 40 a 44); e 2) plantio na região do Mar de Morros – região “alta” (município de São João Evangelista-MG); solo Latossolo Vermelho Escuro distrófico e clima

com as seguintes características: precipitação média anual de 1.183 mm; temperatura média de 21,7 °C; umidade relativa do ar de 74,8%; latitude de 18° 34' 35"; longitude de 42° 51' 06"; e altitude de 850 m (amostras 45 a 49).

- Clone 1213

Em cada tratamento estudado foram amostradas cinco árvores de um clone híbrido (*E. grandis* vs *E. urophylla* – clone 1213), com 6 anos de idade. Os tratamentos estudados foram os seguintes: 1) plantio na região dos Platôs litorâneos (município de Belmonte-BA); solo Argissolo Amarelo; e o clima do local apresenta as seguintes características: precipitação de 1.115,0 mm; temperatura média de 21,59 °C; umidade relativa do ar de 65,0%; coordenadas geográficas: latitude de 16° 05' 17"; longitude de 39° 19' 35"; e altitude de 86,0 m) (amostras 50 a 54).

- Clone 57

Em cada tratamento estudado foram amostradas cinco árvores de um clone híbrido de Rio Claro (clone 57), com 6 anos de idade. Os tratamentos estudados foram os seguintes: 1) plantio na região dos Platôs litorâneos (município de Porto Seguro-BA): solo Argissolo Amarelo; e o clima do local apresenta as seguintes características: precipitação de 1.642,0 mm; temperatura média de 22,98 °C; umidade relativa do ar de 84,46%; e coordenadas geográficas: latitude de 16° 25' 59"; longitude de 39° 15' 07"; e altitude de 96,0 m) (amostras 55 a 59); e 2) plantio na região de Cerrado (município de Curvelo-MG): solo Latossolo Vermelho Escuro; o clima do local apresenta as seguintes características: precipitação de 1.250 mm; temperatura média de 22,5° C; umidade relativa do ar de 75,0%; e coordenadas geográficas: latitude de 18° 50' 42"; longitude de 44° 40' 37"; e altitude de 750 m) (amostras 60 a 64).

Para melhor entendimento dos tratamentos foi feita uma tabela (Tabela 3) com as informações dos tratamentos.

Tabela 3 – Clones usados para cada tratamento

Tratamento	Número de Amostras	Árvores Identificação	Clones	Idades (anos)
Efeito da disponibilidade de água – Plantio irrigado	4	1	1215	4
		2	1215	4
		3	1215	4
		4	1215	4
Efeito da disponibilidade de água – Plantio sem irrigação	4	5	1215	4
		6	1215	4
		7	1215	4
		8	1215	4
Efeito do espaçamento – espaçamento de plantio 3 x 2 m, 6 m ² por planta. Região Santana do Paraíso-MG	4	9	1213	6
		10	1213	6
		11	1213	6
		12	1213	6
Efeito do espaçamento – espaçamento de plantio 4 x 3 m, 12 m ² por planta. Região Santana do Paraíso-MG	4	13	1213	6
		14	1213	6
		15	1213	6
		16	1213	6
Efeito do espaçamento – espaçamento de plantio 3 x 2 m, 6 m ² por planta. Região São João Evangelista-MG	4	17	1213	6
		18	1213	6
		19	1213	6
		20	1213	6
Efeito do espaçamento – espaçamento de plantio 4 x 3 m, 12 m ² por planta. Região São João Evangelista-MG	4	21	1213	6
		22	1213	6
		23	1213	6
		24	1213	6
Efeito de nutrientes – Plantio com adubação	4	25	7216	6
		26	7216	6
		27	7216	6
		28	7216	6
Efeito de nutrientes – Plantio sem adubação	4	29	7216	6
		30	7216	6
		31	7216	6
		32	7216	6

Continua...

Tabela 3, cont.

Tratamento	Número de Amostras	Árvores Identificação	Clones	Idades (anos)
Efeito das condições edáficas (Solo) – Latossolo Amarelo	3	33	1213	5,5
		34	1213	5,5
		35	1213	5,5
Efeito das condições edáficas (Solo) – Cambissolo	4	36	1213	5,5
		37	1213	5,5
		38	1213	5,5
		39	1213	5,5
Efeito do ambiente endafoclimático – Clone 57 Região Baixa do Mar de Morros	5	40	57	6
		41	57	6
		42	57	6
		43	57	6
		44	57	6
Efeito do ambiente endafoclimático – Clone 57 Região Alta do Mar de Morros	5	45	57	6
		46	57	6
		47	57	6
		48	57	6
		49	57	6
Efeito do ambiente endafoclimático – Clone 1213 Região Platôs Litorâneos – Belmonte – BA	5	50	1213	6
		51	1213	6
		52	1213	6
		53	1213	6
		54	1213	6
Efeito do ambiente endafoclimático – Clone 57 Região Platôs Litorâneos – Porto Seguro – BA	5	55	57	6
		56	57	6
		57	57	6
		58	57	6
		59	57	6
Efeito do ambiente endafoclimático – Clone 57 Região Curvelo – MG	5	60	57	6
		61	57	6
		62	57	6
		63	57	6
		64	57	6

3.2 Preparo das amostras

As árvores foram abatidas e retiraram-se discos de 20 cm a zero, DAP, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial de cada árvore. A Figura 11 mostra o esquema de uma árvore abatida e as alturas coletadas para as análises químicas convencionais e análises no NIRS.

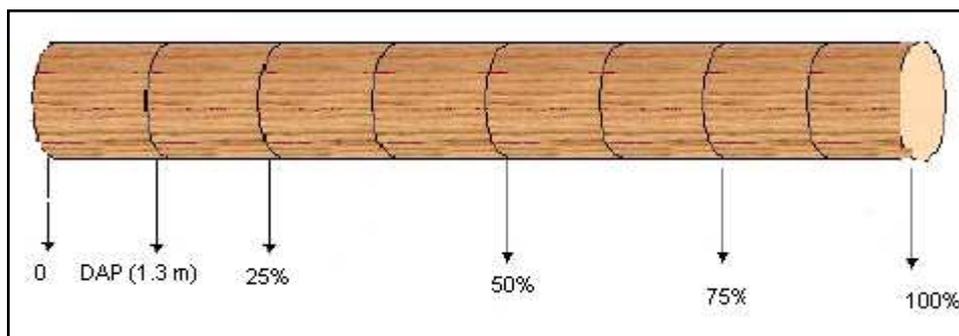


Figura 11 – Esquema de uma árvore e local de coleta do disco.

Foram retirados três discos de 6 cm de espessura do torete do DAP. Um dos discos foi transformado em cavacos, que foram convertidos em serragem em um moinho tipo Willey. A serragem produzida foi classificada em peneiras de 40 e 60 mesh, aproveitando-se a que ficava retida na peneira de 60 mesh. Determinaram-se então os teores de umidade das amostras de serragem. Em seguida, foram feitas as análises químicas e determinados os teores de extrativos em diclorometano, etanol/tolueno (1:2) e água quente. A serragem extraída com etanol/tolueno foi submetida à análise do teor de lignina total. O segundo disco foi transformado em cavacos e estes utilizados para medição da densidade básica da madeira. O terceiro e último disco foi separado em duas regiões anatômicas, cerne e alburno, com o auxílio de uma serra, convertido em serragem no moinho tipo Willey, que foi, posteriormente, extraída com diclorometano, etanol/tolueno (1:2) e água quente. Cada árvore foi numerada de 1 a 64 (Figura 12).

Para os estudos de cozimento foram amostrados toretes nas alturas de 0, 25, 50, 75 e 100% da altura, os quais foram transformados em cavacos, em um picador laboratorial, misturados, secados ao ar e armazenados.

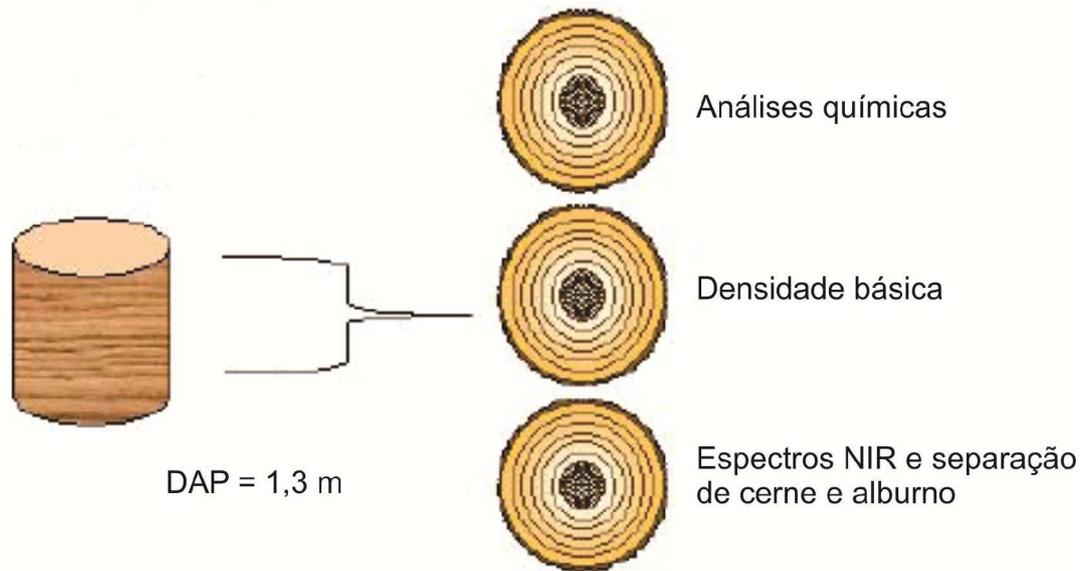


Figura 12 – Esquema de separação dos discos de madeira.

3.3 Determinação do teor de extrativos

O primeiro disco coletado no DAP de todas as árvores foi convertido em serragem e extraído com etanol:tolueno (1:2) em extratores tipo Soxhlet, segundo norma TAPPI (T 204 cm - 97) adaptada. Foram pesados exatamente 2,0 g de amostra absolutamente seca em cadinhos de fundo de vidro sinterizados em duplicatas. O balão de extração foi previamente secado em estufa à 105 °C, resfriado em dessecador, pesado e preenchido com 150 mL do solvente. Foi feita a extração e, após 5 horas, o solvente foi evaporado até um volume de aproximadamente 20 mL e o balão colocado em estufa por 1 hora, à 105 °C. Resfriou-se o material em dessecador e pesou-se, determinando-se, assim, a porcentagem de extrativos em etanol:tolueno (1:2) da amostra.

3.4 Remoção dos extrativos do cerne e do alburno

O terceiro disco coletado no DAP teve as regiões anatômicas, cerne e alburno, separados por uma serra elétrica. Após a separação do cerne e do alburno, as amostras foram convertidas em cavacos e transformadas em serragem.

As extrações com a mistura etanol:tolueno (1:2) foram realizadas segundo norma da TAPPI (T 204 cm - 97) em extratores tipo Soxhlet, conforme descrito anteriormente. Para as extrações em diclorometano utilizou-se a mesma técnica empregada para a mistura etanol:tolueno (1:2), utilizando 2 g de amostras absolutamente secas para extração.

As extrações da serragem em água quente seguiram o procedimento TAPPI (T-207 om-93). Foram pesadas 2 g de serragem absolutamente seca e adicionada a um erlenmeyer com água quente. A extração ocorreu em um banho-maria fervente durante três horas. Depois foi feita a filtração em cadinho sintetizado e o filtrado foi transferido para um frasco de vidro previamente pesado e colocado em estufa à 105 °C para secagem. Em seguida, o frasco foi pesado e determinada a quantidade de extrativos solúveis em água quente.

3.5 Determinação do teor de lignina

Após a extração da serragem com a mistura etanol:tolueno (1:2), pesou-se aproximadamente 300 mg de serragem, com precisão de 0,1 mg, e transferiu-se, quantitativamente, para um tubo de ensaio. Adicionou, por meio de pipeta, 3 mL de ácido sulfúrico 72% e manteve-se o conjunto a $30 \pm 0,2$ °C em banho-maria, por 1 hora, misturando, frequentemente, com bastonete de vidro. Após exatamente 1 hora, diluiu-se a mistura com água, transferindo-a, quantitativamente, com 84 mL de água destilada, para um frasco tipo “penicilina” de 100 mL de capacidade. Colocou os frascos em uma autoclave com água, calibrada para 118 °C (27 psi). A autoclave foi aquecida, mantendo-se a temperatura máxima por 60 minutos. A mistura foi filtrada, ainda quente, em cadinho de vidro sintetizado, previamente preparado com uma camada de amianto lavado com ácido (2 a 3 mm) e tarado. A lignina retida no cadinho foi lavada com água destilada, até completa remoção do ácido, secada em estufa, à 105 ± 3 °C, até peso constante e pesada. O teor de lignina insolúvel em ácido foi então determinado gravimetricamente. O filtrado teve seu volume final ajustado para 1 litro e então se mediu a lignina solúvel em ácido por técnica espectrofotométrica. A soma da lignina solúvel com a insolúvel resultou no valor de lignina total.

3.6 Determinação da densidade básica

O segundo disco coletado no DAP foi utilizado para análise de densidade básica, que foi calculada conforme a equação 10.

$$\rho_b = \frac{Ms}{Vu} \quad (10)$$

em que ρ_b = densidade básica (g/cm^3); Ms = peso da amostra seca em estufa à 105 ± 1 °C (g); e Vu = volume do disco em estado saturado (m^3).

O volume saturado foi obtido por meio do método de imersão, usando o princípio de Arquimedes. Esse método consiste nos seguintes passos: imersão das peças em água por alguns dias até saturação completa; posterior imersão das peças de madeira em um recipiente com água colocado sobre uma balança; leitura do valor obtido na balança através do empuxo da peça (Vu). Como a densidade da água é de $1,0 \text{ kg/m}^3$ (a 4 °C), a leitura de peso na balança pode ser considerada idêntica ao volume da peça medida. Após a determinação do volume, as peças foram colocadas em estufa a 105 ± 2 °C até peso constante (Ms).

3.7 Cozimento kraft

A digestão das amostras foi feita em digestor tipo “batch”, com 12 reatores. Foi utilizada uma massa seca de 90 g de cavacos por cozimento. Estabeleceram as condições de cozimento, objetivando o número kappa em $17 \pm 0,5$, em uma temperatura máxima de cozimento de 170 °C, com retenção de 60 minutos. O tempo para elevação de temperatura foi de 90 minutos, alcançando a temperatura máxima em 60 minutos. A sulfidez do licor de cozimento foi de 25%, e a carga de álcali foi variável para atingir o número kappa desejado. A relação licor madeira utilizada foi de 4/1. Após o cozimento, os rejeitos foram separados da polpa celulósica, produzida por meio de depurador com fenda de 0,2 mm, e, em seguida, secos em estufa a 105 ± 2 °C.

3.8 Equipamento utilizado para coleta de espectros NIR

O equipamento utilizado para a realização das leituras em infravermelho próximo foi um NirSystem 5000 da FOSSTecator. A configuração do equipamento é mostrada na Figura 13. Uma lâmpada incandescente especial emite radiação na faixa de comprimento de onda em que o equipamento trabalha (1.100 a 2.500 nm). Essa radiação é refletida por um espelho na direção de uma rede de difração, que separa os diversos comprimentos de onda. A base desta rede é móvel permitindo que o orifício que dá acesso à amostra possa ser varrido pelos comprimentos de onda de interesse. Nas laterais do orifício, há filtros que são responsáveis por eliminar os harmônicos do “arco-íris” gerado pela rede de difração. A precisão do equipamento é ajustada automaticamente através de um padrão de poliestireno que tem quatro picos bem definidos na região de 1.100 a 2.500 nm e outro de poliestireno misturado com didímio (um metal raro), que apresenta três picos bem definidos na região de 400 a 1.100 nm. Estes picos estão registrados no *software*, que faz comparações com os valores obtidos e os valores registrados, efetuando, assim, um ajuste fino do equipamento.

3.9 Obtenção dos espectros NIR

A madeira na forma de serragem foi “comprimida” dentro de uma “célula” chamada *spining*. Antes de irradiar sobre o *spining*, o NirSystem 5000 faz leituras dos padrões de referência, daí então ele irradia a amostra no *spining*. Cada comprimento de onda que incide na amostra pode ser absorvido ou refletido, dependendo das concentrações dos constituintes químicos presentes na amostra. Os detectores captam o que é refletido e enviam para o computador que armazena os valores como $\log (1/R)$, em que R é a razão da refletância entre a amostra e a referência para um comprimento de onda específico. Para eliminar ruídos aleatórios (ruídos da rede elétrica, por exemplo), as medidas são feitas em duplicatas (este valor é configurável), para cada comprimento de onda, e o NirSystem 5000 envia para o computador o valor médio de $\log (1/R)$. Os espectros foram obtidos diretamente da serragem com granulometria uniforme, com aproximadamente 0,05 mm. Foram realizadas

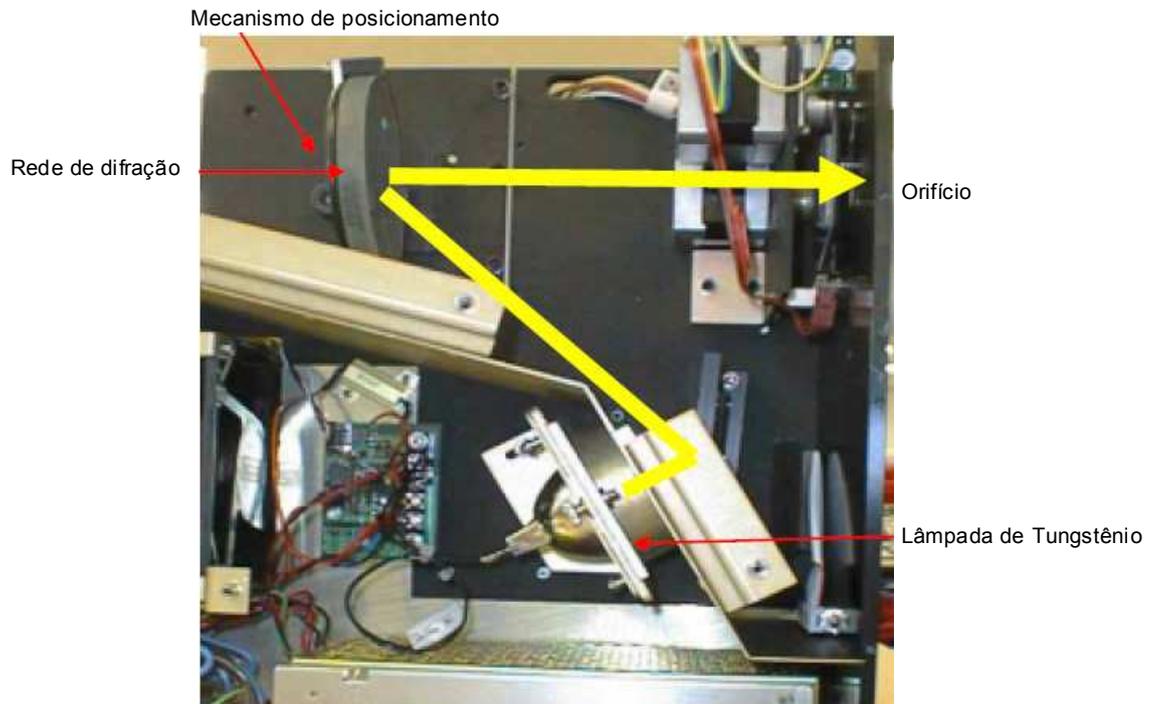


Figura 13 – Constituição interna do NirSystem 5000.

duas leituras para cada amostra, e o espectro utilizado para a geração dos modelos de calibração foi proveniente da média dessas duas leituras. As amostras foram previamente acondicionadas em uma sala climatizada, para que as leituras fossem realizadas com temperatura e teor de umidade constantes para todas as amostras.

As leituras das amostras foram feitas primeiramente na madeira total, no cerne e alburno sem extração. Posteriormente, foram realizadas as leituras das amostras extraídas pelos vários solventes (etanol/tolueno (1:2), diclorometano e água quente). Assim, foi possível comparar os espectros das amostras com e sem extrativos bem como os espectros do cerne e do alburno.

3.9.1 Construção dos modelos matemáticos

O espectrofotômetro de infravermelho próximo é apenas um instrumento de medidas espectrais. Sua função é coletar os valores de refletância das amostras nos diversos comprimentos de onda e enviá-los para o computador. É no computador que ocorre a associação dos valores dos espectros com as concentrações dos constituintes químicos das amostras.

Os modelos matemáticos de calibração multivariada foram desenvolvidos por meio da utilização do programa estatístico Unscrambler, versão 9.2, sendo os espectros obtidos submetidos às análises de componentes principais e análises de regressão pelo método de mínimos quadrados parciais (PLS). Dessa forma, foi possível gerar para cada característica tecnológica da madeira, modelos de calibrações suficientemente precisos e confiáveis.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Solubilidade de extrativos da madeira em vários solventes

Um grande número de solventes e misturas de solventes tem sido usados na extração de madeira, principalmente o etanol, etanol:benzeno (1:2), etanol:tolueno (1:2), acetona, acetona:água (9:1), diclorometano e vários outros hidrocarbonetos (SJÖSTROM; ALÉN., 1998).

Segundo a *TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry* – os solventes mais indicados para a extração de compostos lipofílicos da madeira seriam o diclorometano e a mistura etanol:benzeno (1:2). Em virtude dos grandes perigos do benzeno em relação à saúde humana, a mistura de etanol:benzeno vem sendo amplamente substituída pela mistura etanol:tolueno (1:2).

Nos estudos de remoção de extrativos da madeira com solventes, observou-se um resultado comum a todos os experimentos, o de que o cerne contém maior teor de extrativos que o alburno. Nas extrações com etanol:tolueno (1:2), no cerne foram encontrados teores variando de 1,69 a 6,20% enquanto no mesmo procedimento de extração o alburno apresentou teores entre 0,70 e 1,74%. Assim, se os extrativos realmente causam interferência nas análises no infravermelho próximo, isso seria mais evidente no cerne que teve uma maior remoção dos extrativos em etanol:tolueno (1:2). O diclorometano foi o solvente que extraiu menor quantidade de compostos da madeira, obtendo teores entre

0,15 a 0,55% para o cerne e 0,06 a 0,36% para o alburno. A mistura etanol:tolueno (1:2) e água quente extraíram quantidades semelhantes e superiores ao teor extraído com diclorometano, como observado na Figura 14.

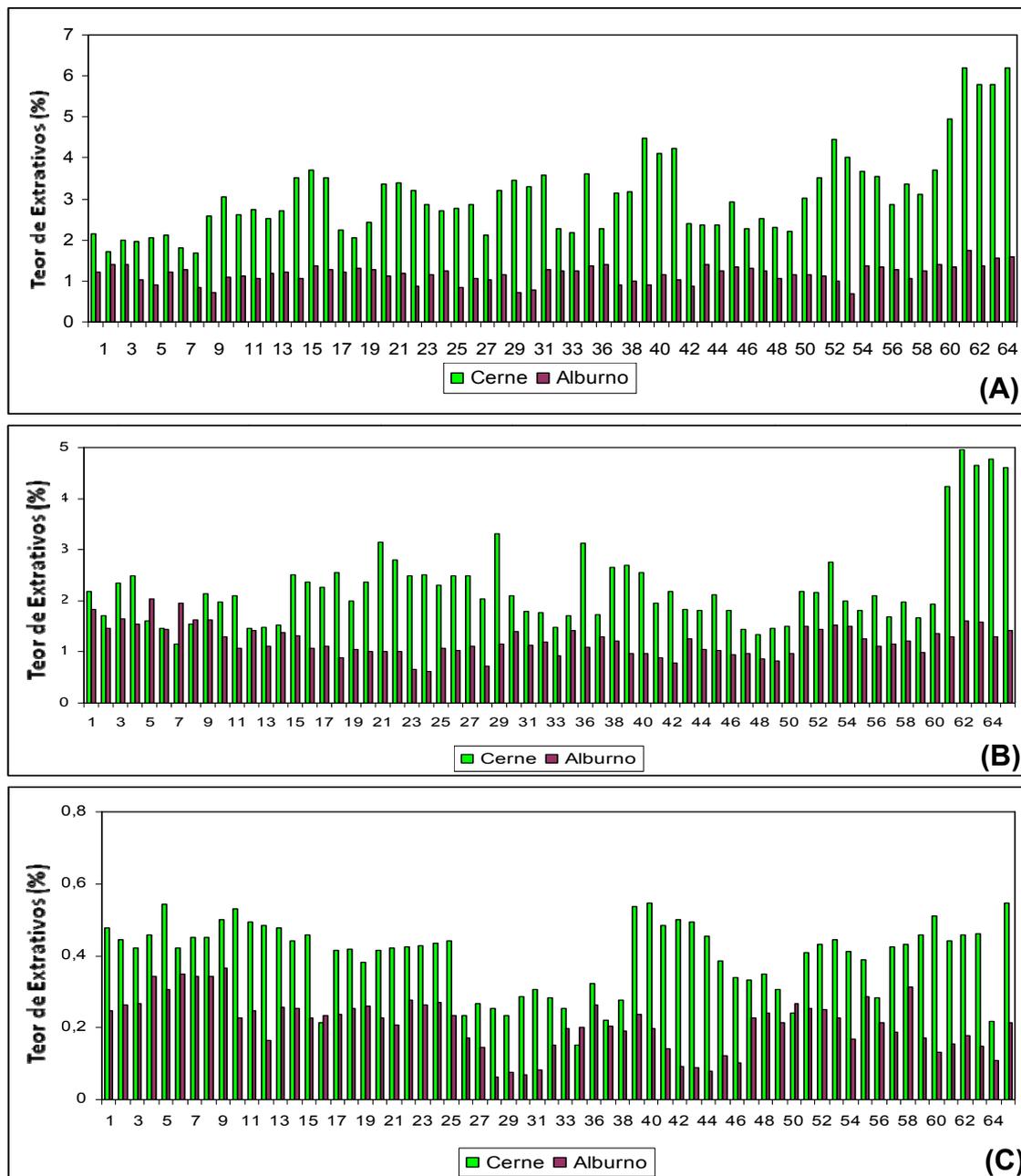


Figura 14 – Rendimento de extração de cerne e alburno de *Eucalyptus* sp em etanol:tolueno (1:2) (A), água quente (B) e diclorometano (C).

Para a madeira completa (cerne + alburno), dentre os três processos de extrações utilizadas, a água quente extraiu maior quantidade de compostos (0,61 e 3,36%), enquanto a mistura etanol:tolueno (1:2) extraiu 0,72 e 2,87%

(Figura 15). Porém, a água remove mais extrativos polares e a mistura etanol:tolueno (1:2) remove tanto os apolares quanto polares. Segundo Cruz (2004), as classes de compostos presentes em maior quantidade nos extratos de madeira em etanol:tolueno (1:2) são os esteróides e os ácidos graxos. Também identificou alcoóis graxos e compostos aromáticos. Alguns desses compostos estão presentes na forma livre e esterificada.

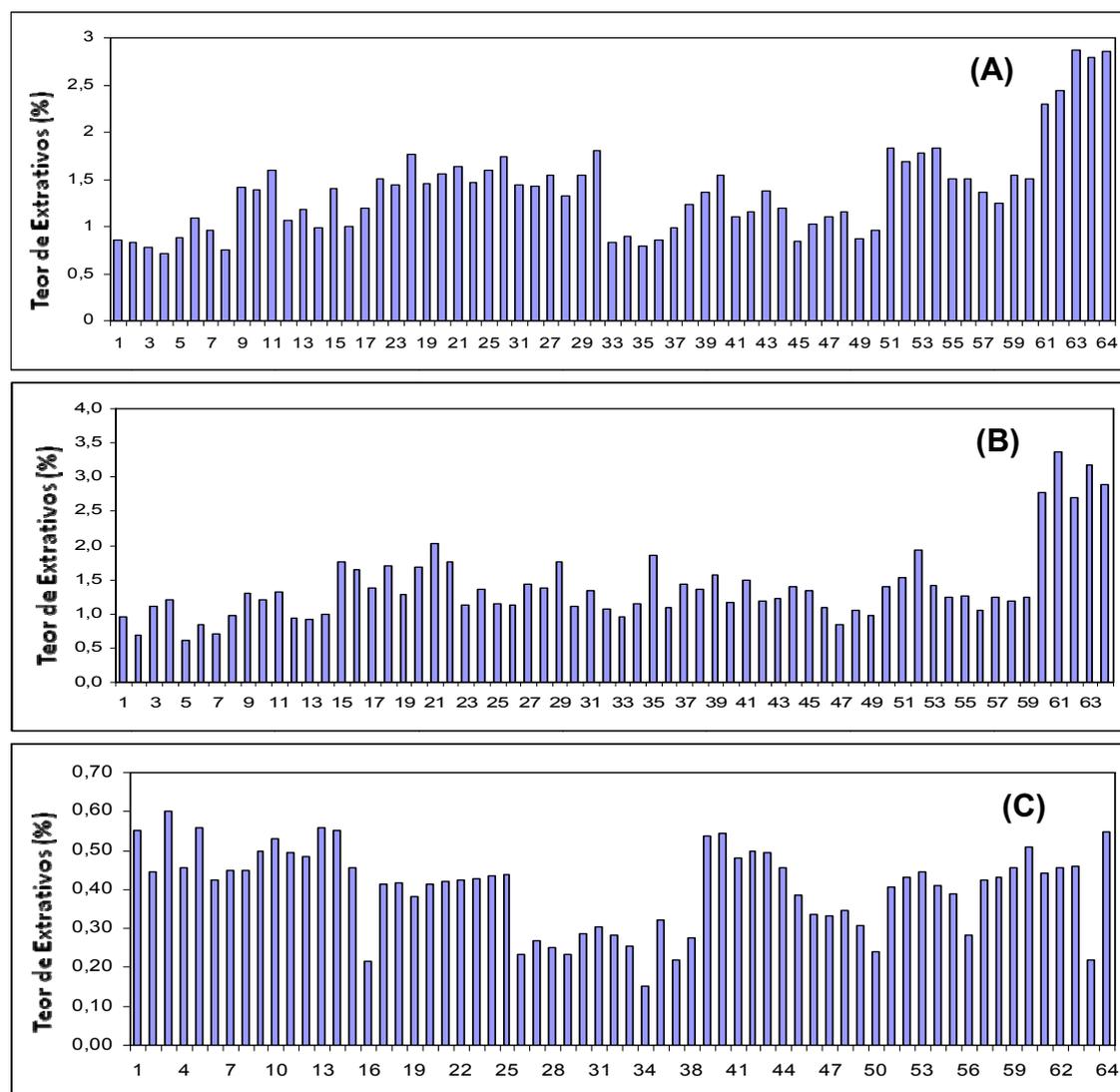


Figura 15 – Rendimento de extração da madeira total de *Eucalyptus* sp. em etanol:tolueno (1:2) (A), água quente (B) e diclorometano (C).

De forma geral, as amostras do cerne apresentaram maior teor de extrativos polares (extraíveis com etanol:tolueno e água quente) em plantios convencionais sem irrigação (amostras 1 a 4), do que em plantios com irrigação

complementar (amostras 5 a 8). Esta tendência não foi observada para os extrativos apolares (extraídos com DCM), onde não se percebeu diferença entre os plantios irrigados e não irrigados. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura (LEITE, 2006), que diz que em regiões com maior disponibilidade hídrica o acúmulo de metabólitos secundários é menor. Em áreas onde a disponibilidade hídrica é maior, o ritmo de crescimento é maior, resultando em árvores maiores. As árvores plantadas em regiões irrigadas apresentaram maior porcentagem de cerne, o que explica o maior teor de extrativos totais. A Figura 16 mostra a relação cerne-alburno das árvores estudadas.

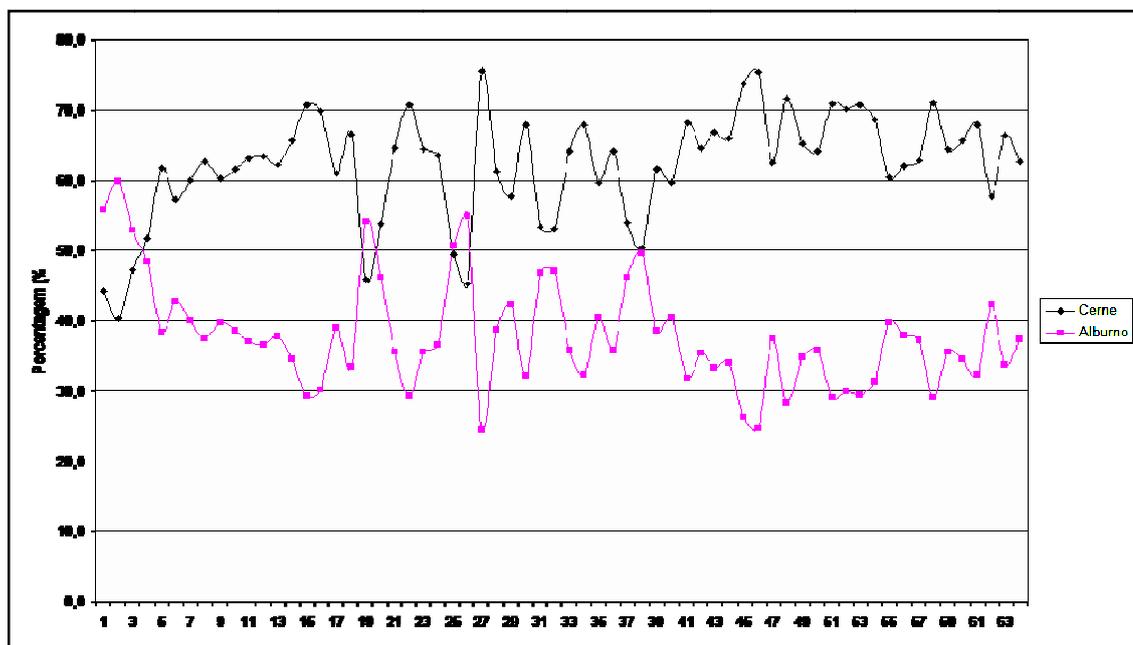


Figura 16 – Relação cerne/alburno das árvores no DAP (1,3 m).

As árvores estudadas apresentaram em sua maioria maior volume de cerne em relação ao alburno. No entanto, essa tendência não é observada para todas as árvores, sendo que algumas (árvores 1, 2, 3, 19, 25 e 26) tiveram maior teor de alburno. Assim, observa-se que pode haver árvores com essa tendência e causar diferenças na leitura do NIRS, já que em muitos estudos se usa o DAP (1,3 m) para amostragens em leituras de espectroscopia de infravermelho próximo (BAILLÈRES *et al.*, 2002). Sendo assim, as árvores em estudo seriam um excelente parâmetro para avaliação da influência nas

análises de infravermelho próximo, já que na madeira total (alburno + cerne) teria madeira com maior quantidade de cerne e outras com maior alburno.

Em geral, as amostras de cerne de árvores plantadas com espaçamentos menores, nas duas localidades estudadas, Santana do Paraíso-SP e São João Evangelista-MG, apresentaram quantidades ligeiramente maiores de extraíveis em etanol:tolueno (1:2) e diclorometano. Contrariamente, as amostras de alburno apresentaram menores teores de extraíveis em etanol:tolueno (1:2) nos espaçamentos menores, enquanto os extraíveis em diclorometano mantiveram o mesmo comportamento do cerne. A menor quantidade de extrativos no alburno de árvores plantadas com espaçamentos menores pode ser explicada pelo fato de, nestas condições, haver maior competição por nutrientes resultando em árvores com desenvolvimento mais lento, ou seja, menor taxa de metabolismo.

Em amostras de cerne, de alburno e da madeira total de árvores plantadas nas localidades de Mares de Morros – baixa, Mares de Morros – alta, Platôs Litorâneos e Cerrado, os teores de extrativos tenderam a aumentar nesta ordem.

Resultado interessante foi obtido das árvores plantadas no Cerrado. Cerne, alburno e madeira total, que apresentaram valores elevados de extraíveis em etanol:tolueno (1:2). Esta constatação pode ser explicada pelo fato de que, no cerrado, o crescimento vegetal se dá em condições estressantes, fazendo assim com que a árvore produza maior quantidade de extrativos.

4.2 Lignina, extrativos, densidade básica e polpação kraft da madeira

O teor de lignina e a densidade básica da madeira estão entre os principais parâmetros que afetam o rendimento de fabricação de celulose. A densidade básica da madeira é um parâmetro complexo de qualidade, pois varia longitudinal e radialmente em uma mesma árvore, entre árvores de mesma espécie e entre espécies, com a idade, com o espaçamento e com o local de plantio (FERREIRA *et al.* , 1978).

A Tabela 4 mostra os tratamentos utilizados no estudo com os respectivos valores de máximo e mínimo, desvio-padrão e média das características

Tabela 4 – Valores de mínimo e máximo, desvio-padrão e média das amostras para cada tratamento

Tratamento	Extrativos* (%)	Lignina Total (%)	Rendimento (%)	Dens. Básica (kg/m ³)
Efeito da disponibilidade de água – Plantio sem irrigação	0,72 – 0,86 (0,1; 0,80)	30,1 – 31,0 (0,4; 30,4)	51,4 – 52,5 (0,5; 52,0)	448,4 – 466,2 (7,3; 458,2)
Efeito da disponibilidade de água – Plantio com irrigação	0,75 – 1,09 (0,1; 0,92)	30,6 – 32,3 (0,9; 31,4)	49,7 – 52,3 (1,3; 51,0)	420,5 – 453,3 (16,7; 435,6)
Efeito do espaçamento – espaçamento de plantio 3 x 2m Região Santana do Paraíso – MG	1,07 – 1,60 (0,2; 1,37)	28,5 – 29,4 (0,4; 29,7)	52,7 – 53,8 (0,2; 53,5)	452,0 – 499,8 (21,8; 477,9)
Efeito do espaçamento – espaçamento de plantio 4 x 3m Região Santana do Paraíso – MG	0,99 – 1,40 (0,2; 1,14)	28,8 – 30,0 (0,5; 29,2)	53,1 – 57,5 (2,0; 56,2)	484,4 – 513,5 (13,5; 497,6)
Efeito do espaçamento – espaçamento de plantio 3 x 2 m Região São João Evangelista – MG	1,20 – 1,56 (0,2; 1,43)	28,6 – 30,3 (0,7; 29,4)	52,1 – 55,4 (1,4; 54,1)	506,7 – 520,9 (7,6; 513,4)
Efeito do espaçamento – espaçamento de plantio 4 x 3 m Região São João Evangelista – MG	1,44 – 1,76 (0,1; 1,58)	27,6 – 30,0 (1,1; 29,2)	52,6 – 54,2 (0,7; 53,4)	498,6 – 520,1 (9,1; 511,4)
Efeito de nutrientes – Plantio sem adubação	1,32 – 1,74 (0,2; 1,55)	27,9 – 29,8 (0,8; 29,0)	51,4 – 53,5 (0,9; 52,7)	437,6 – 451,9 (6,9; 445,0)
Efeito de nutrientes – Plantio com adubação	1,43 – 1,81 (0,2; 1,55)	28,7 – 30,3 (0,8; 29,6)	52,6 – 53,7 (0,5; 53,1)	433,1 – 445,5 (5,7; 437,7)
Efeito das condições edáficas (Solo) – Latossolo Amarelo	0,83 – 0,9 (0,03; 0,86)	29,2 – 29,9 (0,4; 29,5)	53,8 – 54,3 (0,3; 54,1)	482,3 – 490,5 (4,1; 486,6)
Efeito das condições edáficas (Solo) – Cambissolo	0,99 – 1,54 (0,2; 1,28)	28,8 – 29,6 (1,1; 29,7)	52,6 – 53,8 (0,5; 53,4)	507,0 – 526,1 (7,9; 517,7)
Efeito do ambiente endafoclimático – Região Baixa do Mar de Morros	1,11 – 1,54 (0,2; 1,14)	28,6 – 31,6 (1,3; 29,5)	52,2 – 53,9 (0,7; 53,3)	494,0 – 503,1 (4,0; 499,4)
Efeito do ambiente endafoclimático – Região Alta do Mar de Morros	0,85 – 1,10 (0,1; 1,02)	28,6 – 30,3 (0,6; 29,7)	55,1 – 55,5 (0,2; 55,3)	464,3 – 481,2 (7,7; 471,9)
Efeito do ambiente endafoclimático – Região Platôs Litorâneos – Belmonte – BA	0,96 – 1,83 (0,1; 1,73)	29,0 – 30,9 (0,5; 30,3)	51,8 – 53,7 (0,7; 52,8)	476,9 – 508,5 (15,9; 491,4)
Efeito do ambiente endafoclimático – Região Platôs Litorâneos – Porto Seguro – BA	1,25 – 1,55 (0,1; 1,44)	29,5 – 30,6 (0,5; 30,1)	52,3 – 55,0 (1,0; 53,5)	470,7 – 484,9 (6,0; 477,6)
Efeito do ambiente endafoclimático – Região Curvelo – MG	2,3 – 2,87 (0,3; 2,65)	28,0 – 29,9 (0,8; 29,0)	46,8 – 54,0 (2,8; 50,8)	539,3 – 557,7 (8,0; 551,42)

* Extrativos em álcool:tolueno (1:2).

da qualidade da madeira e dos processos de polpação em cada tratamento estudado.

A densidade dos cavacos da madeira de *Eucalyptus spp* utilizados neste estudo variou dentro dos limites normais para o gênero em florestas plantadas no Brasil (420,5 a 557,7 kg/m³), conforme mencionado por vários pesquisadores (FERREIRA *et al.*, 1978; GAVA, 2005). Segundo Ferreira *et al.* (1978), a densidade básica indicada para a produção de celulose deve estar entre 450 a 570 kg/m³ (Apêndice A). Na produção de celulose, a densidade básica influencia na picagem da madeira, no rendimento, no teor de rejeitos e no consumo de reagentes, além de afetar as propriedades físico-mecânicas da polpa celulósica. A densidade básica da madeira foi menor na área mais produtiva (Latossolo). Resultado semelhante ao obtido por Ferreira *et al.* (1978), que constataram que em sítios mais produtivos a madeira de *Eucalyptus grandis* apresentava menor densidade básica.

Segundo Lanna *et al.* (2001), a densidade básica se tornou ao longo dos anos um índice universal para expressar a qualidade da madeira, por causa da facilidade para sua determinação e pelas excelentes relações que apresenta com as diferentes utilizações da madeira. A densidade básica da madeira é afetada pelas dimensões, distribuição e composição dos elementos anatômicos. Sendo assim, a densidade básica é um bom índice de qualidade da madeira, quando aplicado para uma mesma espécie, respeitando as diferenças existentes e evitando comparações amplas.

Segundo Gava (2005), madeiras de maiores densidade geralmente apresentam menores rendimentos em polpa celulósica, pois possuem maiores teores de lignina e extrativos. Estudo realizado por Lanna *et al.* (2001) demonstrou a vantagem de madeiras de menor densidade básica quanto à necessidade de utilização de menores cargas alcalinas, com reflexos favoráveis no rendimento e na viscosidade da polpa celulósica, e também na carga mais baixa de sólidos para o setor de recuperação. Considerando que no processo industrial os parâmetros tempo e temperatura devem ser mantidos com pequena variabilidade, o uso de madeiras de densidades mais altas requer cargas de álcali mais elevadas para possibilitar maior eficiência de difusão de íons e obtenção do kappa objetivo (GOMIDE *et al.*, 2006). Para uma faixa de densidade de 420,5 a 557,7 kg/m³ a demanda de álcali efetivo variou de 14,3 a 18,8% como

NaOH, para se obter um número kappa 17. Nesses níveis de álcali efetivo foram obtidos rendimentos na faixa de 46,8 a 57,5% para essa faixa de densidade, respectivamente.

A madeira produzida em solo de maior potencial produtivo (Latosolo Amarelo) apresentou características bem mais adequadas ao processo de produção de celulose, do que a produzida em solo de baixo potencial produtivo. O consumo de álcali foi menor para a madeira produzida no Latossolo; já o teor de lignina não foi influenciado pelo tipo de solo.

A madeira produzida onde havia maior disponibilidade de água apresentou menor densidade básica, maior teor de lignina e maior demanda de álcali efetivo em relação à área não irrigada. O teor de lignina total deve ter contribuído para o maior consumo de álcali, resultando em um menor rendimento depurado, obtido com a madeira produzida na área irrigada, comparativamente à madeira produzida sem irrigação complementar.

A madeira produzida em situações de menor espaçamento de plantio (3 x 2 m), em ambas as regiões estudadas (Santana do Paraíso-MG e São João Evangelista-MG) apresentou características mais adequadas à produção de polpa, como: tendência de menores teores de lignina, menor consumo de álcali e, conseqüentemente, maior rendimento depurado. A densidade básica, em ambas as regiões, foi maior na madeira cultivada no maior espaçamento.

O teor de lignina total tem influência direta no consumo de reagentes químicos no processo de produção de celulose e também no rendimento do mesmo (SOUSA, 2004). A Figura 17 mostra a correlação entre o rendimento e a lignina total.

O rendimento depurado da polpa é um parâmetro de extrema importância em uma fábrica de celulose, pois tem grande impacto na capacidade e no custo de produção. O rendimento depurado se correlaciona negativamente ao teor de lignina total, ou seja, madeiras com maior teor de lignina total resultam em polpas com menores valores de rendimento depurado (OLIVEIRA, 2004). Na polpação kraft, o hidróxido de sódio utilizado no processo é consumido pela reação com a lignina, pela degradação de carboidratos, pela reação com ácidos orgânicos e com vários tipos de extrativos presentes da madeira. Assim, madeiras com maior teor de lignina, necessitam de maior quantidade de álcali

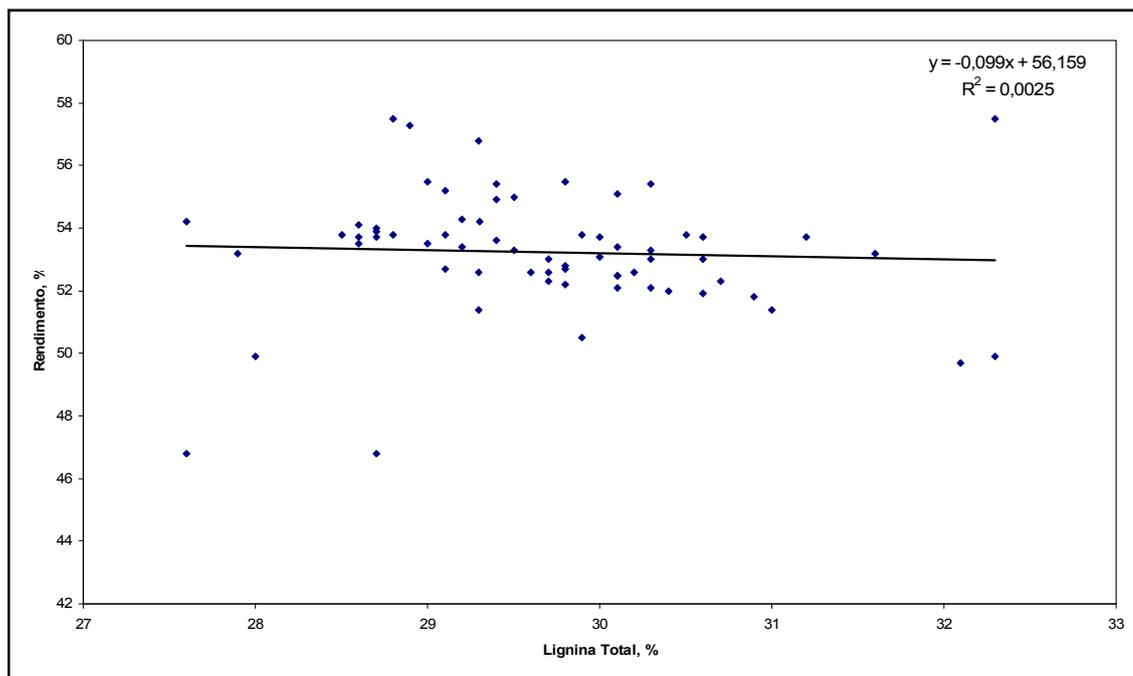


Figura 17 – Correlação do rendimento depurado (%) *versus* lignina total (%).

ativo para deslignificação e, conseqüentemente, haverá maior degradação dos carboidratos e o rendimento depurado será menor.

Quando se tem madeiras com maior teor de extrativos, observa-se um menor rendimento depurado (Figura 18). Como há uma reação dos extrativos com o álcali, em processos Kraft com temperaturas e tempo mantidos constantes, em proporções que a quantidade de extrativos presentes é maior, existe a necessidade de maior quantidade de álcali e, assim, maior degradação dos carboidratos e levando a um rendimento menor.

Observa-se que a densidade básica tem um ponto máximo quando se correlaciona com o rendimento. Árvores com baixa e alta densidades apresentaram baixo rendimento, mostrando que os melhores rendimentos foram Alcançados entre a faixa de 460 a 520 kg/m³ (Figura 19).

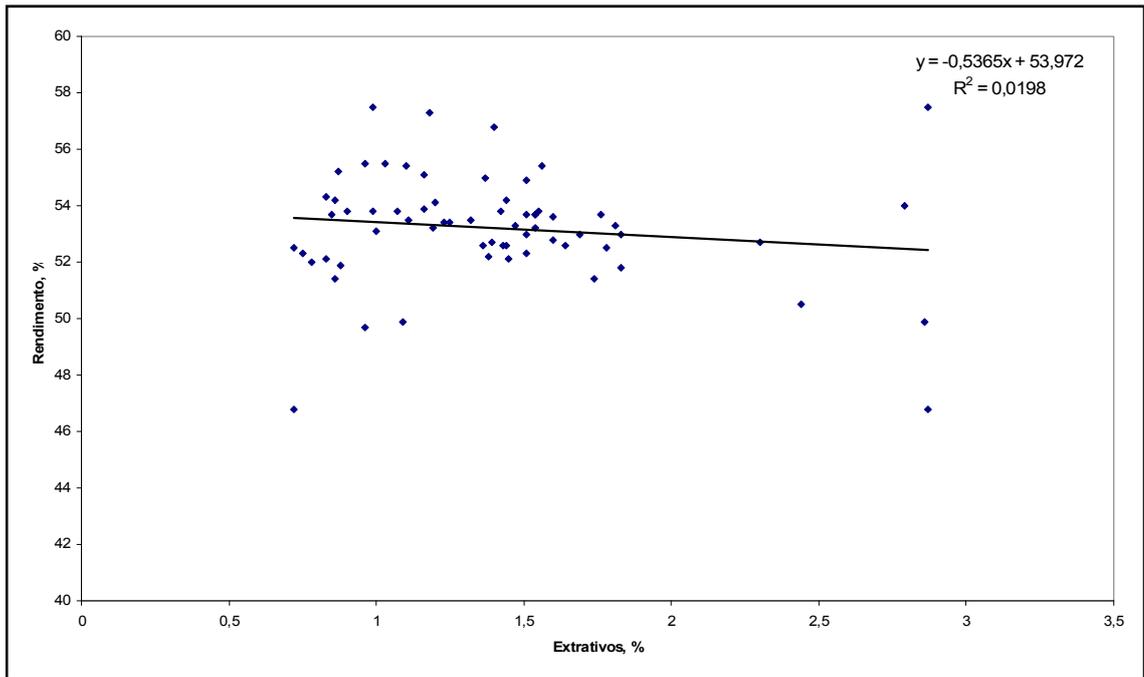


Figura 18 – Correlação do rendimento (%) *versus* extrativos em álcool:tolueno (1:2) (%).

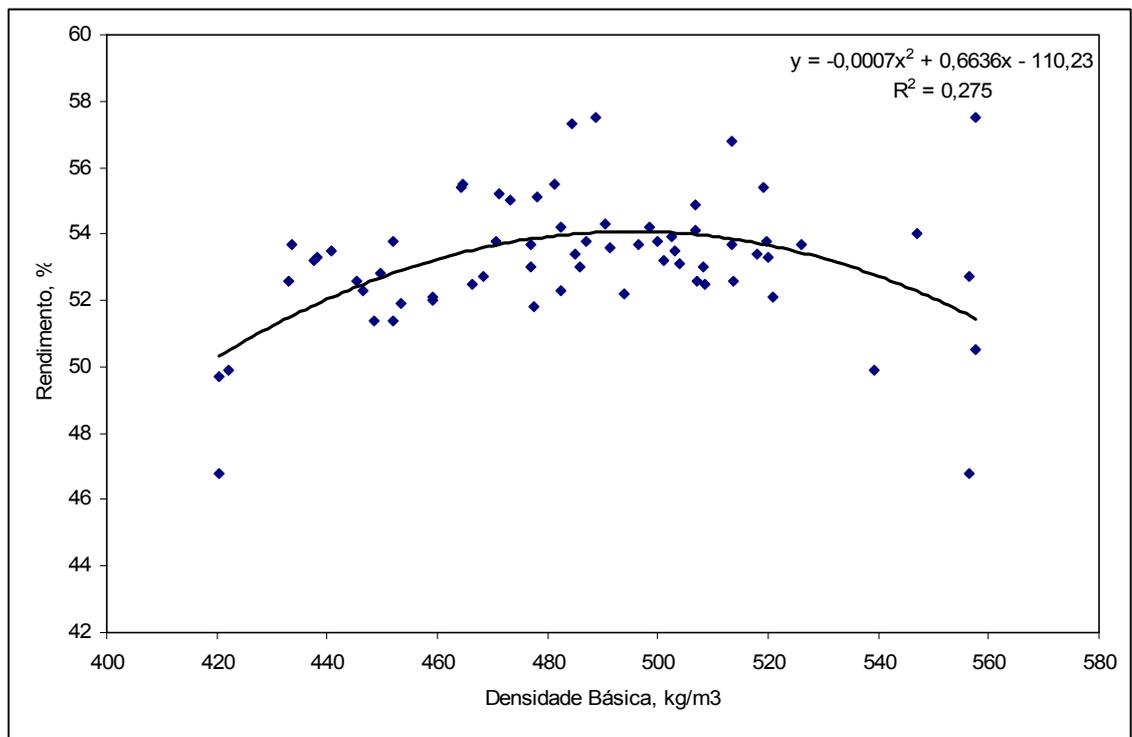


Figura 19 – Correlação da densidade básica (kg/m^3) *versus* rendimento (%).

4.3 Análise por espectroscopia de infravermelho próximo – NIRS

4.3.1 Espectros no infravermelho próximo

Os espectros NIRS das amostras de madeira total original sem a extração prévia e extraídas com etanol:tolueno (2:1), diclorometano e água quente, são apresentados na Figura 20. As curvas entre os comprimentos de onda de 1.100 e 2.500 nm, medidas a cada 2 nm, representam a resposta obtida para uma dada amostra. Na obtenção dos resultados, cada curva foi analisada em toda sua extensão, buscando correlação com as variáveis estudadas pelos métodos tradicionais. Os espectros foram relacionados com a qualidade da madeira (densidade, lignina total e extrativos em álcool:tolueno) e com a polpação Kraft (rendimento).

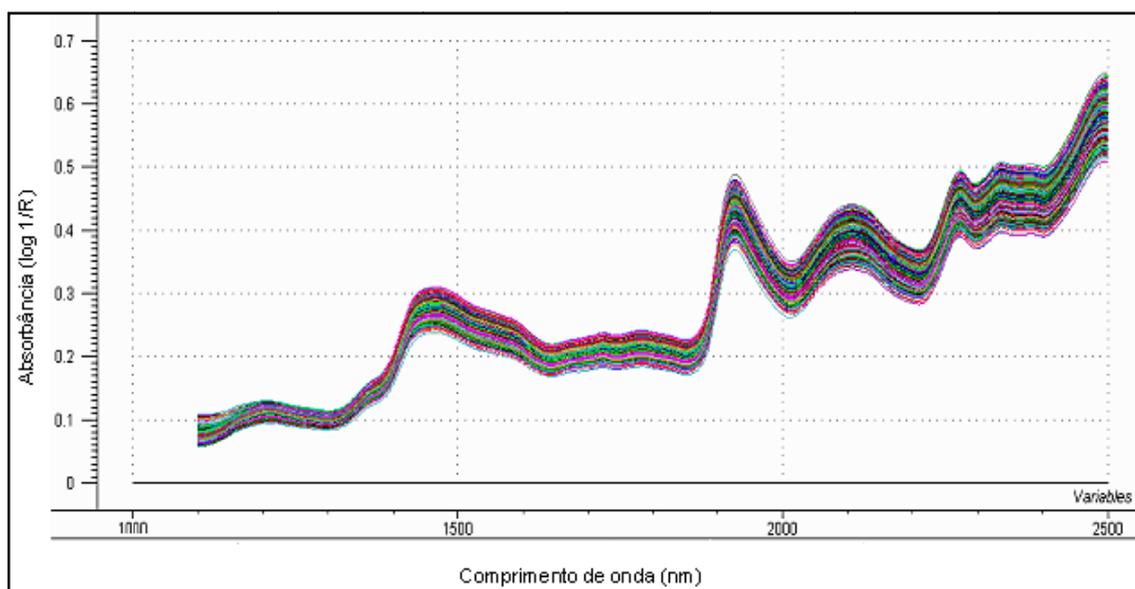


Figura 20 – Espectros no infravermelho próximos das 64 amostras estudadas.

Os espectros obtidos para as amostras sem prévia extração na madeira total, cerne e alburno não apresentaram diferenças significativas nos espectros em segunda derivada entre si (Figura 21) e com extração em diclorometano, mistura etanol:tolueno (1:2) e água quente (Figura 22). As maiores bandas observadas são similares entre si, mas o que difere é a energia absorvida. As bandas observadas em 2.000 nm são referentes a estiramento OH combinados

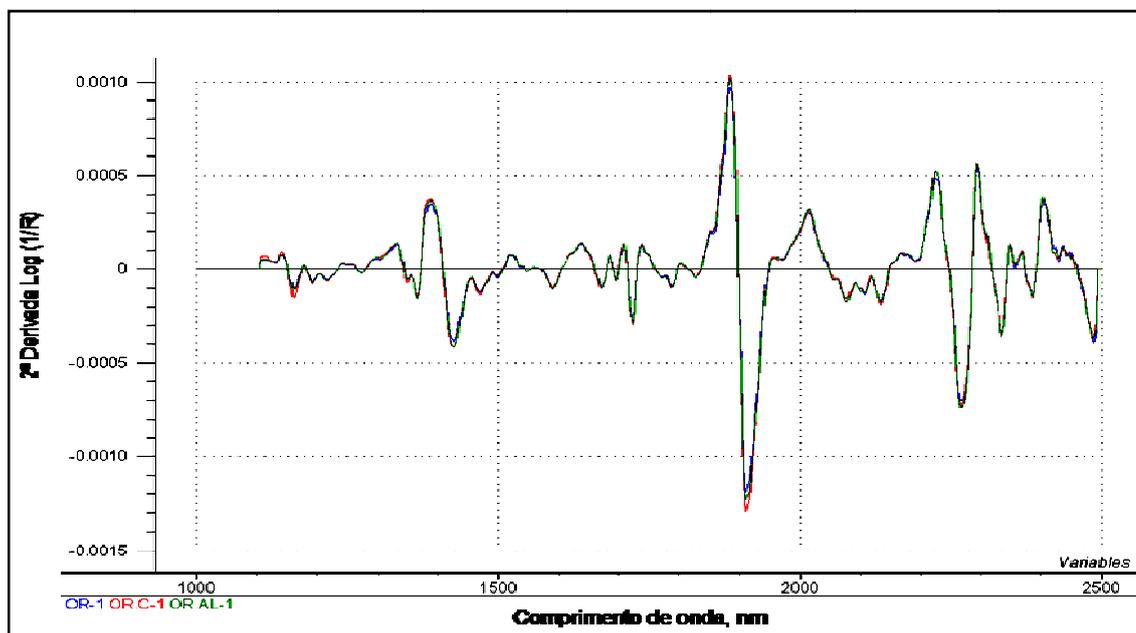


Figura 21 – Espectro de segunda derivada do NIRS para madeira total, cerne e alburno sem extração.

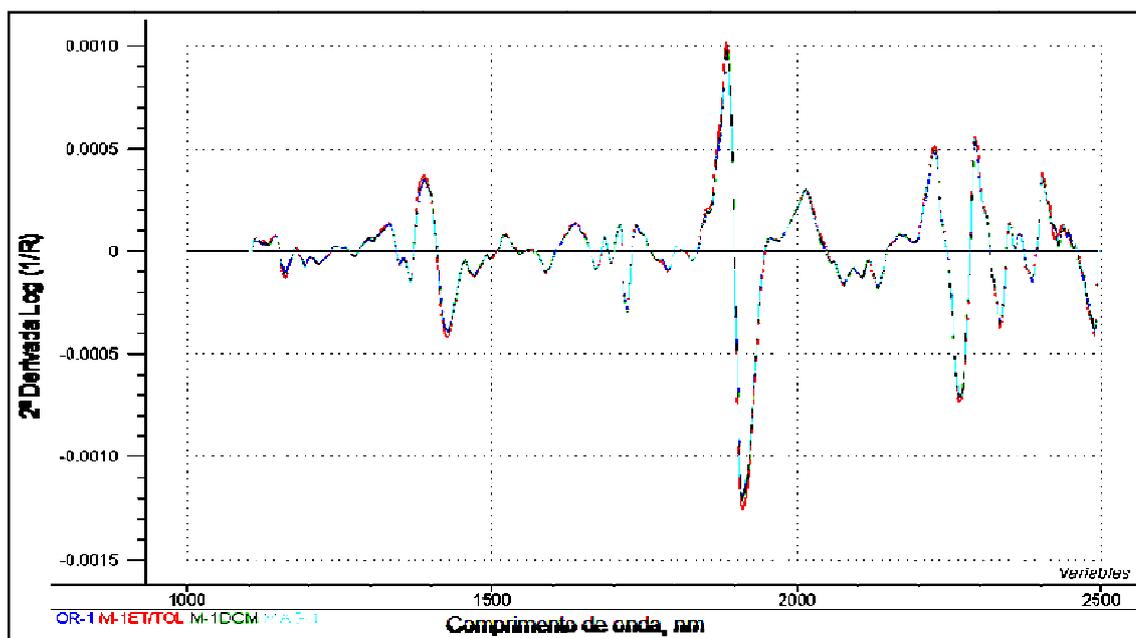


Figura 22 – Espectro de segunda derivada do NIRS para madeira total sem extração e extraídas em etanol:tolueno (1:2), diclorometano e água quente.

com OH e bandas de deformação CH nos polissacarídeos de celulose e xilana e bandas próximas a 2.132 nm são de estiramento Car-H, combinados com estiramentos C = C de lignina e extrativos. As principais bandas observadas são provenientes da água (1.350 a 1450 e 1.848 a 1.968 nm) e 2.050 a 2.150 nm. Outras bandas menores são apresentadas na Tabela 5, de acordo com Michel (2005).

Tabela 5 – Bandas de vibrações na região de 1.100 a 2.500 nm, para as amostras de madeiras de eucaliptos nos espectros NIR

Comprimento de Onda (nm)	Banda de Vibração	Estrutura Química
1.394	Estiramento CH	CH ₂
1.520	Estiramento OH	CONH ₂
1.616	Estiramento CH	=CH ₂
1.688	Estiramento CH	Aromáticos
1.724	Estiramento CH	CH ₂
1.740	Estiramento SH	-SH
1.782	Estiramento CH	Celulose
1.896	Estiramento OH e CO	C=O , CO ₂ H
1.910	Estiramento OH	Ar-OH
1.992	Combinação de banda NH	Aminoácidos
2.028	Estiramento C=O	CONH ₂
2.074	Deformação NH ₂	Amida secundária
2.266	Combinação de banda OH e CO	Celulose
2.280	Combinação de banda CH e CH ₂	CH ₃ e amido
2.296	Estiramento CH	Proteína
2.332	Deformação CH	Celulose e amido
2.386	Estiramento C-O e deformação O-H	Alcoóis primários

Fonte: Michel (1995).

4.3.2 Influência do cerne, alburno e dos extrativos nas análises de calibrações multivariadas do NIRS

Foram feitas análises multivariadas de regressão utilizando a técnica dos quadrados mínimos parciais (PLS), com todos os comprimentos de onda avaliados, sendo utilizados os dados originais, a primeira e segunda derivada, e também a correção ortogonal do sinal, sendo que a segunda derivada apresentou as melhores correlações e, por isso, foi utilizada para todos os tratamentos.

Nas figuras apresentadas para cada variável são mostrados o número de elementos efetivamente utilizados, sem a eliminação dos *outliers*, o coeficiente de correlação e o erro numérico.

4.3.2.1 Densidade básica

Os modelos matemáticos de calibrações gerados para densidade básica nas amostras da madeira total, cerne e alburno sem prévia extração são apresentados na Figura 23.

Os modelos de calibrações gerados para densidade básica nas amostras de madeira total, alburno e cerne apresentaram correlações de 0,90, 0,92 e 0,89, respectivamente, na qual foi utilizada a validação cruzada. Os erros médios de calibrações foram de 14,1, 12,9 e 15,1 kg/m³, respectivamente. Esses valores encontrados para os erros poderiam ser menores se fossem retirados dos modelos amostras que se comportaram como *outliers*. Mas, com o objetivo de se ter a mesma amostragem comparativa foram usadas todas as amostras para o modelo. Observa-se que as correlações variaram no alburno e cerne indicando que a relação cerne/alburno da madeira influenciaria o modelo de predição ou calibração. A madeira de cerne apresentou menor coeficiente de correlação e maior erro médio de predição da densidade básica pelo NIRS.

Nigoski (2005), trabalhando com *Pinus taeda* L., obteve uma correlação de 0,87 e um erro médio de 12 kg/m³, usando o PLS em segunda derivada. Já Schimleck *et al.* (2002), em um trabalho com *Eucalyptus elegatensis*, obtiveram um coeficiente de determinação de 0,90 para a densidade, utilizando PLS da segunda derivada dos espectros.

Os modelos matemáticos de calibrações gerados para densidade básica nas amostras da madeira total, alburno e cerne extraídas com álcool:tolueno (1:2) são apresentados na Figura 24, onde se verificam correlações de 0,93, 0,87 e 0,87, e erros médios de calibração de 11,8, 16,0 e 16,0 kg/m³, respectivamente. Observa-se que a remoção dos extrativos contribuiu para uma melhor correlação na madeira total e, conseqüentemente, um menor erro médio. Portanto, os extrativos da madeira contribuem negativamente para a calibração multivariada da densidade básica, considerando-se uma mesma quantidade de componentes principais (PC). Já para o cerne e alburno, analisados separada-

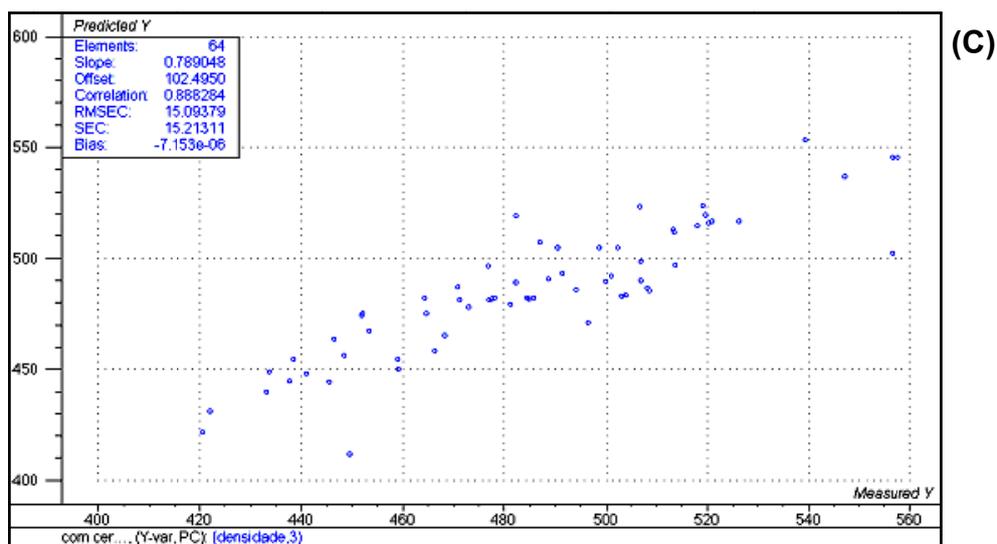
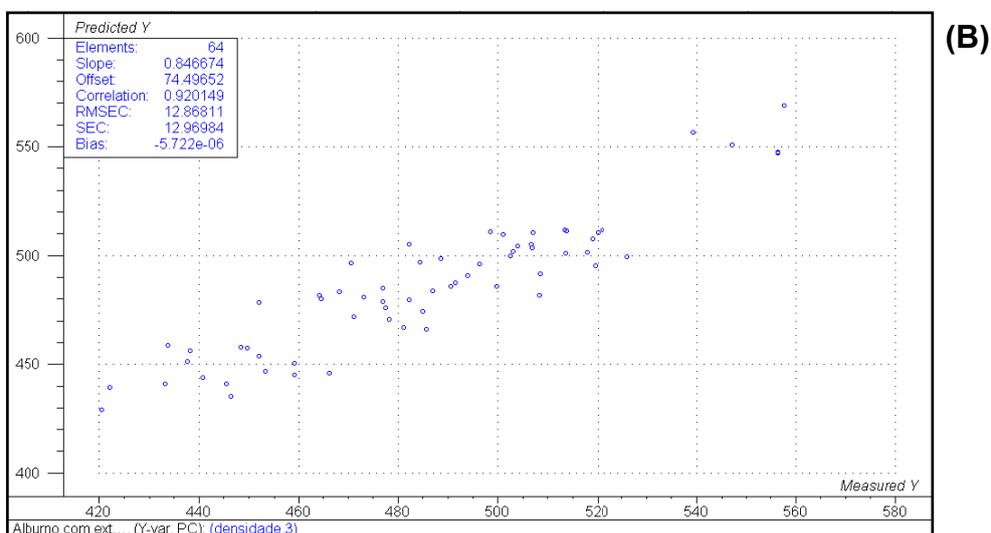
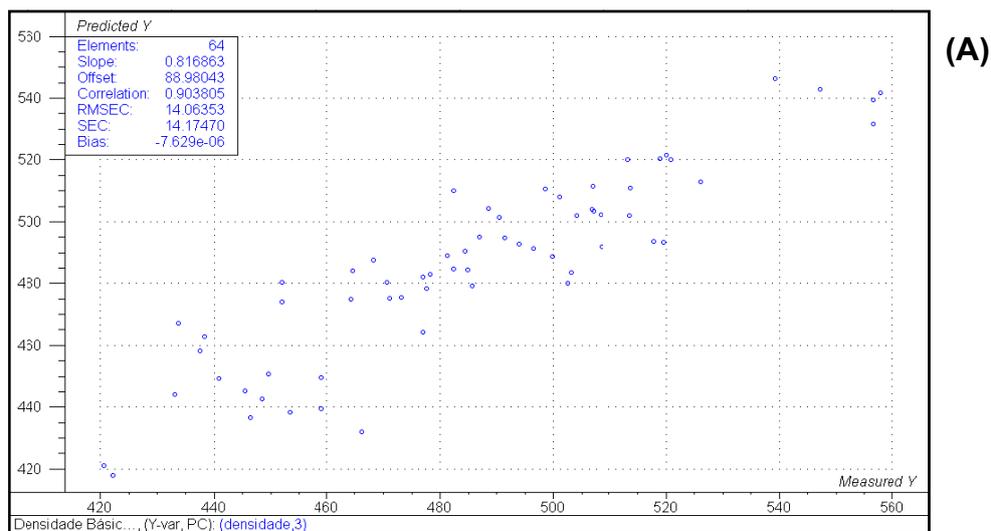


Figura 23 – Modelos de calibrações para densidade básica nas amostras de madeira total (A), alburno (B) e cerne (C), respectivamente, sem remoção dos extrativos.

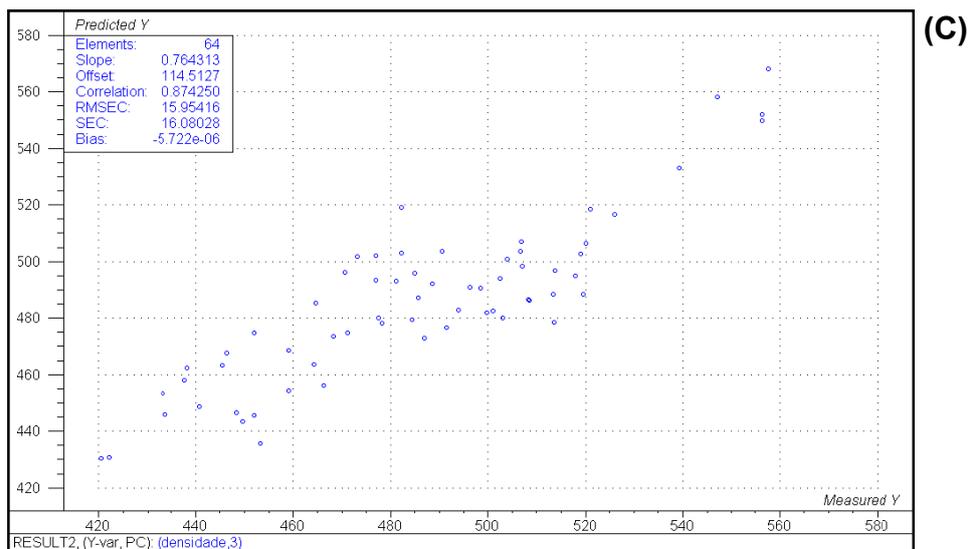
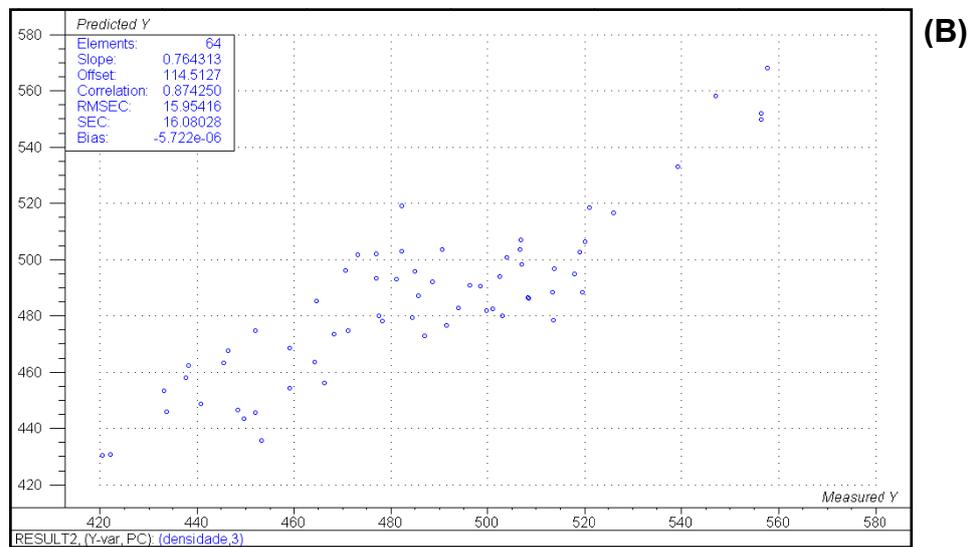
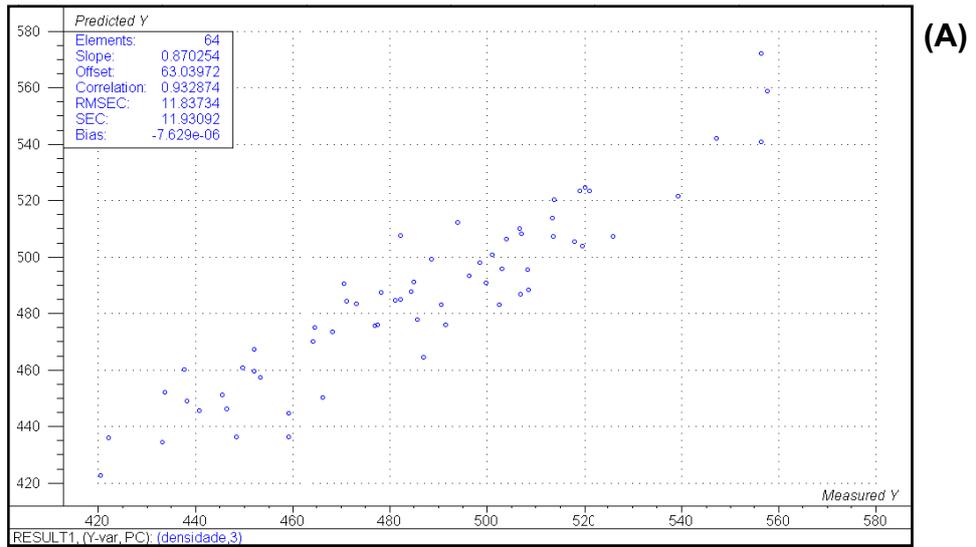


Figura 24 – Modelos de calibrações para densidade básica nas amostras de madeira total (A), alborno (B) e cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com álcool:tolueno (1:2).

mente, a remoção previa dos extrativos contribuiu negativamente para a calibração, visto que as correlações diminuíram e os erros médios aumentaram.

Os modelos matemáticos de calibrações gerados para densidade básica nas amostras da madeira total, alburno e cerne com prévia remoção dos extrativos em diclorometano são apresentados na Figura 25. Foram observadas correlações de 0,93, 0,87 e 0,95 e erros médios 12,2, 16,4 e 10,4 kg/m³, respectivamente. Portanto, a extração da madeira com diclorometano melhorou as calibrações somente para a madeira do cerne. Os extrativos removidos em diclorometano são lipofílicos e presentes em maior quantidade no cerne, o que explica os resultados observados.

Os modelos de calibração para as amostras de madeira total, alburno e cerne, previamente extraídas com água quente, são apresentados na Figura 26. Verificam-se correlações de 0,89, 0,85 e 0,89 e erros médios de 14,7, 17,8 e 14,9, respectivamente. Portanto, a remoção dos extrativos com água quente influenciou negativamente os modelos de predições, com um aumento dos erros médios em relação às amostras de madeira não extraídas (Figura 23). A água quente remove os extrativos com características polares, os inorgânicos e alguns carboidratos.

A Figura 27 mostra um resumo das correlações (R) dos modelos de calibrações para a densidade básica das amostras de madeira total, alburno e cerne naturais e previamente extraídas com etanol:tolueno (1:2), diclorometano e água quente. Observa-se que as melhores correlações para a madeira total foram alcançadas com as amostras que tiveram os extrativos removidos com etanol:tolueno (1:2) e diclorometano, apresentando correlação de 0,93 em comparação com a madeira sem extração, cujo valor de R foi de 0,90. Em relação à influência do cerne e alburno, a melhor correlação foi de 0,95 para a madeira de cerne extraída com diclorometano. Isso mostra a influência dos extrativos apolares nas curvas de calibração do infravermelho próximo para a densidade básica, principalmente no cerne onde o teor de extrativos apolares é mais alto que no alburno para praticamente todas as amostras estudadas.

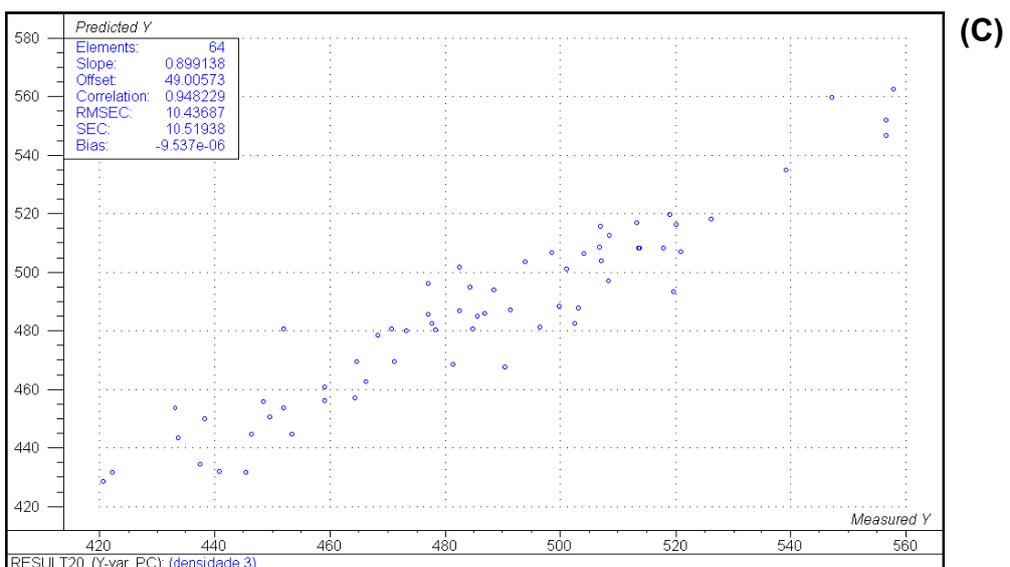
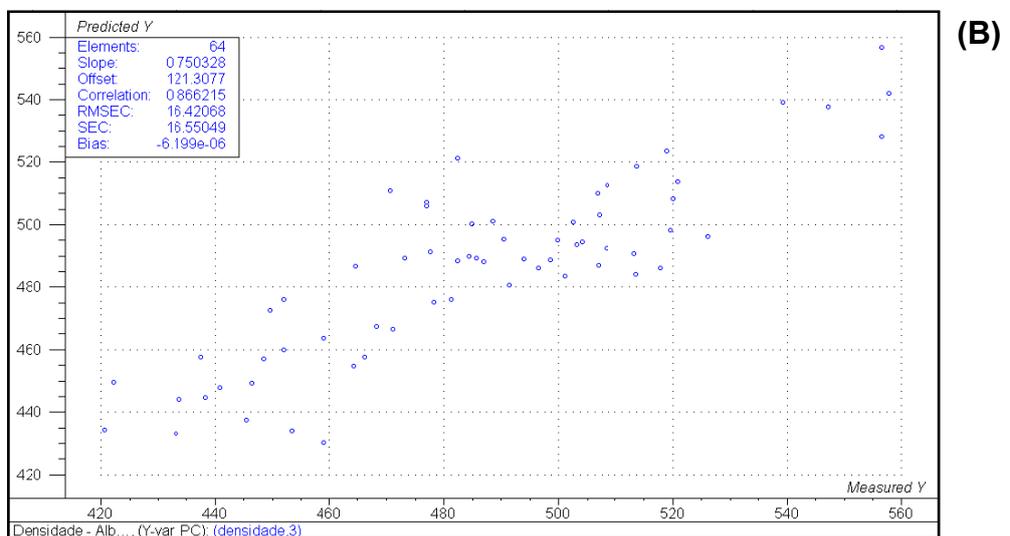
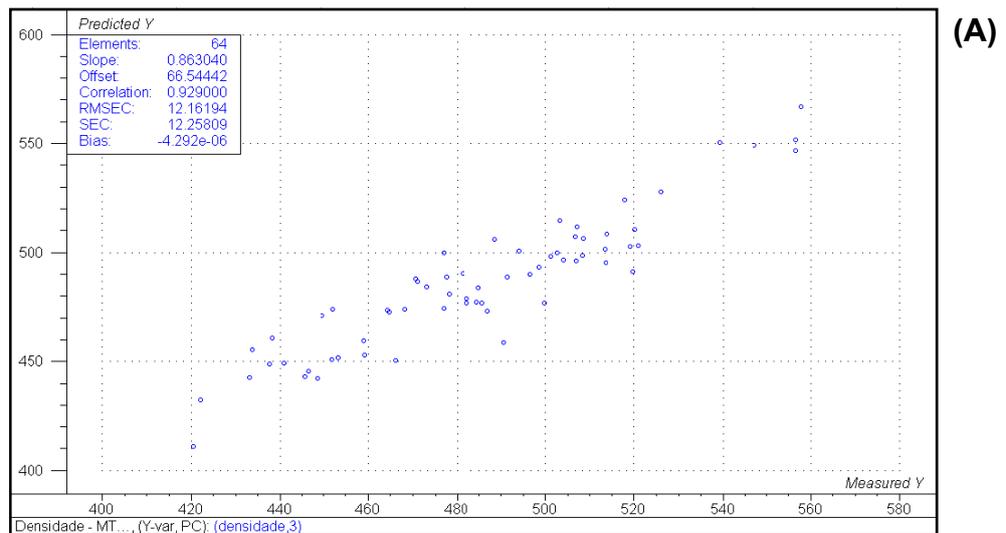


Figura 25 – Modelos de calibrações para densidade básica nas amostras de madeira total (A), alburno (B) e cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com diclorometano.

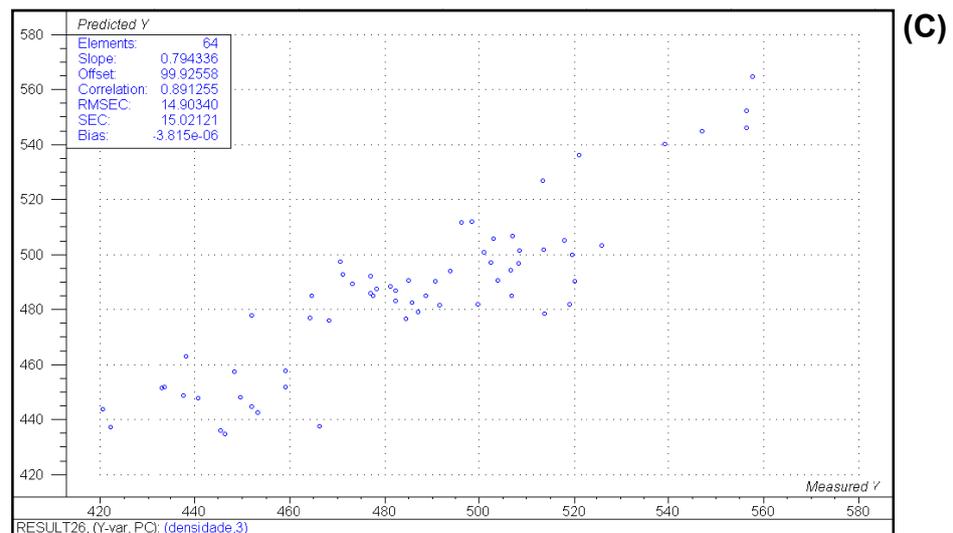
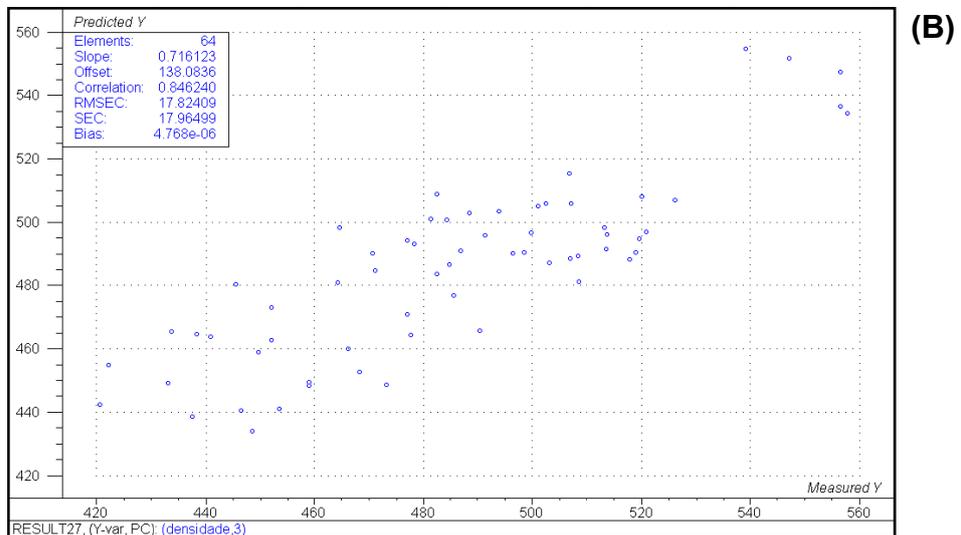
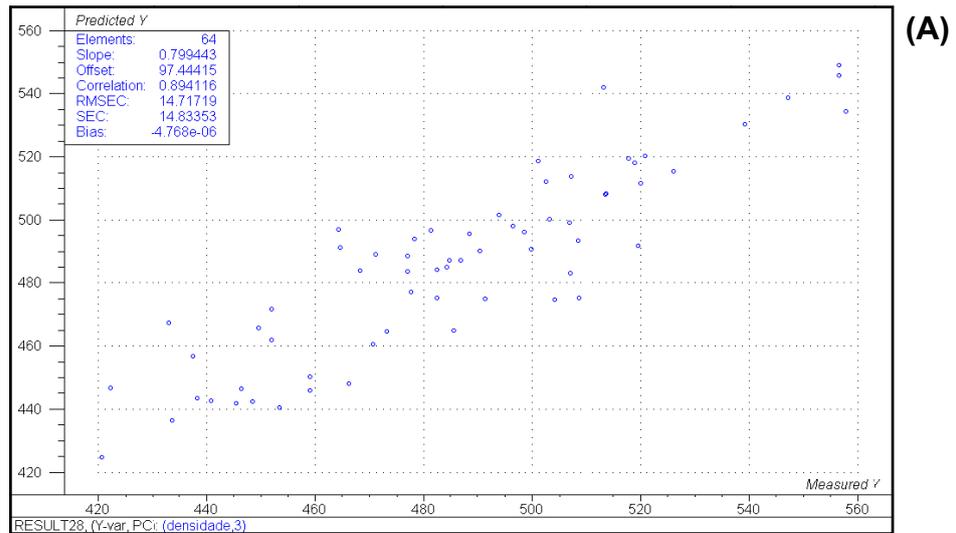


Figura 26 – Modelos de calibrações para densidade básica nas amostras de madeira total (A), alburno (B) e cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com água quente.

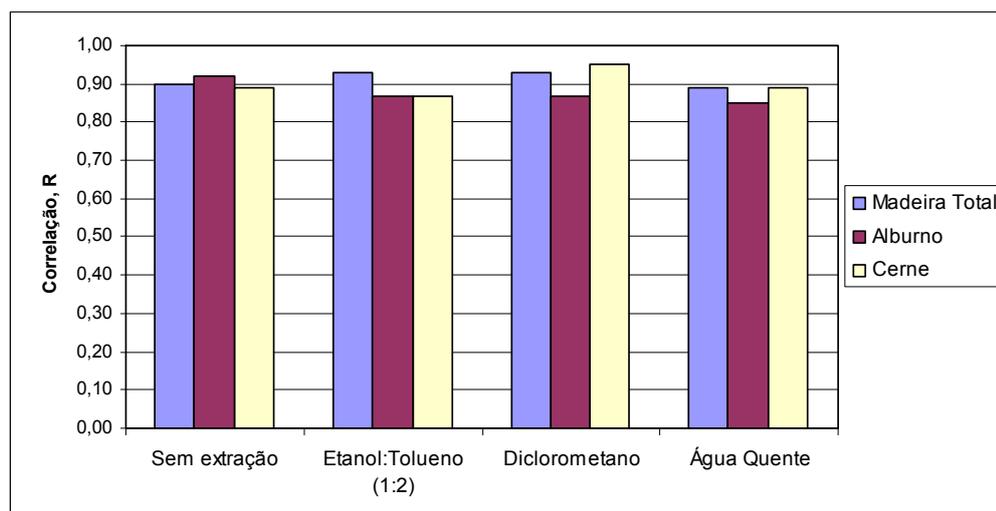


Figura 27 – Correlações (R) dos modelos de calibrações para a densidade básica das madeiras total, de alburno e de cerne, naturais e previamente extraídas com etanol-tolueno (1:2), diclorometano e água quente.

4.3.2.2 Lignina total

A construção de um modelo de calibração para o teor de lignina da madeira é justificável, pois a lignina tem influência direta no consumo de álcali efetivo e no rendimento da polpação (MICHEL *et al.*, 1996). Segundo Bailerès *et al.* (2002), a presença de compostos polifenólicos nos extrativos da madeira de *Eucalyptus* pode alterar as bandas de absorção da lignina localizadas em alguma zona espectral.

Os modelos matemáticos de calibrações gerados para lignina total nas amostras da madeira total, alburno e cerne sem prévia extração com solventes são apresentados na Figura 28. Foram verificadas correlações de 0,80, 0,85 e 0,75 e erros médios de 0,56, 0,49 e 0,61%, respectivamente. Para um mesmo número de componentes principais (PC), observa-se que a melhor correlação sem prévia extração foi alcançada para a madeira do alburno. Mariani *et al.* (2006), em um estudo de cerne e alburno com *Eucalyptus nitens*, obtiveram no cerne uma quantidade de lignina de 15% maior que no alburno. Os resultados encontrados para o teor de lignina total foram satisfatórios, uma vez que o erro obtido ficou muito próximo do erro encontrado em análises de laboratórios. Schimleck *et al.* (2006) reportam valores de $R = 0,79$ para análises de lignina, utilizando a técnica de NIRS com serragem, para madeiras do gênero *Eucalyptus*.

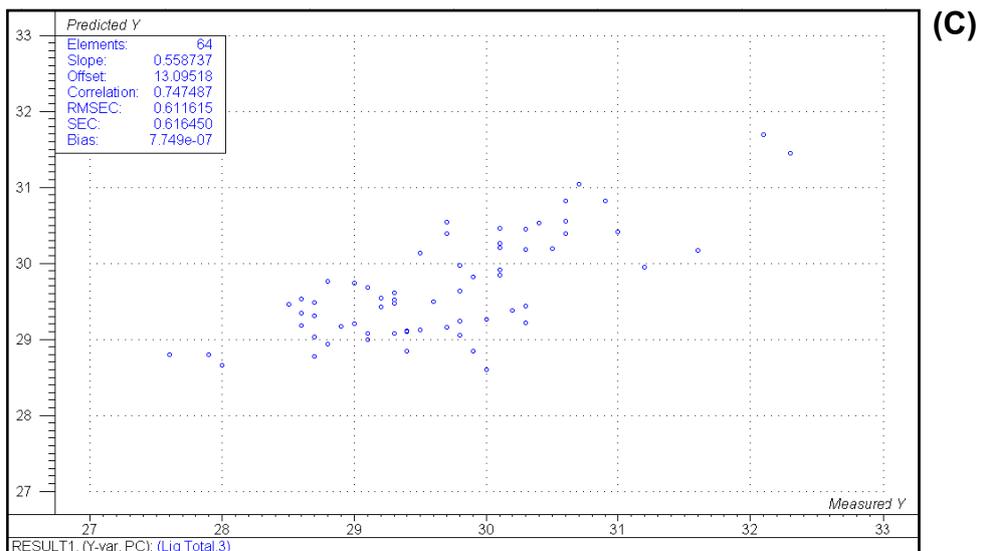
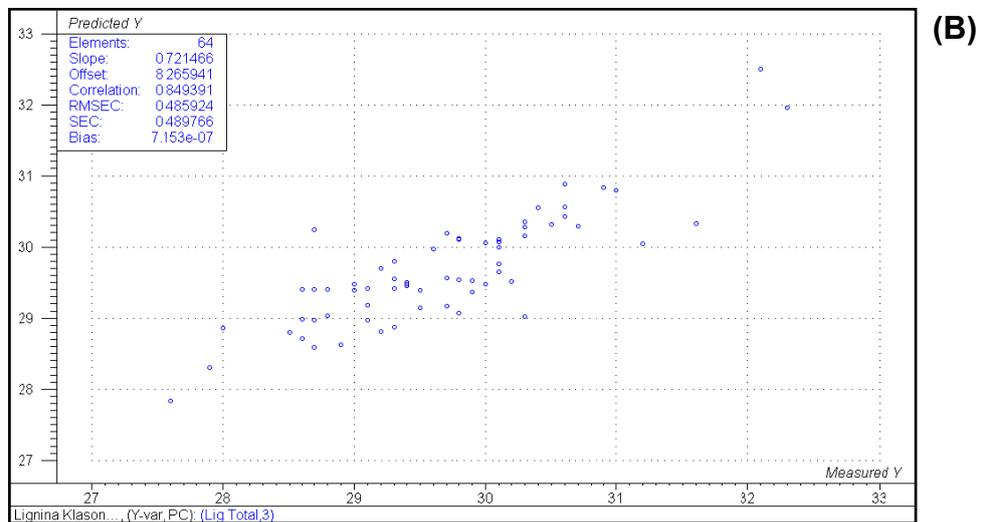
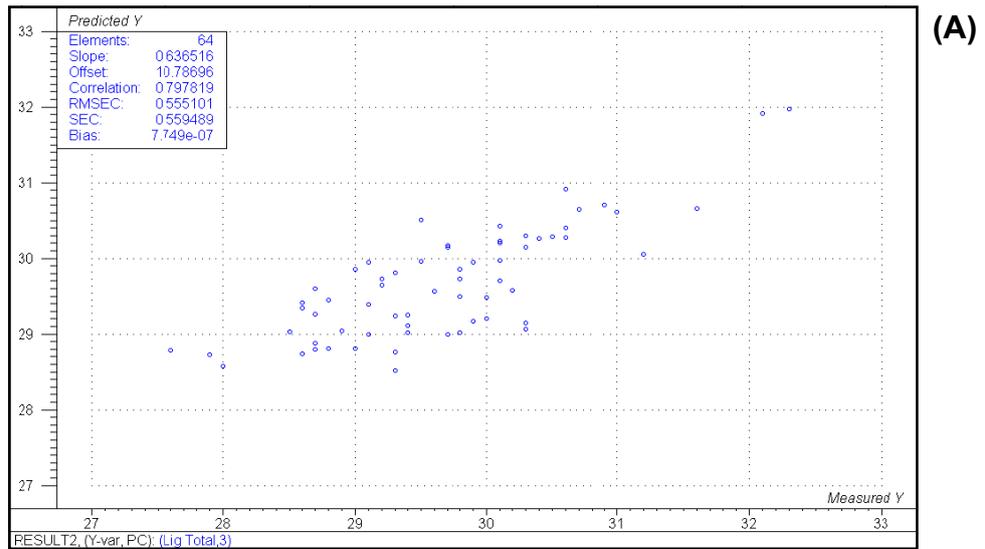


Figura 28 – Modelos de calibrações para lignina total nas amostras de madeira total (A), albarno (B) e cerne (C), respectivamente, sem prévia remoção dos extrativos.

Os modelos matemáticos de calibrações gerados para lignina total nas amostras da madeira total, alburno e cerne previamente extraídas com etanol: tolueno (1:2) são apresentados na Figura 29. Foram determinadas correlações de 0,80, 0,83 e 0,81 e erros médios de calibrações de 0,55, 0,51 e 0,54%, respectivamente. Observa-se que a previa remoção de extrativos com etanol: tolueno (1:2) melhorou significativamente a calibração para a madeira do cerne, onde se encontram maiores quantidades de extrativos apolares, porém não teve efeito significativo na calibração para madeira total, a lignina Klason.

Os modelos matemáticos de calibrações gerados para lignina total nas amostras da madeira total, alburno e cerne com prévia remoção dos extrativos em diclorometano são apresentados na Figura 30. Foram calculadas correlações de 0,80, 0,77 e 0,81 e erros médios de calibrações de 0,55, 0,58 e 0,53%, respectivamente. Similarmente, ao observado no caso da extração com etanol: tolueno, a extração com diclorometano somente melhorou a calibração de lignina para a madeira do cerne.

Os modelos matemáticos de calibrações gerados para lignina total nas amostras da madeira total, alburno e cerne com prévia remoção dos extrativos em água quente são apresentados na Figura 31. Foram obtidas correlações de 0,75, 0,79 e 0,74 e erros médios de calibrações de 0,60, 0,57 e 0,62%, respectivamente. Observa-se que a melhor correlação com extração em água quente foi alcançada com amostras do alburno. A correlação com a madeira total extraída em água quente teve uma correlação menor ($R = 0,75$) que a da madeira total sem prévia extração ($R = 0,80$). Sendo assim, a extração em água quente influenciou negativamente nos modelos de calibrações para a lignina total. Embora o alburno tenha apresentado a melhor correlação nas amostras extraídas com água quente, o valor de $R = 0,79$ ficou abaixo do valor encontrado para o alburno sem prévia extração.

A Figura 32 mostra as correlações (R) dos modelos de calibrações para a lignina total das madeiras totais, de alburno e de cerne, naturais e previamente extraídas com etanol:tolueno (1:2), diclorometano e água quente. Observa-se que as melhores correlações para a madeira total foram alcançadas com as amostras sem a prévia remoção dos extrativos e extraídas com etanol: tolueno (1:2) e diclorometano, apresentando uma correlação igual a 0,80. Em relação à influência do cerne e alburno, a melhor correlação foi de 0,85 para

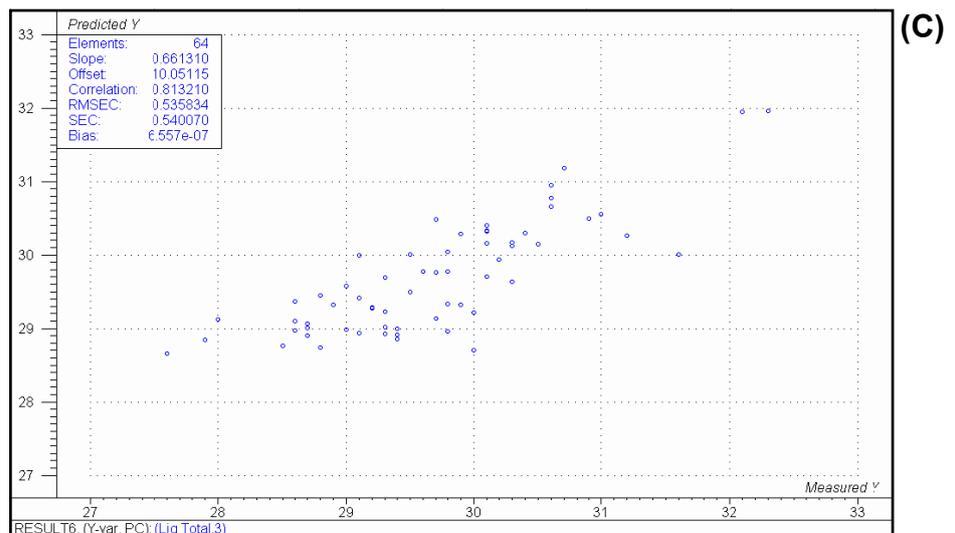
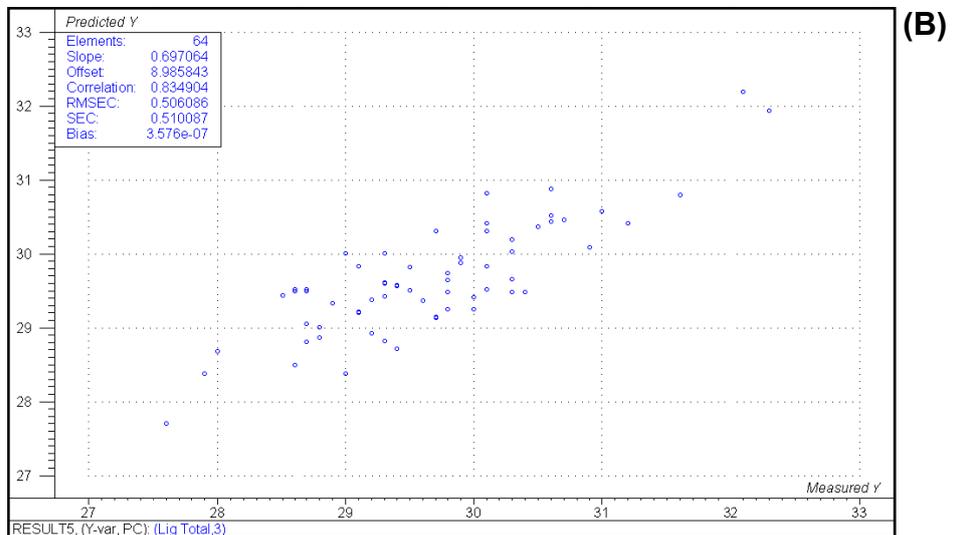
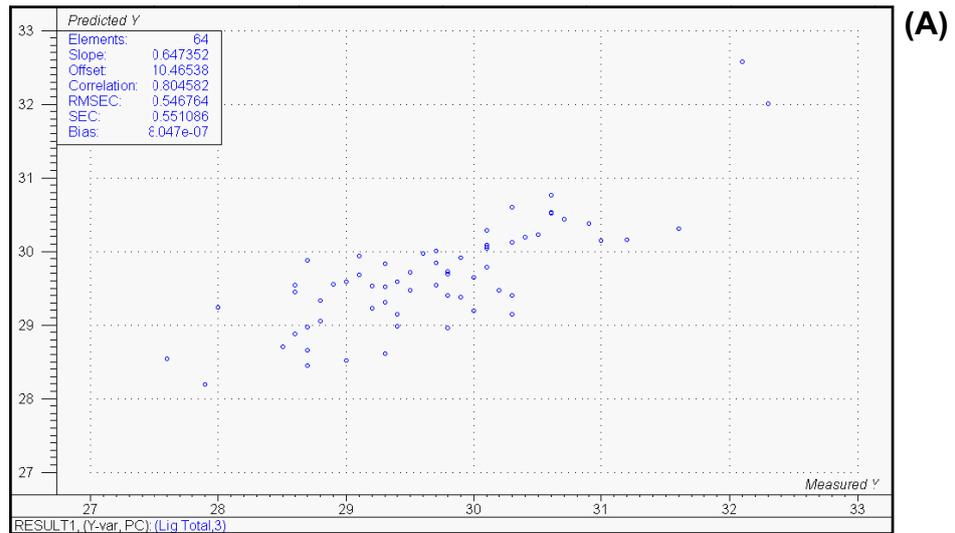


Figura 29 – Modelos de calibrações para lignina total nas amostras de madeira total (A), alburno (B) e cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com etanol:tolueno (1:2).

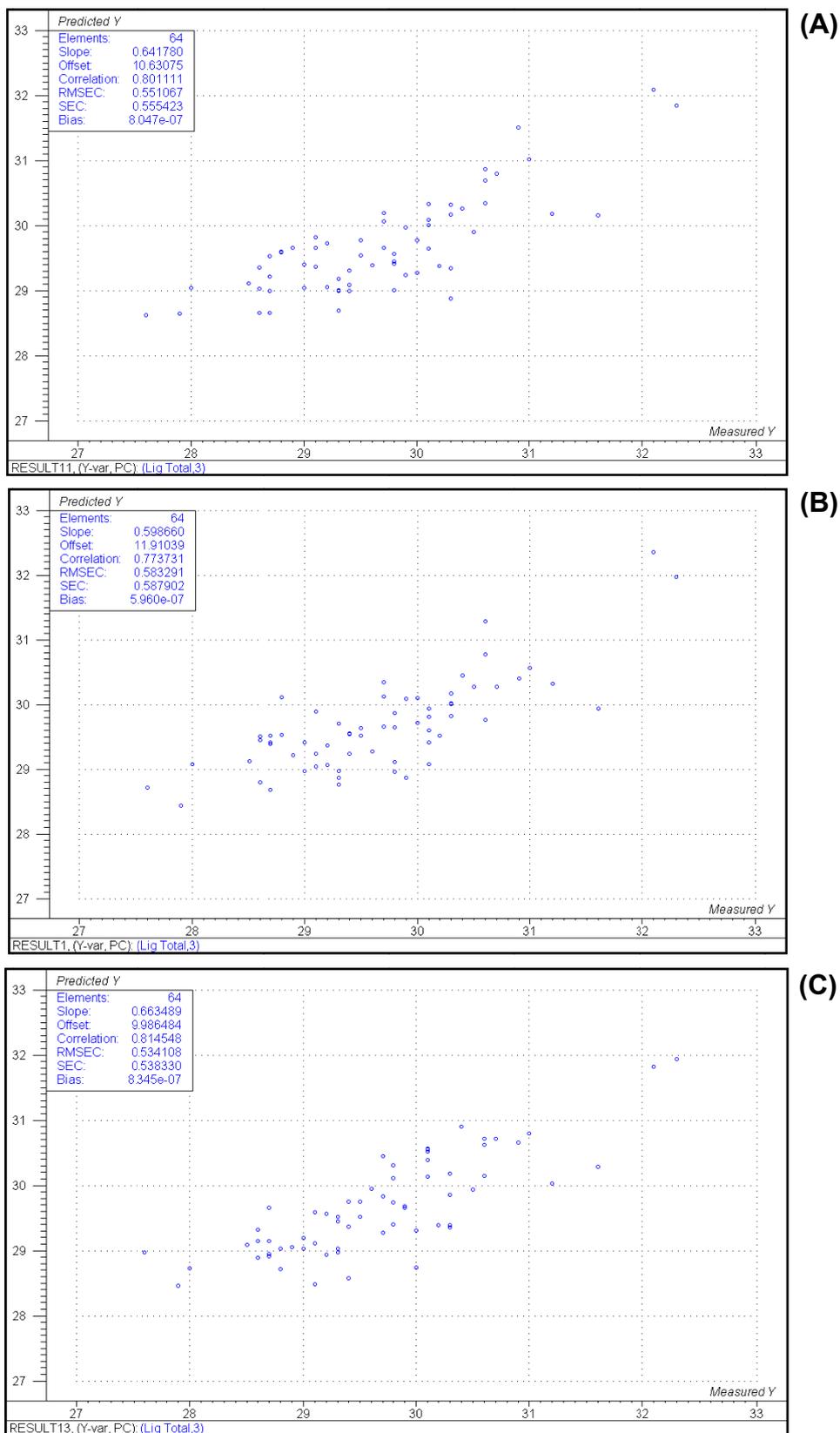


Figura 30 – Modelos de calibrações para lignina total nas amostras de madeira total (A), alburno (B) e cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com diclorometano.

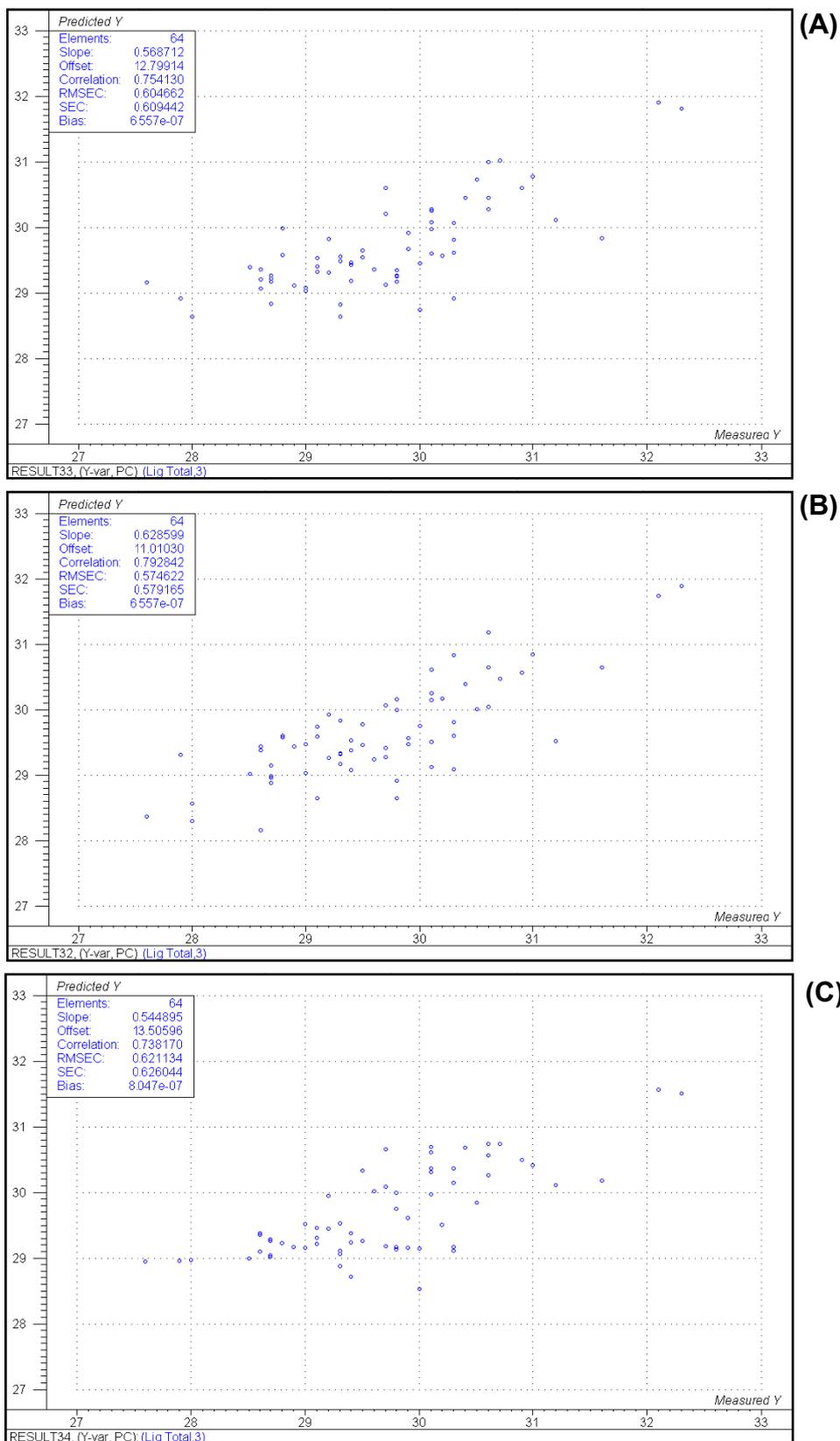


Figura 31 – Modelos de calibrações para lignina total nas amostras de madeira total (A), alburno (B) e cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com água quente.

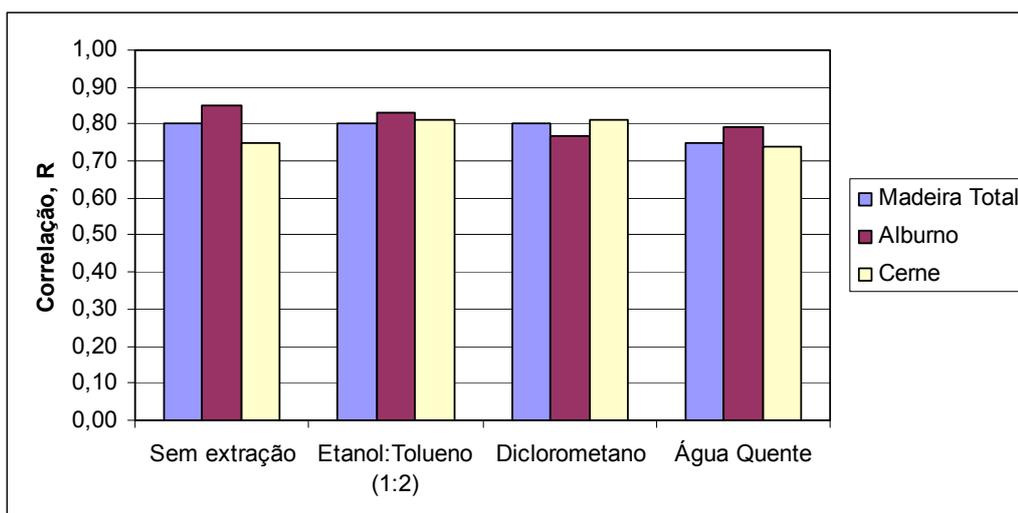


Figura 32 – Correlações (R) dos modelos de calibrações da lignina total para madeiras total, de cerne e de alburno, naturais e previamente extraídas com etanol:tolueno (1:2), diclorometano e água quente.

alburno sem a prévia remoção dos extrativos. Isso mostra que os extrativos não influenciaram nas análises multivariadas de calibração para a lignina total. Portanto, em modelos de calibrações multivariadas para lignina, a remoção dos extrativos não seria necessária, bastando apenas um estudo otimizado do modelo. No entanto, a remoção dos extrativos do cerne com etanol:tolueno (1:2) e diclorometano apresentaram uma melhora na correlação. Isso indica que madeiras com grande relação de cerne teriam seu modelo melhorado utilizando a remoção dos extrativos.

4.3.2.3 Rendimento da polpação kraft

Dentre os parâmetros utilizados para analisar a qualidade da madeira para a produção de celulose, o rendimento da polpação pode ser considerado o mais importante, já que reúne informações sobre uma série de características da madeira. Os modelos matemáticos de calibrações gerados para o rendimento de polpação nas amostras da madeira total, alburno e cerne, sem prévia extração são apresentados na Figura 33. Calcularam-se correlações de 0,80, 0,84 e 0,78 e erros médios de predições de 1,04, 0,95 e 1,09%, respectivamente. Os modelos para o rendimento da polpação das madeiras sem prévia extração tiveram correlações (R) maiores para o alburno e menores para o cerne.

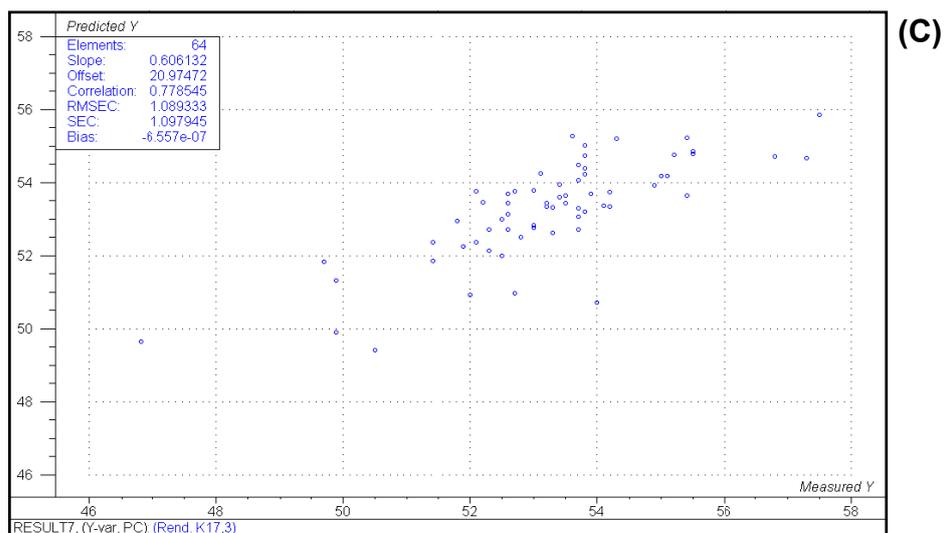
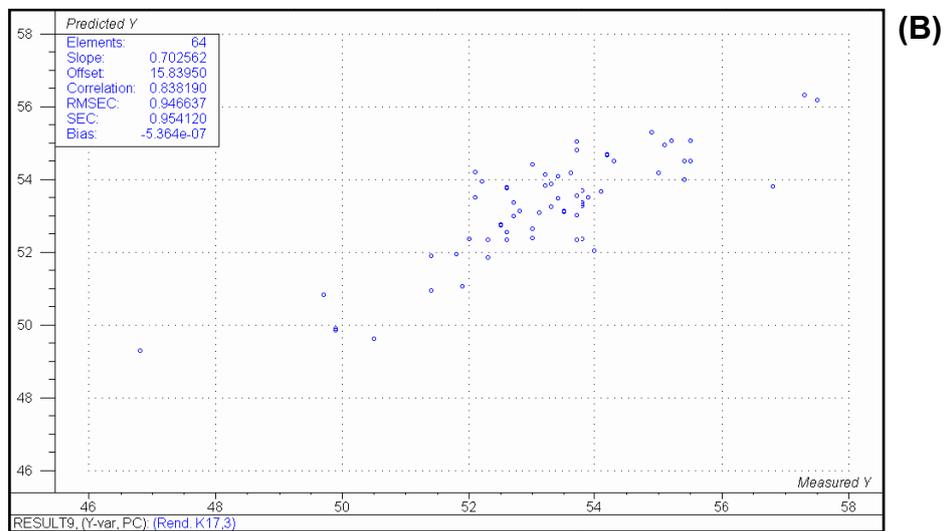
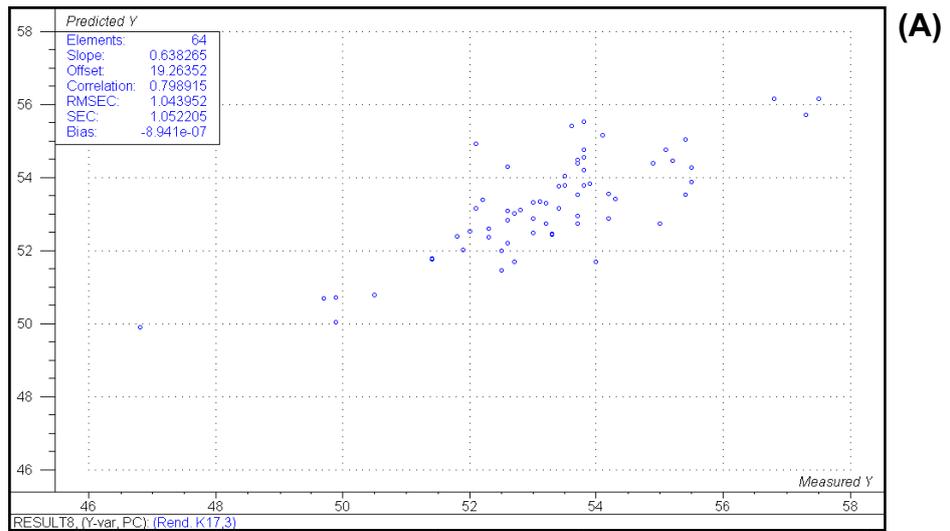


Figura 33 – Modelos de calibrações para o rendimento da polpação nas amostras de madeira total (A), Alburno (B) e Cerne (C), respectivamente, sem prévia remoção dos extrativos.

Os modelos matemáticos de calibrações gerados para o rendimento da polpa nas amostras da madeira total, alburno e cerne, previamente extraídas com etanol:tolueno (1:2) são apresentados na Figura 34. Observaram-se 0,70, 0,72 e 0,84, e erros médios de calibrações de 1,24, 1,20 e 0,94%, respectivamente. A melhor correlação com o rendimento da polpação foi obtida para a madeira de cerne. Em relação à madeira total sem remoção dos extrativos a correlação diminuiu significativamente, indicando que a remoção previa dos extraíveis em etanol:tolueno afeta negativamente no modelo de calibração para o rendimento.

Os modelos matemáticos de calibrações gerados para o rendimento da polpa nas amostras da madeira total, alburno e cerne, previamente extraídas com diclorometano são apresentados na Figura 35. Verificaram-se correlações de 0,78, 0,78 e 0,81 e erros médios de calibrações de 1,08, 1,08 e 1,00%, respectivamente. A melhor correlação com o rendimento da polpação foi obtida novamente para a madeira de cerne. Em relação à madeira total sem remoção dos extrativos, a correlação foi praticamente a mesma, indicando que a remoção dos extraíveis em diclorometano não afetou nos modelos de calibração.

Os modelos matemáticos de calibrações gerados para o rendimento da polpa nas amostras da madeira total, alburno e cerne com previamente extraídas com água quente são apresentados na Figura 36. Determinaram-se correlações de 0,78, 0,82 e 0,80, e erros médios de calibrações de 1,08, 1,02 e 1,04%, respectivamente. A melhor correlação com o rendimento da polpação foi obtida para a madeira de alburno. Em relação à madeira total sem remoção dos extrativos a correlação foi praticamente a mesma, indicando que a remoção dos extraíveis em água quente não afeta os modelos de calibração.

A Figura 37 mostra as correlações (R) dos modelos de calibrações para o rendimento de polpação das madeiras total, alburno e cerne, naturais e previamente extraídas com etanol:tolueno, diclorometano e água quente. A melhor correlação para a madeira total foi alcançada com as amostras sem a prévia remoção dos extrativos apresentando uma correlação igual a 0,80. Em relação à influência do cerne e alburno, a melhor correlação foi de 0,84 para a madeira de cerne previamente extraída com etanol:tolueno (1:2). O mesmo valor de correlação foi encontrado para o alburno sem a prévia remoção de extrativos. É interessante notar que as correlações para a madeira de cerne

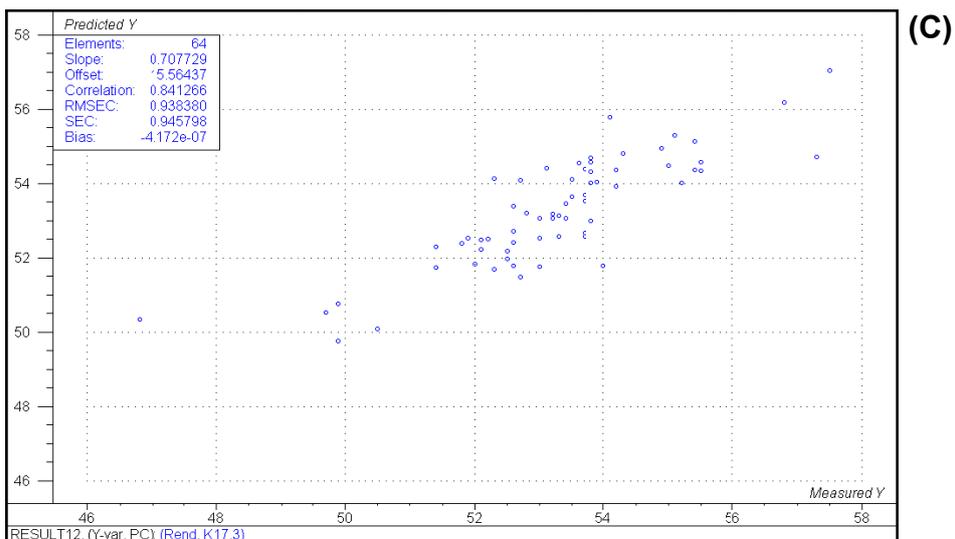
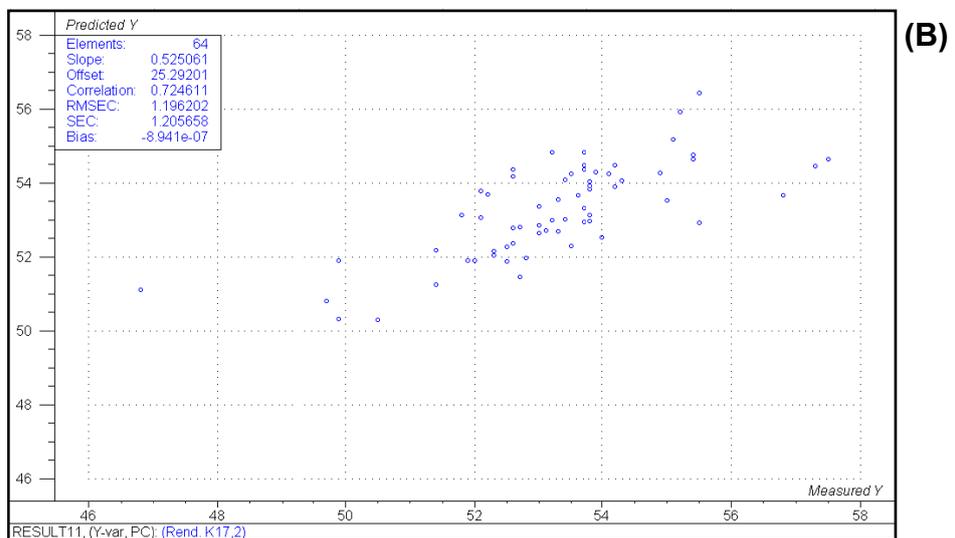
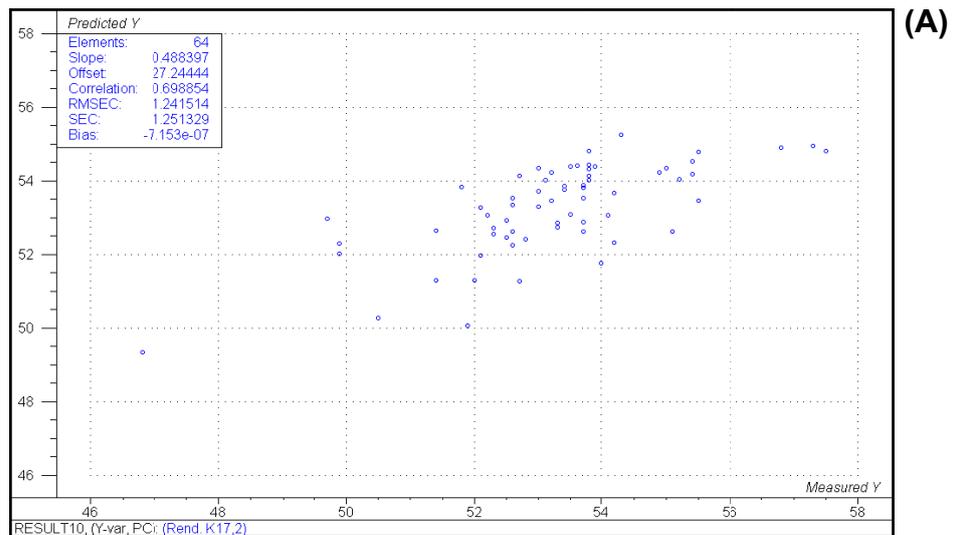


Figura 34 – Modelos de calibrações para rendimento da polpação nas amostras de madeira total (A), Alburno (B) e Cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com etanol:tolueno (1:2).

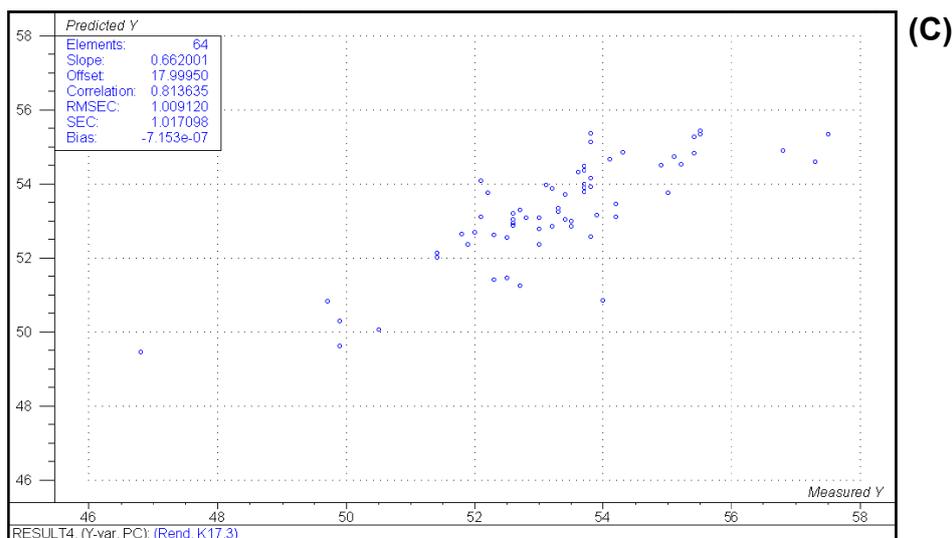
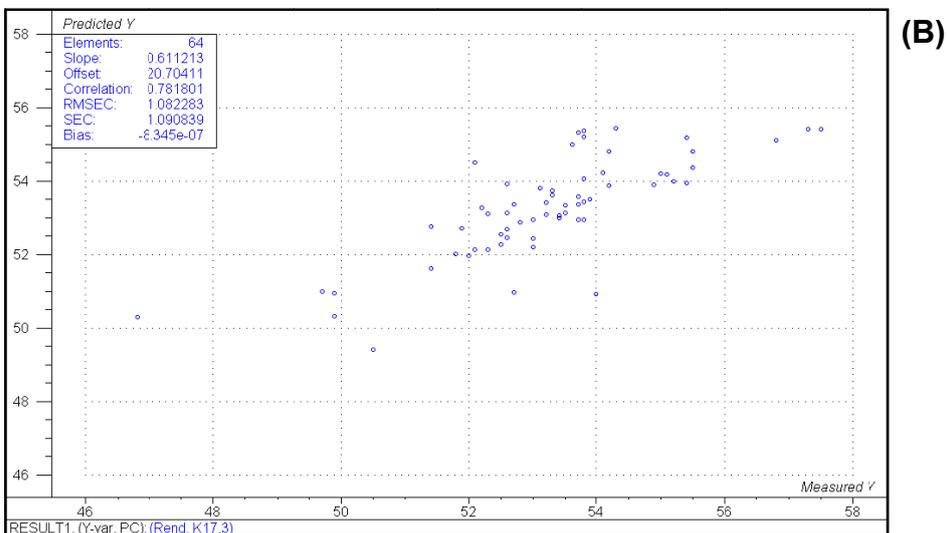
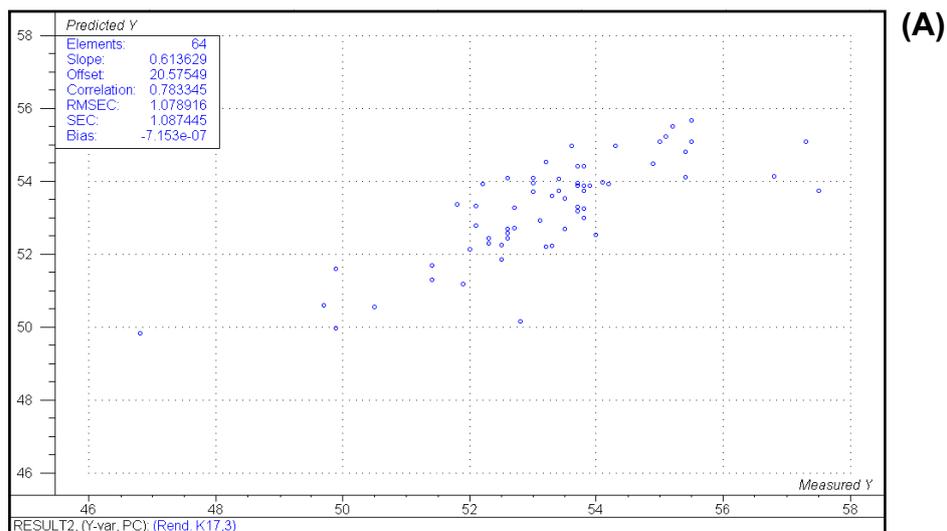


Figura 35 – Modelos de calibrações para rendimento da polpa nas amostras de madeira total (A), alborno (B) e cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com diclorometano.

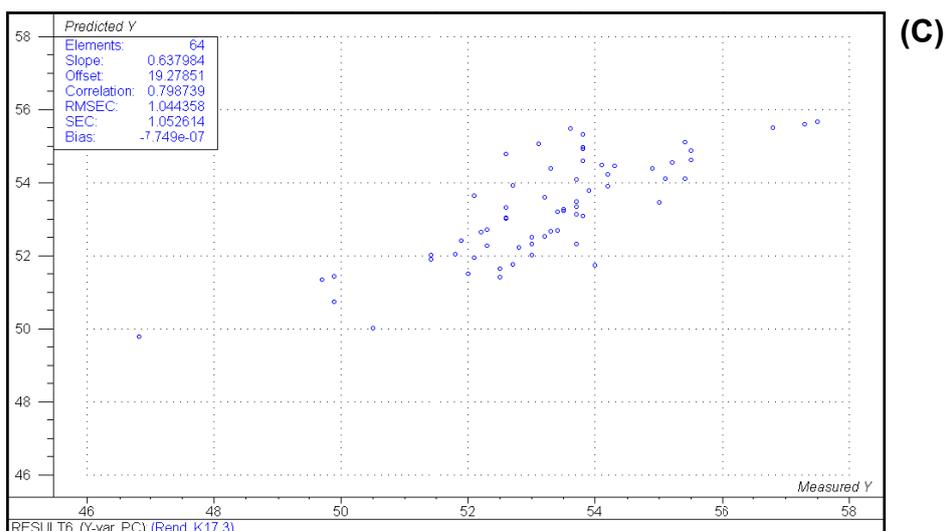
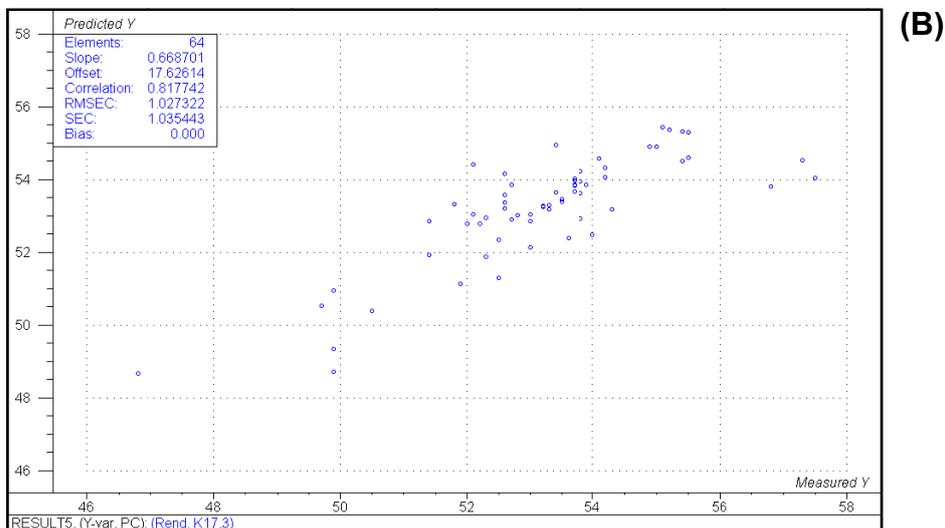
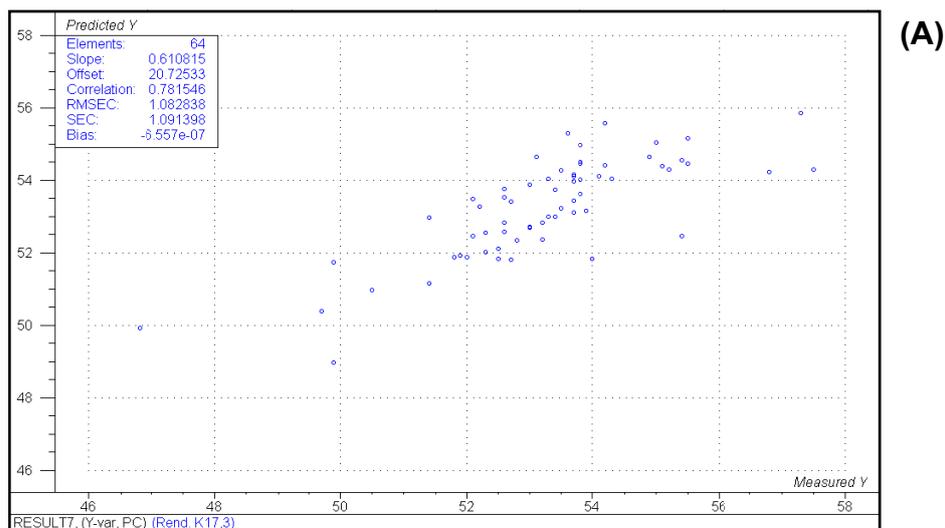


Figura 36 – Modelos de calibrações para rendimento da polpa nas amostras de madeira total (A), alborno (B) e cerne (C), respectivamente, previamente extraídas com água quente.

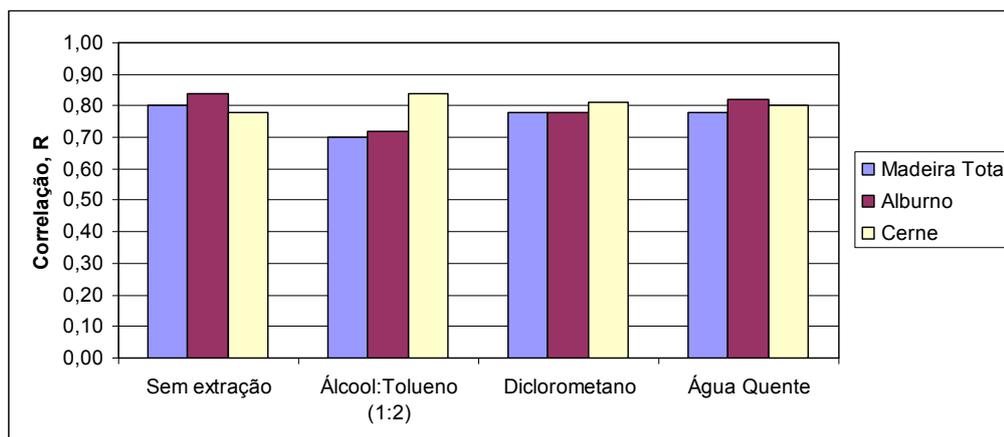


Figura 37 – Correlações (R) dos modelos de calibrações para o rendimento de polpação das madeiras total, alburno e cerne, naturais e previamente extraídas com etanol:tolueno (1:2), diclorometano e água quente.

forma sempre superiores após a madeira ter sofrido algum tipo de extração para remoção de extrativos, indicando que extrativos presentes no cerne interferem nos procedimentos de calibração pelo NIRS.

4.4 Sumário geral dos resultados discutidos

As faixas de variações estatísticas dos parâmetros avaliados (extrativos em álcool:tolueno (1:2), lignina total, densidade básica e rendimento de polpação) são apresentados no Tabela 6. Estes resultados indicaram que as amostras tinham uma variação suficiente para o estudo deste trabalho.

No processo de polpação kraft, o álcali usado reage com a lignina, com os extrativos, com a degradação dos carboidratos e com os ácidos orgânicos. Porém, maior teor de lignina e extrativos, requer maior quantidade de álcali e conseqüentemente uma maior degradação dos carboidratos e levando a um baixo rendimento de polpação. Pelo estudo foi possível verificar que uma baixa ou uma alta densidade básica da madeira gera menores valores de rendimento, indicando que há uma faixa ideal de densidade básica para o processo de polpação.

A técnica do infravermelho próximo juntamente com a calibração multivariada vem sendo técnicas estudadas para a predição de características tecnológicas da madeira. No entanto, observa-se ainda que há uma

Tabela 6 – Descrição estatística das árvores estudadas

Parâmetros	Mínimo	Máximo	Média	Desvio-Padrão
Lignina total (%)	27,6	32,3	29,7	0,9
Densidade básica (kg/m ³)	420,5	557,7	485,9	33,1
Rendimento de polpação (%)	46,8	57,5	53,3	1,7

necessidade de aprimorar mais a técnica para que se torne altamente confiável. A Tabela 7 mostra os valores de correlação de calibração (R) e os erros médios de calibração (RMSEC).

Tabela 7 – Correlação de calibração (R) e os erros médios de calibração nas amostras estudadas

Lignina Total		Sem Extração		Diclorometano		Etanol:Tolueno (1:2)		Água Quente	
		R	RMSEC	R	RMSEC	R	RMSEC	R	RMSEC
		Madeira total	0,80	0,56	0,80	0,55	0,80	0,55	0,75
Alburno	0,85	0,49	0,77	0,58	0,83	0,51	0,79	0,57	
Cerne	0,75	0,61	0,81	0,53	0,81	0,54	0,74	0,62	
Densidade Básica		Sem Extração		Diclorometano		Etanol:Tolueno (1:2)		Água Quente	
		R	RMSEC	R	RMSEC	R	RMSEC	R	RMSEC
		Madeira total	0,90	14,06	0,93	12,16	0,93	11,84	0,87
Alburno	0,92	12,87	0,87	16,42	0,87	15,95	0,85	17,82	
Cerne	0,89	15,09	0,95	10,44	0,87	15,95	0,89	14,90	
Rendimento		Sem Extração		Diclorometano		Etanol:Tolueno (1:2)		Água Quente	
		R	RMSEC	R	RMSEC	R	RMSEC	R	RMSEC
		Madeira total	0,80	1,04	0,78	1,08	0,70	1,24	0,78
Alburno	0,84	0,95	0,78	1,08	0,72	1,20	0,82	1,03	
Cerne	0,78	1,09	0,81	1,01	0,84	0,94	0,80	1,04	

É muito importante destacar que as extrações feitas no cerne apresentaram melhores correlações (R) sem a prévia remoção dos extrativos, indicando que a prévia remoção dos extrativos seria indicada para a calibração. No entanto, isso mostra que os extrativos têm uma influência nos valores dos espectros e, conseqüentemente, na calibração multivariada. É importante ressaltar também que as remoções dos extrativos feitas com água quente prejudicaram as análises no infravermelho próximo e gerou menores valores de correlação (R). Portanto, a água remove principalmente compostos polares, arrastando também carboidratos que não fazem parte da parede celular.

Provavelmente, a remoção destes compostos está gerando um desvio nos espectros e, assim, prejudicando os modelos de calibração.

5 CONCLUSÕES

Com o objetivo de avaliar a influência dos extrativos e da relação cerne/alburno nas análises de NIRS, usadas para predições das características tecnológicas das madeiras de *Eucalyptus spp* (densidade básica, teor de lignina e rendimento da polpação Kraft), foram utilizadas árvores de diferentes espécies e idades, plantadas em diferentes regiões e cultivadas em diferentes regimes hídricos, nutricionais e de insolação, a fim de se obter madeiras com diferentes teores de extrativos e relações cerne/alburno. No total, foram avaliadas 64 amostras de madeira. Essas amostras foram extraídas com etanol:tolueno, diclorometano e água quente, visando modificar suas composições de extrativos. Observou-se que a mistura etanol:tolueno (1:2) extraiu a maior quantidade de compostos da madeira, seguida da extração em água quente e diclorometano. Nas análises no espectro NIR observou-se que os espectros das 64 amostras não diferiram significativamente entre si, mas na intensidade da energia absorvida, independentemente da amostra ter sido extraída com solventes ou não.

Para o parâmetro densidade básica da madeira, observou-se melhoria dos modelos de predição quando as amostras foram previamente extraídas com etanol:tolueno (1:2) e diclorometano ($R = 0,93$). A remoção dos extrativos polares com água quente influenciou negativamente os modelos de predição. A remoção dos extrativos do cerne com diclorometano também melhorou os modelo de predição da densidade básica ($R = 0,95$). Já para a lignina total ($R =$

0,80) e rendimento da polpação Kraft ($R = 0,80$) foram encontrados melhores modelos de predição para a madeira natural, sem prévia remoção de extrativos, sendo que os modelos para madeira de cerne foram inferiores aos obtidos para madeira de alburno ($R = 0,75$ para lignina e $R = 0,78$).

Enfim, este estudo indica que o NIRS pode ser usado para prever algumas características da madeira para programas de melhoramentos genéticos. No entanto, alguns cuidados, como verificar o volume de cerne e alburno, devem ser levados em consideração, visto que tanto os extrativos como a relação cerne/alburno podem interferir nas análises. A alteração da proporção cerne/alburno que acontece com a idade da madeira justifica a elaboração de modelos específicos para certas faixas de idade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAILLERÈS, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVENT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program. **Ann. For. Sci.**, v. 59, p. 479-490, 2002.

BHARATI, M. H.; MACGREGOR, J. F.; CHAMPAGNE, M. Using near-Infrared multivariate image regression to predict pulp properties. **Tappi Journal**, p. 8-14, May 2004.

BRACELPA, 2008. Disponível em: <www.bracelpa.org.br>. Acesso em: 15 fev. 2008.

BRAGA, J. W.; POPPI, R. J. Validação de modelos de calibração multivariada: uma aplicação da determinação de pureza polimórfica de carbamazepina por espectroscopia no infravermelho próximo. **Quim. Nova**, v. 27, n. 6, p. 1004-1011, 2004.

BROWNING, B. L. The chemistry of wood. New York: Interscience, 1963. 689 p.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M.; Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: Explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, n. 2, p. 481-487, Janeiro 2007.

COSTA, M. C.; COLODETTE, J. L.; FOEKEL, C. E. B. Aspectos básicos da produção de polpa solúvel. I: O efeito dos extrativos da madeira – uma revisão. **O Papel**, p. 60-65, agosto, 1998.

CRUZ, M. P.; BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; GOMIDE, J. L.; MILANEZ, A. F. Caracterização química do “pitch” em indústria de celulose e papel de *Eucalyptus*. **Química Nova**, 2004.

D’ALMEIDA, M. L. O. **Tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo. Vol. 1, 2. ed. 1988.

DORADO, J.; VAN BEEK, T. A.; CLAASSEN, F. W.; SIERRA-ALVAREZ, R. Degradation and detoxification of softwood extractives by the sapstain fungi. **Bioresource Technology**, v. 71, p. 13-20, 2000.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica – átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. 4. ed., Rio de Janeiro: Editora Campus, 1986. 372 p.

FENGEL, D.; WEGENER, G.; HEIZMANN, A.; PRZYKLENK, M. **Cell. Chemistry Technolgycs**, 1978.

FERREIRA, C. A.; FREITAS, M.; FERREIRA, M. A. Variação da densidade básica da madeira de *Eucalyptus spp*, em função da idade e qualidade do local. **Boletim informativo IPEF**, Piracicaba, v. 6, n. 20, p. 1-19, nov. 1978.

GAVA, J. L. **Relações entre atributos do solo e a qualidade da madeira de clone de *Eucalyptus grandis* para a produção de celulose**. 2005. 54 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiróz”, Piracicaba, SP, 2005.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Os clones de excelência de *Eucalyptus* no Brasil para a produção de celulose. **ABTCP**, 2006.

GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. **Chemical pulping**. Vol. 6B. Helsinki: Papermaking Science and Technology. 2000, 496 p.

GUTIÉRREZ, A.; ROMERO, J.; DEL RIO, J. C.; Lipophilic extractives from *Eucalyptus globulus* pulp during kraft cooking followed by TCF and ECF bleaching. **Hylozforschung**, v. 55, p. 260-264, 2001.

GUTIÉRREZ, A.; DEL RÍO, J. C. Chemical characterization of pitch deposits produced in the manufacturing of high-quality paper pulps from hemp fibers. **Bioresource Technolgyics**, v. 96, p. 1445-1450. 2005.

HILLIS, W. E. **Wood extratives and their signigance to the pulp and paper industries**. New York: Academic Press, 1962.

HONORATO, F. A.; NETO, B. B.; MARTINS, M. N.; GALVÃO, R. K. H., PIMENTEL, M. F. Transferência de calibração em métodos multivariados. **Química Nova**, julho, 2007.

JORDÃO, M. C. S. **“Pitch” na indústria de celulose e papel**. São Paulo: IPT, 1991. 86 p.

KIM, H. E. **Multivariate data analysis – In practice**. 5. ed., 1994. 344 p.

LANNA, A. E.; COSTA, M. M.; FONSECA, M. J.; FONSECA, S. M.; MOUNTEER, A.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L. Maximizing pulp yield potential of Cenibra’s wood supply. In: BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNINS AND OTHER WOOD COMPONENTS, 7., 2001. Belo Horizonte-MG, **Anais...** Belo Horizonte, 2001, p. 159-167.

LEITE, F. P. **Efeito de fatores de produção vegetal na produtividade e na qualidade da madeira para a produção de polpa celulósica branqueada de eucalipto**. 2006. Monografia de final de curso de Tecnologia de Celulose e Papel, 2006.

MARIANI, S. A.; TORRES, M. U.; FERNANDEZ, A. R.; MORALES, E.M. **Variabilidad en sentido radial en *Eucalyptus nitens* y su efecto sobre pulpa Kraft**, 2006.

MICHELL, A. J.; SCHIMLECK, L. R. NIR spectroscopy of woods from *Eucalyptus globulus*. **Appita**, v. 49, n. 1, 1996.

MICHELL, A. J. Pulpwood quality estimation by near-infrared spectroscopic measurements on eucalypt woods. **Appita J.**, v. 48, p. 425-428, 1995.

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, 2005.

OLIVEIRA, F. C. C. **Modelos de calibração multivariada associados à espectroscopia vibracional para análise de misturas diesel-óleos vegetais**. 2006. Tese (Mestrado em Química) – Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

OLIVEIRA, R. L. **Influência da madeira na branqueabilidade e estabilidade de alvura de polpas kraft de eucalipto**. 2004. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2004.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.14, n. 2, p. 198-219, 2003.

PEREZ-MARIN, D.; GARRIDO-VARO, A; GUERRERO, J. E.; Non-linear regression methods in NIRS quantitative analyses. **Talanta**, p. 28-42, October 2006.

RYDHOLM, S.V. **Pulping processes**. New York: Interscience, 1965. 1269p.

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**, v. 9, 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, 2002.

SILVA, J. C. **Anatomia da madeira e suas implicações tecnológicas**. Viçosa, 2005.

SILVA, P. R. V. **Histórico de espectroscopia de infravermelho próximo**. 2002. Disponível em: <<http://www.consultornir.hpg.com.br>>. Acesso em: 10 dez. 2007.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; FIDÊNCIO, P. H.; CRUZ, M. P.; VELOSO, D. P.; MILANEZ, A. F: Effect of storage time on the composition and content of wood extractives in *Eucalyptus* cultivated in Brazil. **Bioresource Technology**, September 2007.

SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. 316 p

SOUSA, L. C. **Caracterização da madeira de tração em árvores de *Eucalyptus grandis***. 2004. 69 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2004.

TECHINCAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **Test methods**. 1998-1999. Atlanta: Tappi Press, 1999.

ZOGBI, O. **Avaliação do setor de celulose e papel**. 2003. Bracelpa. Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br>>. Acesso em: 27 maio 2007.

APÊNDICE

APÊNDICE A

Tabela 1A – Resultados da densidade básica da madeira total das amostras estudadas

Tratamento	Número de Amostras	Identificação das Amostras	Densidade Básica (kg/m ³)
		1	448,4
Efeito da disponibilidade de água – Plantio sem irrigação	4	2	459,1
		3	459,0
		4	466,2
		5	453,3
Efeito da disponibilidade de água – Plantio irrigado	4	6	422,1
		7	420,5
		8	446,4
		9	452,0
Efeito do espaçamento – espaçamento de plantio 3 x 2 m, 6 m ² por planta. Região Santana do Paraíso-MG	4	10	468,2
		11	491,4
		12	499,8
		13	484,4
Efeito do espaçamento – espaçamento de plantio 4 x 3 m, 12 m ² por planta. Região Santana do Paraíso-MG	4	14	488,6
		15	513,5
		16	504,0
		17	506,7
Efeito do espaçamento – espaçamento de plantio 3 x 2 m, 6 m ² por planta. Região São João Evangelista-MG	4	18	506,9
		19	520,9
		20	519,0
		21	513,7
Efeito do espaçamento – espaçamento de plantio 4 x 3 m, 12 m ² por planta. Região São João Evangelista-MG	4	22	520,1
		23	498,6
		24	513,3
		25	449,6
Efeito de nutrientes – Plantio sem adubação	4	26	451,9
		27	437,6
		28	440,8
		29	433,7
Efeito de nutrientes – Plantio com adubação	4	30	438,3
		31	433,1
		32	445,5
		33	490,5
Efeito das condições edáficas (Solo) – Latosolo Amarelo	3	34	487,0
		35	482,3
		36	519,6
Efeito das condições edáficas (Solo) – Cambissolo	4	37	517,9
		38	507,0
		39	526,1

Continua...

Tabela 1A, cont.

Tratamento	Número de Amostras	Identificação das Amostras	Densidade Básica (kg/m³)
		40	503,1
Efeito do ambiente endafoclimático – Clone 57	5	41	502,5
Região Baixa do Mar de Morros		42	494,0
		43	501,1
		44	496,4
		45	464,6
Efeito do ambiente endafoclimático – Clone 57	5	46	464,3
Região Alta do Mar de Morros		47	478,2
		48	471,1
		49	481,2
		50	485,7
Efeito do ambiente endafoclimático – Clone 1213	5	51	508,3
Região Platôs Litorâneos – Belmonte-BA		52	508,5
		53	477,6
		54	476,9
		55	477,0
Efeito do ambiente endafoclimático – Clone 57	5	56	473,1
Região Platôs Litorâneos – Porto Seguro-BA		57	484,9
		58	470,7
		59	482,3
		60	556,5
Efeito do ambiente endafoclimático – Clone 57	5	61	557,7
Região Curvelo-MG		62	556,5
		63	547,1
		64	539,3