



**YLLIAN BANCHIERI RIBEIRO**

**SOLUBILIDADE DA MADEIRA DE  
*EUCALYPTUS* POR MEIO DA  
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO  
PRÓXIMO**

**LAVRAS – MG  
2016**

**YLLIAN BANCHIERI RIBEIRO**

**SOLUBILIDADE DA MADEIRA DE *Eucalyptus* POR MEIO DA  
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho

Orientador

**LAVRAS – MG**

**2016**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Ribeiro, Yllian Banchieri.

Solubilidade da madeira de *Eucalyptus* por meio da espectroscopia no infravermelho próximo / Yllian Banchieri Ribeiro. – Lavras : UFLA, 2016.

53 p. : il.

Dissertação(mestrado acadêmico)–Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientador: Paulo Fernando Trugilho.

Bibliografia.

1. NIR 2. Diferenes Solventes. 3. Madeira macica e em pó. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

**YLLIAN BANCHIERI RIBEIRO**

**SOLUBILIDADE DA MADEIRA DE *Eucalyptus* POR MEIO DA  
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

**SOLUBILITY OF *Eucalyptus* WOOD BY MEANS OF NEAR INFRARED  
SPECTROSCOPY**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 17 de agosto de 2016.

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein UFLA

Prof. Dr. Renato da Silva Vieira UFSJ

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho  
Orientador

**LAVRAS – MG**

**2016**

Dedico

À minha avó Aparecida (*in memoriam*), minha mãe e minha namorada Izabela.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e Santo Expedito, por sempre estarem comigo e por me guiarem por todos os caminhos da minha vida.

À minha mãe pelo apoio, incentivo, confiança, carinho e amor por toda a vida.

À minha avó Aparecida (*in memoriam*), sei que sempre está olhando por mim.

À Izabela, minha namorada, por todo companheirismo e amor, dando-me todo o suporte, em Lavras, para a realização deste trabalho, estando ao meu lado em todos os momentos.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, pela oportunidade concedida. À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor, Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein, por todo empenho que sempre teve em me ajudar, mesmo nas horas mais difíceis sempre esteve me dando força.

Ao professor, Dr. Paulo Fernando Trugilho, pela orientação, conselhos e conhecimentos compartilhados para a realização deste trabalho.

Ao Túlio, que me deu uma imensa ajuda, sou muito grato.

Aos colegas de laboratório pelo convívio e amizade. E aos funcionários Hernani, Helder, Rose, Claret, Cris, Raisa e Chica.

À República Arapuá, em que fiz irmãos pra vida inteira. Aos eternos colegas de Ouro Fino e da UFLA.

## RESUMO

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar o conteúdo de extrativos presentes na madeira de clones de híbridos de *Eucalyptus*, por meio de solventes de diferentes polaridades e ajustar modelos de predição da solubilidade em solventes orgânicos, por meio da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), utilizando madeira maciça ou em pó. Foram utilizados doze clones, dez aos 6 anos e dois aos 3,75 anos, procedentes do município de Itamarandiba-MG. Foram amostradas cinco árvores por clone. Em cada árvore foi preparada uma amostra composta, considerando a amostragem de sete posições longitudinal, para utilizá-la na determinação do teor de extrativos e, também, para obter espectro no NIR. Além desta amostra, foram retirados toretes, na altura do peito (DAP), para a obtenção de espectros no NIR nas faces tangenciais (cerne e alburno) e radiais (transição). Na quantificação do teor de extrativos foram utilizados os seguintes solventes: água fria, acetona, etanol e a sequência tolueno:etanol (2:1), etanol e água quente. Para a aquisição dos espectros da madeira no infravermelho próximo, foi utilizado o espectrômetro da BRUKER, modelo MPA. A faixa de onda que o equipamento utiliza é de 12.500 a 3.500  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução espectral de 8  $\text{cm}^{-1}$  em modo de reflexão difusa. Os espectros coletados foram levados para estatística multivariada PLS. Pelos resultados obtidos, pode-se concluir que a sequência tolueno:etanol (2:1), etanol e água quente, para obter os extrativos totais, foi o procedimento que retirou a maior quantidade de extrativos da madeira, variando de 3,76 a 6,27%, com média de 4,93%. Os modelos baseados em NIR, para predição do teor de extrativos, na madeira e, calibrados, a partir de espectros medidos na madeira em pó, apresentaram melhores estatísticas que aqueles calibrados, usando-se espectros registrados na madeira maciça. O melhor modelo multivariado, para estimar a solubilidade da madeira, baseado em espectros no NIR medido em madeira moída, foi o etanol, apresentando  $R^2c$  de até 0,88 na calibração e de 0,37 na validação.

**Palavras-chave:** NIR. Diferentes solventes. Madeira maciça. Madeira em pó.

## ABSTRACT

This research aimed to evaluate the extractive content present in wood of Eucalyptus hybrid clones by different solvents of distinct polarities, and adjust prediction models for wood solubility in organic solvents by near infrared spectroscopy technic (NIRS) using solid and powdered wood. Twelve clones, ten at six years old and two at 3.75 years old, were used in this study. These genotypes were coming from municipality of Itamarandiba, located in North of Minas Gerais State, Brazil. Five sample-trees were used from each clone. A composed sample was prepared at each clone, considering a sampling of seven longitudinal positions to determine the extractive content as well as obtaining the NIR spectrum. In addition to this sampling, short logs were removed at breast height diameter (BHD) to obtain NIR spectrum in the solid wood at tangential plane (heartwood and sapwood position) and radial plane (transition position between sapwood and heartwood). The following solvents were used for quantifying extractives content: cold water, acetone, ethanol and extraction sequence in toluene:ethanol (2:1 v/v), ethanol and hot water. A Bruker spectrometer, MPA model, was used to obtain NIR spectrum in the wood. The wavelength used by equipment ranges from 12,500 to 3,500  $\text{cm}^{-1}$ , with spectral resolution of 8  $\text{cm}^{-1}$ , and operating in diffuse reflection mode. The NIR spectrum was processed by multivariate statistical of partial least square regression (PLS regression) for setting the prediction models. The results showed that extraction sequence in toluene: ethanol, ethanol, and hot water were the procedure removed most quantity of wood extractives, ranging from 3.76% to 6.27%, with average value of 4.93%. The models based on NIR to predict the wood extractives content calibrated by spectrum obtained in wood powder had better statistics compared with those obtained in solid wood. The best multivariate model to estimate the solubility of the timber was obtained based on measured NIR spectrum of wood powder and the ethanol solvent, with  $R^2$  of 0.88 and 0.37, respectively, in calibration and cross validation.

**Keywords:** NIR. Distinct solvents. Solid wood. Powdered wood.



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	9
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	13
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	15
<b>3.1</b>	<b>A madeira como matéria - prima</b> .....	15
<b>3.2</b>	<b>Química da madeira</b> .....	15
<b>3.2.1</b>	<b>Celulose</b> .....	16
<b>3.2.2</b>	<b>Hemiceluloses</b> .....	17
<b>3.2.3</b>	<b>Lignina</b> .....	17
<b>3.2.4</b>	<b>Minerais</b> .....	18
<b>3.2.5</b>	<b>Extrativos</b> .....	19
<b>3.2.5.1</b>	<b>Componentes alifáticos</b> .....	20
<b>3.2.5.2</b>	<b>Terpenos, terpenoides e esteroides</b> .....	21
<b>3.2.5.3</b>	<b>Compostos aromáticos</b> .....	22
<b>3.2.5.4</b>	<b>Monossacarídeos e polissacarídeos</b> .....	22
<b>3.3</b>	<b>Espectroscopia no Infravermelho próximo</b> .....	23
<b>3.3.1</b>	<b>Fundamento da técnica</b> .....	23
<b>3.3.2</b>	<b>Estatísticas Multivariadas</b> .....	24
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	27
<b>4.1</b>	<b>Material biológico</b> .....	27
<b>4.2</b>	<b>Amostragem e preparo do material</b> .....	28
<b>4.3</b>	<b>Solubilidade da Madeira</b> .....	30
<b>4.4</b>	<b>Avaliação por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)</b> .....	31
<b>4.4.1</b>	<b>Preparo dos corpos de provas</b> .....	31
<b>4.4.2</b>	<b>Delineamento estatístico</b> .....	31
<b>4.4.3</b>	<b>Aquisição espectral</b> .....	32
<b>4.4.4</b>	<b>Estatística multivariada</b> .....	33
<b>4.4.5</b>	<b>Seleção do modelo</b> .....	34
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	36
<b>5.1</b>	<b>Teor de Extrativos na madeira</b> .....	36
<b>5.2</b>	<b>Espectroscopia na região do infravermelho próximo</b> .....	39
<b>5.2.1</b>	<b>Madeira Maciça</b> .....	39
<b>5.2.2</b>	<b>Madeira moída</b> .....	42
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	48
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	50

## 1 INTRODUÇÃO

A madeira é uma matéria - prima utilizada em diferentes produtos como, por exemplo, a produção de celulose e papel, construção civil, como combustível renovável, entre outros. Possui três características fundamentais: anisotropia, higroscopicidade e heterogeneidade. A anisotropia significa que a madeira varia suas propriedades, em função da direção considerada, ou seja, nos sentidos axial, transversal radial e tangencial. A higroscopicidade refere-se à facilidade que a madeira apresenta em absorver água do meio. A madeira é um material muito variável, possui variação entre espécies e dentro da mesma árvore, ou seja, nos sentidos longitudinal e radial, por isso, é considerado um material heterogêneo.

A madeira do gênero *Eucalyptus* é amplamente plantada, no Brasil, em razão, principalmente, do seu rápido crescimento e fácil adaptação ecológica e com características para atender diversos segmentos de mercado. Para Balloni e Simões (1980), a qualidade da madeira está ligada ao seu manejo apropriado, aos clones plantados, a sua idade, dentre outros sendo todos estes fatores responsáveis pelo produto final.

Os componentes estruturais fundamentais da madeira são a celulose, as hemiceluloses e a lignina. Estes componentes são os responsáveis pela formação da parede celular, porém a madeira possui, ainda, em sua composição os extrativos e as cinzas ou minerais, que participam em quantidades variadas, dependendo da espécie vegetal, do local de plantio, tratamentos silviculturais, entre outros.

Dentre os constituintes da madeira, os extrativos merecem atenção, pois eles podem afetar positiva ou negativamente o produto final. Por exemplo, na produção de celulose e papel, sua presença é indesejável, mas, para energia e construção civil, pode influenciar positivamente.

Os extrativos são formados pelo metabolismo secundário da planta, sendo responsáveis por diversas características da madeira, como: odor, cor, sabor, defesa contra ataques de patógenos, entre outras. Podem ser extraídos pela água, vapor ou solventes orgânicos. Os extrativos que são solúveis em água são os sais ou minerais inorgânicos, açúcares e polissacarídeos, enquanto os solúveis em solventes orgânicos são ácidos, álcoois, ésteres graxos e compostos fenólicos (MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005).

Os extrativos na madeira estão localizados em células de parênquima, na lamela média e canais secretores (DIETRICH; WEGENER, 2003). Os extrativos são solúveis na água ou em solventes orgânicos neutros, por isso, para sua remoção, é necessário utilizar solventes polares ou apolares (SILVA, 2010), entretanto, essa remoção não danifica a madeira (BROWING, 1963). Apesar de não danificar a madeira, há solventes que são nocivos à saúde humana, entre ele está o tolueno, que é um solvente muito utilizado, principalmente, para obter os extrativos totais.

Os extrativos são substâncias que estão presentes, em diversas partes das árvores e, além disso, diferem muito, seja sobre a química da sua molécula ou em relação a sua quantidade. Por isso, surgiram classificações dos extrativos, tanto em relação a sua natureza polifuncional, que seriam os materiais de reserva, proteção, etc., quanto em relação a sua natureza química, que dividem os extrativos em Silvério (2008):

- a) Componentes alifáticos.
- b) Terpenos, terpenoides e esteroides.
- c) Compostos aromáticos.
- d) Minerais inorgânicos, açúcares e polissacarídeos.

É possível perceber que essas categorias de componentes extratáveis variam entre e dentro das espécies e, mesmo dentro da própria árvore, em relação à posição radial e longitudinal ao seu fuste. O método de extração, assim como o solvente utilizado, também, contribuem com a variação no conteúdo de extrativos na madeira. A polaridade do solvente é determinante na solubilização de determinados grupos de compostos químicos, presentes na madeira, por exemplo, os compostos solúveis em solventes orgânicos são pertencentes às classes dos ácidos e ésteres graxos, álcoois de cadeia longa, esteroides, dentre outras. Os componentes solúveis em água são alguns sais, minerais inorgânicos, açúcares e polissacarídeos (SJÖSTRÖM; ALÉN, 1998).

A determinação dos extrativos presentes na madeira, normalmente, utiliza processos destrutivos. Além de serem demorados, esses processos, geralmente, são muito trabalhosos, pois necessitam da retirada de amostras que devem ser, adequadamente, preparadas para posteriores análises químicas. Outro ponto a se considerar é qual solvente utilizar, para retirar os extrativos, o que pode facilitar e acelerar o processo, favorecendo e barateando os custos das análises. Apesar de existirem técnicas laboratoriais precisas, na maioria das vezes, não são rápidas. Sendo assim, a espectroscopia no infravermelho próximo pode ser de grande utilidade. A espectroscopia no infravermelho próximo surge como uma ferramenta não destrutiva e rápida, podendo facilitar e agilizar as análises.

A espectroscopia no infravermelho próximo (Near Infrared Spectroscopy, NIRS) é uma técnica rápida, não destrutiva e pode ser aplicada à grande quantidade de amostras. É um novo método que consegue avaliar substâncias que contenham, principalmente, ligações do tipo C-H, O-H, N-H, S-H ou C=O (PASQUINI, 2003).

A técnica NIRS funciona da seguinte forma: um feixe de luz é lançado no material e a luz interage com as ligações das moléculas químicas, nos seus

devidos comprimentos de ondas, que provocam vibrações específicas. Essas vibrações são o resultado absorvência, reflectância ou transmitância da luz, na região do infravermelho próximo, que produzirão os espectros ou assinaturas espectrais. A partir da obtenção dos espectros, são feitos a calibragem e validação de modelos estatísticos para poder prever alguma informação de interesse.

## 2 OBJETIVOS

Avaliar o conteúdo de extrativos presentes na madeira de clones de híbridos de *Eucalyptus* por meio de solventes de diferentes polaridades.

Ajustar modelos de predição da solubilidade da madeira (maciça ou em pó) de *Eucalyptus* em solventes orgânicos por meio da espectroscopia no infravermelho próximo.



### **3 REVISÃO DE LITERATURA**

#### **3.1 A madeira como matéria - prima**

A madeira tem se destacado faz tempo no mercado por sua potencialidade como matéria - prima. No setor florestal, cada vez mais estudos são direcionados à madeira, a fim de produzir um material mais apropriado a determinado uso e, também, obter um aproveitamento maior. Outro ponto importante é a versatilidade da madeira, pois pode ser aplicada à grande variedade de produtos.

As principais áreas que requerem estudos sobre a madeira são a siderurgia, indústria de celulose e papel, serraria, preservação e indústrias de painéis de madeira. Essas áreas necessitam de um produto eficiente e que seja capaz de satisfazer o interesse da indústria. Por exemplo, quando se deseja um material para a serraria, sua madeira não pode apresentar grã espiralada (HARRIS; COWN, 1991), pois isso prejudica o corte e a secagem, porém, ao utilizar esse mesmo material, para siderurgia e celulose e papel, poderá não haver graves problemas.

Essa heterogeneidade da madeira é um dos motivos de tantos estudos, uma vez que podem possuir diferentes estruturas, arranjo e composição química. Segundo Shimoyama (1990), a heterogeneidade é grande entre e dentro das espécies, até mesmo dentro de uma árvore. Por exemplo, a anatomia, composição química e propriedades físicas e mecânicas variam nos sentidos longitudinal e radial das árvores. Avaliar a variação da madeira permite que se possam selecionar materiais mais aptos para determinada utilização.

#### **3.2 Química da madeira**

É muito importante conhecer a composição química e os seus componentes principais, como celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos e



minerais, para poder destinar a madeira para o seu uso correto e, também, poder entender o comportamento da madeira em processos industriais.

Os componentes químicos da madeira podem ser divididos em dois grandes grupos. O primeiro é o grupo de alta massa molecular ou dos polímeros que formam a parede celular: celulose, hemiceluloses e lignina. O segundo é o grupo de baixa massa molecular que são os extrativos, além dos minerais.

Segundo Barrichelo e Brito (1976), a madeira de eucalipto apresenta 40% a 55% de celulose, 20% a 40% de hemiceluloses, 15% a 25% de lignina, 2% a 8% de extrativos e menos de 1% de minerais, em relação à massa seca.

### **3.2.1 Celulose**

A celulose é o constituinte mais abundante da madeira, podendo ser responsável por até 45% da massa seca de madeira (ROWELL et al., 2005). É o componente mais importante da parede celular, principalmente, ao compararmos sua massa e seus efeitos às características da madeira.

É um polissacarídeo, tem forma de polígono linear, apresenta alta massa molecular e pelo seu comprimento acaba sendo insolúvel em água e solventes orgânicos à temperatura ambiente. Sua molécula é constituída de unidades de  $\beta$ -D- anidroglicopiranosose unidas por ligação glicosídicas entre o carbono 1 e 4, possuindo uma estrutura organizada e cristalina (ALMEIDA, 1988).

Segundo Penedo (1980), é constituída por uma única unidade de açúcar, além de ser o principal componente da parede celular da fibra. De acordo com Esau (1974), o alinhamento das moléculas de celulose dá origem às microfibrilas, que acabam formando as macrofibrilas e, conseqüentemente, ordenam-se formando as fibras de celulose.

### 3.2.2 Hemiceluloses

São polissacarídeos, assim como a celulose, porém diferem da celulose na sua cadeia molecular que é mais curta, também, podem existir ramificações. Contêm açúcares de 5 e 6 átomos de carbonos e apresentam menor grau de polimerização. As hemiceluloses representam de 20% a 30% da massa seca de madeira (FOELKEL, 1977).

As hemiceluloses são separadas por duas classes de substâncias: as xilanas, que são moléculas formadas por polimerização de anidro pentoses (típicas de madeira de folhosas) e as glucomanas que são formadas pela polimerização de anidro hexoses (típicas de madeira de coníferas) (SANSÍGOLO, 1994).

As xilanas merecem destaque pela influência que exercem na produção de celulose e papel e, também, são encontradas em maiores quantidades na madeira de folhosas.

Na grande maioria dos casos, estes polissacarídeos são solúveis em soluções alcalinas diluídas e se hidrolisam, facilmente, em ácidos diluídos para açúcares (PANSHIN; ZEEUW, 1970). Alguns tipos de hemiceluloses estão presentes em grande quantidade, em madeira comprimida, apresentando um alto teor de D-galactose e lignina (ROWELL et al., 2005). A quantidade e o teor diferentes encontrados das hemiceluloses como, no caso da celulose e lignina, variam dentro de espécie e até mesmo dentro da própria árvore (PHILIPP; ALMEIDA, 1988).

### 3.2.3 Lignina

É característica de tecido de plantas lenhosas, tratando-se de um dos principais componentes destes tecidos. Atua como cimento na parede celular, ou

seja, ajuda na resistência mecânica do vegetal. Ela confere rigidez à parede celular e gera uma estrutura resistente ao impacto, compressão e dobra. Segundo Fengel e Wegener (1984), a lignina é tão importante para a planta, que, além de ajudar mecanicamente, também, ajuda na defesa contra patógenos, além de ajudar no transporte de nutrientes, água e metabólitos.

Conhecida por ser uma macromolécula amorfa, tridimensional, de composição química complexa (ROWELL et al., 2005), a lignina é formada por unidades fenilpropanoides, que são constituídas de unidades básicas de p-hidroxifenilpropano, guaiacilpropano e siringilpropano (ABREU; OERTEL, 1999).

A quantidade de lignina na madeira é, normalmente, de 15% a 25%, porém esse valor pode variar caso a árvore necessite, geralmente, provocado por fatores externos que induzem a árvore a produzir mais ou menos lignina (GLASSER; KELLEY, 1987).

Em razão de sua grande quantidade presente na madeira, é um constituinte importante como fonte de energia, principalmente, por ser utilizado nas siderúrgicas.

#### **3.2.4 Minerais**

Os minerais são substâncias importantes para o crescimento e desenvolvimento das plantas e são constituídos, normalmente, por cálcio, potássio, fósforo, magnésio, cloro, dentre outros. Estes minerais são representados pelo teor de cinzas de cada madeira (COSTA et al., 1997).

Segundo Freire (2003), as plantas retiram, em geral, esses minerais do solo. As condições ambientais e/ou local em que a planta cresce afeta, significativamente, a quantidade e tipo de minerais presentes na planta. Além disso, a idade pode variar o teor de cinzas tal como a posição ao longo do fuste.

Nas florestas tropicais, os principais minerais encontrados são: potássio, cálcio, magnésio, sódio, manganês, fósforo, cloro e sílica. E os ânions mais comuns encontrados são: fosfatos, carbonatos, silicatos, sulfatos e oxalatos (SJÖSTRÖN; ALÉN, 1998).

Gullichsen e Paulapuro (2000), em seu estudo, comprovaram que plantas que se desenvolvem em zonas tropicais podem conter até 5% de teor de cinzas, porém plantas de regiões de climas temperados possuem, em sua composição, cerca de 0,2% a 0,9% de minerais.

### **3.2.5 Extrativos**

Também conhecidos como componentes acidentais ou estranhos da madeira, os extrativos, como o próprio nome diz, refere-se ao que pode ser extraído por algum processo. Podem ser compreendidos, em grande número de componentes químicos, porém a sua presença nas árvores não é elevada, podendo variar de 3% a 7% em coníferas e chegar de 6% a 10% em folhosas. Entretanto, estes valores podem variar mais ainda, pois dependem da época de colheita, transporte, entre outros fatores (SILVÉRIO, 2008).

Os extrativos podem influenciar diversas propriedades da madeira, tal como: odor, coloração, permeabilidade, defesa contra patógenos, etc. (MORAIS; NASCIMENTO; MELO, 2005). Também podem ser aproveitados para diversas outras áreas, como: embarcações, medicina, cosméticos, fármacos, dentre outras. Segundo Shimoyama (1990), os extrativos podem ser determinantes na escolha do uso da madeira, pois, além de influenciar as propriedades organolépticas, podem afetar diversas outras propriedades, como a densidade, permeabilidade, retratibilidade, valor calórico, entre outras (PHILIPP; ALMEIDA, 1988).

Em alguns casos, os extrativos atrapalham, como na produção de celulose, pois eles diminuem o rendimento, aumentam o consumo de reagentes e

prejudicam a qualidade da polpa celulósica, entretanto, para a produção de energia, alguns extrativos ajudam a aumentar o poder calorífico da madeira (PHILIPP; ALMEIDA, 1988).

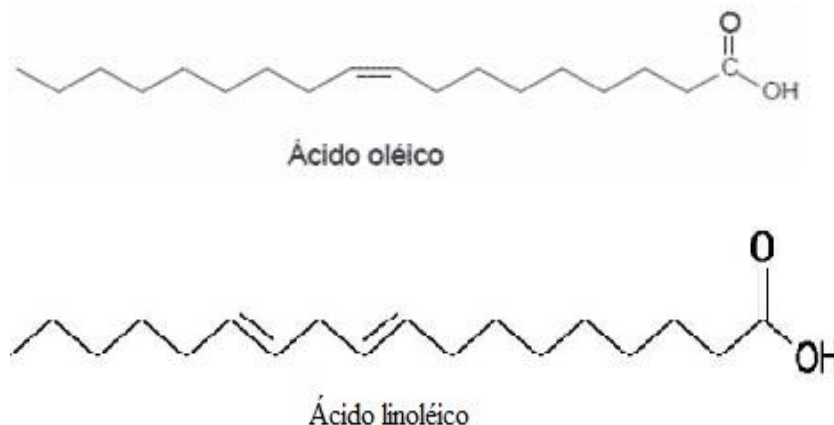
Os extrativos podem ser extraídos, utilizando água ou solventes orgânicos, sendo diferentes da celulose, hemiceluloses e lignina. São substâncias de baixa massa molecular e estão localizados, preferencialmente, nas cascas e raízes da planta. Segundo Hillis e Brown (1978), na madeira, temos o cerne em que se encontram depósitos de estruturas fenólicas e, no alburno, em maior quantidade, a presença de materiais de reserva como o amido e gorduras.

A classificação dos extrativos está relacionada, principalmente, com suas características estruturais. Existem os extrativos que são utilizados para a proteção, como material de reserva e hormônios vegetais. Segundo Lima et al. (2007), esses compostos, normalmente, são formados por: ácidos orgânicos, álcoois, aldeídos, ésteres, cetona, fenóis de baixa massa molecular, hidrocarboneto alifáticos e terpenos. Dependendo do solvente utilizado, pode-se obter determinada classe de extrativos da madeira, seja apolar ou polar.

#### **3.2.5.1 Componentes alifáticos**

Os hidrocarbonetos, álcoois de cadeia longa e ácidos graxos são os principais compostos apolares presentes na madeira. Também estão presentes as graxas, que são ésteres de álcoois alifáticos. Segundo Gullichsen e Paulapuro (2000) e Sjöström e Alén (1998), nos extratos lipofílicos, são encontrados os ácidos oleico (Z-octadec-9-enóico) e linoleico ((9Z,12Z)-octadeca-9,12-dienoico) (Figura 1).

Figura 1 - Estrutura do ácido oleico e ácido linoleico presentes na madeira.



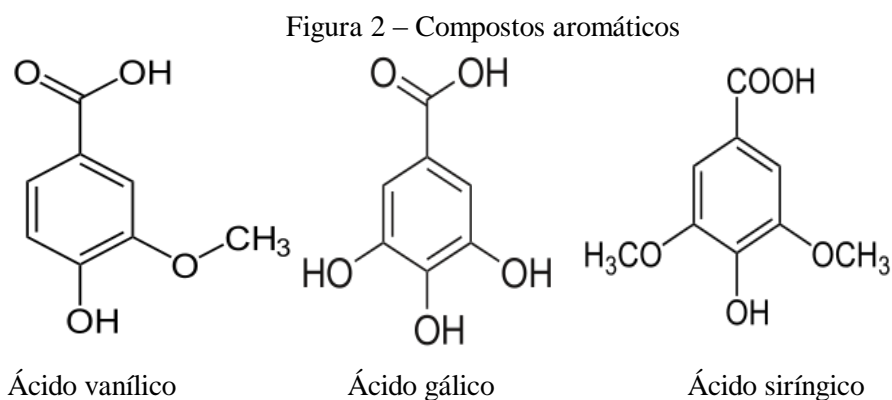
### 3.2.5.2 Terpenos, terpenoides e esteroides

Quando as unidades de isopreno (2-metilbuta-1,3-dieno) se condensam, são formados os terpenos e essa condensação origina hidrocarbonetos. De acordo com Gullichsen e Paulapuro (2000) e Sjöström e Alén (1998), os terpenoides ganham grande destaque dentro desta classe, pois eles são moléculas com seis unidades isopreno e contêm um ou mais grupos de funcionais oxigenados.

Clayden et al. (2004) e Mahato e Sem (1997) afirmam, em seus trabalhos, que os esteroides são compostos que possuem anéis com 5 ou 6 átomos de carbono, sendo diferentes dos triterpenoides, pois não apresentam dois grupos metilas no carbono 4. Segundo Gullichsen e Paulapuro (2000), esses compostos podem estar presentes livremente em pequenas quantidades e, além disso, podem estar esterificados com ácidos graxos ou na forma de glicosídeos (ligados a um carboidrato).

### 3.2.5.3 Compostos aromáticos

Dentro dos compostos aromáticos, os compostos fenólicos ganham grande destaque, pois podem ser encontrados em diversos extrativos diferentes. Nos estudos realizados por Almeida (1988), Gullichsen e Paulapuro (2000) e Sjöström e Alén (1998), foi observada uma grande concentração desses compostos no cerne da madeira e, também, pode-se constatar uma pequena quantidade no xilema. Essas substâncias aromáticas podem agir como fungicidas, protegendo a madeira contra o ataque de patógenos. A Figura 2 mostra alguns exemplos dessas substâncias.



### 3.2.5.4 Monossacarídeos e polissacarídeos

São extrativos que são removidos utilizando a água e são moléculas polares. Nesse grupo, podem-se encontrar os carboidratos simples e polissacarídeos. Freire (2003) e Sjöström e Alén (1998) encontraram alguns açúcares nos extrativos, como a glicose, frutose e arabinose e, também, alguns monossacarídeos em menor quantidade.

### **3.3 Espectroscopia no Infravermelho próximo**

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) tem se destacado muito, pois é uma técnica não destrutiva para a caracterização da madeira, além de proporcionar leitura fácil e rápida, facilitando a análise de grande número de amostras. Os ensaios tradicionais, para tal caracterização, são trabalhosos, demorados, caros e complexos, além do número de amostras ser um fator determinante para essa avaliação. Na área florestal é uma técnica, relativamente, nova e tem ganhado muito espaço, pois tem alta precisão para ser aplicada em áreas de grande produção e controle de qualidade.

O equipamento de espectroscopia no NIR é de alta precisão. Segundo Valderrama (2005), ele é formado por cinco componentes básicos: fonte, seletor de comprimento de onda, recipiente de amostras, transdutor e processador.

#### **3.3.1 Fundamento da técnica**

O princípio de funcionamento deste método consiste na interação das ligações moleculares do material e esta interação ocorre na faixa do espectro eletromagnético entre 750 a 2000 nm (PASQUINI, 2003). O NIR mede a interação da radiação com as ligações químicas da amostra. Segundo Pasquini (2003), o NIR consegue captar as interações com qualquer molécula que apresente as seguintes ligações: C-H, OH, N-H, S-H e C=O. A madeira possui, na sua constituição, essas ligações, tornando o material apropriado, para fazer leitura, porém a madeira é um material muito heterogêneo, tornando a interpretação dos resultados um pouco mais complexa.

Quando um feixe de luz interage com determinado material, no caso, a madeira, o material absorve, reflete ou transmite esse feixe. Quando o material absorve o feixe, pode-se dizer que as moléculas presentes, no material, vibram no mesmo comprimento de onda do feixe, esse fenômeno é conhecido como



ressonância. Por essa interação da luz com as moléculas, são geradas curvas de absorvância, reflectância ou transmitância dependendo do aparelho e são conhecidas como espectros.

Utilizando os espectros são gerados modelos estatísticos, por meio da utilização de análises multivariadas, a fim de explicar e correlacionar as curvas obtidas com os resultados originados por métodos convencionais.

### **3.3.2 Estatísticas Multivariadas**

Como foi dito, anteriormente, os espectros geram modelos estatísticos por meio de estatísticas multivariadas. Estas estatísticas têm como principal objetivo desenvolver modelos que possam prever uma propriedade de interesse (WORKMAN; WEYWER, 2007).

Entre os métodos estatísticos multivariados, destacam-se três - são eles: a análise de componentes principais (PCA, do inglês Principal Component Analysis), sendo este um dos métodos mais usados (NAES et al., 2002) e, de acordo com Brereton (2003), este método foi o principal responsável pela mudança significativa das análises de dados do ponto de vista químico. Tem-se, também, a regressão linear múltipla (MLR) e a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS).

Quando aplicada o PCA, ele substitui o conjunto de variáveis obtidas por meio do espectro em componentes principais, fazendo com que, assim, haja uma redução das variáveis, porém não há perda significativa das informações químicas. De acordo com Timm (2002), os componentes principais (PC's) servem para descobrir e interpretar as dependências que existem entre as variáveis e, também, para examinar as relações que podem existir entre os indivíduos.

O método da regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês Partial Least Squares), tem sido muito utilizado, principalmente, para a construção de modelos de calibração multivariada. Ele utiliza o PCA, nos dados de entrada e de saída, com o intuito de maximizar a covariância entre eles. É um método robusto, cujos parâmetros não são alterados, quando é feita a adição ou retirada de algumas amostras do conjunto de calibração (GELADI; KOWALSKY, 1986).



## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Material biológico

Doze clones originados de diferentes cruzamentos (Tabela 1) foram selecionados para serem avaliados. O material pertence à empresa Aperam Bioenergia, que está localizada, em Itamarandiba, no estado de Minas Gerais. O plantio foi realizado com espaçamento de 3,0 m x 3,0 m e, destes clones, dez possuem idade igual a seis anos e dois com idade de três anos e nove meses.

O município de Itamarandiba possui coordenadas geográficas 17,86°S de latitude e 42,86°W de longitude. A precipitação média varia de 1150 a 1450 mm, a temperatura média anual do município é de 20,1°C e o clima é tropical de altitude Cfa, (Koppen) com duas estações bem distintas. Os solos que predominam na região são luvisolos férricos, ferralsolos ácidos e arenossolos.

Tabela 1 - Informações gerais sobre os materiais genéticos utilizados no estudo das empresas Aperam Bioenergia.

Número	Clone	Cruzamento	Idade (anos)
1	AEC 2042	( <i>E. camaldulensis</i> x <i>E. grandis</i> ) x <i>E. urophylla</i>	6
2	AEC 2136	<i>E. urophylla</i> x ( <i>E. camaldulensis</i> x <i>E. grandis</i> )	6
3	AEC 2037	( <i>E. camaldulensis</i> x <i>E. grandis</i> ) x <i>E. urophylla</i>	6
4	AEC 2068	<i>E. urophylla</i> x ( <i>E. camaldulensis</i> x <i>E. grandis</i> )	6
5	AEC 2583	<i>E. urophylla</i> x <i>E. pellita</i>	6
6	AEC 2331	<i>E. urophylla</i> x ( <i>E. camaldulensis</i> x <i>E. grandis</i> )	6
7	AEC 2630	<i>E. urophylla</i> x <i>E. pellita</i>	6
8	AEC 2034	( <i>E. camaldulensis</i> x <i>E. grandis</i> ) x <i>E. urophylla</i>	6
9	AEC 1528	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	6
10	AEC 2115	<i>E. urophylla</i> x ( <i>E. camaldulensis</i> x <i>E. grandis</i> )	6
11	AEC 144	Híbrido de <i>E. urophylla</i>	3,75
12	AEC 1528T	<i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	3,75

## **4.2 Amostragem e preparo do material**

Para este trabalho, foram selecionadas cinco árvores por clone, totalizando um total de 60 árvores. As árvores selecionadas foram as mais representativas, além disso, evitou-se escolher as árvores próximas à bordadura do teste clonal.

Após a seleção das árvores, foram derrubadas, para a amostragem no fuste comercial, considerado até o diâmetro mínimo de 3,0 cm (com casca). Em seguida, foram extraídos discos de 2,5 cm de espessura na base (0%), 2, 10, 30, 50, 70 e 100% da altura comercial, que constituiu a amostragem longitudinal. Os discos foram subdivididos, em quatro cunhas, passando pela medula e, em duas opostas em todas as posições longitudinais, coletaram-se amostras com plaina elétrica manual, na forma de serragem, em posições longitudinais de amostragem, formando uma amostra composta com o objetivo de utilizá-las, para a determinação do teor de extrativos da madeira. Além dos discos foram retirados toretes de 15 cm de comprimento na altura do DAP (1,30 metros de altura do solo).

Todos os materiais foram identificados e, devidamente, acondicionados e encaminhados, para o laboratório de Energia da Biomassa Florestal, do departamento de Ciências Florestais, da Universidade Federal de Lavras.

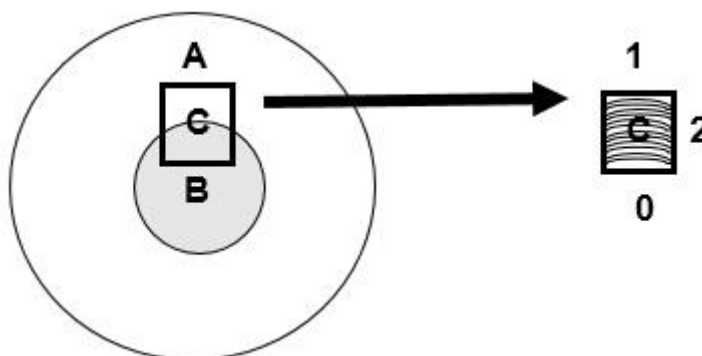
Os toretes foram seccionados, em diversos corpos de prova, conforme mostrado na Figura 3. Foi selecionado um corpo de prova perfeitamente orientado composto por cerne e albuno. Este corpo de prova foi utilizado, para a retirada das amostras, para os demais ensaios de solubilidade da madeira e obtenção dos espectros no NIR.

Figura 3 – Esquema de obtenção para corpo de prova para análise no NIR



Para a madeira maciça, obtiveram-se os espectros no NIR, por meio de três leituras diferentes no corpo de prova. As leituras foram feitas, na face tangencial, sendo uma na voltada para o cerne e outra para o alburno e, na face radial, precisamente, na interface entre o cerne e o alburno. Na Figura 4 é mostrado o esquema de obtenção dos espectros NIR.

Figura 4 – Obtenção dos espectros NIR: na face tangencial 1 (alburno), face tangencial 0 (cerne) e face radial 2 (transição).



Antes das obtenções das leituras no infravermelho próximo, as amostras foram armazenadas, em câmara de climatização com condições controladas, ou seja, com temperatura média de 20°C de temperatura e 65% de umidade relativa do ar, sendo monitorada a sua massa até a estabilização.

### **4.3 Solubilidade da Madeira**

Os testes de solubilidade da madeira foram realizados utilizando-se os seguintes solventes:

#### **a) Solvente apolar**

O solvente apolar utilizado foi a acetona. Para a quantificação do teor de extrativos foi utilizada a norma TAPPI T280 pm-99.

Na extração, foi utilizado o equivalente a 2,00 g a.s. de serragem, previamente, classificada nas peneiras de 40 e 60 mesh. Após a extração, os cadinhos com o material sem extrativos foram colocados em estufa calibrada a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  até atingirem a massa constante, sendo, posteriormente, pesados para determinação da massa do material sem extrativos. A quantidade de extrativos foi determinada conforme a equação 1.

$$E = (\text{Massa de extrativo}/2,00) \times 100 \quad (1)$$

em que E é o teor de extrativos (%).

#### **b) Solvente polar**

Os solventes polares que foram utilizados são: água fria, etanol e extrativos totais. No processo de extração, utilizando a água fria, foram utilizados 2,00 g a.s. de serragem em Becker de 500 ml e com 400 ml de água

destilada. A serragem em água foi agitada, frequentemente, por 48 h. Após esse tempo, o material foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado, colocado em estufa calibrada a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  até atingir massa constante e, por diferença, a obtenção da massa de extrativo. Esse ensaio foi realizado de acordo com a norma TAPPI T 12 wd-82.

A extração com o etanol, também, utilizou o equivalente a 2,00 g a.s. de serragem e seguiu a norma NBR 14853 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2010).

Para a determinação dos extrativos totais foi utilizada a seguinte sequência tolueno/etanol (2:1), etanol e água quente. A análise seguiu a norma Tappi T 204 cm-97 (TAPPI, 1997), em que foram utilizados 2,00 g a.s. de serragem, previamente, classificada nas peneiras de 40 e 60 mesh. Após a extração, os cadinhos com o material sem extrativos foram colocados em estufa calibrada a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  até atingirem a massa constante, sendo, posteriormente, pesados para determinação da massa do material sem extrativos.

#### **4.4 Avaliação por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)**

Preparo dos corpos de prova para serem feitas as leituras.

##### **4.4.1 Preparo dos corpos de provas**

Para a preparação dos corpos de provas da madeira maciça, eles foram lixados, para que a superfície ficasse mais lisa e permitisse leitura mais confiável no NIR. Também foi utilizada madeira moída e a mesma utilizada para obtenção dos extrativos.

Além disso, os corpos de prova foram deixados, por mais 15 dias em sala de climatização, para homogeneização da umidade.

##### **4.4.2 Delineamento estatístico**



Para a avaliação da solubilidade da madeira, foi adotado o delineamento inteiramente casualizado, disposto em esquema fatorial com dois fatores (clone e método de extração) e cinco repetições (árvores amostra).

#### 4.4.3 Aquisição espectral

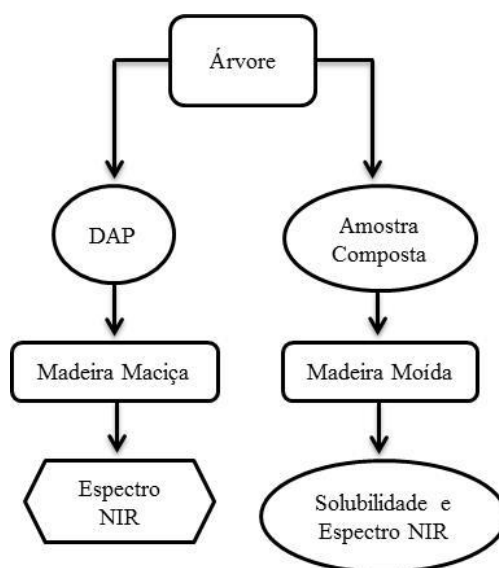
A obtenção dos espectros do infravermelho próximo foi feita por meio de um espectrômetro (BRUKER, modelo MPA) (Figura 5). A faixa de onda em que o equipamento funciona é de 12.500 a 3.500  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução espectral de 8  $\text{cm}^{-1}$  em modo de reflexão difusa. Para cada solvente diferente, foram calibrados e validados os modelos pelo método: validação cruzada.

A aquisição espectral aconteceu, em madeira maciça, foi feita na face tangencial (cerne e alburno) e radial (transição entre cerne e alburno). O corpo de prova foi obtido do DAP da árvore, enquanto a leitura da madeira moída foi retirada da amostra composta da árvore, que foi a mesma utilizada, para se obter o teor de extrativos (solubilidade). A Figura 6 mostra o esquema da obtenção dos espectros no infravermelho.

Figura 5 – Espectrômetro NIR da Bruker



Figura 6 - Esquema ilustrativo da obtenção dos espectros no NIR



As leituras dos espectros NIR foram tomadas em sala com temperatura e umidade controlada, com  $20 \pm 2$  °C de temperatura e 65% de umidade relativa do ar. Cada espectro representou a média de 32 varreduras. O espectrômetro é conectado ao computador que armazenou os dados dos espectros coletados por meio do programa OPUS, versão 7.5.

#### 4.4.4 Estatística multivariada

Após obter os espectros, foram realizadas as estatísticas multivariadas sem tratamento e tratadas com a primeira derivada.

Para a realização da análise estatística, foi utilizado o programa estatístico Unscrambler, versão 9.7, pois por meio dele foram feitas as regressões necessárias.

O método usado foi a análise de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS regression). Foi realizado, para estabelecer a relação entre as informações espectrais e as propriedades investigadas, com um máximo de 8

variáveis latentes. O número adotado, para cada modelo, foi o valor sugerido pelo programa utilizado.

De acordo com Giordanengo (2005), os pré - tratamentos conseguem evitar erros de medição em razão de diversas fontes, seja ela do próprio aparelho até do ambiente. A validação cruzada é importante usar, quando o número de amostra é limitado, sendo adotada para a validação dos modelos de calibração. Também se realizou a primeira derivada a fim de evitar ruídos presente nos espectros.

Foi realizada a detecção de *outliers*, no gráfico de resíduos de Student, sendo excluídos dos modelos, quando necessário.

#### 4.4.5 Seleção do modelo

Para a escolha do modelo, foi utilizada a precisão, avaliada por meio da relação de desempenho do desvio (RPD), coeficiente de determinação do modelo na validação cruzada ( $R^2_{cv}$ ), erro padrão da validação cruzada (SECV).

O RPD é a relação entre o desvio padrão dos valores da propriedade analisada pelo método convencional (SD) e o erro padrão da validação cruzada (SECV). Segundo Williams e Sobering (1993), ao padronizar o erro padrão da predição, o valor permite comparar as calibrações para diferentes variáveis. Assim, quanto maior o valor de RPD melhor é o ajuste do modelo (FUJIMOTO et al., 2008).

O SECV mede a eficiência do modelo de calibração, na predição da propriedade de interesse, quando possui um lote de amostras que são desconhecidas, sendo diferente das amostras que compõem o lote de calibração. Sua fórmula é:

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



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Teor de Extrativos na madeira

Na Tabela 2 está apresentada a análise de variância da solubilidade da madeira. Verifica-se que os efeitos principais e a interação foram significativos. Interação significativa indica a existência de dependência entre os fatores e deve-se fazer o seu desdobramento e avaliação de um efeito dentro do outro.

Tabela 2 – Análise de variância da solubilidade da madeira.

FV	GL	SQ	QM	F
CLONE	11	51,23	4,66	18,03**
MÉTODO	3	136,92	45,64	176,63**
CLONE*MÉTODO	33	58,34	1,77	6,84**
RESÍDUO	192	49,61	0,26	
TOTAL	239	296,11		
Media		3,67		
CVe (%)		13,84		

CVe = coeficiente de variação experimental. \*\*significativo a 1% de probabilidade

O desdobramento da interação e a avaliação do efeito de clone, dentro de método de extração e vice versa, encontram-se na Tabela 3. Pode-se observar que somente o clone AEC 1528 não apresentou efeito significativo de método de extração, sendo a solubilidade em acetona a de maior magnitude. Maior solubilidade em acetona, também, foi observada por Silvério et al. (2006). Verifica-se, ainda, que os clones AEC 2115 e AEC 2034 foram os que apresentaram, no geral, o menor e maior teor de extrativos na madeira, respectivamente. A acetona e os extrativos totais apresentaram a menor e maior quantidade de extrativos solubilizados da madeira, enquanto a água fria e o etanol, solventes polares, apresentaram solubilidades intermediárias e semelhantes.

Tabela 3 – Valores médios e o teste de comparação múltipla da média realizada para a solubilidade da madeira.

Clone	Método de Extração				Média
	Apolar Acetona	Polar Água Fria	Etanol	Ext Tot	
AEC 2042	3,11 B c	4,07 A b	3,58 B c	5,58 B a	4,08
AEC 2136	2,83 C c	3,40 B b	3,76 B b	4,61 C a	3,65
AEC 2037	2,72 C c	3,56 B b	3,59 B b	5,49 B a	3,84
AEC 2086	2,46 C d	3,47 B c	4,37 A b	6,27 A a	4,14
AEC 2115	1,50 D c	2,68 C b	2,48 C b	4,78 C a	2,86
AEC 2583	3,43 B c	3,48 B b	4,28 A b	5,29 B a	4,12
AEC 2331	2,27 D c	3,86 A b	2,35 C c	5,45 B a	3,48
AEC 2636	2,76 C b	3,20 B b	3,35 B b	3,99 D a	3,32
AEC 2034	3,44 B c	4,25 A b	4,42 A b	5,71 B a	4,45
AEC 1528	4,06 A a	3,33 B a	3,75 B a	3,76 D a	3,72
AEC 144	3,21 B b	2,87 C c	2,09 C d	3,94 D a	3,03
AEC 1528T	3,33 B b	3,32 B b	2,47 C c	4,32 C a	3,36
Média	2,93	3,46	3,37	4,93	

Valores médios seguidos de mesma letra maiúscula, na coluna, e minúscula, na linha, não diferem entre si pelo teste de Scott-Knott a 5% de significância. Ext Tot = extrativos totais.

Na extração com água fria, o clone AEC 2034 apresentou a maior solubilidade, seguindo do AEC 2042 e o AEC 2331, com valores médios de, respectivamente, 4,25%, 4,07% e 3,86%, porém não diferiram estatisticamente entre si. As menores solubilidades ocorreram nos clones AEC 2115 (2,68%) e AEC 144 (2,87%), que, também, não diferiram estatisticamente. A variação da solubilidade da madeira na água fria foi de 2,68% a 4,25%.

Na extração com acetona, o clone AEC 1528 apresentou a maior solubilidade, com teor de 4,06% e foi, estatisticamente, diferente dos demais. Os clones AEC 2331 (2,27%) e AEC 2115 (1,50%) apresentaram as menores solubilidades na acetona, não apresentando diferença estatística entre si. A variação da solubilidade da madeira na acetona foi de 1,50% a 4,06%. Segundo

Silvério et al. (2006), a solubilidade da madeira em acetona foi de 3,92%, resultado dentro da faixa de variação observada no presente trabalho. Os autores trabalharam com madeira de *Eucalyptus urophylla*, *E. camaldulensis* e *E. urophylla* x *E. grandis*. As madeiras de *E. urophylla* x *E. grandis* e *E. urophylla* foram obtidas de plantios com idades de 5 a 7 anos e a de *E. camaldulensis* com mais de 12 anos de idade.

Para a extração em etanol, os clones AEC 2034, AEC 2086 e AEC 2583 foram os que apresentaram as maiores solubilidades da madeira, apresentando valores médios de 4,42%, 4,37% e 4,28%, respectivamente, não diferindo, estatisticamente, entre si. Os clones AEC 2115, AEC 2331 e AEC 144 apresentaram as menores solubilidades médias no etanol, com 2,48%, 2,35%, e 2,09%, respectivamente, valores, estatisticamente, iguais. A variação da solubilidade da madeira em etanol foi de 2,09% a 4,42%.

Os extrativos totais foi o método que apresentou a maior solubilidade média. Este fato está relacionado ao uso de uma combinação de diferentes solventes, nesta técnica, sendo a mistura tolueno-etanol (2:1), etanol e água quente. O clone que obteve a maior quantidade de substâncias extraídas foi o AEC 2086 (6,27%), diferindo, estatisticamente, dos demais. Os clones AEC 2636, AEC 144 e AEC 1528 apresentaram as menores solubilidades, com 3,99%, 3,94% e 3,76, respectivamente, valores estatisticamente, iguais. A variação dos extrativos totais foi de 3,76% a 6,27%.

O clone AEC 1528, aos seis anos, e o AEC 1528T, aos 3,75 anos de idade, apresentaram o mesmo conteúdo de extrativos na água fria, porém diferente nos demais procedimentos de extração utilizados. A solubilidade na acetona e etanol foi maior no material genético mais velho, enquanto o teor de extrativos totais foi maior no genótipo mais novo. Este efeito do conteúdo de

extrativos totais pode estar associado à extração de açúcares que são mais abundantes na madeira mais jovem (ROWELL et al., 2005).

Pela Tabela 3, verifica-se que a maior solubilidade da madeira ocorreu, no método de extração dos extrativos totais, seguido pela água fria, etanol e acetona. Os extrativos totais representam uma combinação de extrações, que utiliza uma mistura de etanol:tolueno (1:2), etanol puro e água quente, em intervalo de 6h, 5h e 3h, respectivamente. É um procedimento de preparação que é capaz de solubilizar grande quantidade de material da madeira, o que foi devidamente comprovado. O teor médio de extrativos totais foi de 4,93%, na água fria de 3,46%, em etanol de 3,37% e na acetona de 2,93%.

Cruz et al. (2006) e Gomide et al. (2005) observaram que os extrativos totais foi o melhor método de extração, para obter os produtos solúveis da madeira. Em seus trabalhos foi utilizada madeira de *Eucalyptus spp.*

De acordo com Sansígolo (1994), os extrativos influenciam no consumo de reagentes nos processos químicos de utilização da madeira e na sua permeabilidade. Podem elevar o poder calorífico da madeira e protegê-la da ação de organismos xilófagos.

## **5.2 Espectroscopia na região do infravermelho próximo**

Resultado da leitura sobre a madeira maciça e madeira sólida.

### **5.2.1 Madeira Maciça**

A Tabela 4 apresenta as estatísticas associadas aos modelos preditivos por solvente, baseado nos espectros do NIR, considerando, simultaneamente, as leituras nas faces radiais e tangenciais dos corpos de prova. Os modelos da Tabela 4 foram desenvolvidos, a partir de 180 espectros e apresentaram baixos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e não foram capazes de prever a solubilidade da madeira, para todos os diferentes solventes utilizados.



Tabela 4 - Estatísticas associadas aos modelos baseados em NIR para estimativa da solubilidade da madeira por solvente considerando simultaneamente espectros das faces radiais e tangenciais

Solvente	R <sup>2</sup> c	RMSEC	LV	RPD
Água Fria	0,041	0,50	1	1,59
Acetona	0,021	0,78	1	0,66
Álcool	0,014	0,84	1	1,02
Extrativos Totais	0,005	1,02	1	0,84

R<sup>2</sup>c: coeficiente de determinação do modelo de calibração, RMSEC: erro padrão da calibração, LV: número de variáveis latentes, RPD: relação de desempenho do desvio.

Os modelos foram calibrados, para estimativa da solubilidade da madeira, a partir de diferentes solventes. Calibrações com valores de RPD entre 2 e 3 indicam que as predições são aproximadas e valores entre 3 e 5 indicam que as calibrações são satisfatórias para as predições (WILLIAMS; SOBERINGS, 1993). Para aplicações na área de florestal, valores de RPD maiores que 1,5 são considerados aceitáveis para leituras e predições preliminares (SCHIMLECK; DORAN; RIMBAWANTO, 2003).

A solubilidade da madeira em água foi ajustada com coeficiente de determinação da calibração (R<sup>2</sup>c) de 0,041 e um erro padrão de calibração (RMSEC) de 0,5%. Para extrativos totais o modelo apresentou R<sup>2</sup>c = 0,005 e RMSEC= 1,02. Esses modelos foram realizados utilizando-se apenas uma variável latente.

Considerando que os modelos realizados, a partir dos espectros das faces radiais e tangenciais da madeira, não apresentaram estatísticas satisfatórias, quando analisados, simultaneamente, a análise foi realizada para cada plano independentemente.

A Tabela 5 apresenta os modelos NIR, para estimativa da solubilidade da madeira, considerando cada face da madeira de forma independente.

Tabela 5 – Estatísticas associadas aos modelos baseados em NIR para estimativa da solubilidade da madeira por solvente para cada face da madeira

Solvente	face	R <sup>2</sup> c	RMSEC	R <sup>2</sup> CV	RMSEC		RPD
					V	LV	
Água	alburno	0,071	0,49	0,027	0,52	1	1,06
Acetona		0,041	0,77	-0,107	0,84	1	1,04
Alcool		0,131	0,79	0,088	0,82	2	1,09
Ext Tot		0,636	0,62	0,129	0,97	8	1,66
Água	cerne	0,052	0,5	0,0006	0,52	1	1,04
Acetona		0,247	0,68	0,172	0,73	3	1,18
Alcool		0,354	0,68	0,106	0,82	5	1,26
Ext Tot		0,221	1,01	0,003	1,03	1	1,02
Água	intermediário	0,17	0,47	0,042	0,51	3	1,11
Acetona		0,029	0,78	-0,01	0,81	1	1,03
Alcool		0,037	0,83	-0,002	0,87	1	1,04
Ext Tot		0,197	0,92	0,053	1,01	3	1,12

RMSEC: erro padrão da calibração, R<sup>2</sup>CV: coeficiente de determinação do modelo de predição, RMSECV: erro padrão da predição e LV: número de variáveis latentes.

A Tabela 5 permite constatar que, quando os modelos são calibrados, utilizando-se apenas os espectros registrados, no mesmo plano, as estatísticas são melhores. As calibrações realizadas, a partir dos espectros medidos no cerne, apresentaram melhores correlações. Para a solubilidade em acetona, etanol e extrativos totais, os modelos apresentaram R<sup>2</sup>c entre 0,221 e 0,354, considerando os espectros medidos na face que contém o cerne.

O modelo para extrativos totais, a partir de espectros medidos no alburno, apresentou o mais alto coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>c = 0,636). Contudo, quando esses modelos foram validados por validação cruzada, as estatísticas da validação foram insatisfatórias.

Silva et al. (2013) utilizaram o NIR para prever o teor de compostos fenólicos solúvel em água quente em madeira de *Sweitenia macrophylla* Kinge. Apresentaram modelos preditivos com erros de predição de 2,4%.

Hein (2008) aplicou a técnica, para prever o teor de extrativos totais em madeira de *Eucalyptus* aos 14 anos e apresentou modelos ajustados, a partir de espectros medidos em madeira maciça ( $R^2c = 0,44$ , para madeira usinada) e em pó (0,94, para pó com granulometria média de 1 mm). Segundo os resultados apresentados por Hein (2008), os modelos gerados, a partir de madeira moída, apresentaram resultados mais satisfatórios que aqueles gerados, a partir de espectros de madeira maciça.

Assim, numa segunda abordagem do presente estudo, as calibrações foram realizadas a partir da madeira moída.

### **5.2.2 Madeira moída**

Os espectros medidos, a partir do pó das amostras de madeira, foram utilizados para a calibração da solubilidade da madeira. A Tabela 6 apresenta os modelos para predição do teor de extrativo em solventes orgânicos.

Tabela 6 – Estatísticas associadas às calibrações para estimativa da solubilidade da madeira a partir de diferentes solventes.

Modelo	Solvente	trat	M	R <sup>2</sup> c	RMSEC	R <sup>2</sup> CV	RMSECV	LV	outlier	RPD
1	Acetona			0,086	0,75	0,036	0,78	1		1,06
2	Água			0,246	0,47	0,258	0,75	10		1,10
3	Etanol			0,687	0,47	0,259	0,75	10		1,82
4	Etanol			0,722	0,43	0,366	0,65	9	2	1,99
5	Etanol		ok	0,447	0,59	0,328	0,67	5	2	1,45
6	Total			0,172	0,93	0,04	1,05	2		1,11
7	Acetona	1d		0,583	0,51	0,202	0,72	6		1,56
8	Água	1d		0,207	0,46	0,13	0,48	2		1,12
9	Etanol	1d		0,775	0,4	0,3	0,72	8		2,14
10	Etanol	1d		0,751	0,41	0,34	0,68	7	1	2,51
11	Etanol	1d		0,881	0,28	0,374	0,66	9	1	3,68
12	Total	1d		0,050	1	-0,105	1,09	1		1,03

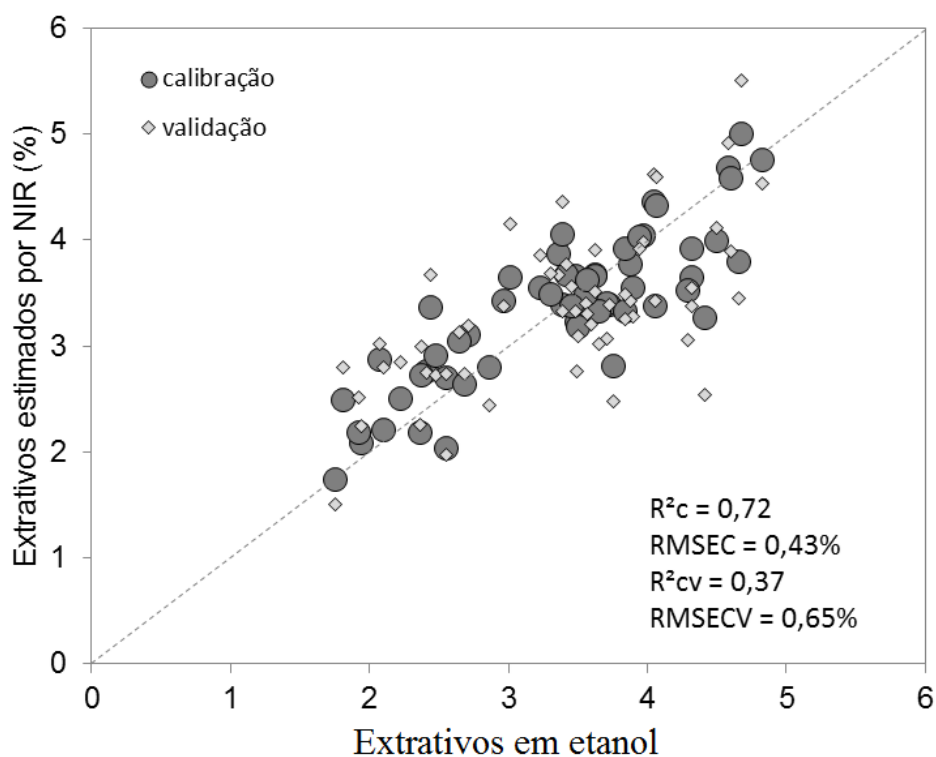
M: teste de incertitude de Martens, R<sup>2</sup>c: coeficiente de determinação do modelo de calibração, RMSEC: erro padrão da calibração, R<sup>2</sup>cv: coeficiente de determinação do modelo de predição, RMSECV: erro padrão da predição e LV: número de variáveis latentes.

A Tabela 6 apresenta os modelos preditivos, para teor de extrativos por solvente, a partir de espectros originais (sem tratamento) e após tratamento da primeira derivada. Os modelos preditivos, para extrativos em acetona (modelo 7) e etanol (modelos 9 a 11), feitos, a partir da primeira derivada dos espectros, apresentaram melhores correlações. Contudo, para os extrativos totais (modelo 12), o tratamento matemático não resultou em melhoria das estatísticas em relação aos modelos com espectros originais (modelo 6).

Os modelos, para solubilidade da madeira em etanol, feitos com espectros tratados, apresentaram coeficientes de determinação superiores a 0,75 (modelos 9 a 11). Contudo, quando os modelos foram validados, a correlação entre os valores determinados em laboratório e estimados por NIR foram baixos.

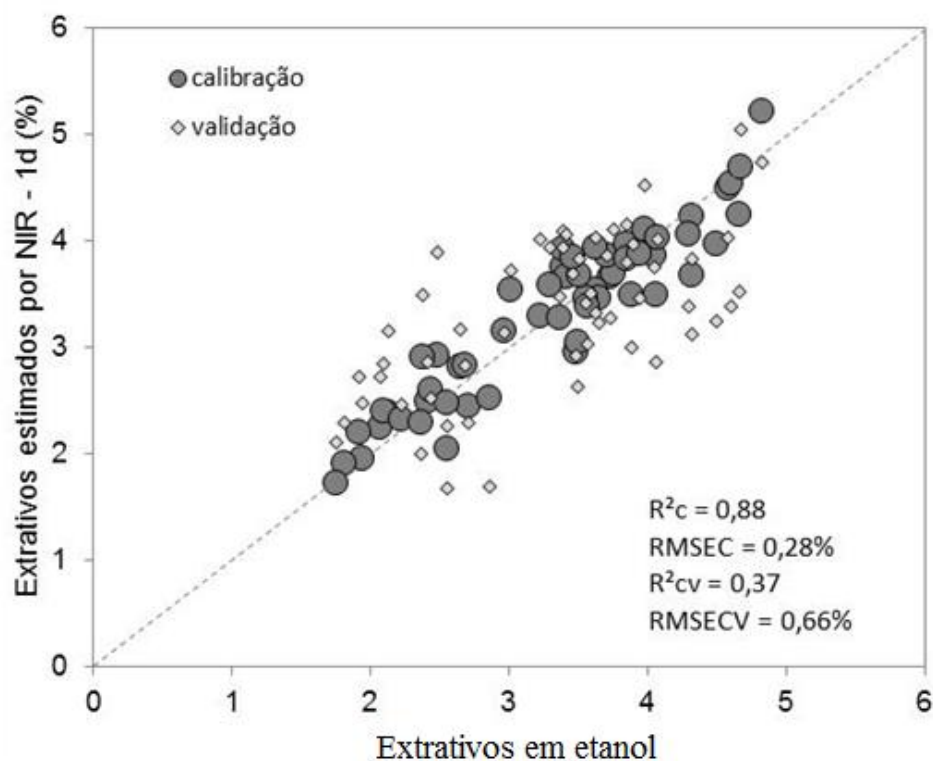
No presente estudo, o modelo realizado, a partir dos extrativos em etanol, apresentou o maior coeficiente de determinação na validação cruzada ( $R^2_{cv} = 0,366$ , modelo 4). A dispersão dos dados determinados em laboratório e estimados por esse modelo está apresentada na Figura 7.

Figura 7 - Plot bi-dimensional dos valores dos extrativos em etanol estimados pelo NIR versus os valores determinados em laboratório (modelo 11).



Dentre os modelos calibrados, a partir de espectros tratados, o modelo para extrativo em etanol (modelo 11) se destaca, pois, com a retirada de 2 outliers, resultou em  $R^2_c$  de 0,881, sendo o melhor resultado obtido (Figura 8).

Figura 8 - Plot bi-dimensional dos valores dos extrativos em etanol estimados pelo NIR versus os valores determinados em laboratório (modelo 12).



Os resultados de calibração dos modelos para solubilidade da madeira, apresentados neste estudo, são compatíveis aos resultados da literatura, porém o mesmo não ocorreu na validação.

Hein (2008) apresentou modelos preditivos para o teor de extrativos totais, a partir de espectros de pó da madeira com  $R^2$ , variando de 0,89 e 0,94 e validações variando de 0,53 e 0,93.

Meder et al. (1999) apresentaram modelos, para estimativa do teor de com  $R^2$  de 0,89, para calibração e  $R^2$  de 0,59, para a validação extrativos usando madeira de *Pinus radiata*.

Baillères, Davrieux e Ham-Pichavant (2002) calibraram um modelo para estimar o teor de extrativos em *E. urophylla* x *E. grandis* com RMSEC=0,29 e RMSECV=0,35.

Kelley et al. (2004) utilizaram a faixa de 500 nm a 2400nm e calibraram modelos para extrativos de madeiras de *Pinus* com coeficiente de correlação (R) de 0,93.

Magalhães et al. (2005) avaliaram o teor de extrativo de *Eucalyptus* e apresentaram calibrações com coeficiente de determinação de 0,80, RMSEC de 0,53 e RMSECV de 0,61.





## 6 CONCLUSÕES

Houve efeito significativo de clone, método de extração e interação no teor de extrativos da madeira.

Os teores de extrativos da madeira de *Eucalyptus* foram de 3,46% em água fria, 2,93% em acetona e 3,37% em etanol. Os extrativos totais variaram de 3,76 a 6,27%, com média de 4,93.

Os modelos baseados em NIR, para predição do teor de extrativos na madeira, calibrados a partir de espectros medidos em madeira moída, apresentaram melhores estatísticas que aqueles calibrados usando-se espectros registrados na madeira maciça.

Os modelos multivariados, para estimativa da solubilidade da madeira, baseados em espectros no NIR medidos em madeira maciça, apresentaram coeficientes de determinação na calibração variando de 0,03 e 0,64 e na validação de 0 a 0,17.

O modelo multivariado para estimativa da solubilidade da madeira em etanol baseado em espectros no NIR medidos em madeira moída apresentou  $R^2$  de até 0,88 na calibração e de 0,37 na validação.

A espectroscopia no NIR pode ser usada, para estimar o teor de extrativo em etanol, desde que o espectro seja medido no pó da madeira.



## REFERÊNCIAS

ABREU, H. S.; OERTEL, A. C. Estudo químico da lignina de Paullinia rubiginosa. **Cerne**, Lavras, v. 5, n. 1, p. 52-60, 1999.

ÁLMEIDA, M. L. O. d'. **Celulose e papel**: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. 2. ed. São Paulo: IPT, 1988. 559 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Normas técnicas NBR 14853**. Brasília, DF, 2010. 3 p.

BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVANT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a Eucalyptus breeding program. **Annals of Forest Science**, Lês Ulis, v. 59, p. 479-490, 2002.

BALLONI, E. A.; SIMÕES, J. W. **O espaçamento de plantio e suas implicações silviculturais**. Piracicaba: IPEF, 1980. 26 p. (Série Técnica, 3).

BARRICHELO, L. G.; BRITO, J. O. A madeira das espécies de eucalipto como matéria-prima para indústria de celulose e papel. **Divulgação PRODEPEF**, Brasília, DF, n. 45, p. 1-145, 1976.

BRERETON, R. G. **Chemometrics**: data analysis for the laboratory and chemical plant. Chichester: J. Wiley, 2003. 489 p.

BROWING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: Robert e Krieger, 1963. 507 p.

CLAYDEN, J. et al. **Organic chemistry**. Florência: Oxford University Press, 2004. 1514 p.

COSTA, M. M. et al. Avaliação preliminar do potencial de quatro madeiras de eucalipto na produção de polpa solúvel branqueada pela seqüência AO (ZQ)P. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 21, n. 3, p. 385-392, 1997.

CRUZ, M. P. et al. Caracterização química do “pitch” em industria de celulose e papel de Eucalyptus. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 3, p. 1-8, 2006.

DIETRICH, F.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure and reactions**. Munich: Verlag Kessel, 2003. 387 p.

ESAU, K. **Anatomia das plantas com sementes**. São Paulo: E. Blücher; EDUSP, 1974. 293 p.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Waster & Grugter, 1984. 613 p.

FOELKEL, C. E. B. **Estrutura da madeira**. Belo Oriente: Cenibra, 1977. 84 p.

FREIRE, C. S. R. **Compostos orgânicos de baixo peso molecular de Eucalyptus globulus: comportamento durante o cozimento Kraft da madeira e branqueamento da pasta celulósica**. 2003. 133 p. Tese (Doutorado em Química)-Universidade de Aveiro, Aveiro, 2003.

FUJIMOTO, T. et al. Application of near infrared spectroscopy for estimating wood mechanical properties of small clear and full length lumber specimens. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Chichester, v. 16, p. 529-537, 2008.

GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial Least-Square regression: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 185, p. 1-17, 1986.

GIORDANENGO, T. **Commentaire bibliographique sur les procédures d'évaluation de la composition chimique du bois par spectrométrie proche infrarouge: rapport de DEA sciences du Bois**. Montpellier: ENGREF, 2005. 106 p.

GLASSER, W. G.; KELLEY, S. S. Light stability of polymers: lignin. In: MARK, H. F. (Ed.). **Encyclopedia of polymer science and engineering**. New York: J. Willey, 1987. v. 8, p. 795-852.

GOMIDE, J. L. et al. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de Eucalyptus do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H. **Forest products chemistry**. Helsinki: Fapet Oy, 2000. 350 p. (Book, 3).

HARRIS, J. M.; COWN, D. J. Basic wood properties. In: KININMONTH, J. A.; WHITEHOUSE, L. J. (Ed.). **Properties and uses of New Zealand radiata pine**. New Zealand: Ministry of Forestry, Forest Research Institute. 1991. v. 1, p. 6.1-6.28.

HEIN, P. R. G. et al. Estimativa da resistência e da elasticidade à compressão paralela às fibras da madeira de *Eucalyptus grandis* E. urophylla usando a espectroscopia no infravermelho próximo. **Scientia Forestry**, Piracicaba, v. 37, n. 82, p. 119-129, jun. 2009.

HILLIS, W. E.; BROWN, A. G. **Eucalyptus for wood production**. Melbourne: CSIRO, 1978. 434 p.

KELLEY, S. S. et al. Use of Near Infrared Spectroscopy to predict the mechanical properties of six softwoods. **Holzforschung**, Berlin, v. 58, p. 252-260, 2004.

LIMA, S. R. et al. Estudo dos constituintes macromoleculares, extrativos voláteis e compostos fenólicos da madeira de candeia - *Moquinia polymorpha* (LESS.) DC. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 17, n. 2, p. 145-155, 2007.

MAGALHÃES, W. L. E. et al. Determinação de propriedades químicas e anatômicas de madeira com o uso da reflexão difusa de infravermelho próximo. **Boletim Pesquisa Florestal**, Colombo, n. 50, p. 25-36, 2005.

MAHATO, S. B.; SEM, S. Advances in triterpenoid research: review. **Phytochemistry**, Saint Paul, v. 44, n. 7, p. 1185-1236, 1997.

MEDER, R. et al. Rapid determination of the chemical composition and density of *Pinus radiata* by PLS modelling of transmission and diffuse reflectance FTIR Spectra. **Holzforschung**, Berlin, v. 53, p. 261-266, 1999.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa*: parte 1, estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 3, p. 461-470, 2005.

NAES, T. et al. **A user-friendly guide to multivariate calibration and classification**. Chichester: NIR, 2002. 344 p.

PANSHIN, A. J.; ZEEUW, C. de. **Textbook of wood technology**. 3<sup>rd</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 1970. 705 p.

PASQUINI, C. Review near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 198-219, 2003.

PENEDO, W. R. **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte: Fundação CETEC, 1980. 200 p.

PHILIPP, P.; ALMEIDA, M. L. O. d'. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: IPT, 1988. 964 p.

ROWELL, R. M. et al. Cell wall chemistry. In: \_\_\_\_\_. **Handbook of wood chemistry and wood composites**. New York: Taylor & Francis, 2005. chap. 3.

SANSÍGOLO, C. A. **Deslignificação em metanol-água de Eucalyptus globulus, Labill:** características da lignina e da polpa. 1994. 163 p. Tese (Doutorado em Ciências)-Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1994.

SCHIMLECK, L. R.; DORAN, J. C.; RIMBAWANTO, A. Near infrared spectroscopy for cost-effective screening of foliar oil characteristics in a *Melaleuca cajuputi* breeding population. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 51, p. 2433-2437, 2003.

SHIMOYAMA, V. R. S. **Variações da densidade básica e características anatômicas e químicas da madeira em Eucalyptus spp.** 1990. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)-Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 1990.

SILVA, A. R. et al. Assessment of total phenols and extractives of mahogany wood by near infrared spectroscopy (NIRS). **Holzforschung**, Berlin, v. 67, n. 1, p. 1-8, Jan. 2013.

SILVA, M. E. C. M. **Apontamentos de tecnologia dos produtos florestais: composição química da madeira**. Vila Real: UTAD, 2010. 18 p.

SILVÉRIO, F. A. **Caracterização de extrativos de madeira de eucalyptus e depósitos de pitch envolvidos na fabricação de celulose e papel**. 2008. 157 p.

Tese (Doutorado em Ciências - Química)-Universidade Federal Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SILVÉRIO, F. O. et al. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 30, n. 6, p. 1009-1016, 2006.

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

TAPPI. **Tappi standard T 204 Cm-97**: preparation of wood for chemical analysis. Atlanta, 1997.

TIMM, N. H. **Applied multivariate analysis**. New York: Springer, 2002. 693 p.

VALDERRAMA, P. **Avaliação de figuras de mérito em calibração multivariada na determinação de parâmetros de controle de qualidade em indústria alcooleira por espectroscopia no infravermelho próximo**. 2005. 128 p. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

WILLIAMS, P. C.; SOBERING, D. C. Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 1, n. 1, p. 25-33, 1993.

WORKMAN, J.; WEYWER, L. **Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy**. Boca Raton: CRC, 2007. 332 p.