



**TAIANA GUIMARÃES ARRIEL**

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA  
PREDIÇÃO DE CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA EM  
CLONES DE *Eucalyptus***

**LAVRAS-MG**

**2017**

**TAIANA GUIMARÃES ARRIEL**

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA PREDIÇÃO DE  
CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA EM CLONES DE *Eucalyptus***

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 Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho

Orientador

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein,

Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli

Coorientadores

**LAVRAS-MG**

**2017**

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

Arriel, Taiana Guimarães.

Espectroscopia no infravermelho próximo na predição de características da madeira em clones de *Eucalyptus* / Taiana Guimarães Arriel. - 2017.

63 p.

Orientador(a): Paulo Fernando Trugilho.

Coorientador(a): Paulo Ricardo Gherardi Hein, Gustavo Henrique Denzin Tonoli.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Qualidade da madeira. 2. NIRS. 3. Estatística multivariada. I. Trugilho, Paulo Fernando. II. Hein, Paulo Ricardo Gherardi. III. Tonoli, Gustavo Henrique Denzin. IV. Título.

**TAIANA GUIMARÃES ARRIEL**

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO NA PREDIÇÃO DE  
CARACTERÍSTICAS DA MADEIRA EM CLONES DE *Eucalyptus***

**NEAR INFRARED SPECTROSCOPY IN WOOD CHARACTERISTICS  
PREDICTION OF *Eucalyptus* clones**

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 Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 24 de março de 2017.

Prof. Dr. José Tarcísio Lima      UFLA

Prof. Dr. Renato da Silva Vieira      UFSJ

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho  
Orientador

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein,  
Prof. Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli  
Coorientadores

**LAVRAS – MG  
2017**

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer a toda equipe do laboratório de Ciência e Tecnologia da Madeira (C&TM) da UFLA pelo apoio e amizade. Em especial aos amigos e colaboradores do laboratório de Biomateriais pelo auxílio, dedicação e acompanhamento de minhas atividades e pela amizade ao longo do desenvolvimento de meu trabalho. Ao professor Paulo Trugilho por toda atenção e orientação na execução de minha pesquisa; ao professor Paulo Hein pela fundamental colaboração em meu projeto e análises. Aos técnicos Héber e Claret pela ajuda na preparação e análises no material, à secretária Raisia por estar sempre prestativa e cordial conosco. Aos demais professores do PPGCTM por todo conhecimento e aprendizagem adquirida e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

À toda minha família meus sinceros agradecimentos por sempre me incentivar aos estudos e compreender a ausência durante o período acadêmico, em especial minhas tias Vânia e Vilma por me acompanharem na conquista da conclusão de meus estudos, e aos meus pais Vera e Edimar.

Minha imensa gratidão e carinho aos amigos do processo seletivo do mestrado, que compartilharam toda luta e dificuldades mas também muitos sorrisos e alegrias, meus irmãos de coração: Dieimes, David, Naiara, Thawane, Livia e Yony. Com vocês a caminhada foi mais doce e agradável.

Enfim, agradeço a Deus por mais uma conquista de muitas, e tenho certeza que se não fosse Sua inspiração comigo todo o instante, nada disso se concretizaria.

## RESUMO

Na busca por novas opções para caracterização rápida, simples e confiável das propriedades da madeira, destacam-se as avaliações não-destrutivas. Dentre elas, cita-se a técnica da espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS). O objetivo deste trabalho foi aplicar a técnica do NIRS para prever a densidade básica, características químicas e anatômicas da madeira em clones de *Eucalyptus* destinados a produção de carvão vegetal. Foram utilizados 39 clones de *Eucalyptus* spp., aos 81 meses de idade, provenientes de teste clonal, localizado no município de Curvelo, no estado de Minas Gerais. A densidade básica, análises químicas e anatômicas da madeira foram determinadas por método convencional. A aquisição dos espectros no infravermelho próximo foi realizada via fibra ótica e esfera de integração na madeira maciça e moída, pelo espectrômetro Bruker MPA. Os modelos calibrados para as propriedades da madeira foram avaliados segundo seu desempenho quanto às vias de aquisição e ao tipo de amostra. Foi realizada ainda a análise de correlação simples entre as características mensuradas na madeira. Os resultados mostraram baixos coeficientes de variação entre os materiais clonais quanto a suas propriedades. A melhor calibração obtida pela técnica NIRS foi realizada para a densidade básica, na madeira maciça pela média espectral por clone, com coeficiente de determinação de 0,89 e relação de desempenho do desvio de 2,07, apontando que a média por clone melhorou o desempenho do modelo. Os modelos preditos para as propriedades químicas apresentaram baixos desempenhos, assim como as propriedades anatômicas da madeira e relação cerne/alburno. As correlações que apresentaram resultados expressivos foram o teor de carbono fixo e materiais voláteis, teor de lignina insolúvel e lignina total, fração parede da fibra e diâmetro do lume e fração parede e espessura de parede celular da fibra.

**Palavras-chave:** Qualidade da madeira. Estatística multivariada. NIRS.

## ABSTRACT

In the search for new options for fast, simple and reliable characterization of the wood properties, the non-destructive evaluations stand out. Among them, the near-infrared spectroscopy technique (NIRS) is cited. This study aimed to apply the NIRS technique to predict the basic density, chemical and anatomical characteristics of the wood in *Eucalyptus* clones for the production of charcoal. Thirty - nine clones of *Eucalyptus* spp., at the age of 81 months, were used from a clonal test, located in the municipality of Curvelo, in the state of Minas Gerais. The basic density, chemical and anatomical analyzes of wood were determined by conventional method. The near-infrared spectra were acquired via optical fiber and integration sphere in the solid and ground wood by the Bruker MPA spectrometer. The calibrated models for the properties of the wood were evaluated according to their performance regarding the acquisition path and sample type. A simple correlation analysis was performed between the characteristics measured in the wood. The results showed low coefficients of variation among the clonal materials regarding their properties. The best calibration obtained by the NIRS technique was performed for the basic density, in the solid wood by the spectral average per clone, with determination coefficient of 0.89 and deviation performance ratio of 2.07, indicating that the average per clone improved the Model performance. The models predicted for the chemical properties presented low performances, as well as the anatomical properties of the wood and core / sapwood relationship. The correlations that presented expressive results were fixed carbon content and volatile materials, insoluble lignin content and total lignin, fiber wall fraction and lumen diameter and wall fraction and cell wall thickness of the fiber.

**Keywords:** Wood quality. Multivariate Statistic. NIRS.

## SUMARIO

1	INTRODUÇÃO .....	10
2	OBJETIVOS .....	12
3	REFERENCIAL TEÓRICO .....	13
3.1	Qualidade da madeira .....	13
3.2	Densidade básica .....	13
3.3	Componentes químicos da madeira .....	14
3.3.1	Química molecular e relação Siringil/Guaiacil .....	14
3.3.2	Análise química imediata .....	16
3.4	Componentes anatômicos da madeira .....	17
3.5	Cerne e albarno.....	18
3.6	Espetroscopia no infravermelho próximo .....	19
3.6.1	Princípios e aplicações do NIR .....	19
3.6.2	Estatística multivariada aplicada à técnica NIRS .....	21
3.6.3	Calibração de modelos .....	22
3.6.4	Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS-R) .....	23
3.6.5	Pré-tratamentos dos dados .....	23
3.2.1	Crítérios para seleção e avaliação de modelos .....	25
4	MATERIAL E MÉTODOS .....	27
4.1	Origem do material.....	27
4.2	Amostragem .....	28
4.2.1	Preparo das amostras para análises químicas .....	29
4.2.2	Preparo das amostras para análise anatômica, C/A e leitura no NIR.....	30
4.3	Determinação da densidade básica .....	30
4.4	Análise química imediata .....	30
4.5	Determinação do teor de lignina e S/G da lignina .....	30
4.6	Aquisição dos espectros no NIR .....	31
4.7	Macerado e medição das fibras .....	33
4.8	Relação cerne/albarno.....	34
4.9	Matriz de correlação.....	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1	Propriedades da madeira .....	35
5.1.1	Densidade básica e anatomia da madeira.....	35

5.1.2	Análise química e relação cerne/alburno da madeira .....	37
5.2	Espectroscopia no infravermelho próximo .....	40
5.2.1	Análise de componentes principais dos espectros de calibração .....	40
5.2.2	Predições .....	42
5.2.2.1	Densidade básica .....	42
5.2.2.2	Análise química .....	44
5.2.2.2.1	Química imediata .....	44
5.2.2.2.2	Química molecular .....	45
5.2.2.3	Anatomia da madeira e relação cerne alburno .....	48
5.3	Matriz de correlação .....	50
6	CONCLUSÃO .....	54
	REFERÊNCIAS .....	55

## 1 INTRODUÇÃO

Na área energética, a madeira sempre ofereceu histórica contribuição para o desenvolvimento da humanidade, tendo sido sua primeira fonte de energia, inicialmente empregada para aquecimento e cocção de alimentos. Com o passar do tempo, a biomassa florestal passou a ser utilizada como combustível sólido, líquido e gasoso, em processos para a geração de energia térmica, mecânica e elétrica (BRITO, 2007).

Atualmente, há crescente demanda pela utilização da biomassa florestal para uso industrial, para a geração de energia tanto na forma direta como indireta. A área de florestas plantadas no Brasil é de 7,8 milhões de hectares, correspondente a cerca de 0,9% de sua extensão territorial. Os plantios de *Eucalyptus* somam 5,63 milhões de hectares, onde 14% desses plantios são destinados à produção de carvão vegetal para o abastecimento de alto fornos siderúrgicos para a redução do minério de ferro, sendo este setor o maior consumidor e produtor de carvão vegetal no país. Minas Gerais se destaca como o estado com a maior área de plantios, que somente de *Eucalyptus*, chega a 1,40 milhões de hectares (IBÁ, 2016).

O carvão vegetal pode ser proveniente de madeira de florestas nativas, das quais seu consumo está cada vez mais sendo coibido, ou de florestas plantadas, destacando-se no Brasil as espécies e clones do gênero *Eucalyptus*, que são as matérias primas mais utilizadas. O maior destaque do gênero deve-se não só pelo seu rápido crescimento, mas também por apresentar grande diversidade, versatilidade, boa adaptabilidade às condições ambientais no país, e, aliada à avançada tecnologia silvicultural brasileira, apresenta produtividades satisfatórias conseguindo suprir os inúmeros segmentos industriais do setor florestal.

A busca por fontes alternativas de energia limpa e renovável vem resultando em aumento na demanda da biomassa florestal, que é uma opção à queima de combustíveis fósseis (fonte energética não-renovável), uma vez que as árvores têm o potencial de capturar e armazenar em sua biomassa o carbono atmosférico, além de diminuir a pressão sobre as florestas nativas. A energia da biomassa também é considerada como alternativa econômica eficaz e viável para suprir as demandas em diversos setores da sociedade, apresentando cada vez mais importância na matriz energética nacional (SILVA et al., 2015).

A avaliação da qualidade da madeira para sua utilização tecnológica é uma atividade rotineira e embasam os programas de melhoramento genético florestal focados na produção de matéria-prima que atenda aos requisitos de qualidade desejados. Nestes programas, orientados para diversos usos da madeira, a investigação de suas características tecnológicas, embora bastante úteis, têm sido feita por metodologias que demandam tempo para preparo do material,

mão de obra e custos operacionais elevados. Uma técnica que tem sido utilizada para agilizar a avaliação das características da madeira é a espectroscopia no infravermelho próximo, ou “*Near Infrared Spectroscopy*” (NIRS).

Estimar as características da madeira é um procedimento necessário para se definir as possíveis formas de utilização e sua qualidade. Dentro desse contexto pode-se optar em fazer as estimativas de tais características por meio de métodos destrutivos ou não destrutivos. A técnica NIRS permite avaliação química e física de compostos, a preparação da madeira pode ser realizada inclusive por método não destrutivo a partir de finas baguetas retiradas das árvores por meio de trado de incremento, sem a necessidade de coletar discos e nem de derrubar a árvore (SCHIMLECK et al., 2004). A técnica NIRS constitui-se, portanto, de um método não-destrutivo da amostra, baseado nas absorções da radiação eletromagnética pela amostra, que é caracterizada por baixa absorção pelo material lignocelulósico, permitindo o uso de amostras com quase nenhuma preparação prévia. A informação obtida no NIR pode ser associada com as variações nas propriedades da amostra, especialmente as químicas, por meio da regressão por mínimos quadrados parciais (*Partial Least Squares Regression* – PLS-R). Dessa forma, é possível ajustar modelos preditivos das propriedades de interesse em amostras desconhecidas. Além da PLS-R é possível utilizar a análise de componentes principais (PCA) para a classificação ou agrupamento das amostras analisadas. Empresas florestais, tanto do ramo de celulose e papel como de produção de carvão vegetal têm utilizado a técnica NIRS para predição de características da madeira, principalmente para elaboração de modelos para predição da densidade básica da madeira, umidade da madeira e algumas propriedades químicas como teor de lignina e extrativos.

Motivações para o uso da tecnologia NIRS em laboratórios analíticos incluem a rapidez das análises, preparação mínima de amostras, simplicidade de procedimento e melhor repetitividade em comparação aos métodos de análises tradicionais. O relativo baixo custo devido à rapidez das análises justifica a aquisição do equipamento.

A potencialidade do NIRS já é reconhecida pela literatura, mas é eficiente quando os dados analíticos e os espectros são obtidos diretamente na mesma amostra. Porém, quando se trata de método indireto, quando espectro e valores de referência são coletados em diferentes amostras sua eficácia ainda não está comprovada.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi ajustar modelos de predição das características químicas, físicas e anatômicas da madeira de clones de *Eucalyptus* destinados a produção de carvão vegetal por meio da técnica NIR.

Os objetivos específicos deste estudo foram:

- a) Ajustar modelos de predição da densidade básica, análise química imediata, teores de lignina e relação siringil/guaiacil da lignina, dimensões das fibras e vasos e relação cerne/alburno, em função dos espectros NIR obtidos pela fibra ótica e esfera de integração na madeira maciça e fração moída, ambos coletados na madeira retirada a 1,30 m de altura do solo (diâmetro a altura do peito – DAP);
- b) Verificar se é possível estabelecer modelos preditivos de materiais clonais de *Eucalyptus* por meio de medida indireta, utilizando como referência valores médios das propriedades tecnológicas das árvores analisadas, sendo a aquisição dos espectros no NIR obtidos na madeira maciça (discos provenientes do DAP);
- c) Obter a matriz de correlação simples a partir dos resultados das análises químicas, anatômicas e densidade básica da madeira, visando determinar a associação existente entre estas características.

### **3 REFERENCIAL TEÓRICO**

#### **3.1 Qualidade da madeira**

A madeira apresenta-se como matéria-prima com possibilidade de utilização em múltiplos produtos e devido às suas peculiaridades intrínsecas não atende plenamente a essa premissa. As variações encontradas no lenho das árvores, entre e dentro de espécies, são de elevada magnitude e dependem fundamentalmente de fatores genéticos e ambientais (TRUGILHO et al., 2007).

Segundo Barrichelo (1992) qualidade é uma propriedade, atributo ou condição que distingue um determinado produto por melhor adequar seu uso. No caso da madeira, os principais parâmetros de avaliação da qualidade são: a) tecnológicos (físicos, químicos, mecânicos, anatômicos da madeira) e b) não-tecnológicos (espécie, procedência, idade, ritmo de crescimento (DAP e H), forma, conicidade da árvore).

Para determinação da qualidade da madeira é importante ter bem definido o tipo de amostragem que é realizada no material, sendo que este fator interfere significativamente no resultado obtido e, diferindo-se os métodos de amostragem, podem ser gerados resultados controversos que não permitem verificar sua acuracidade. A qualidade é relacionada diretamente ao tipo de produto final desejado, que deve estar associado às características avaliadas, pois diferentes características podem ser necessárias por finalidade pretendida. Também, está relacionada à análise realizada nos dados obtidos, pois refletem as relações ou associações entre as variáveis escolhidas. Por último, a definição dos fatores que afetam a qualidade, sendo bióticos ou abióticos.

#### **3.2 Densidade básica**

Dentre as diversas propriedades da madeira, a densidade é a mais utilizada para avaliação de qualidade, pela facilidade de ser determinada e por se correlacionar diretamente com as propriedades físicas e mecânicas da madeira e com sua composição celular (BATISTA et al., 2010). Segundo Panshin e Zeeuw (1980), a densidade básica é uma característica resultante da interação entre as propriedades químicas e anatômicas da madeira. Assim, as variações na densidade são provocadas por diferenças nas dimensões celulares, das interações entre esses fatores e pela quantidade de componentes extratáveis presentes por unidade de volume. Segundo Pereira et al. (2000) a densidade básica da madeira é uma das mais

importantes características para identificação de espécies produtoras de carvão de boa qualidade. O uso de madeiras de maiores densidades, para fins energéticos, apresenta as seguintes vantagens: a) menor área de estocagem e manuseio da madeira; b) maior rendimento energético no transporte; c) maior rendimento das caldeiras para queima direta da madeira; d) maior rendimento dos gaseificadores da madeira para produção de gás energético ou gás de síntese do metanol; e) maior rendimento dos reatores para hidrólise ácida. Os autores citam ainda que madeiras com maior densidade produzem carvão com maior densidade relativa aparente. Essa característica confere ao carvão maior resistência mecânica e maior capacidade calorífica por unidade de volume (SEREGHETTI et al., 2015).

A técnica NIRS tem sido largamente utilizada para a predição da densidade básica da madeira, obtendo-se bons desempenhos nas calibrações multivariadas, sendo a propriedade da madeira que mais é utilizada para ser predita pelo NIR, devido a rapidez e confiabilidade dos resultados. Em trabalhos de autores como Schimleck et al., (1999); Hein et al., (2009; 2010a; 2012); Chaix et al., (2010), Lia et al. (2012) é evidenciado a possibilidade de utilizar a técnica de forma segura para predição da densidade básica da madeira, com altos valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e baixos erros (RMSE - Raiz do erro padrão médio) nas calibrações.

### **3.3 Componentes químicos da madeira**

A madeira é um material heterogêneo, anisotrópico e higroscópico que apresenta composição química complexa, sendo constituída de celulose, hemiceluloses, lignina, extrativos, além de pequena fração de inorgânicos. Embora os componentes químicos sejam semelhantes entre as diversas espécies de madeira, sua proporção e sua estrutura sofrem variações.

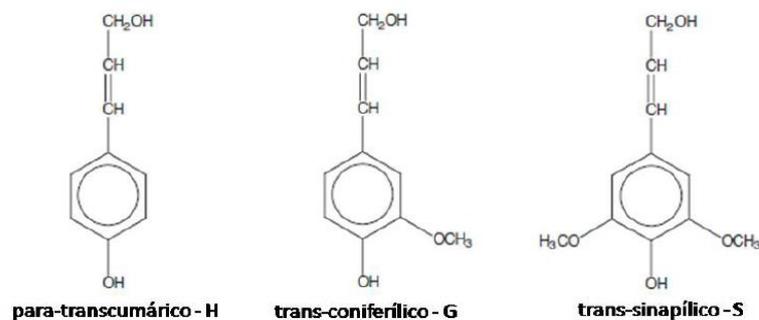
#### **3.3.1 Química molecular e relação Siringil/Guaiacil**

A madeira é um material constituído basicamente por celulose, hemiceluloses e lignina. Estes componentes químicos são os responsáveis pela formação da parede celular dos tecidos das plantas. Pequenas quantidades de materiais extratáveis e minerais também estão presentes, porém não fazem parte da formação da parede celular. Cada componente da madeira está presente em quantidades específicas (TREVISAN et al., 2007) e possuem características definidas, as quais podem ser influenciadas pelas condições a que a madeira está submetida (BROWNING, 1963) ou de natureza genética da planta.

Para a produção de energia a madeira deve possuir maior teor de lignina e menor quantidade de carboidratos e minerais. A lignina é o composto de formação da parede celular que possui maior valor calórico e maior estabilidade térmica, ou seja, possui perda de massa lenta com a elevação da temperatura. É o componente químico desejável para a produção de energia (KLOCK et al., 2005). Alguns extrativos presentes na madeira também podem contribuir com a elevação do seu poder calorífico, o que é desejável do ponto de vista da utilização energética da madeira.

A lignina é uma macromolécula formada pela polimerização hidrogenativa a partir de três álcoois precursores que dão origem às unidades fenilpropanóides denominadas siringil (S), guaiacil (G) e p-hidroxifenil (H), representados na Figura 1. A proporção molar das unidades fenilpropanóides, H, S e G, na planta, depende principalmente do grupo vegetal, sendo que as coníferas possuem predominantemente em sua estrutura a unidade guaiacil, enquanto que as folhosas possuem as duas unidades – guaiacil e siringil (KLOCK et al., 2005), em proporção variada dependendo da espécie.

Figura 1 – Álcoois precursores da lignina.



Fonte: Barbosa et al., 2008.

A relação siringil/guaiacil (S/G) da lignina pode ser uma característica muito relevante para a utilização da madeira como fonte energética. Nesse caso, a relação S/G deve ser a menor possível, pois assim a molécula da lignina poderá ser mais condensada e mais resistente à degradação térmica. A relação S/G pode variar de 0,5 a 4,0 na madeira dos eucaliptos (SJÖSTROM, 1981), o que é bom do ponto de vista do melhoramento genético florestal. Pode variar também com a idade do material genético, sendo maior no material mais novo e diminuindo com o aumento da idade.

É esperado que elevadas proporções do monômero guaiacil na molécula da lignina proporcionem maior resistência à degradação térmica, durante a pirólise da madeira, pois nestas unidades em seu anel aromático, o C5, encontra-se disponível para realizar ligações durante o processo de biossíntese da lignina, ocasionando maior polimerização. Estas ligações podem apresentar elevada estabilidade e, conseqüentemente, maior quantidade de energia será necessária para quebrar as mesmas, o que confere maior resistência à degradação térmica (GUTIÉRREZ et al., 2006; PEREIRA et al., 2013).

Meder et al. (1999) em trabalho para caracterização química da madeira de *Pinus radiata* pela técnica NIRS obtiveram coeficientes de determinação na validação cruzada ( $R^2_{cv}$ ) de 0,75 para extrativos da madeira e de 0,76 para lignina Klason; Hein et al. (2010b) em trabalho com *Eucalyptus urophylla* aos 14 anos de idade de diferentes modos de preparação da amostra para leitura no NIR encontraram valores de  $R^2_{cv}$  entre 0,64 e 0,86 para teor de lignina Klason, 0,58 a 0,77 para lignina solúvel e de 0,71 a 0,86 para relação S/G da lignina, mostrando que a técnica pode ser empregada na predição de características químicas da madeira.

### 3.3.2 Análise química imediata

Para a utilização energética da madeira deve-se analisar o teor de carbono fixo, materiais voláteis e cinzas, pois essas variáveis apresentam significativas correlações com o seu poder calorífico. Além disso, combustíveis com altos teores de carbono fixo e baixos teores de materiais voláteis tendem a queimar mais lentamente, ou seja, eles não requerem longo tempo de residência na fornalha para a sua queima total, quando comparados com combustíveis que possuam baixos valores de carbono fixo (BRAND, 2010; NOGUEIRA e LORA, 2003).

Segundo Mori et al. (2003) e Trugilho et al. (1996) a madeira de eucalipto apresenta baixos valores de minerais (cinzas), variando de 0,07 a 1%. Para o uso da madeira como energia, é desejado menores quantidades de minerais. Estes mesmos autores relatam que a presença de enxofre ocorre em quantidades insignificantes, quando comparadas com as de qualquer combustível fóssil.

Para a produção de bioenergia é desejável que a madeira apresente altos teores de carbono e hidrogênio e baixos teores de oxigênio, devido às correlações existentes entre esses componentes elementares com o poder calorífico.

### 3.4 Componentes anatômicos da madeira

A caracterização anatômica da madeira proporciona seu melhor conhecimento e direciona de forma mais segura e adequada sua utilização para diversos fins. Muitos autores têm analisado os parâmetros anatômicos da madeira de espécies do gênero *Eucalyptus* com os mais diversos objetivos e levando em consideração posições de amostragem no caule, idade das plantas e o local onde ocorrem.

Em estudo com algumas características tecnológicas da madeira de sete espécies de *Eucalyptus* com idade média de 17 anos, utilizadas para a construção civil, Oliveira (1998) concluiu que, apesar do lenho do gênero ser bastante homogêneo sob o aspecto morfológico da constituição anatômica, eles apresentam considerável variação quanto às dimensões e frequência de ocorrência de constituintes anatômicos. O mesmo autor ainda afirmou que, do ponto de vista tecnológico, relativo à influência nas demais propriedades da madeira e, conseqüentemente, da sua utilização final, torna-se relevante o maior destaque dado aos estudos quantitativos, em relação aos meramente descritivos.

Em trabalho de Trugilho et al. (1996), avaliando características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna* de material colhido aos 12, 24, 36 e 48 meses de idade, os resultados obtidos demonstram que existe redução da taxa de incremento dos 36 para os 48 meses de idade para a densidade básica, comprimento de fibra, diâmetro do lume e de teores de cinzas, lignina, extrativos totais e holocelulose, enquanto que a largura e espessura da parede celular da fibra não apresentaram esta mesma tendência.

Segundo Kopac e Sali (2003), as variações nas propriedades tecnológicas da madeira são influenciadas diretamente pelas alterações das dimensões e frequências das células, no sentido medula-casca, geradas pelas mudanças progressivas no câmbio vascular. Em trabalho de Nigoski et al. (2012), estudando a madeira de *Acrocarpus fraxinifolius* de 18 anos de idade em discos na posição do DAP, divididos seguindo a variação medula-casca, foi observado que a madeira apresentou variação significativa no diâmetro, no comprimento dos elementos de vaso e no comprimento da fibra no sentido medula-casca, sendo observado aumento do comprimento das fibras da madeira no sentido da casca.

Silva et al. (2005) analisando a madeira de *Eucalyptus* de 25 anos de idade também encontrou um acréscimo nos valores de comprimento de fibra e espessura de parede celular no sentido medula-casca do material analisado.

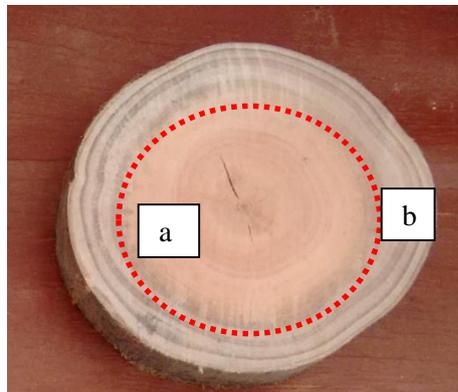
Schimleck e Evans (2004) realizaram calibrações pela técnica NIR em espécies de *Pinus radiata* para várias características morfológicas da madeira como comprimento e largura de

traqueíde e para espessura da parede. As calibrações para espessura de parede foram excelentes, com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,89 e as calibrações para as características restantes foram mais fracas, com  $R^2$  variando de 0,65 a 0,69.

### 3.5 Cerne e alburno

Segundo Costa et al. (2003), o alburno é formado por células funcionais e não funcionais, de coloração geralmente mais clara, responsáveis pela condução ascendente de água e solutos que nela estão dissolvidos. Quando se tornam inativas para o transporte de água, as células do alburno passam a constituir o cerne, que podem conter óleos, resinas, gomas e/ou compostos fenólicos, substâncias que são frequentemente responsáveis pela sua coloração mais escura e que, geralmente, proporcionam maior durabilidade natural. Um disco de madeira de eucalipto é apresentado na Figura 2, evidenciando a região do cerne e alburno.

Figura 2 – Disco de madeira com a presença de cerne (a) e alburno (b).



Fonte: Da autora (2017).

Na produção de carvão vegetal, a relação cerne/alburno (C/A) afeta a etapa inicial do processo, caracterizada pela secagem da madeira. Ao considerar somente esta fase inicial da carbonização, menores relações C/A são mais adequadas. Uma maior porcentagem de cerne pode dificultar a secagem da madeira, uma vez que o cerne é bastante impermeável, o que dificulta o transporte de água da parte mais interna da madeira para a mais externa. O alburno seca rapidamente e a umidade do cerne, por sua vez, é retirada lentamente; nestas condições a

pressão do vapor dos gases aumenta no interior dos elementos anatômicos, podendo ocorrer ruptura das células, o que provoca a fragilização do carvão.

Em trabalho com árvores de jatobá (*Hymenaea sp*) de Klitzke et al. (2008) com amostras divididas na porção do cerne, do alburno e na transição cerne/alburno para obtenção de propriedades físicas, químicas e anatômicas nestas regiões foi constatado a possibilidade de agrupamento dos lenhos de transição e de cerne em separação do alburno para características anatômicas, em uma mesma carga para secagem convencional da madeira, sendo encontrado valores médios de comprimento de fibra de 1,37  $\mu\text{m}$  para a região do alburno, 1,50  $\mu\text{m}$  para a região de transição e 1,52  $\mu\text{m}$  para o cerne.

### **3.6 Espectroscopia no infravermelho próximo**

Na busca por novas opções para caracterização rápida, simples e confiável de propriedades da madeira, citam-se as avaliações não-destrutivas. Nesses ensaios, as informações sobre o material são obtidas por medidas indiretas, o que reduz o custo e o tempo despendido nas análises de rotina em laboratórios (PASQUINI, 2003). Dentre elas se destaca a técnica da espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS).

#### **3.6.1 Princípios e aplicações do NIR**

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) é uma técnica analítica que emprega energia no comprimento de onda de 750 a 2500 nm. No infravermelho próximo as vibrações moleculares, que resultam em transições harmônicas (overtones), são responsáveis pela absorção nesta região e os comprimentos de onda nos quais estas vibrações ocorrem para um composto qualquer são funções de sua estrutura e composição química (PASQUINI, 2003). Assim, o espectro no NIR pode ser utilizado para identificar compostos moleculares em complexas misturas químicas, como a madeira, e avaliar as proporções de diversos constituintes além das suas interações (SOUSA et al., 2007).

A técnica se baseia na utilização de assinaturas espectrais dos materiais analisados, que são obtidos por meio da interação da radiação na região do infravermelho próximo com a matéria. Um espectro no NIR é o resultado da absorção de energia na forma de luz por moléculas orgânicas, particularmente as que possuem ligações do tipo C-H, N-H e O-H (BRERETON, 2003). A radiação no infravermelho, quando absorvida pelas ligações entre os átomos de determinada molécula, provoca movimentos de distensão, de rotação e vibração, que

são específicos para cada tipo de ligação covalente presente na amostra. A espectroscopia de infravermelho próximo é utilizada para avaliação não destrutiva de grande número de amostras, economizando tempo e reagentes para predições baseadas na composição e ligações químicas da amostra (DIESEL et al., 2014).

Na técnica NIRS a emissão da radiação na faixa do infravermelho próximo sobre a amostra é emitida por um equipamento chamado espectrômetro. Após interação da radiação com o material em análise, detectores registram a intensidade da energia que foi absorvida, refletida ou transmitida, dependendo da configuração do equipamento. Após a exposição do material pela radiação, o equipamento produz um espectro de absorbância, reflectância ou transmitância. A informação contida no espectro é correlacionada com os valores obtidos por métodos analíticos convencionais, ou seja, obtidos em laboratório. Assim, um modelo multivariado é calibrado e avaliado, podendo ser utilizado para predição dessas propriedades em amostras desconhecidas sendo capaz de identificar compostos puros ou compostos complexos, pois as curvas espectrais do composto no infravermelho próximo podem ser comparadas a uma “impressão digital” do material em questão (SEFARA et al., 2000).

No caso da madeira, a radiação NIR interage com as ligações de C-H, C-O, ligações C-O-H e também com a água, que está presente na madeira (LESTANDER et al., 2008). É possível a obtenção de informações qualitativas e quantitativas dos constituintes químicos da biomassa em virtude da interação da onda eletromagnética no infravermelho próximo com os constituintes químicos da amostra (PASQUINI, 2003).

Segundo Hein et al. (2012) a técnica da espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIRS) tem sido utilizada no setor florestal desde 1988, quando Birkett e Gambino (1989) a aplicaram para estimar o número kappa em amostras de madeira. Michell (1995) estimou propriedades químicas da madeira, como o rendimento da polpa e o teor de celulose, enquanto Thygesen (1994) e Hoffmeyer e Pedersen (1995) apresentaram os primeiros estudos mostrando que a técnica poderia ser utilizada na estimativa da densidade básica da madeira. Para os mesmos autores a espectroscopia vem sendo empregada para caracterização tecnológica de madeiras e seus produtos e a literatura científica apresenta uma vasta coleção de estudos neste campo. Recentemente, Tsuchikawa e Schwanninger (2013) apresentaram uma vasta revisão reportando os trabalhos que avaliaram as características da madeira e do papel por espectroscopia no NIR.

De acordo com Williams e Norris (2001), dentre as inúmeras vantagens que essa técnica apresenta destacam-se a rapidez de leitura (menos de um minuto por amostra) e a amostragem, que pode ser não destrutiva. Além disso, a técnica é caracterizada como não invasiva; pode ser

aplicada em qualquer molécula que apresente, especialmente, ligações C-H, O-H, N-H, S-H e C = O; exige preparo mínimo da amostra e habilidade do operador e é adequada para uso em linhas de produção (PASQUINI, 2003). Apesar das vantagens destacadas pelos autores, a tecnologia NIR apresenta algumas desvantagens entre as quais pode-se destacar a necessidade de uma grande quantidade de amostras para calibração do modelo. Essa amostragem na maioria das vezes é dificultada nas grandes empresas florestais devido à variabilidade de material genético, de locais e de idades dos indivíduos utilizados comercialmente. Para obtenção de modelos suficientemente precisos para a predição nas diferentes condições das empresas, deve-se levar em conta todos os fatores citados anteriormente. Ainda, o método apresenta a restrição de estimar apenas as propriedades que têm alguma relação com a composição química do material. A precisão das estimativas pela técnica NIRS depende da acurácia do método de referência e que este seja confiável (SANDAK et al., 2016). Além disso, variações de temperatura, umidade, tamanho, heterogeneidade e impurezas podem constituir problemas.

### **3.6.2 Estatística multivariada aplicada à técnica NIRS**

As informações quantitativas contidas nos espectros obtidos pela radiação NIR requerem utilização de técnicas quimiométricas para sua interpretação. A quimiometria é a ciência que associa técnicas matemáticas, estatísticas e informáticas com o objetivo de extrair informações relevantes dos espectros no NIR (GEMPERLINE, 2006).

A análise dos componentes principais ou *principal component analysis* (PCA) tem por objetivo transformar dados complexos para que as informações mais importantes e relevantes se tornem mais fáceis de visualizar. A PCA permite a construção de gráficos bidimensionais contendo maior informação estatística e agrupamentos entre as amostras de acordo com suas similaridades, utilizando todas as variáveis disponíveis (BURNS e CIURCZAK, 2008). Para isso, a matriz original X, que é uma tabela onde os dados químicos multivariados chamados objetos (leituras dos compostos químicos obtidos através do NIR) são dispostos em linhas e as variáveis (densidade da madeira, teores de carbono fixo, materiais voláteis e cinzas, por exemplo) em colunas. Os componentes principais são determinados baseados no critério de variância máxima. Cada componente principal subsequente descreve o máximo de variância contida nos dados originais. O máximo de variância dos dados está contido no primeiro componente principal. No segundo componente, há mais informação que o terceiro e, assim, sucessivamente (BORIN, 2003). De acordo com Hein (2008) o novo conjunto de variáveis (componentes principais), concentra a maior parte da informação (variância) em poucas

variáveis, diminuindo, assim, a dimensionalidade dos dados, sem perda significativa da informação química.

### 3.6.3 Calibração de modelos

O objetivo da calibração é encontrar um modelo que melhor represente os dados analíticos em função dos dados espectrais. A técnica NIRS pode prever, qualitativa ou quantitativamente, determinadas substâncias, baseando-se no princípio de comparação dos resultados obtidos em laboratório com os espectros obtidos pelo aparelho. Dessa forma, a técnica exige calibração por meio de amostras de composição conhecida, determinadas nos laboratórios pelos métodos tradicionais (VIANA, 2008). O modelo de calibração é uma função estatística que relaciona um grupo de variáveis dependentes (Y) a outro grupo de variáveis independentes (X) (BAUNSGAARD et al., 2000).

O processamento de valores espectrométricos de amostras, com seus valores de análise laboratorial previamente determinados, torna-se necessário para a realização da calibração. Logo, a calibração é, em termos estatísticos, a criação de um modelo matemático que descreve as ligações químicas da amostra a partir da absorção da energia na faixa do infravermelho próximo pelo material submetido à radiação (VIA et al., 2014).

A equação de calibração torna possível a predição da composição de amostras desconhecidas, mas pertencentes à população que originou a calibração, com bom grau de confiabilidade. A partir da leitura do espectro, são realizadas transformações matemáticas que possibilitam a otimização da informação disponível e correção dos efeitos causados por diferenças no tamanho de partícula (densidade e orientação) das amostras, para prever sua composição.

Ressalta-se, ainda, a importância que a amostra em estudo represente toda a variabilidade existente na população e que as medições de referência sejam realizadas com exatidão (PASQUINI, 2003).

Após a calibração, a acurácia da calibração do modelo para uma determinada propriedade deve ser testada em um processo denominado validação. As formas de validação mais utilizadas na técnica NIRS são: a validação externa e a validação cruzada.

Na validação externa, o conjunto de amostras usado é diferente do conjunto da calibração. É o método mais simples, muitos pesquisadores preferem esta técnica por melhorar a acuracidade do ajuste, porém possui a desvantagem de exigir outro conjunto de amostras, que implica na medição de espectros e realização de análises convencionais, aumentando o tempo

gasto e o custo no procedimento (SOTELO, 2006). Enquanto que na validação cruzada, as amostras são as mesmas usadas no teste de calibração. Algumas amostras são separadas, um modelo é construído com as amostras restantes e a predição é feita em relação às amostras separadas inicialmente.

A separação pode ainda ser realizada em blocos, sendo um número determinado de amostras deixado de fora no processo de construção do modelo, por método denominado “*leave one out*” (deixe um fora) e a seguir, essas amostras são preditas pelo modelo construído. Em ambos os casos, o processo é repetido até que todas as amostras tenham sido preditas e obtida a raiz do erro padrão médio da validação cruzada ou *root mean square error of cross validation* – RMSEC<sub>v</sub> (BRERETON, 2000).

#### **3.6.4 Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS-R)**

A regressão por mínimos quadrados parciais (*Partial Least Squares Regression* ou *PLS Regression*) é utilizada para inferir propriedades a partir de informação espectrais. A PLS maximiza a covariância entre dados de entrada e saída, sendo o modelo resultante desta técnica a relação existente entre as variáveis latentes, que pode ser linear ou não. Na regressão PLS, tanto a matriz das variáveis independentes X como a das variáveis dependentes Y são decompostas como na análise de componentes principais, em que:  $X = TP + E$  e  $Y = UQ + F$  (HEIN, 2008).

Uma grande vantagem do método de regressão PLS é a sua robustez. Isso significa que os parâmetros do modelo não se alteram de maneira significativa quando novas amostras são acrescentadas ou retiradas do conjunto de calibração (GELADI e KOWALSKY, 1986). Essa robustez permite que seja possível trabalhar com sistemas industriais cujas características nem sempre são mantidas rigorosamente da mesma maneira durante todo o processo, ou seja, é possível acrescentar “novas amostras”, sem alterar os parâmetros do modelo criado inicialmente (PARREIRA, 2003).

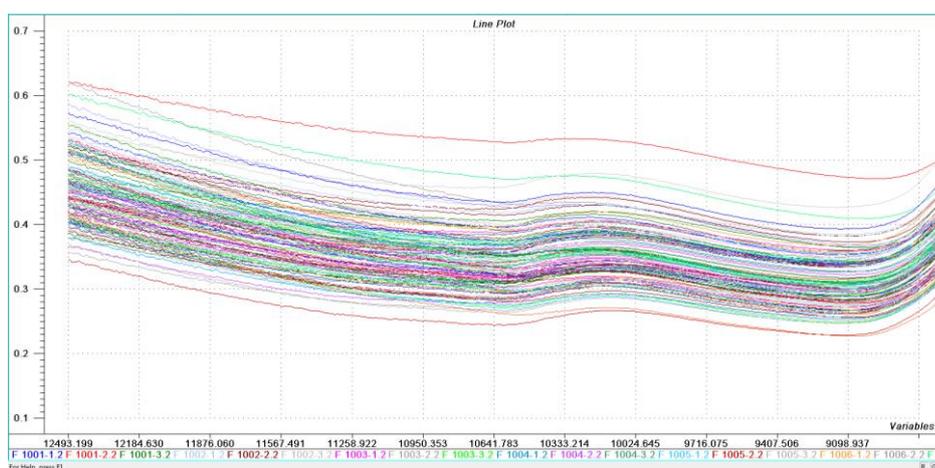
#### **3.6.5 Pré-tratamentos dos dados**

As leituras obtidas pela técnica NIRS sofrem variação devido a diversos fatores, como: condições de aquisição dos espectros, diferenças na essência e natureza do material (madeira sólida ou moída, tratada, etc), método de amostragem, resolução espectral, comprimento de onda, número de leituras ou varreduras adotado (HEIN, 2008), granulometria (madeira moída)

e qualidade da superfície (deteriorada, usinada), além de condições de umidade e temperatura durante a aquisição dos espectros.

Antes da análise propriamente dita, pode ser realizado o pré- tratamento espectral das leituras. O pré-tratamento consiste na remoção de informações irrelevantes para calibração, ou seja, a melhoria da qualidade do sinal que será interpretado posteriormente. Um tipo de pré-tratamento utilizado se baseia em eliminar, por exemplo, os comprimentos de onda ou conjuntos deles onde são observados ruídos (Figura 3) ou partes passíveis de erro e informações irrelevantes contidas no espectro. Logo, a seleção de variáveis permite eliminar os comprimentos de onda que não são relevantes para a modelagem, que permitem ao modelo de calibração minimizar seus erros de predição (HEIN, 2008). Dessa forma, um novo subconjunto com menor número de variáveis e com maior sensibilidade e linearidade em relação às propriedades estudadas é gerado (DELWICHE e REEVES, 2004).

Figura 3 – Espectros obtidos no NIR da madeira com presença de ruídos.



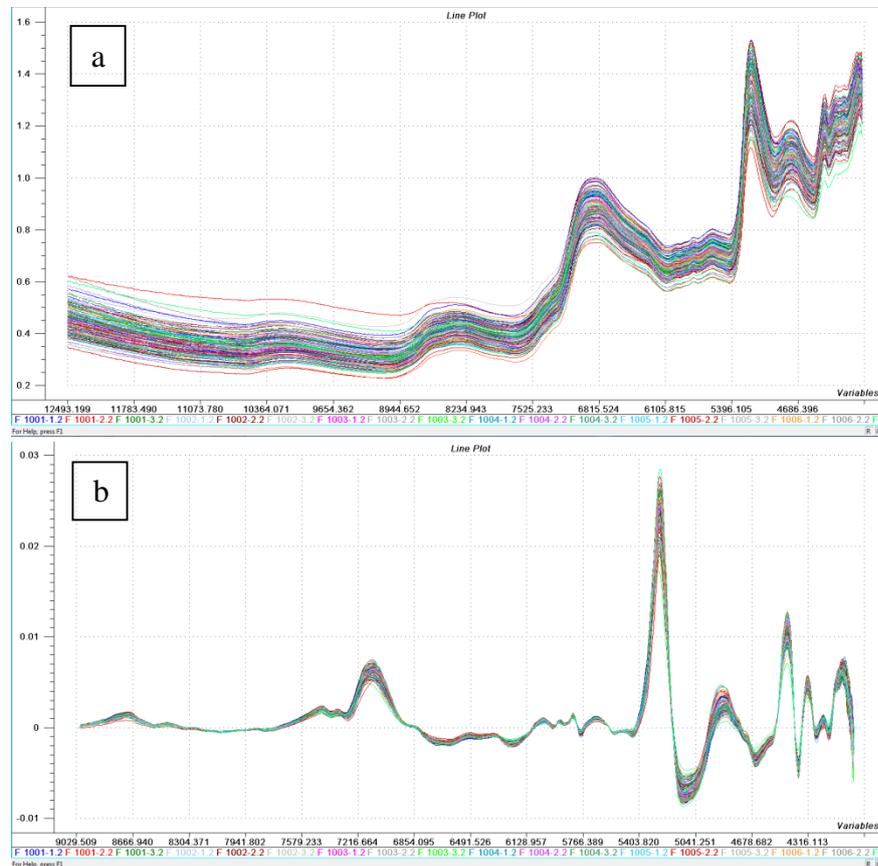
Fonte: Da autora (2017).

Outro pré-tratamento espectral é a derivação das curvas obtidas. A aplicação da primeira ou segunda derivada sobre os dados espectrais brutos resulta em ampliação dos ombros espectrais e redução do efeito das inclinações provocadas na linha de base do espectro, devido à morfologia das partículas (MARTENS e TORMOD, 1989). A Figura 4 (a e b) mostra exemplo de espectros em sua forma original e após o tratamento de primeira derivada.

Pode-se citar também a remoção de “outliers” antes da análise estatística dos dados. Quando o dado apresenta uma variabilidade anormal, isso significa heterogeneidade em relação ao grupo, tratando-se de um dado “outlier” e deverá ser descartado do conjunto de amostras. A exclusão de algumas amostras é frequente e, geralmente, contribui para melhoria da qualidade

da calibração. No entanto, é necessário ser prudente, pois a supressão de grande quantidade de amostras “*outliers*” resulta na diminuição da representatividade (HEIN, 2008). Segundo Liu et al. (2008) “*outliers*” contidos no conjunto de dados de calibração podem ser causado pelo instrumento, pelo operador, efeitos anormais na amostra, preparação de amostras, sendo que valores extremos podem ter efeito significativo sobre a qualidade do modelo, assim, a detecção de “*outliers*” tem sido um tópico estudado na calibração multivariada no NIR. Demais tipos de pré-tratamentos e tratamentos são citados por Liu et al. (2008).

Figura 4 – Espectros obtidos no NIR da madeira: originais (a) e com aplicação da primeira derivada (b).



Fonte: Da autora (2017).

### 3.2.1 Critérios para seleção e avaliação de modelos

Os parâmetros mais utilizados na avaliação da equação de calibração são: coeficiente de determinação simples ( $r^2$ ) ou múltiplo ( $R^2$ ); erro padrão da calibração e da validação (SEcal e SEcv), sendo o desvio padrão da diferença entre os resultados obtidos pelo modelo ajustado em relação ao método de referência; relação de desempenho do desvio (RPD), que representa a

divisão do desvio padrão dos dados de referência pelo erro padrão da validação cruzada. São utilizados também a raiz do erro padrão médio (RMSE) e o número de variáveis latentes (LV) usadas para construção do modelo (SANDAK et al., 2016).

Diversos estudos têm mostrado que é possível associar a espectroscopia no NIR e a estatística multivariada para estimar as características dos materiais. Contudo, não existem estudos mostrando o uso no NIR para predição da análise química imediata, porcentagem de cerne e alburno, a partir de espectros NIR obtidos na madeira maciça e/ou moída, e o mais relevante é que não é bem conhecido se é possível estabelecer modelos preditivos usando como referência valores médios por árvore das propriedades tecnológicas a partir de espectros NIR obtidos em amostras retiradas na posição de discos do DAP, ou seja, predições indiretas das características.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Origem do material

Neste trabalho foram avaliados 39 clones de *Eucalyptus* spp., aos 81 meses de idade (TABELA 1). O material biológico é proveniente de um teste clonal, instalado em espaçamento 3 x 3 m, pertencente à empresa Plantar S/A, localizado no município de Curvelo, região central do estado de Minas Gerais, com coordenadas, altitude e precipitação de 18° 45' 44" S e 44° 33' 39" O; 690 m e 1308,3 mm, respectivamente.

Tabela 1 – Relação dos materiais genéticos avaliados e informação do crescimento da árvore. (continua)

Nº	Clone	Espécie/Híbrido	Hc (m)	DAPsc	IMA
1	1001	<i>E. urophylla</i>	18,73	13,36	27,93
2	1002	-	23,23	14,98	35,22
3	1003	<i>E. urophylla</i>	21,63	14,35	33,09
4	1004	<i>E. urophylla</i> x <i>E. camaldulensis</i>	21,73	14,31	34,48
5	1005	<i>E. urophylla</i>	21,03	14,78	36,55
6	1006	<i>E. urophylla</i>	23,28	16,21	35,93
7	1007	<i>E. urophylla</i>	23,03	15,62	32,88
8	1008	<i>E. urophylla</i>	20,83	15,83	32,45
9	1009	<i>E. urophylla</i>	21,47	14,31	33,37
10	1010	<i>E. urophylla</i>	21,82	15,59	33,47
11	1011	<i>E. urophylla</i>	19,47	13,95	31,21
12	1012	<i>E. urophylla</i> x <i>E. grandis</i>	21,37	13,33	33,60
13	1013	<i>E. urophylla</i> x <i>E. grandis</i>	20,03	14,31	31,17
14	1014	<i>E. grandis</i>	19,82	13,14	32,09
15	1015	<i>E. urophylla</i>	21,43	13,99	33,97
16	1016	-	21,38	14,42	33,75
17	1017	-	21,60	13,54	33,63
18	1018	-	22,27	15,77	36,74
19	1019	-	21,55	13,60	32,99
20	1020	-	19,35	14,71	31,51
21	1021	-	19,75	14,37	32,07
22	1022	<i>E. urophylla</i> x <i>E. grandis</i>	20,60	13,17	34,07
23	1023	Híbrido de <i>E. urophylla</i>	20,23	13,15	32,52
24	1024	Híbrido de <i>E. urophylla</i>	20,40	13,69	32,11
25	1025	Híbrido de <i>E. camaldulensis</i>	19,95	12,90	27,34
26	1026	<i>E. urophylla</i> x <i>E. grandis</i>	20,13	15,10	33,24
27	1027	<i>E. urophylla</i> x <i>E. grandis</i>	20,73	15,20	34,05
28	1028	<i>E. pellita</i> x <i>E. grandis</i>	18,02	14,28	33,24
29	1029	<i>E. urophylla</i> x <i>E. grandis</i>	20,33	14,70	32,67
30	1030	-	22,77	14,60	33,66
31	1031	-	23,67	16,05	35,71
32	1032	-	20,27	14,63	29,34

Tabela 1 – Relação dos materiais genéticos avaliados e informação do crescimento da árvore. (conclusão)

33	1033	Híbrido de <i>E. urophylla</i>	22,72	14,59	32,68
34	1034	<i>E. urophylla</i>	23,85	15,89	35,57
35	1035	<i>E. urophylla</i>	22,25	15,10	36,10
36	1036	<i>E. urophylla</i>	20,53	12,79	33,52
37	1037	-	21,65	18,45	35,01
38	1038	<i>E. urophylla</i>	21,43	14,50	34,92
39	1039	Híbrido de <i>E. grandis</i>	19,22	14,46	33,24

Hc: altura comercial (m); DAPsc: diâmetro a altura do peito sem casca (cm); IMA: incremento médio anual ( $\text{m}^3 \cdot \text{ha} \cdot \text{ano}^{-1}$ ).

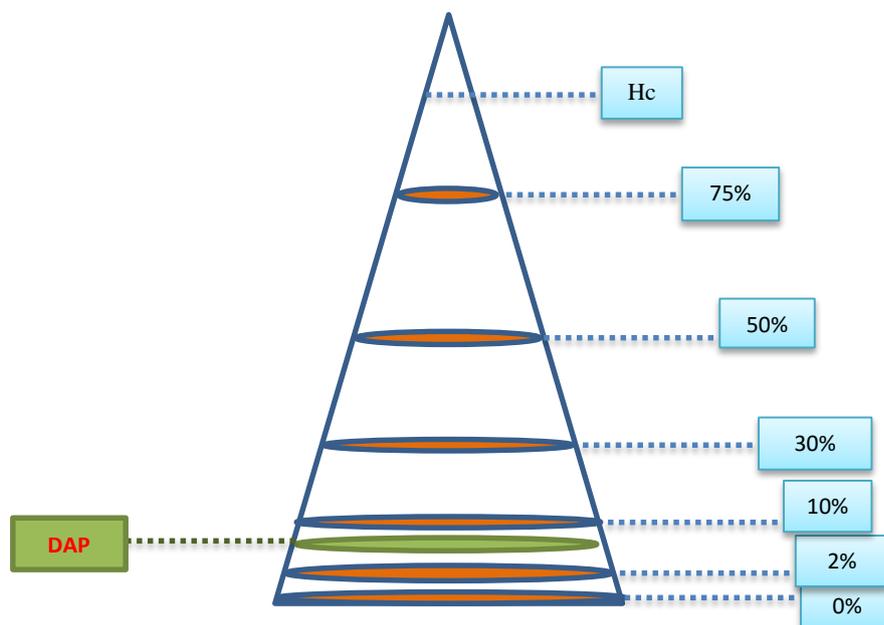
Fonte: Da autora (2017).

Foram amostradas três árvores de diâmetro médio por material genético, sendo retirados discos de 2,5 cm de espessura de cada árvore, em diferentes alturas. Os discos foram identificados e transportados para a Universidade Federal de Lavras.

## 4.2 Amostragem

Em cada árvore abatida o fuste foi dividido em seis posições longitudinais de amostragem, conforme mostra a Figura 5. Nas posições longitudinais de amostragem de 0% (base); 2%; 10%; 30%; 50% e 75% da altura comercial (Hc) foram retirados discos de 2,5 cm de espessura para a determinação da densidade básica e análises químicas da madeira dos materiais genéticos avaliados. Um disco extra foi obtido na altura do DAP (1,30 m de altura do solo) das árvores, sendo esse disco destinado às leituras no NIR, análise das dimensões das fibras e obtenção da relação cerne/alburno.

Figura 5 – Amostragem longitudinal no fuste, evidenciando a retirada de discos em diferentes porcentagens da altura comercial (Hc) e na altura de 1,30 m do solo (DAP).



Fonte: Da autora (2017).

#### 4.2.1 Preparo das amostras para análises químicas

Os seis discos extraídos nas diferentes posições longitudinais do fuste foram subdivididos em quatro cunhas passando pela medula, em que duas cunhas opostas foram destinadas à determinação da densidade básica e as demais para as análises químicas da madeira.

Para as análises químicas, as cunhas dos discos nas posições longitudinais foram aplainadas, sendo retiradas maravalhas de madeira da seção radial utilizando plaina elétrica manual, que depois foram moídas utilizando moinho de facas tipo *Willey* para redução dimensional das partículas. Após a redução das dimensões, as partículas foram classificadas em peneiras e destinadas às análises. Para as análises químicas (química imediata, teor de lignina e S/G da lignina) a fração de madeira utilizada foi aquela que passou pela peneira de 40 *mesh* e foi recolhida na de 60 *mesh*. Para a determinação da relação S/G da lignina foi utilizada a madeira livre de extrativos. Após serem moídas, as amostras foram aclimatizadas em local a  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $65 \pm 5\%$  de umidade relativa do ar, o que permitiu obter a madeira com aproximadamente 12% de umidade.

#### **4.2.2 Preparo das amostras para análise anatômica, C/A e leitura no NIR**

Os discos obtidos na altura do DAP foram lixados com lixas n° 40 e n° 120 no laboratório de Usinagem da Madeira da Universidade Federal de Lavras e acondicionados para leituras no NIR e obtenção de imagens, que foram realizadas diretamente no disco maciço. Posteriormente foram cortados para na seção radial para retirada de fração moída (serragem) para leitura no NIR e de finas amostras (palitinhos) na transição entre cerne e alburno, para produção do macerado de fibras.

Para leitura no NIR da amostra moída, a serragem classificada foi colocada em cuvetas (*vials*) de vidro, que foram submetidas à leitura via esfera de integração do aparelho.

#### **4.3 Determinação da densidade básica**

A densidade básica da madeira foi determinada segundo a norma analítica NBR 11941 da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT (2003). A densidade básica média da árvore foi considerada a média aritmética das posições longitudinais de amostragem.

#### **4.4 Análise química imediata**

A análise química imediata, que determina os teores de materiais voláteis, cinzas e, por diferença, o carbono fixo, foi obtida pela norma NBR 8112 da ABNT (1986).

#### **4.5 Determinação do teor de lignina e S/G da lignina**

A determinação do teor de lignina insolúvel foi realizada utilizando o método Klason modificado, acompanhando o procedimento recomendado por Gomide e Demuner (1986). Para a determinação do teor de lignina solúvel foi utilizado o procedimento sugerido por Goldschimid (1971). O teor de lignina total foi a soma dos resultados da lignina insolúvel com a lignina solúvel.

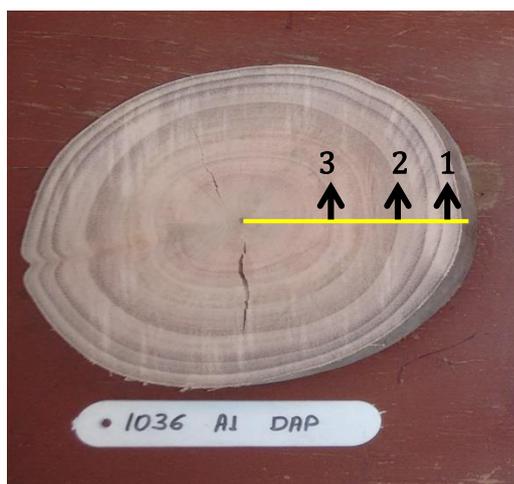
A degradação da lignina, para posterior determinação da relação S/G, foi realizada pelo método da oxidação alcalina da madeira com nitrobenzeno, seguida da cromatografia líquida

de alta eficiência (CLAE), para quantificação dos seus derivados, conforme a metodologia descrita por Lin e Dence (1992), com algumas adaptações.

#### 4.6 Aquisição dos espectros no NIR

A obtenção dos espectros no NIR foi realizada nos discos provenientes do DAP, na madeira maciça na face transversal, em três posições radiais de amostragem, sendo uma no alburno, uma na região de fronteira entre o cerne e alburno e outra no cerne, denominadas de parte externa (1), mediana (2) e interna (3), respectivamente, conforme mostra a Figura 6.

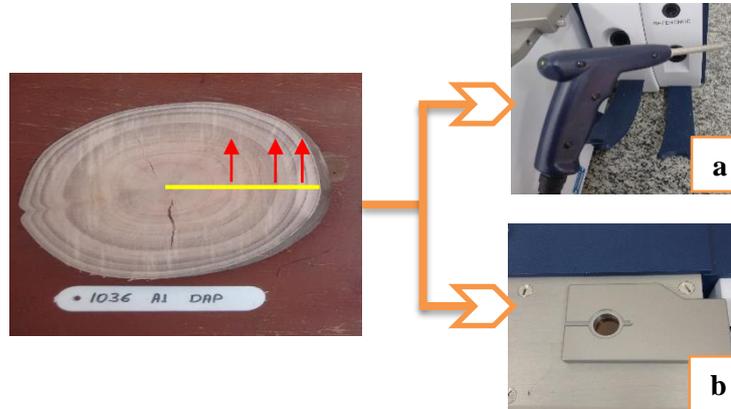
Figura 6 – Posições de leituras no NIR na madeira maciça, em que 1: externa; 2: mediano e 3: interna.



Fonte: Da autora (2017).

Após lixamento dos discos, a leitura foi realizada tanto pela fibra ótica quanto pela esfera de integração, sendo os discos colocados sobre a esfera de integração e, para a fibra ótica, esta foi posicionada sobre os discos para leituras diretamente na madeira maciça, pelo espectrômetro no NIR (Figura 7).

Figura 7 – Leitura dos discos de madeira, realizados pela fibra ótica (a) e pela esfera de integração (b).



Fonte: Da autora (2017).

A madeira moída, classificada pelas peneiras (40 e 60 mesh) e acondicionada em *vials*, foi submetida à leitura na esfera de integração do aparelho (Figura 8).

Figura 8 – Acondicionamento da madeira moída em *vials*, para leitura pela esfera de integração no espectrômetro no NIR.

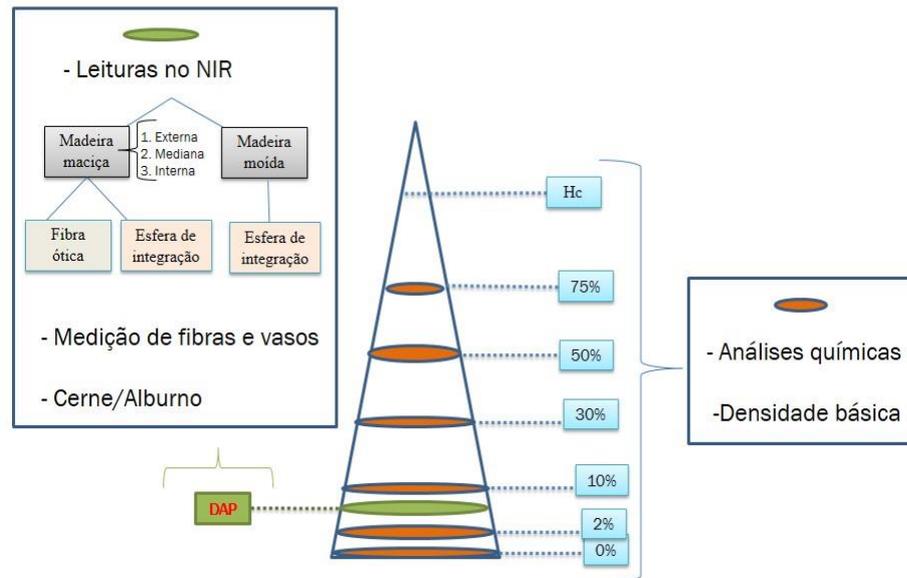


Fonte: Da autora (2017).

Após a preparação dos dois tipos de amostras, foram realizadas leituras no NIR com o espectrômetro MPA da Bruker, que utiliza a faixa espectral de 700 a 2500 nm, com resolução espectral de 2 nm em modo de reflexão difusa, com 16 leituras (scans) por amostra, em conjunto com o programa *Opus 4.2*. Os espectros obtidos foram analisados no programa *The Unscrambler 9.7*, aplicando a análise multivariada para predição de características da madeira. Os espectros da madeira maciça e moída foram analisados tanto quanto as repetições dos materiais, ou seja, 39 x 3 repetições, quanto para a média por clone.

A Figura 9 demonstra detalhadamente o método de amostragem e aquisição das análises inerentes a este trabalho.

Figura 9 – Organograma simplificado da amostragem e análises na madeira.



Fonte: Da autora (2017).

#### 4.7 Macerado e medição das fibras

O método utilizado foi o de Nicholls e Dadswell, descrito por Ramalho (1987), também conhecido como método do peróxido de hidrogênio. Este método consiste em adicionar às pequenas amostras de madeira em recipiente de vidro, peróxido de hidrogênio a 30% e ácido acético glacial, na proporção de 1:1, e após lacrar o recipiente, este é levado à estufa com temperatura regulada de 60°C por aproximadamente 48 horas. Posteriormente, o material é lavado para eliminação dos produtos químicos e o macerado é colorido com safranina para posterior montagem das lâminas para medição em microscópio de luz.

Foram mensuradas 50 fibras por árvore, relativo ao seu comprimento; largura da fibra e diâmetro do lume, sendo a espessura da parede celular calculada. Também foram medidos os elementos de vaso encontrados nas lâminas, quanto ao seu comprimento e largura. Para as

medições, foi utilizado microscópio de luz “*Nikon ECLIPSE E200*”, acoplado ao sistema de análise de imagem e mensuração “*DinoCapture 2.0*” versão 1.3.5.

Após a medição dos elementos anatômicos, foi calculado o índice de fração parede (Equação 1) para qualificação dos materiais clonais.

$$\text{FP (\%)} = \frac{2 \times \text{Espessura da parede celular (\mu m)}}{\text{Largura da fibra (\mu m)}} \quad (1)$$

#### 4.8 Relação cerne/alburno

Os discos retirados na altura do DAP, após lixamento, foram fotografados e as imagens foram processadas pelo software “*ArcGis*” para a mensuração da área ocupada pelo cerne e alburno. Posteriormente, a relação cerne e alburno (Equação 2) foi determinada para todos os materiais genéticos.

$$\text{C/A} = \frac{\text{Área do Cerne (cm)}}{\text{Área do Alburno (cm)}} \quad (2)$$

#### 4.9 Matriz de correlação

Foi obtida a matriz de correlação simples com todos os resultados das análises químicas, anatômicas e densidade básica da madeira, visando determinar a associação existente entre estas características. As correlações foram obtidas com o software SAEG versão 5.0 e utilizou-se o teste “t” para testar a sua significância.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Propriedades da madeira

#### 5.1.1 Densidade básica e anatomia da madeira

Os valores médios encontrados para a densidade básica e para os caracteres anatômicos da madeira como, comprimento de fibra, largura de fibra, espessura de fibra, comprimento de vaso e largura de vaso da madeira dos 39 clones analisados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores médios da densidade básica e de parâmetros anatômicos da madeira de clones de *Eucalyptus*. (continua)

Clone	Média						
	DB	CF	LF	DL	EPC	CV	LV
1001	0,542	1,01	18,19	9,86	4,17	374,58	160,13
1002	0,543	1,02	19,16	10,31	4,44	428,07	162,02
1003	0,495	1,00	18,77	10,13	4,32	456,23	176,76
1004	0,564	0,98	17,94	10,23	3,86	368,13	166,85
1005	0,542	0,97	17,62	9,59	4,01	431,88	162,54
1006	0,495	0,95	18,08	9,75	4,30	404,33	179,45
1007	0,543	1,01	18,08	9,15	4,47	405,03	184,20
1008	0,456	0,99	18,92	10,43	4,25	445,91	181,00
1009	0,569	0,99	19,00	10,37	4,31	398,46	152,29
1010	0,545	1,01	19,22	10,62	4,30	335,89	171,32
1011	0,555	0,97	20,81	9,47	5,67	357,85	159,86
1012	0,553	1,00	20,13	10,21	4,96	401,22	152,44
1013	0,539	0,97	19,59	10,87	4,36	439,66	172,75
1014	0,509	1,00	19,27	10,77	4,25	411,49	138,18
1015	0,519	1,00	19,36	11,01	4,17	429,73	150,81
1016	0,496	0,99	19,49	10,78	4,36	407,90	151,33
1017	0,552	1,08	19,05	10,41	4,32	404,76	169,16
1018	0,510	1,15	18,76	8,85	5,16	372,17	161,05
1019	0,472	1,09	20,73	10,10	5,32	434,11	182,27
1020	0,545	1,10	19,95	9,85	5,05	360,20	157,67
1021	0,493	1,08	15,90	8,36	4,20	325,61	228,91
1022	0,522	1,09	18,21	8,13	5,04	438,21	152,05
1023	0,517	1,08	18,47	9,68	4,40	338,87	157,31
1024	0,551	1,04	19,10	10,48	4,31	406,79	156,90
1025	0,571	0,98	19,63	10,65	4,49	464,76	187,72
1026	0,469	1,01	20,73	11,50	4,58	458,31	171,57
1027	0,552	0,98	20,23	11,61	4,31	422,40	171,39

Tabela 2 – Valores médios da densidade básica e de parâmetros anatômicos da madeira de clones de *Eucalyptus*. (conclusão)

1028	0,504	0,99	17,55	8,80	4,38	356,80	165,09
1029	0,528	0,94	20,00	10,48	4,47	444,19	173,73
1030	0,513	1,02	18,27	9,37	4,45	329,49	169,90
1031	0,498	1,00	18,98	9,71	4,63	431,92	160,60
1032	0,497	0,96	20,08	8,88	5,98	375,86	160,13
1033	0,553	1,01	19,99	10,96	4,51	429,86	160,35
1034	0,465	1,04	17,62	9,13	4,25	321,25	158,71
1035	0,510	1,00	19,53	8,75	5,39	313,95	150,10
1036	0,554	0,95	19,17	8,62	5,32	393,23	145,64
1037	0,521	1,02	17,47	9,97	3,81	427,00	158,46
1038	0,507	1,03	18,77	10,93	4,43	430,18	187,63
1039	0,570	0,96	18,56	8,20	5,18	414,08	155,67
<b>Média Geral</b>	0,524	1,01	18,98	9,92	4,57	399,75	165,74
<b>Máximo</b>	0,571	1,15	20,81	11,61	5,98	464,76	228,91
<b>Mínimo</b>	0,456	0,94	15,90	8,13	3,81	313,95	138,18
<b>CVar</b>	5,91	4,64	5,46	9,08	10,76	10,47	9,46

DB: Densidade da madeira ( $\text{g.cm}^{-3}$ ); CF: Comprimento de fibra (mm); LF: Largura de fibra ( $\mu\text{m}$ ); DL: Diâmetro de lume ( $\mu\text{m}$ ); EPC: Espessura de parede celular ( $\mu\text{m}$ ); CV: Comprimento de vaso ( $\mu\text{m}$ ); LV: Largura de vaso ( $\mu\text{m}$ ); CVar: Coeficiente de variação (%).

Fonte: Da autora (2017).

Para a densidade básica, foi encontrado valor mínimo e máximo de  $0,456 \text{ g.cm}^{-3}$  e  $0,571 \text{ g.cm}^{-3}$ , respectivamente, com média de  $0,524 \text{ g.cm}^{-3}$  para os 39 materiais analisados. O resultado médio de densidade básica e sua variação encontra-se em conformidade aos obtidos por Lima et al. (2000), que estudaram o comportamento de 26 clones do gênero *Eucalyptus*. Os autores relataram variação da densidade básica da madeira entre  $0,436$  e  $0,577 \text{ g.cm}^{-3}$ , enquanto que Cruz et al. (2003) encontraram uma média de  $0,505 \text{ g.cm}^{-3}$  em um estudo com 6 clones de *Eucalyptus urophylla*, com idades variando de 5,5 a 10 anos. Batista et al. (2010) em estudo com 5 clones de *E. saligna*, *E. grandis* e *E. dunnii* aos 11 anos de idade encontraram valores médios variando de  $0,400$  a  $0,650 \text{ g.cm}^{-3}$ . Os valores médios de densidade básica encontrados neste trabalho encontram-se mais elevados do que os encontrados por Reis et al. (2012), que encontraram valor médio de  $0,494 \text{ g.cm}^{-3}$  para o clone 3336 de *E. urophylla* S. T. Blake, aos sete anos de idade.

Para as características anatômicas da madeira dos 39 materiais, os valores médios de comprimento, largura, diâmetro do lume e espessura da parede celular das fibras foram de  $1,013 \text{ mm}$ ,  $18,98 \mu\text{m}$ ,  $9,92 \mu\text{m}$  e  $4,57 \mu\text{m}$ , respectivamente. Esses valores corroboram com os encontrados por Santos et al. (2011), que observaram em trabalho com quatro clones de

*Eucalyptus* de 7 anos de idade, comprimento das fibras variando entre 1,02 e 1,12 mm, largura de fibra entre 16,82 e 20,02  $\mu\text{m}$ , diâmetro do lume entre 8,93 e 9,38  $\mu\text{m}$  e espessura da parede entre 3,94 e 5,25  $\mu\text{m}$ . Para os autores, quando são consideradas as propriedades anatômicas da madeira para produção de carvão, é importante ter conhecimento da espessura de parede das fibras, pois esta influencia diretamente na densidade e no grau de alteração volumétrica e indiretamente nas propriedades energéticas da madeira, visto que, se as fibras tiverem a parede celular espessa haverá, dessa forma, volume satisfatório de biomassa para sustentar uma combustão duradoura.

Poubel et al. (2011) analisando os elementos anatômicos na região de transição entre cerne e alburno, assim como neste trabalho, obtidas de árvores de *Eucalyptus pellita* F. Muell com 15 anos de idade, encontraram valores médios de comprimento de fibra, largura da fibra, diâmetro do lume e espessura de parede celular de 1,041 mm; 27,0  $\mu\text{m}$ ; 10,4  $\mu\text{m}$ ; 5,0  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Para os elementos de vaso encontraram valores de 460,0  $\mu\text{m}$  no comprimento e 54,68  $\mu\text{m}$  na largura dos vasos.

### 5.1.2 Análise química e relação cerne/alburno da madeira

Na Tabela 3 são evidenciados os valores médios encontrados para a análise química imediata (teor de materiais voláteis e carbono fixo), química molecular (lignina total, lignina insolúvel, lignina insolúvel e relação siringil guaiacil da lignina), além da relação cerne alburno da madeira dos 39 clones de *Eucalyptus*.

Tabela 3 – Valores médios da análise química imediata, teores de lignina, relação siringil guaiacil da lignina e cerne alburno da madeira de clones de *Eucalyptus*.(continua)

Clone	Média por clone						
	TMV	TCF	LT	LI	LS	S/G	C/A
1001	83,77	16,13	31,28	27,42	3,86	3,39	1,24
1002	84,91	14,95	30,08	26,36	3,72	2,85	1,19
1003	83,51	16,41	29,20	24,95	4,25	3,17	1,16
1004	82,63	17,14	28,04	24,21	3,82	2,85	1,00
1005	81,86	17,87	30,13	25,63	4,50	3,20	1,17
1006	81,96	17,84	30,53	26,53	4,00	2,96	1,73
1007	83,78	16,14	29,32	25,45	3,87	3,32	0,82
1008	84,02	15,79	31,07	26,68	4,39	2,82	0,90
1009	81,98	17,87	30,39	26,61	3,78	3,11	1,27
1010	83,50	16,43	29,12	25,38	3,75	3,10	1,60
1011	84,24	15,54	28,79	24,40	4,39	3,31	1,07
1012	85,21	14,70	28,78	25,00	3,78	2,71	0,81

Tabela 3 – Valores médios da análise química imediata, teores de lignina, relação siringil guaiacil da lignina e cerne alburno da madeira de clones de *Eucalyptus*.(conclusão)

1013	85,34	14,62	28,00	24,39	3,61	2,90	0,66
1014	84,25	15,64	29,68	25,39	4,29	3,20	0,66
1015	83,41	16,35	29,27	25,47	3,80	3,24	1,05
1016	83,65	16,16	29,90	26,20	3,70	2,73	0,79
1017	84,32	15,58	27,44	23,14	4,30	3,28	0,65
1018	83,52	16,43	30,12	25,85	4,26	3,64	0,96
1019	83,77	16,13	28,06	24,46	3,60	3,07	0,46
1020	83,97	15,86	29,55	25,81	3,74	2,98	0,82
1021	83,56	16,37	30,28	26,24	4,03	2,63	0,77
1022	84,34	15,54	28,23	24,36	3,88	2,69	0,67
1023	83,08	16,75	27,07	22,79	4,28	3,70	0,61
1024	82,36	17,40	29,45	24,95	4,49	4,03	0,90
1025	81,66	18,13	31,26	27,31	3,94	2,53	0,87
1026	83,83	16,08	29,88	25,57	4,31	3,07	0,66
1027	82,64	17,14	28,40	24,44	3,96	2,97	0,74
1028	83,89	16,01	30,14	26,95	3,19	2,11	0,79
1029	84,23	15,69	28,91	24,51	4,41	3,24	0,82
1030	84,71	15,19	28,90	24,53	4,37	3,26	0,72
1031	83,49	16,29	27,91	24,15	3,75	2,64	0,56
1032	84,81	15,06	29,14	25,18	3,96	3,08	1,08
1033	82,18	17,69	30,73	26,04	4,69	2,91	0,65
1034	85,92	13,96	30,80	26,49	4,31	3,07	0,75
1035	85,77	14,14	29,20	24,47	4,73	3,80	0,75
1036	81,91	17,95	29,67	25,35	4,32	2,81	1,01
1037	83,06	16,64	29,21	25,11	4,10	3,34	0,76
1038	83,98	15,97	29,52	25,13	4,40	3,67	0,76
1039	81,61	18,18	32,64	28,42	4,22	2,54	0,82
<b>Média Geral</b>	83,61	16,25	29,49	25,42	4,07	3,07	0,89
<b>Máximo</b>	85,92	18,18	32,64	28,42	4,73	4,03	1,73
<b>Mínimo</b>	81,61	13,96	27,07	22,79	3,19	2,11	0,46
<b>CVar (%)</b>	1,35	6,71	3,91	4,55	8,33	12,47	30,09

TMV: Teor de materiais voláteis (%); TCF: Teor de carbono fixo (%); LT: Lignina total (%); LI: Lignina insolúvel (%); Lignina solúvel (%); S/G: relação siringil (S)/guaiacil (G) (mol/mol); C/A: relação cerne alburno (%).

Fonte: Da autora (2017).

Os valores médios da análise química imediata, ou seja, teor de materiais voláteis e teor de carbono fixo encontrados são de 83,61% e 16,25%, respectivamente, e estão dentro da faixa observada para a madeira de folhosas, conforme relatado por Brand (2010).

O valor médio do teor de lignina total deste trabalho foi de 29,49% e encontra-se semelhante ao encontrado por Oliveira et al. (2010) que, estudando a madeira de clone *de E.*

*pellita* aos 5 anos de idade, encontraram valor de 29,50%. Botrel et al. (2010) encontraram o valor médio de 29,55% para o teor de lignina total para híbridos de *Eucalyptus* com 78 meses de idade. Soares et al. (2014) citaram valor médio de lignina total (Klason) de 21,97% para híbridos de *E. urophylla* x *E. grandis* com sete anos de idade, valor inferior ao encontrado para lignina total no presente estudo.

Foram encontradas variações de 3,19% a 4,73% para o teor de lignina solúvel e de 22,79% a 28,42% de lignina insolúvel para os 39 materiais clonais estudados. Araújo et al. (2016) relatam variação de 1,96% a 3,30% para teor de lignina solúvel; 21,06% a 29,50% para o teor de lignina insolúvel e de 23,59% a 31,51% para lignina total, resultados encontrados por Neves et al. (2013); Protásio et al. (2014a) e Protásio et al. (2014b), obtidos a partir da madeira de 12 clones de *Eucalyptus* com 6 anos de idade.

Para a relação siringil/guaiacil (S/G) da lignina, Araújo et al. (2016) encontraram em 12 clones avaliados valor médio de 3,43, com valores variando de 2,79 a 3,90, sendo similar aos valores encontrados no presente trabalho, cujo valor médio foi de 3,07, com variação de 2,11 a 4,03. O valor médio para os 39 clones da relação S/G da lignina encontra-se mais elevado que o encontrado por Soares et al. (2014), que obtiveram valor médio de 2,30.

A relação cerne/alburno (C/A) apresentou variação de 0,43 a 1,73 e valor médio de 0,89, demonstrando a grande variabilidade (30,09%) dessa característica nos clones de *Eucalyptus*. Esta relação pode ser influenciada por fatores genéticos, ambientais e sua interação, e ainda, pode se manifestar de forma diferente de acordo com a idade da árvore. Resultados semelhantes foram encontrados por Pereira et al. (2013) em trabalho para estudar a variação da relação do cerne/alburno ao longo do fuste, com seis clones de *Eucalyptus* aos 7,5 anos de idade, sendo a variação média entre os materiais da relação C/A de 0,49 a 1,01 e valor médio geral de 0,76. Evangelista (2007) verificou variação de 0,80 a 1,20 para um clone de *E. urophylla* aos 6 anos de idade e Arantes (2009) encontrou uma relação C/A média igual a 0,54 para um clone de *E. grandis* x *E. urophylla*, também aos 6 anos de idade.

Em geral, os valores médios dos dados de referência deste trabalho estão de acordo com valores encontrados na literatura, porém a variabilidade dos dados é baixa, sendo que para a técnica NIR é desejável maiores variações entre os dados de referência, pois com aumento da amplitude dos dados, maior é a chance de o modelo obter bom desempenho na predição das características em estudo.

## 5.2 Espectroscopia no infravermelho próximo

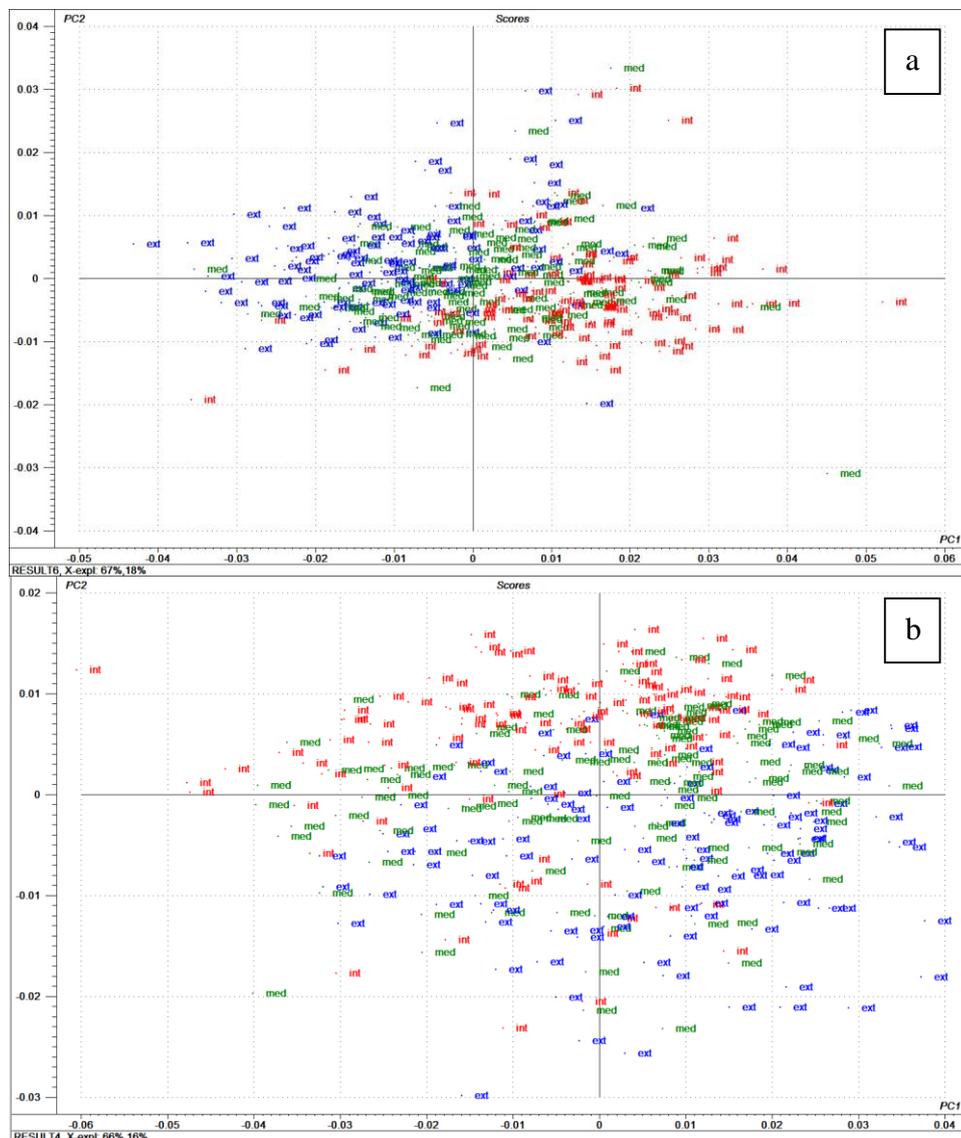
A partir das leituras obtidas no NIR foram realizadas as previsões das características da madeira para os 39 materiais analisados.

### 5.2.1 Análise de componentes principais dos espectros de calibração

A análise de componentes principais foi executada no intuito de separar os espectros obtidos na madeira maciça, tanto aqueles obtidos através da fibra ótica quanto pela esfera de integração, nas três posições onde a radiação infravermelha foi incidida: externa, mediana e interna do disco obtido no DAP, e também com intuito de identificar amostras *outliers* presentes no conjunto. Após a separação dos espectros por região, eles foram utilizados para as previsões das características físicas, químicas e anatômicas da madeira para verificar qual região apresenta melhor calibração/desempenho.

A Figura 10 mostra a representação gráfica dos dois tipos de aquisição (fibra ótica e esfera de integração) nos discos do DAP, com tratamento da primeira derivada.

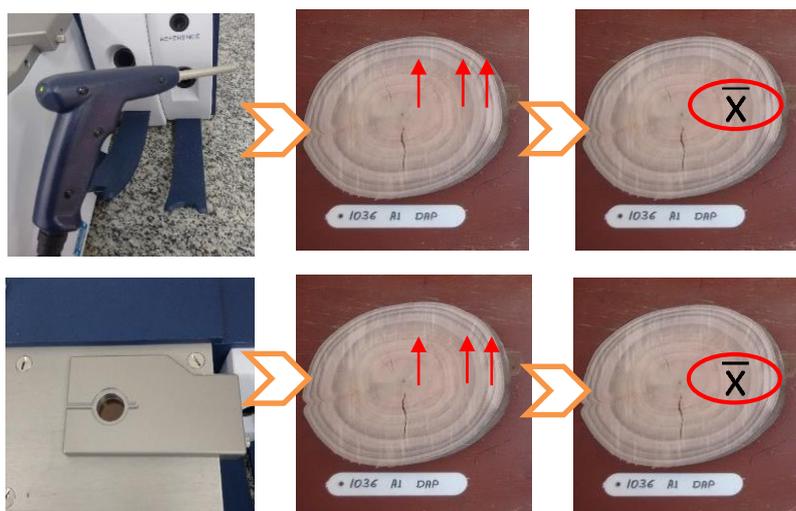
Figura 10 – PCA da madeira nas três posições radiais, obtidas pela esfera de integração (a) e pela fibra ótica (b) pela leitura na madeira maciça.



Fonte: Da autora (2017).

Nota-se que as três regiões amostradas no disco não se distinguiram em grandes grupos, ou seja, não foi possível a separação das três regiões radiais de leitura no NIR. Assim sendo, optou-se por obter a média dos espectros das três regiões onde foram realizadas as leituras pelo espectrômetro (externa, mediana e interna do disco) tanto pela esfera de integração quanto pela fibra ótica para dar prosseguimento as predições das características da madeira. Todas as análises de PLS-R (*Partial Least Squares Regression*) feitas para a madeira maciça foram feitas utilizando a média dos três pontos no disco, obtidos tanto pela esfera de interação quanto pela fibra ótica, como representado na Figura 11.

Figura 11 – Obtenção da média dos espectros na madeira maciça.



Fonte: Da autora (2017).

## 5.2.2 Predições

A seguir serão apresentadas as predições das características da madeira realizadas a partir da estatística multivariada utilizando as informações espectrais obtidas pela fibra ótica e pela esfera de integração na madeira maciça e também na madeira moída dos 39 clones de *Eucalyptus*. Os resultados foram obtidos tanto para as repetições de cada material (117 discos, sendo três repetições por material) quanto para a média de cada clone (39 materiais).

### 5.2.2.1 Densidade básica

Os resultados obtidos para a calibração de modelos para predição da densidade básica da madeira se encontram na Tabela 4.

Para a predição da densidade básica, o melhor resultado foi observado na madeira maciça com leitura pela esfera de integração, utilizando-se a média por clone, apresentando um coeficiente de determinação da validação cruzada ( $R^2_{cv}$ ) de 0,77 e relação desempenho do desvio (RPD) de 2,07. Os valores de  $R^2_{cv}$  mais baixos foram aqueles obtidos pela fibra ótica na madeira maciça, com  $R^2_{cv}$  de 0,38 e RPD igual a 1,24, a partir dos dados com as três repetições.

Tabela 4 – Características dos modelos para predição da densidade básica da madeira de clones de *Eucalyptus*.

Espectro	N	Trat	R <sup>2</sup> c	RMSEc	R <sup>2</sup> cv	RMSEcv	VL	RPD
Fib Mad		-1out/1d	0,38	0,025	0,32	0,026	2	1,24
Esf Mad	117	-2out/1d	0,57	0,020	0,55	0,021	3	1,54
Esf Pó		1d	0,54	0,021	0,43	0,024	5	1,33
Fib Mad		-	0,48	0,022	0,40	0,023	2	1,35
Esf Mad	39	-3out	0,89	0,010	0,77	0,015	8	2,07
Esf Pó		-	0,54	0,021	0,38	0,025	8	1,24

Fib Mad: Fibra ótica na madeira maciça; Esf Mad: Esfera de integração na madeira maciça; Esf Pó: Esfera de integração na madeira moída; N: Número de amostras; Trat: Tratamento matemático; out: Outlier; 1d: Primeira derivada; R<sup>2</sup>c: Coeficiente de determinação da calibração; RMSEc: Raiz do erro padrão médio da calibração; R<sup>2</sup>cv: Coeficiente de determinação da validação cruzada; RMSEcv: Raiz do erro padrão médio da validação cruzada; VL: Número de variáveis latentes; RPD: relação de desempenho do desvio.

Fonte: Da autora (2017).

Viana et al. (2010), utilizando clones de *Eucalyptus* aos três anos de idade com objetivo de desenvolver modelos de predição da densidade básica da madeira, sendo as amostras para análise no NIR retiradas a 1,30 m do solo para calibração a partir dos dados de laboratório da densidade básica média da árvore (DBM, semelhante a este trabalho) e do próprio disco no DAP (DBDAP), encontraram para as calibrações feitas com os dados da densidade básica no DAP (DBDAP) R<sup>2</sup>cv de 0,73 a 0,86 e RPD de 1,4 a 2,0 e para as calibrações a partir da densidade média da árvore (DBM) R<sup>2</sup>cv variando de 0,56 a 0,97 e RPD de 1,1 a 4,7. Em estudo de Hein et al. (2009), utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo, os autores afirmaram que a técnica foi eficiente para estimativa da densidade básica da madeira de *Eucalyptus urophylla* e *E. grandis*. Os autores encontraram coeficientes de determinação na validação cruzada para os modelos de predição variando entre 0,73 e 0,82 e a relação de desempenho do desvio (RPD) entre 2,0 e 2,4.

Considerando o método indireto utilizado neste trabalho, os resultados encontram-se satisfatórios, ou seja, a praticidade do método justifica o uso. Em demais trabalhos que utilizam a técnica da espectroscopia no infravermelho próximo para predição de propriedades da madeira usualmente utilizam a mesma posição (mesma amostra) no fuste para análise convencional de laboratório e para leitura no espectrômetro, como nos trabalhos de Monteiro et al. (2010) e Hein et al. (2009; 2012). De acordo com Schimleck et al. (2003) as calibrações no NIR com RPD igual ou superior a 1,5 são suficientes para leituras iniciais com objetivo de selecionar árvores jovens com potencial para utilização da técnica, e quanto maior o valor de RPD, melhor é o ajuste do modelo (FUJIMOTO et al., 2008).

### 5.2.2.2 Análise química

A seguir serão apresentados os desempenhos das predições para as propriedades químicas da madeira pela espectroscopia no infravermelho próximo, divididas em análise química imediata, que inclui o teor de materiais voláteis e carbono fixo, e a análise química molecular, incluindo os teores de lignina total, lignina insolúvel e lignina insolúvel, além da relação siringil guaiacil (S/G) da lignina.

#### 5.2.2.2.1 Química imediata

A Tabela 5 apresenta as estatísticas obtidas para a calibração de modelos para predição do teor de materiais voláteis e teor de carbono fixo da madeira dos materiais clonais.

Tabela 5 – Características dos modelos para predição da análise química imediata da madeira de clones de *Eucalyptus*.

Teor de materiais voláteis								
Espectro	N	Trat	R <sup>2</sup> c	RMSEc	R <sup>2</sup> cv	RMSEcv	VL	RPD
Fib Mad		-	0,01	1,20	-	1,23	1	0,98
Esf Mad	117	-1out	0,13	1,12	0,08	1,16	6	1,04
Esf Pó		-	0,28	1,02	0,20	1,10	5	1,10
Fib Mad		-	0,04	1,08	-	1,19	1	0,94
Esf Mad	39	-	0,03	1,08	-	1,15	1	0,97
Esf Pó		-	0,28	1,02	0,21	1,08	5	1,04
Teor de carbono fixo								
Espectro	N	Trat	R <sup>2</sup> c	RMSEc	R <sup>2</sup> cv	RMSEcv	VL	RPD
Fib Mad		-	0,02	1,16	-	1,21	1	0,98
Esf Mad	117	-1out	0,12	1,10	0,06	1,14	5	1,04
Esf Pó		-	0,29	0,99	0,14	1,10	5	1,07
Fib Mad		-	0,03	1,05	-	1,14	1	0,95
Esf Mad	39	-	0,03	1,05	-	1,19	1	0,91
Esf Pó		-	0,38	0,93	0,22	1,03	8	1,05

Fib Mad: Fibra ótica na madeira maciça; Esf Mad: Esfera de integração na madeira maciça; Esf Pó: Esfera de integração na madeira moída; N: Número de amostras; Trat: Tratamento matemático; out: Outlier; R<sup>2</sup>c: Coeficiente de determinação da calibração; RMSEc: Raiz do erro padrão médio da calibração; R<sup>2</sup>cv: Coeficiente de determinação da validação cruzada; RMSEcv: Raiz do erro padrão médio da validação cruzada; VL: Número de variáveis latentes; RPD: relação de desempenho do desvio. Fonte: Da autora (2017).

As predições realizadas para o teor de materiais voláteis mostraram melhores resultados de  $R^2_{cv}$  e RPD para os espectros coletados na madeira moída (pó), com valores de  $R^2_{cv}$  de 0,20 e RPD de 1,10 para os dados dos 117 discos e  $R^2_{cv}$  de 0,21 e RPD de 1,04 para a média dos clones.

Para o teor de carbono fixo, o modelo obtido através da esfera de integração na madeira moída e os valores médios por clone apresentaram o melhor resultado, com  $R^2_{cv}$  de 0,22 e RPD de 1,05.

Em estudo de Silva et al. (2014), a espectroscopia no NIR mostrou ser ferramenta possível para calibração de propriedades energéticas da biomassa, sendo encontrados coeficientes de determinação para o teor de carbono fixo de 0,86 (calibração) e 0,72 (validação cruzada) e para o teor de materiais voláteis de 0,84 (calibração) e de 0,54 (validação cruzada), em resíduos de madeira das espécies de cardeiro (*Scleronema micranthum* Ducke), cedrinho (*Scleronema* sp.), louro (*Ocotea* sp.) e piquiarana (*Caryocar villosum* Pers.).

Utilizando a madeira de café para predições no NIR dos teores de carbono fixo e materiais voláteis, Rambo et al. (2015) encontraram valores de  $R^2_{cv}$  de 0,81 e 0,76, respectivamente. Os autores enfatizam o potencial da análise no infravermelho próximo para ser utilizado na predição de propriedades da biomassa, por ser um processo rápido e sem etapas laboriosas de preparação, destacando os resultados obtidos com baixos erros e coeficientes de determinação razoáveis.

#### 5.2.2.2.2 Química molecular

Na Tabela 6 encontram-se as estatísticas obtidas para os modelos calibrados para predição dos teores químicos moleculares da madeira dos clones de *Eucalyptus*, sendo eles o teor de lignina total, teor de lignina insolúvel e lignina solúvel.

Tabela 6 – Características dos modelos para predição da análise química molecular da madeira de clones de *Eucalyptus*. (continua)

Teor de lignina total								
Espectro	N	Trat	$R^2_c$	RMSEc	$R^2_{cv}$	RMSEcv	VL	RPD
Fib Mad	117	-	0,01	1,41	-	1,45	1	0,99
Esf Mad		-	0,22	1,24	0,11	1,34	6	1,07
Esf Pó		-4out	0,31	1,11	0,23	1,19	5	1,20
Fib Mad		-	0,04	1,11	-	1,18	1	0,99
Esf Mad	39	-	0,59	0,72	0,28	1,00	7	1,16
Esf Pó		-	0,31	1,17	0,20	1,27	6	0,92

Tabela 6 – Características dos modelos para predição da análise química molecular da madeira de clones de *Eucalyptus*. (conclusão)

<b>Teor de lignina insolúvel</b>								
Espectro	N	Trat	R <sup>2</sup> c	RMSEc	R <sup>2</sup> cv	RMSEcv	VL	RPD
Fib Mad	117	-	0,00	1,42	-	1,47	1	0,97
Esf Mad		-	0,33	1,16	0,18	1,31	8	1,09
Esf Pó		-	0,26	1,22	0,15	1,32	4	1,08
Fib Mad		-	0,02	1,13	-	1,21	1	0,96
Esf Mad	39	-	0,74	0,58	0,21	1,04	8	1,12
Esf Pó		-	0,26	1,22	0,19	1,29	4	0,90
<b>Teor de lignina solúvel</b>								
Espectro	N	Trat	R <sup>2</sup> c	RMSEc	R <sup>2</sup> cv	RMSEcv	VL	RPD
Fib Mad		-	0,10	0,51	0,05	0,52	3	1,05
Esf Mad	117	-	0,04	0,53	-	0,54	1	1,01
Esf Pó		-	0,02	0,53	-	0,54	1	1,01
Fib Mad		-	0,10	0,51	0,05	0,52	3	0,64
Esf Mad	39	-	0,07	0,32	0,00	0,34	1	0,98
Esf Pó		-	0,17	0,30	0,06	0,33	3	1,02
<b>S/G</b>								
Espectro	N	Trat	R <sup>2</sup> c	RMSEc	R <sup>2</sup> cv	RMSEcv	VL	RPD
Fib Mad		-	0,00	0,44	-	0,46	1	0,96
Esf Mad	117	-	0,01	0,43	-	0,44	1	0,99
Esf Pó		-	0,35	0,34	0,18	0,40	8	1,1
Fib Mad		-	0,01	0,37	-	0,39	1	0,98
Esf Mad	39	-	0,03	0,37	-	0,41	1	0,92
Esf Pó		-	0,35	0,35	0,17	0,40	8	0,94

Fib Mad: Fibra ótica na madeira maciça; Esf Mad: Esfera de integração na madeira maciça; Esf Pó: Esfera de integração na madeira moída; N: Número de amostras; Trat: Tratamento matemático; out: Outlier; R<sup>2</sup>c: Coeficiente de determinação da calibração; RMSEc: Raiz do erro padrão médio da calibração; R<sup>2</sup>cv: Coeficiente de determinação da validação cruzada; RMSEcv: Raiz do erro padrão médio da validação cruzada; VL: Número de variáveis latentes; RPD: relação de desempenho do desvio. Fonte: Da autora (2017).

Para os teores de lignina dos materiais, a predição que obteve melhor desempenho foi a realizada para o teor de lignina total, com R<sup>2</sup>cv de 0,28 e RPD de 1,16 obtidos a partir da leitura na madeira moída pela esfera de integração e com os valores médios dos clones.

A predição realizada para o teor de lignina insolúvel obteve melhor resultado a partir da leitura do NIR pela esfera de integração na madeira maciça, com R<sup>2</sup>cv e RPD iguais a 0,21 e 1,12, respectivamente, utilizando os valores médios dos clones. Os menores coeficientes de

determinação na validação cruzada nas predições foram observados para o teor de lignina solúvel. O melhor resultado da predição lignina solúvel obtido foi aquele a partir da leitura na madeira moída pela esfera de integração e valores médios dos clones, com  $R^2_{cv}$  de 0,063 e RPD de 1,02.

Em estudo desenvolvido por Hodge et al. (2004) para prever o teor de lignina de cinco espécies de pinheiros tropicais e sub-tropicais cultivadas no Brasil e na Colômbia pela técnica da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), analisando-se a fração moída do DAP, foram obtidos bons modelos de predição independentemente de qual o conjunto de dados (combinações de espécies e regiões). Para o modelo usando espectros de reflectância utilizando a serragem da madeira sem extrativos que combinam todas as espécies em ambas as regiões, as predições apresentaram bons índices, com  $R^2_{cv}$  variando 0,77 e 0,91 e erro padrão da validação cruzada entre 0,38 a 0,49 para os teores de lignina.

Meder et al. (1999) avaliando as características químicas de *Pinus radiata*, encontraram coeficientes de determinação de 0,87 para extrativos; 0,84 para lignina Klason e de 0,58 para carboidratos totais preditos pela técnica NIR.

Em trabalho de Viana et al. (2010), para prever características químicas da madeira de *Eucalyptus* aos 3 anos de idade através da espectroscopia no NIR, os modelos desenvolvidos para estimar o teor de lignina total apresentaram  $R^2_{cv}$  entre 0,40 e 0,73 e RPD entre 0,9 e 1,9. Para os autores, a técnica no NIR produziu resultados satisfatórios para estimar propriedades tecnológicas em madeiras juvenis de *Eucalyptus*.

O melhor resultado para a predição de modelos da relação S/G da lignina deste trabalho apresentou  $R^2_{cv}$  de 0,18 e RPD de 1,10, obtido pela leitura na madeira moída pela esfera integradora nos 117 discos.

Viana et al. (2010) também realizaram predição da relação S/G da madeira de *Eucalyptus* aos 3 anos de idade plantados em diferentes locais, encontrando  $R^2_{cv}$  de 0,04 a 0,81 e RPD entre 0,3 a 2,3. Em trabalho de Alves et al. (2011) as predições de modelos utilizando a técnica NIR para a relação siringil guaiacil (S/G) da madeira de *E. Globulus* apresentou  $R^2_{cv}$  igual a 0,97, RMSE<sub>cv</sub> de 0,025 RPD de 5,7 para predição da relação S/G da lignina.

Os resultados com baixos desempenhos encontrados para os 39 materiais clonais estudados podem ser explicados pela amostragem indireta realizada neste trabalho, onde é evidenciado que não existe modelo suficientemente capaz de prever características químicas quando a análise de laboratório (valores de referência) é realizada em amostra diferente daquela onde o espectro no infravermelho próximo foi coletado.

### 5.2.2.3 Anatomia da madeira e relação cerne alburno

As estatísticas associadas aos modelos preditos para os componentes anatômicos, ou seja, o comprimento, largura, diâmetro do lume, espessura da parede celular das fibras, comprimento e largura do elemento de vaso, além da relação cerne alburno (C/A) da madeira dos clones de *Eucalyptus* estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Características dos modelos para predição dos componentes anatômicos e C/A da madeira de clones de *Eucalyptus*. (continua)

<b>Comprimento de Fibra</b>								
Espectro	N	Trat	R <sup>2</sup> c	RMSEc	R <sup>2</sup> cv	RMSEcv	VL	RPD
Fib Mad		-	0,087	0,052	0,040	0,054	3	1,03
Esf Mad	117	-	0,009	0,055	-	0,055	1	1,01
Esf Pó		-	0,059	0,055	0,030	0,057	1	0,98
Fib Mad	39	-	0,043	0,045	-	0,047	1	1,00
Esf Mad		-	0,016	0,045	-	0,049	1	0,96
Esf Pó		-	0,047	0,054	0,013	0,055	1	0,86
<b>Largura de Fibra</b>								
Espectro	N	Trat	R <sup>2</sup> c	RMSEc	R <sup>2</sup> cv	RMSEcv	VL	RPD
Fib Mad		-	0,0045	0,0014	-	0,0014	1	0,84
Esf Mad	117	-	0,0001	0,0014	-	0,0015	1	0,80
Esf Pó		-	0,0028	0,0014	-	0,0014	1	0,84
Fib Mad	39	-	0,0380	1,0020	-	0,0010	1	0,99
Esf Mad		-	0,0201	1,0120	-	0,0011	1	0,93
Esf Pó		-	0,0007	1,1670	-	0,0011	1	0,87
<b>Diâmetro de lume</b>								
Espectro	N	Trat	R <sup>2</sup> c	RMSEc	R <sup>2</sup> cv	RMSEcv	VL	RPD
Fib Mad		-	0,042	0,960	0,018	0,988	1	1,00
Esf Mad	117	-	0,015	0,974	-	0,999	1	0,99
Esf Pó		-	0,001	0,001	-	0,001	1	0,90
Fib Mad		-	0,100	0,844	0,009	0,884	1	1,02
Esf Mad	39	-	0,033	0,875	-	0,958	1	0,94
Esf Pó		-	0,034	0,874	-	0,958	1	0,94
<b>Espessura de parede celular</b>								
Espectro	N	Trat	R <sup>2</sup> c	RMSEc	R <sup>2</sup> cv	RMSEcv	VL	RPD
Fib Mad		-	0,029	0,514	0,017	0,518	1	1,01
Esf Mad	117	-	0,004	0,484	-	0,562	1	0,93
Esf Pó		-	0,017	0,001	-	0,001	1	0,67
Fib Mad		-	0,037	0,476	0,007	0,505	1	0,97
Esf Mad	39	-	0,004	0,484	-	0,562	1	0,87
Esf Pó		-	0,014	0,518	-	0,531	1	0,93

Tabela 6 – Características dos modelos para predição da análise química molecular da madeira de clones de *Eucalyptus*. (conclusão)

<b>Comprimento de vaso</b>								
Espectro	N	Trat	R <sup>2</sup> c	RMSEc	R <sup>2</sup> cv	RMSEcv	VL	RPD
Fib Mad		-	0,010	0,577	-	0,591	1	0,99
Esf Mad	117	-	0,001	0,580	-	0,594	1	0,98
Esf Pó		-	0,010	0,578	-	0,592	1	0,99
Fib Mad		-	0,009	0,411	-	0,463	1	0,90
Esf Mad	39	-	0,010	0,411	-	0,455	1	0,92
Esf Pó		-	0,008	0,578	-	0,590	1	0,71
<b>Largura de vaso</b>								
Espectro	N	Trat	R <sup>2</sup> c	RMSEc	R <sup>2</sup> cv	RMSEcv	VL	RPD
Fib Mad		-	0,022	0,230	0,015	0,235	1	0,99
Esf Mad	117	-	0,032	0,229	0,006	0,235	1	0,99
Esf Pó		-	0,010	0,032	0,004	0,032	1	0,72
Fib Mad	39	-	0,020	0,153	-	0,164	1	0,96
Esf Mad		-	0,032	0,152	0,004	0,157	1	1,00
Esf Pó		-	0,002	0,232	-	0,238	1	0,66
<b>Relação Cerne/Alburno</b>								
Espectro	N	Trat	R <sup>2</sup> c	RMSEc	R <sup>2</sup> cv	RMSEcv	VL	RPD
Fib Mad		-	0,016	0,286	0,002	0,291	1	1,00
Esf Mad	117	-	0,014	0,286	-	0,294	1	0,98
Esf Pó		-	0,014	0,286	-	0,294	1	0,98
Fib Mad		-	0,016	0,286	0,002	0,291	1	0,92
Esf Mad	39	-	0,014	0,286	-	0,294	1	0,91
Esf Pó		-	0,023	0,261	-	0,275	1	0,97

Fib Mad: Fibra ótica na madeira maciça; Esf Mad: Esfera de integração na madeira maciça; Esf Pó: Esfera de integração na madeira moída; N: Número de amostras; Trat: Tratamento matemático; R<sup>2</sup>c: Coeficiente de determinação da calibração; RMSEc: Raiz do erro padrão médio da calibração; R<sup>2</sup>cv: Coeficiente de determinação da validação cruzada; RMSEcv: Raiz do erro padrão médio da validação cruzada; VL: Número de variáveis latentes; RPD: relação de desempenho do desvio.

Fonte: Da autora (2017)

As predições obtidas para os caracteres anatômicos e C/A da madeira dos materiais clonais analisados apresentaram baixos coeficientes de desempenhos, tanto para a madeira maciça quanto moída, utilizando a esfera de integração ou fibra ótica. Demonstrando assim a incapacidade da técnica NIRS obter modelos que consigam explicar e prever os caracteres anatômicos da madeira, com os materiais clonais analisados.

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) avalia a qualidade do ajuste e valores de  $R^2_{cv}$  muito baixos indicam que predições feitas pelo modelo estão insatisfatórias. O desejável é que o intervalo dos dados de calibração cubra o intervalo de dados de validação, e como a madeira é um material biológico e heterogêneo existem diferenças de lote para lote, pois novas amostras contêm novas fontes de variabilidade que não são consideradas na fase de calibração.

Em trabalho com seis clones de *Eucalyptus* Viana et al. (2009) encontraram valores de  $R^2_{cv}$  de 0,37 a 0,79 e RPD entre 1,2 e 2,3 para a calibração de modelo para predição de comprimento de fibra;  $R^2_{cv}$  de 0,22 a 0,67 e RPD de 1,0 a 1,9 para predição de largura de fibra;  $R^2_{cv}$  entre 0,014 a 0,70 e RPD de 0,8 a 1,8 para diâmetro de lume e para modelos preditos para espessura de parede celular com  $R^2_{cv}$  variando de 0,01 a 0,73 e RPD de 0,9 a 1,9. Os coeficientes encontrados pelos autores para as características anatômicas encontram-se mais elevados do que os resultados deste trabalho.

### 5.3 Matriz de correlação

Na Tabela 8 estão apresentados os resultados da análise de correlação simples realizada entre as características avaliadas na madeira dos clones de *Eucalyptus*. Observa-se, de modo geral, que as correlações foram de baixa magnitude e não significativas. Correlações de elevada magnitude ocorreram entre o teor de carbono fixo e o de materiais voláteis (-0,99), teor de lignina insolúvel e o de lignina total (0,95), fração parede com o diâmetro do lume (-0,80) e com a espessura da parede (0,87).

Tabela 8 – Matriz de correlação simples entre as características da madeira de clones de *Eucalyptus*.

	DB	TMV	TCz	TCF	LT	LI	LS	S/G	CF	LF	DL	EP	CV	LV	C/A	FP
DB	1															
TMV	-0,42**	1														
TCz	0,21	-0,50**	1													
TCF	0,42**	<b>-0,99**</b>	0,46**	1												
LT	0,01	-0,32**	0,07	0,32**	1											
LI	0,01	-0,30**	0,07	0,30**	<b>0,95**</b>	1										
LS	-0,04	-0,06	-0,01	0,06	0,12*	-0,16	1									
S/G	-0,01	0,12	-0,17	-0,12	-0,25	-0,41**	0,57**	1								
CF	-0,20	0,22	-0,30*	-0,21	-0,22	-0,21	-0,03	0,27	1							
LF	0,11	0,13	-0,03	-0,13	-0,22	-0,23	0,05	0,10	-0,17	1						
DL	0,06	-0,08	0,09	0,08	-0,15	-0,14	-0,02	0,14	-0,17	0,50**	1					
EP	-0,01	0,22	-0,17	-0,22	-0,06	-0,08	0,08	0,00	0,04	0,51**	-0,45**	1				
CV	0,02	-0,30*	0,19	0,30*	0,06	0,07	-0,03	-0,18	-0,24	0,32**	0,49**	-0,16	1			
LV	-0,23	-0,05	-0,26	0,07	0,06	0,09	-0,07	-0,15	0,12	-0,31**	0,01	-0,22	0,04	1		
C/A	0,20	-0,29**	0,11	0,30*	0,33**	0,36**	-0,10	0,04	-0,33**	-0,13	-0,01	-0,11	-0,11	0,00	1	
FP	0,01	0,18	-0,14	-0,18	0,03	0,02	0,05	-0,10	0,08	0,11	<b>-0,80**</b>	<b>0,87**</b>	-0,33**	-0,23	-0,09	1

DB: Densidade básica ( $\text{kg.m}^{-3}$ ); TMV: Teor de materiais voláteis (%); TCz: Teor de cinzas (%); TCF: Teor de carbono fixo (%); LT: Teor de lignina total (%); LI: Teor de lignina insolúvel (%); Teor de lignina solúvel (%); S/G: razão entre a lignina siringil (S) e guaiacil (G) (mol/mol); CF: Comprimento de fibra (mm); LF: Largura da fibra ( $\mu\text{m}$ ); DL: Diâmetro de lume ( $\mu\text{m}$ ); EP: Espessura de parede celular ( $\mu\text{m}$ ); CV: Comprimento de vaso ( $\mu\text{m}$ ); LV: Largura de vaso ( $\mu\text{m}$ ); C/A: relação cerne alburno (%); FP: Fração parede (%); \*: significativo ao nível de 5%; \*\*: significativo ao nível de 1%.

Fonte: Da autora (2017).

A correlação negativa e altamente significativa entre o teor de carbono fixo e o teor de materiais voláteis é esperado e está de acordo com Brito e Barrichelo (1978). Segundo Trugilho e Silva (2001a), a eliminação dos materiais voláteis no processo de carbonização provoca um aumento natural no teor de carbono fixo, ou seja, existe uma tendência inversa entre os dois teores. A tendência inversa entre o teor de carbono fixo e materiais voláteis também foi constatada por Brand (2010).

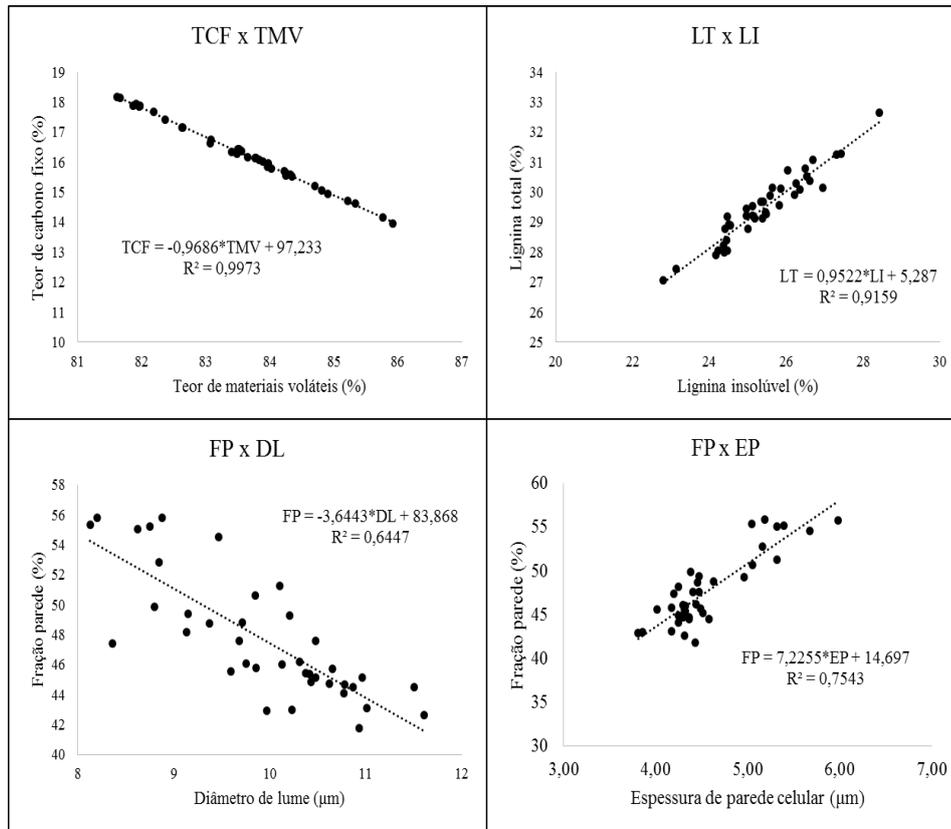
A densidade básica não apresentou correlação significativa com os teores de lignina na madeira, resultado que corrobora ao observado por Trugilho et al. (2001b), que avaliaram 10 clones de *Eucalyptus* aos 7 anos de idade. Entretanto, apresentou correlação positiva e negativa com o teor de carbono fixo e materiais voláteis, respectivamente, porém foram de baixa magnitude. Em contrapartida Couto (2014) em trabalho com madeira de *Corymbia* e clones de *Eucalyptus* para a produção de carvão vegetal siderúrgico encontrou correlação positiva e significativa da espessura de parede e fração parede da fibra, sendo de 0,68 para a espessura e de 0,85.

O diâmetro de lume e a fração de parede celular apresentaram correlação negativa e significativa, demonstrando que quando a madeira apresenta menor diâmetro do lume de suas fibras, conseqüentemente apresentará maior espessura de parede celular, característica desejável na madeira destinada a produção energética. Segundo Mallan (1995) a espessura da parede das fibras está intimamente relacionada com a densidade da madeira, entretanto esse resultado não foi observado no presente trabalho. Na madeira, geralmente a largura das fibras não é muito variável porém a espessura da parede celular sofre maiores variações.

A fração parede também apresentou forte correlação positiva e significativa com a espessura da parede das fibras. Este resultado era esperado, pois a fração parede representa a relação em porcentagem da espessura da parede celular em relação a largura da fibra, em que quanto maior for a espessura da parede maior também será a fração de parede celular do material fibroso.

Na Figura 12 estão mostradas as relações funcionais obtidas entre o teor de materiais voláteis e o de carbono fixo, teor de lignina total e lignina insolúvel, fração parede com diâmetro do lume e com a espessura da parede das fibras.

Figura 12 – Relações funcionais entre algumas características da madeira.



TCF: Teor de carbono fixo (%); TMV: Teor de materiais voláteis (%); LT: Teor de lignina total (%); LI: Teor de lignina insolúvel (%); FP: Fração parede celular (%); DL: Diâmetro de lume ( $\mu\text{m}$ ); EP: Espessura de parede celular ( $\mu\text{m}$ ).

Fonte: Da autora (2017).

Pela Figura 12 pode-se observar a tendência inversamente proporcional do teor de materiais voláteis com o teor de carbono fixo da madeira e também a mesma tendência inversa da fração parede celular com o diâmetro de lume da fibra. Os teores de lignina, total e insolúvel, e a fração parede e espessura da parede celular apresentaram tendência inversa.

## 6 CONCLUSÃO

Pelos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- a) Os valores médios dos dados de referência deste trabalho, como densidade básica, componentes anatômicos e componentes químicos da madeira estão de acordo com valores encontrados na literatura;
- b) Pela análise de componentes principais (PCA) dos espectros obtidos na madeira maciça não foi possível distinguir as três regiões radiais em que foram realizadas as leituras no disco (interna, mediana e externa);
- c) O melhor desempenho encontrado nas predições através da regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R) das propriedades da madeira foi a predição realizada para a densidade básica;
- d) Para a predição da densidade básica a média por clone mostrou melhor desempenho do que a predição realizada a partir dos dados com as repetições (três árvores) por clone e a via de aquisição que permitiu este resultado foi a leitura pela esfera de integração realizada na madeira maciça (disco do DAP);
- e) Para predição dos componentes químicos como teor de materiais voláteis e carbono fixo, teor de lignina total e insolúvel e relação S/G da lignina a técnica não se mostrou eficiente, apresentando baixos desempenhos;
- f) As predições para os caracteres anatômicos como dimensões de fibras, vasos e também para a relação C/A mostraram desempenhos muito baixos, mostrando através deste trabalho a inviabilidade da técnica NIRS para predição destas características pela amostragem adotada;
- g) Considerando o método de amostragem indireto (espectro obtido no disco do DAP e dados de referência obtido da média nas porções longitudinais do fuste) e que foram utilizados materiais clonais, ou seja, de baixa variabilidade, recomenda-se a utilização da técnica NIR para predição da densidade básica na madeira maciça utilizando a esfera de integração;
- h) Pelos resultados obtidos da matriz de correlação entre os dados de referência analisados na madeira é possível notar que estes não apresentaram correlações de altas magnitudes entre si, exceto em poucas características.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, A.; SIMÕES, R.; STACKPOLE, D. J. Determination of the syringyl/guaiacyl ratio of *Eucalyptus globulus* wood lignin by near infrared-based partial least squares regression models using analytical pyrolysis as the reference method. **Journal of near Infrared Spectroscopy**, v. 19, n. 5, p. 343-348, 2011.
- ARANTES, M. D. C. **Variação nas características da madeira e do carvão de um clone de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake**. 2009, 149 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.
- ARAÚJO, A. C. C.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; BRAGA, P. P. C.; LIMA, R. V.; PROTÁSIO, T. P. Efeito da relação siringil/guaiacil e de fenóis derivados da lignina nas características da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus* spp. **Scientia Forestalis**, v. 44, n. 110, p.405-414, jun. 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941: Madeira: determinação da densidade básica**. Rio de Janeiro, 2003, 6 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112: Carvão vegetal: análise imediata: método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1986, 5 p.
- BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; SILVA, V. L.; COLODETTE, J. L. Determinação da relação siringil/guaiacil da lignina em madeiras de eucalipto por pirólise acoplada à cromatografia gasosa e espectrometria de massas (PI CG/EM). **Química Nova**, Vol. 31, N. 8, 2035-2041, 2008.
- BARRICHELO, L. E. G. Estudo da variação longitudinal da densidade básica de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 1992, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: SBF, 1992, p. 726-731.
- BATISTA, D. C.; KLITZKE, R. J.; TABORDA, C. V. S. Densidade básica e retratibilidade da madeira de clones de três espécies de *Eucalyptus*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 20, n. 4, p. 665-674, out.-dez., 2010.
- BAUNSGAARD, D.; NORGAARD, L.; GODSHALL, M.A. Fluorescence of raw cane sugars valuated evaluated by chemometrics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Easton, v.48, p.4955-4962, 2000.
- BIRKETT, M. D.; GAMBINO, M. J. T. Estimation of pulp kappa number with near infrared spectroscopy. **Tappi Journal**; 9 (72): 193-197p. 1989.
- BORIN, V. **Aplicação de quimiometria e espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de lubrificantes**. 2003, 104p. (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

BOTREL, M. C. G.; TRUGILHO, P. F.; ROSADO, S. C. S.; SILVA, J. R. M. Seleção de clones de *Eucalyptus* para biomassa florestal e qualidade da madeira. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 86, p. 237-245, jun. 2010.

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

BRERETON, R. G. **Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant**. Chichester, Wiley, p. 489. 2003.

BRERETON, R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. **Analyst**. V.125, p.2125-2154, 2000.

BRITO, J. O. O uso energético da madeira. **Estudos avançados**. V. 21 N. 59. 2007.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Características do eucalipto como combustível: análise química imediata da madeira e da casca. **IPEF**, n.16, p.63-70, 1978.

BROWNING, B. L. **The chemistry of wood**. New York: John Wiley & Sons, 689 p. 1963.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 808 p.

CHAIX, G.; KOKUTSE, RATOVOOMBOAHANGY, B.; GUIBAL, D.; RANDRIANJAFY, H.; RAKOTONDRAOELINA, H.; BRANCHERIAU, L.; RAKOTOVOLOLONALIMANANA, H.; HEIN, P. R. G.; RAMANANANTOANDRO, T. Prediction of radial and tangential shrinkages by near-infrared spectroscopy: an example for *Tectona grandis* from Togo and for *Liquidambar styraciflua* from Madagascar. **Cerne**, Lavras, v.16, Suplemento, p. 66-73, jul. 2010.

COSTA, C. G.; CALLADO, C. H.; CORADIN, V. T. R.; CARMELLO-GUERREIRO, S. M. Xilema. In: APPEZZATO-DA-GLORIA, B.; CARMELLO-GUERREIRO, S. M. (Eds.) **Anatomia Vegetal**. Viçosa: UFV, 2003, cap. 5. p. 129-154.

COUTO, A. M. **Influência das propriedades anatômicas, químicas e físicas da madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia* na qualidade do carvão para uso siderúrgico**. 2014, 174 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

CRUZ, C. R.; LIMA, J. T.; MUNIZ, G. I. B.; Variações dentro das árvores e entre clones das propriedades físicas e mecânicas da madeira de híbridos de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 64, p. 33-47, dez. 2003.

DELWICHE, S. R.; REEVES, J.B. The effect of spectral pretreatments on the pls modeling of agricultural products. **Near Infrared Spectroscopy Journal**, v.12, p.177-182, 2004.

DIESEL, K. M. F.; COSTA, F. S. L.; PIMENTA, A. S.; LIMA, K. M. G. Near-infrared spectroscopy and wavelength selection for estimating basic density in *Mimosa tenuiflora* [Willd.] Poiret wood. **Wood Science and Technology**, v. 48, n. 5, p. 949-959, 2014.

EVANGELISTA, W. V. **Caracterização da madeira de clones de *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh. e *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake, oriunda de consórcio agrossilvipastoril.** 2007. 120 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

FUJIMOTO, T.; KURATA, Y.; MATSUMOTO, K.; TSUCHIKAWA, S. Application of near infrared spectroscopy for estimating wood mechanical properties os small clear and full lenght lumber specimens. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Chinchester, v.16, p.529-537, 2008.

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

GEMPERLINE, P. **Practical Guide to Chemometrics**, 2. Ed. Boca Raton: Taylor and Francis, 2006. 520 p.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWING, C. H. (Eds) **Lignins**. New York: Wiley Interscience, 1971. p. 241-266.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

GOULART, M.; HASELEIN, C. R.; HOPPE, J. M.; FARIAS, J. A.; PAULESKI, D. T. Massa específica básica e massa seca de madeira de *Eucalyptus grandis* sob o efeito do espaçamento de plantio e da posição axial no tronco. **Ciência Florestal**, v.13. p.167-175, 2003.

GUTIÉRREZ, A.; RODRÍGUEZ, I. M.; DEL RÍO, J. C. Chemical characterization of lignin fractions in industrial hemp bast fibers used formanufacturing high-quality paper pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. Easton, v. 54. n. 12. p. 2138-2144, mar, 2006.

HEIN, P. R. G. **Avaliação das propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla* por meio da espectroscopia no infravermelho próximo.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras), Lavras, MG. 88p. 2008.

HEIN, P. R. G.; CAMPOS, A. C. M.; TRUGILHO, P. F. LIMA, J. T.; CAHIX, G. Near infrared spectroscopy for estimating wood basic density in *Eucalyptus urophylla* and *Eucalyptus grandis*. **Cerne**, Lavras, v. 15. n. 2. p. 133-141. abr./jun. 2009.

HEIN, P. R. G.; LIMA, J. T.; CHAIX, G. Effects of sample preparation on NIR spectroscopic estimation of chemical properties of *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake wood. **Holzforchung**. Vol. 64. pp. 45–54. 2010b.

HEIN, P. R. G.; LIMA, J. T.; CHAIX, G. Otimização de calibrações baseadas em espectroscopia no infravermelho próximo para estimativa de propriedades da madeira de *Eucalyptus*. **Floresta**. v. 40. p. 615-624. 2010a.

HEIN, P. R. G.; CAMPOS, A. C. M.; LIMA, J. T.; TRUGILHO, P. F.; CHAIX, G. Estimativa da resistência e da elasticidade à compressão paralela às fibras da madeira de *Eucalyptus grandis* e *E. urophylla* usando a espectroscopia no infravermelho próximo. **Scientia Forestalis**. Piracicaba. v. 37. n. 82. p. 119-129. jun. 2009.

HEIN, P. R. G.; LIMA, J. T. TRUGILHO, P. F.; CHAIX, G. Estimativa do ângulo microfibrilar em madeira de *Eucalyptus urophylla* × *E. grandis* por meio da espectroscopia no infravermelho próximo. **Floresta e ambiente**. v.19(2), pp. 194-199. abr./jun. 2012.

HODGE, G. R.; WOODBRIDGE, W. C. Use of near infrared spectroscopy to predict lignin content in tropical and sub-tropical pines. **Journal of near Infrared Spectroscopy**. v. 12, n. 6. p. 381-390, 2004.

HOFFMEYER, P.; PEDERSEN, J. G. Evaluation of density and strength of Norway spruce by near infrared reflectance spectroscopy. **Holz als Roh- und Werkstoff**. v.53, pp.165- 170. 1995.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. Anuário Estatístico da Indústria Brasileira de Árvores: ano base 2015. Brasília. DF: IBA. 2016, 97p. Disponível em: [http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA\\_RelatorioAnual2016\\_.pdf](http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2016_.pdf). Acesso em: 10 jul, 2016.

KLITZKE, R. J.; SAVIOLI, D. L.; MUÑIZ, G. I. B.; BATISTA, D. C.; Caracterização dos lenhos de cerne, alburno e transição de jatobá (*Hymenaea sp.*) visando ao agrupamento para fins de secagem convencional. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 36, n. 80, p. 279-284, 2008.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**, 3ª edição revisada. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

KOPAC, J.; SALL, S. Wood: an important material in manufacturing technology. **Journal of material Processing Technology**. 133(1-2): 134-142, 2003.

LESTANDER, T. A.; JOHNSON, B.; GROTHAGE, M. NIR techniques create added values for the pellet and biofuel industry. **Bioresource Technology**, v.100, p.1589-1594, 2008.

LIA, Y.; LIA, P.; JIANG, L. Prediction of larch wood density by near-infrared spectroscopy and an optimal BP neural network using coupled GA and RSM. **Journal of Information and Computational Science**, 13:3783–3794, 2012.

LIMA, J. T.; BREESE, M. C.; CAHALAN, C. M. Genotype-environment interaction in wood basic density of *Eucalyptus* clones. New York: **Wood Science and Technology**, v. 34, n. 3, p. 197-206, 2000.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methods in lignin chemistry**, Berlin: Springer-Verlag. 1992, 578 p.

LIU, Z. C.; CAI, W. S.; SHAO, X. G. Outlier detection in near-infrared spectroscopic analysis by using Monte Carlo cross-validation. **Science in China Series B: Chemistry**. v. 51, n. 8, p. 751, August, 2008.

MALLAN, F. A. *Eucalyptus* improvement for lumber production. In: **Seminário internacional de utilização da madeira de eucalipto para serraria**, São Paulo, IPEF/IPT, Anais ..., São Paulo, IPEF/IPT, 05-06, abr., 1995. p.1-19.

MARTENS, H. E.; TORMOD, N. **Multivariate calibration**, New York: J. Wiley, 1989.

MEDER, R.; GALLAGHER, S.; MACKIE, K. L.; BÖHLER, H.; MEGLIN, R. R. 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.

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

MONTEIRO, T. C.; SILVA, R. V.; LIMA, J. T.; HEIN, P. R. G.; NAPOLI, A. Use of near infrared spectroscopy to distinguish carbonization processes and charcoal sources. **Cerne**, Lavras, v. 16, n. 3, p. 381-390, Sept. 2010.

MORI, F. A.; MENDES, L. M.; TRUGILHO, P. F.; CARDOSO, M. G. Utilização de eucaliptos e de madeiras nativas no armazenamento da aguardente de cana-de-açúcar. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v. 23, n. 3, p. 396-400, 2003.

NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; VALLE, M. L. A.; SOUSA, L. C.; VIEIRA, C. M. Qualidade da madeira de clones de *Eucalyptus* em diferentes idades para a produção de bioenergia. **Revista de Ciências Agrárias**, Belém, v. 56, n. 2, p. 139-148, 2013.

PANSHIN, A. J.; ZEEUW, C. **Textbook of wood technology**. 3ª ed., New York, McGraw Hill, 1980. 722p.

PROTÁSIO, T. P.; GOULART, S. L.; NEVES T. A.; ASSIS, M. R.; TRUGILHO, P. F. Clones comerciais de *Eucalyptus* de diferentes idades para o uso bioenergético da madeira. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 42, n.101, p. 113-127, 2014a.

PROTÁSIO, T. P.; NEVES, T. A.; REIS, A. A.; TRUGILHO, P. F. Efeito da idade e clone na qualidade da madeira de *Eucalyptus* spp. visando à produção de bioenergia. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 24, n. 2, p. 465-477, abr./jun. 2014b.

POUBEL, D. S.; GARCIA, R. A.; LATORRACA, J. V. F.; CARVALHO, A. M. Estrutura Anatômica e Propriedades Físicas da Madeira de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Floresta e Ambiente**; v.18(2), 2011. p. 117-126.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S. Dendroenergia: fundamentos e aplicações, 2. Ed. Rio de Janeiro: **Interciência**, 199 p. 2003.

PARREIRA, T. F. **Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada**. 2003, 91 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

OLIVEIRA, A. C.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; ALMEIDA, W.; PEREIRA, B. L. C.; CARDO, M. T. Parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus pellita* F. Muell. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 431-439, set. 2010.

OLIVEIRA, J. T. S. **Caracterização da madeira de eucalipto para a construção civil**. 1998, 429f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

PASQUINI, C. 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.

PEREIRA, B. L. C.; OLIVEIRA, A. C.; CARVALHO, A. M. M. L.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R.; SANTOS, L. C. Correlações entre a relação Cerne/Alburno da madeira de eucalipto, rendimento e propriedades do carvão vegetal. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 41, n. 98, p. 217-225, jun. 2013.

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

RAMALHO, R. S. **O uso de macerado no estudo anatômico de madeiras**. Viçosa: UFV; 1987.

RAMBO, M. K. D.; MACÊDO, L. P. R.; SILVA, M. M.; RAMBO, M. C. D. Predição por calibração multivariada dos parâmetros de qualidade de biomassas de café. **Ciência e Natura**, v.37 n.2, p. 374 – 380, 2015.

REIS, A. A.; MELO, I. C. N. A.; PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; CARNEIRO, A. D. C. O. Efeito de local e espaçamento na qualidade do carvão vegetal de um clone de *Eucalyptus urophylla* ST Blake. **Floresta e Ambiente**, v. 19, n. 4, p. 497-505, 2012.

SANDAK, J.; SANDAK, A.; MEDER, R. Tutorial: Assessing trees, wood and derived products with near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**. v. 24, p. 485–505, 2016.

SANTOS, R. C.; CARNEIRO, A. C. O.; CASTRO, A. F. M.; CASTRO, R. V. O.; BIANCHE, J. J.; SOUZA, M. M.; CARDOSO, M. T. Correlações entre os parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 39, n. 90, p. 221-230, jun. 2011.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R. Estimation of *Pinus radiata* D. Don tracheid morphological characteristics by near infrared spectroscopy. **Holzforschung**, Berlin, v. 58, p. 66-73, 2004.

SCHIMLECK, L. R.; JONES, P. D.; PETER, G. F.; DANIELS, R. F.; CLARK, A. Nondestructive estimation of tracheid length from sections of radial wood strips by near infrared spectroscopy. **Holzforschung**, v. 58, p. 375-381, 2004.

SCHIMLECK, L. R.; MICHELL, A. J.; RAYMOND, C. A.; MUNER, A. Estimation of basic density of *Eucalyptus globulus* using near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 29, p. 194-201, 1999.

SCHIMLECK, L. R.; MORA, C.; DANIELS, R. F. Estimation of the physical wood properties of green *Pinus taeda* radial samples by near infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, v.33, p. 2297-2305, 2003.

SEFARA, N. L.; CONRADIE, D.; TURNER, P. Progress in the use of near-infrared absorption spectroscopy as a tool for the rapid determination of pulp yield in plantation eucalypts. **Tappsa Journal**, v.53, n. 11, p. 15-17, 2000.

SEREGHETTI, G. C.; LANÇAS, K. P.; SARTORI, M. S.; REZENDE, M. A.; SOLER, R. R. Efeito do espaçamento no crescimento e na densidade básica da madeira de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* em florestas de ciclo curto. **Energia na Agricultura**, Botucatu, vol. 30, n. 3, p. 257-262, julho-setembro, 2015.

SILVA, D. A.; ALMEIDA, V. C.; VIANA, L. C.; KLOCK U.; MUÑIZ, G. I. B. Avaliação das propriedades energéticas de resíduos de madeiras tropicais com uso da espectroscopia NIR. **Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 21, n. 4, p. 561-568, Dec. 2014.

SILVA, D. A.; KUIASKI E. C.; ELOY, E.; BEHLING, A.; COLAÇO, C. M. Propriedades da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de energia. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 35, n. 84, p. 481-485, dec. 2015.

SILVA, D. A.; TRUGILHO, P. F. Comportamento dimensional da madeira de cerne e alburno utilizando-se metodologia de análises de imagem submetida a diferentes temperaturas. **Revista Cerne**, Lavras, v. 9, n. 1, p. 56-65, 2003.

SILVA, J. R. M.; MUNIZ, G. I. B.; LIMA, J. T.; BONDUELLE, A. F. Influência da morfologia das fibras na usinabilidade da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 3, p. 479-487, June, 2005.

SJÖSTROM, E. **Wood chemistry fundamentals and application**. New York: Academic Press, 1981.

SOARES, V. C.; BIANCHI, M. L.; TRUGILHO, P. F.; PEREIRA, A. J.; HÖFLER, J. Correlações entre as propriedades da madeira e do carvão vegetal de híbridos de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 38, n. 3, p. 543-549, 2014.

SOTELO, F. F. **Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização de petróleo: simulação de uma unidade de destilação atmosférica**. 2006, 154p. (Doutorado em Engenharia Química), Universidade de São Paulo, São Paulo.

SOUSA, L. C.; GOMIDE, J. L.; BALLEIRINI R. S. Importância da amostragem no uso da espectroscopia NIRS para caracterização de madeiras. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL DE CELULOSE, 7... 2007. Belo Horizonte, **Proceedings...** Belo Horizonte, 2007.

TREVISAN, H.; TIEPPO, F. M. M.; CARVALHO, A. G.; LELIS, R. C. C. Avaliação de propriedades físicas e mecânicas da madeira de cinco espécies florestais em função da deterioração em dois ambientes. **Revista Árvore**, v. 31, n. 1, p. 93-101, 2007.

TRUGILHO, P. F.; BIANCHI, M. L.; ROSADO, S. C. S.; LIMA, J. T. Qualidade da madeira de clones de espécies e híbridos naturais de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, n. 73, p. 55-62, 2007.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Cerne**, Lavras, v. 2, n. 1, p. 94-111, jan./jun. 1996.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MORI, F. A.; LINO, A. L. Avaliação de clones de *Eucalyptus* para produção de carvão vegetal. **Cerne**, v.7, n.2, p.104-114, 2001b.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; PÁDUA, F. A.; SORAGI, L. C.; ANDRADE, C. R. Deformação residual longitudinal (DRL) e tangencial (DRT) em seis clones de *Eucalyptus* spp. **Cerne**, v.12, n.3, p.279-286, 2006.

TRUGILHO, P. F.; SILVA, D. A. Influência da temperatura final de carbonização nas características físicas e químicas do carvão vegetal de jatobá (*Hymenea courbaril* L.). **Scientia Agraria**, vol. 2, núm. 1-2, 2001a.

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

TSUCHIKAWA, S.; SCHWANNINGER, M. A review of recent near-infrared research for wood and paper. **Applied Spectroscopy Reviews**, 48, 43-71, 2013.

THYGESEN, L. Determination of dry matter content basic density of Norway spruce by near infrared reflectance and transmittance spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, 2: 127-135, 1994.

VIA, B. K.; ZHOU, C.; ACQUAH, G.; JIANG W.; ECKHARDT, L. Near infrared spectroscopy calibration for wood chemistry: which chemometric technique is best for prediction and interpretation? **Sensors**, v. 14, p. 13532–13547, 2014.

VIANA, L. C. **Uso da espectroscopia no infravermelho próximo para predição de propriedades tecnológicas da madeira de *Eucalyptus***. 2008, 110 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira), Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

VIANA, L. C.; TRUGILHO, P. F.; HEIN, P. R. G.; SILVA, J. R. M.; LIMA, J. T. Modelos de calibração e a espectroscopia no infravermelho próximo para predição das propriedades químicas e da densidade básica da madeira de *Eucalyptus*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 20, n. 2, p. 367-376, abr.-jun., 2010.

VIANA, L. C.; TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; HEIN, P. R. G.; SILVA, J. R. M. Predicting the morphological characteristics and basic density of *Eucalyptus* wood using the NIRS technique. **Cerne**, Lavras, v. 15, n. 4, p. 421-429, out./dez., 2009.

WILLIAMS, P. C.; NORRIS, K. **Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries**. Second Edition, St. Paul, Minnesota, USA: American Association of Cereal Chemists, Inc. 2001.