

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS RURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FLORESTAL**

Talita Baldin

**AVALIAÇÃO DA MADEIRA DE *Eucalyptus benthamii* MAIDEN &
CAMBAGE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO, COM VISTAS À PRODUÇÃO DE CELULOSE**

Santa Maria, RS
2018

Talita Baldin

**AVALIAÇÃO DA MADEIRA DE *Eucalyptus benthamii* MAIDEN & CAMBAGE POR
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO, COM VISTAS À
PRODUÇÃO DE CELULOSE**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Área de concentração em Tecnologia da Madeira, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de Doutora em Engenharia Florestal.

Orientador: Profº Drº José Newton Cardoso Marchiori

Santa Maria, RS
2018

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo (a) autor (a).

Baldin, Talita

AVALIAÇÃO DA MADEIRA DE *Eucalyptus benthamii* MAIDEN & CANNING POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO, COM VISTAS À PRODUÇÃO DE CELULOSE / Talita Baldin.- 2018.

76 p.; 30 cm

Orientador: José Newton Cardoso Marchiori
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Rurais, Programa de Pós Graduação em Engenharia Florestal, RS, 2018

1. Anatomia da madeira 2. Avaliação não destrutiva 3. Modelos de calibração 4. Qualidade da madeira 5. Química da madeira I. Cardoso Marchiori, José Newton II. Título.

© 2018

Todos os direitos autorais reservados a Talita Baldin. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

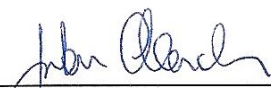
E-mail: talita.baldin@hotmail.com

Talita Baldin

**AVALIAÇÃO DA MADEIRA DE *Eucalyptus benthamii* MAIDEN &
CAMBAGE POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO, COM VISTAS À PRODUÇÃO DE CELULOSE**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Florestal, Área de concentração em Tecnologia
da Madeira, da Universidade Federal de Santa
Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutora em Engenharia
Florestal.

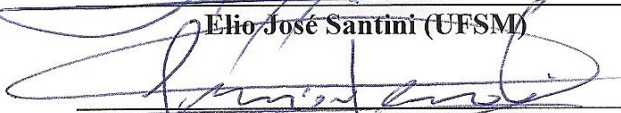
Aprovada em 29 de maio de 2018:



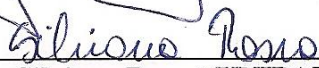
José Newton Cardoso Marchiori (UFSM)
(Presidente/Orientador)



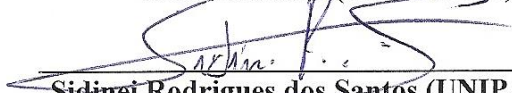
Elio José Santini (UFSM)



Luciano Denardi (UFSM)



Silvana Rosso (UNIPAMPA)



Sidinei Rodrigues dos Santos (UNIPAMPA)

Santa Maria, RS

2018

RESUMO

AVALIAÇÃO DA MADEIRA DE *Eucalyptus benthamii* MAIDEN & CANNING POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO, COM VISTAS À PRODUÇÃO DE CELULOSE

AUTORA: Talita Baldin

ORIENTADOR: José Newton Cardoso Marchiori

A análise da qualidade da madeira para produção de celulose é uma técnica de rotina nas empresas e inclui métodos demorados, normalmente caros e que exigem a amostragem destrutiva das árvores. No entanto, o uso de práticas não destrutivas tem crescido e se destacado em qualificações de processos e produtos, e também em programas de melhoramento genético florestal, pois permitem a seleção de árvores ainda no povoamento. A espectroscopia no infravermelho próximo (*Near Infrared Spectroscopy*, NIRS) é uma técnica não destrutível, rápida e acurada, aplicável em um grande número de amostras e tem se mostrado como uma ferramenta eficiente na determinação das propriedades químicas, anatômicas, físicas e mecânicas da madeira. O objetivo deste estudo, foi caracterizar a madeira de *Eucalyptus benthamii* quanto a sua constituição anatômica e química e o seu potencial para produção de polpa celulósica foi estimado por NIRS. As avaliações anatômicas e químicas da madeira foram realizadas seguindo metodologias comumente empregadas em laboratórios. Para o desenvolvimento dos modelos de calibração 87 árvores, sendo 75 de *E. benthamii*, quatro de *E. dunnii*, quatro de *E. grandis* e quatro de *E. saligna* foram transformadas em cavacos. Parte desse material serviu para as análises de cinzas, extrativos, lignina, holocelulose, densidade básica e rendimento em polpa celulósica, outra parte foi moída para aquisição dos espectros, que posteriormente foram correlacionados aos valores laboratoriais. A calibração do modelo foi determinada por análise de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS). A seleção dos modelos foi tomada com base nos critérios estatísticos de coeficiente de determinação (R^2), erro médio da validação cruzada (RMSECV), desvio residual de previsão (RPD) e do número de variáveis latentes (VLs). Os valores encontrados para a anatomia e química da madeira permaneceram dentro da faixa considerada ideal para produção de celulose. Os modelos de calibração apresentaram ajustes satisfatórios para o rendimento total em celulose ($R^2=0,83$), densidade básica de madeira ($R^2=0,73$), teor de holocelulose ($R^2=0,82$), lignina total ($R^2=0,74$) e lignina Klason ($R^2=0,82$), e a sua utilização comercial é recomendada para predição de amostras desconhecidas. A técnica NIRS se mostrou promissora para prever a qualidade da madeira de *Eucalyptus benthamii* para a indústria de celulose. Os resultados dos modelos matemáticos de calibração foram satisfatórios para os propósitos da empresa CMPC – Celulose Riograndense que, inclusive, já estão utilizando-os para acelerar o programa de melhoramento genético do *E. benthamii*.

Palavras-chave: Anatomia da madeira. Avaliação não destrutiva. Modelos de calibração. Qualidade da madeira. Química da madeira.

ABSTRACT

USE OF NEAR INFRARED SPECTROSCOPY (NIRS) TO EVALUATE THE WOOD OF *Eucalyptus benthamii* MAIDEN & CAMBAGE FOR PRODUCTION OF CELULOSE

AUTHOR: Talita Baldin

ADVISOR: José Newton Cardoso Marchiori

Analysis of wood quality is a routine practice in the cellulose industry. However, most traditional methods of analysis are time-consuming, expensive, and require destruction of trees being sampled. Therefore, the use of non-destructive techniques has become of great interest for characterization of wood quality. Additionally, non-destructive techniques have great application in genetic improvement programs, since they allow selection of trees that are still in the stands. Near Infrared Spectroscopy (NIRS) is a non-destructible, fast, and reliable technique that can be applied in many different samples. NIR has been shown to be an efficient tool in determining the chemical, anatomical, physical, and mechanical properties of wood. The aimed of this study was to characterize the wood of *Eucalyptus benthamii* as to its anatomical and chemical constitution. Additionally, the potential of using *Eucalyptus benthamii* wood to produce cellulosic pulp was estimated by NIRS. Evaluation of anatomical and chemical traits of the wood was carried out following traditional methodologies commonly used in laboratories. For the development of the calibration models 87 trees were used (75 of *E. benthamii*, 4 of *E. dunnii*, 4 of *E. grandis*, and 4 of *E. saligna*). A portion of the sample was used for analysis of ash, extractives, lignin, holocellulose, basic density, and cellulosic pulp yield. Another partion was milled and used to acquire the spectra, which were later correlated to laboratory values. Calibration of the model was determined by partial least squares (PLS) regression analysis. Selection of the best models was based on the following statistical criteria: coefficient of determination (R^2), mean cross-validation error (RMSECV), residual forecast deviation (RPD), and number of latent variables (VLs). The values observed for anatomical and chemical traits of *Eucalyptus benthamii* wood remained within the range considered appropriate for cellulose production. NIRS calibration models presented satisfactory adjustments for pulp yield ($R^2 = 0.83$), wood density ($R^2 = 0.73$), holocellulose content ($R^2 = 0.82$), total lignin content ($R^2 = 0.74$), and Klason lignin content ($R^2 = 0.82$). The NIRS models developed in this study present a viable commercial tool for carachterization of samples of *Eucalyptus benthamii* wood for the cellulose industry. Noteworthy, CMPC - Celulose Riograndense has implemented these prediction models in their program to accelerate the genetic improvement of *E. benthamii*.

Keywords: Wood anatomy and chemistry. Near-Infrared Spectroscopy. Non-destructible technique. Prediction models. Wood quality.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	8
1.1 OBJETIVOS	11
1.1.1 Objetivo geral	11
1.1.2 Objetivos específicos	11
1.2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	12
2 CAPÍTULO I: DESCRIÇÃO ANATÔMICA E QUÍMICA DA MADEIRA DE <i>Eucalyptus benthamii</i> PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE	14
2.1 INTRODUÇÃO.....	14
2.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	17
2.2.1 Caracterização geral do experimento	17
2.2.2 Obtenção das amostras e descrição anatômica da madeira	18
2.2.3 Obtenção das amostras e caracterização química da madeira	19
2.2.4 Determinação da densidade básica da madeira	20
2.2.5 Cozimentos kraft	20
2.2.6 Análise estatística	23
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
2.3.1 Descrição e análise anatômica da madeira de <i>Eucalyptus benthamii</i>	23
2.3.2 Densidade básica e análise química da madeira de <i>Eucalyptus benthamii</i>	27
2.3.4 Cozimentos Kraft	30
2.4 CONCLUSÃO.....	34
2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	35
3 CAPÍTULO II: PREDIÇÃO DA QUALIDADE DA MADEIRA DE <i>Eucalyptus benthamii</i> PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE POR ESPECTROSCOPIA NO INFREVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)	42
3.1 INTRODUÇÃO.....	42
3.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	44
3.2.1 Material utilizado e localização do experimento	44
3.2.2 Preparação das amostras para construção dos modelos de calibração	44
3.2.2.1 Amostragem inicial.....	44
3.2.2.2 Aquisição dos primeiros espectros	46
3.2.2.3 Amostragem das árvores selecionadas e obtenção de novos espectros.....	47
3.2.3 Caracterização da madeira em laboratório	47
3.2.4 Desenvolvimento dos modelos de calibração	48
3.2.5 Seleção dos modelos de calibração	49

3.2.6 Avaliação final do povoamento de <i>Eucalyptus benthamii</i>	49
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
3.3.1 Análises laboratoriais para calibração dos modelos NIRS	50
3.3.2 Análise dos espectros da madeira	50
3.3.3 Calibração dos modelos NIRS	52
3.3.3.1 <i>Calibrações de modelos matemáticos para as características químicas da madeira</i> ..	52
3.3.3.2 <i>Calibração para a densidade básica da madeira</i>	56
3.3.3.2 <i>Calibração para o rendimento total em polpa celulósica</i>	58
3.3.4 Predição da qualidade da madeira de <i>Eucalyptus benthamii</i> para produção de celulose	59
3.4 CONCLUSÃO	63
3.5 REFERENCIAS BIBLIGRÁFICAS	64
4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
ANEXO A – Valores das propriedades químicas e cozimentos kraft determinadas em laboratório para as amostras de <i>Eucalyptus</i>	71

1 INTRODUÇÃO GERAL

No setor florestal atual, globalizado e altamente competitivo, a demanda por produtos com qualidade e elevados patamares de produtividade tem aumentado a concorrência entre as empresas. Desta forma, a busca por qualidade tem gerado uma corrida incessante por desenvolvimento tecnológico e aprimoramento da produção.

Um diagnóstico fiável das características da matéria-prima utilizada é uma atividade rotineira nas indústrias de base florestal. A análise da madeira, por exemplo, geralmente requer muito tempo (dias ou meses) para ser determinada em laboratório, além de ser um processo normalmente caro, aplicável em um número restrito de amostras e, na maioria das vezes, utiliza métodos destrutivos. No entanto, para a caracterização de seus produtos, as empresas que trabalham com a produção florestal demandam métodos rápidos e precisos, que possam ser aplicados em um grande número de amostras obtidas, preferencialmente, de árvores vivas do povoamento, para que as propriedades da madeira possam ser mapeadas e melhoradas geneticamente, visando seu melhor aproveitamento e a redução dos custos.

Nesse cenário, é crescente a adoção de metodologias de avaliação não destrutivas da madeira, visando reduzir custos e tempo nas análises com vistas a direcionar a melhor forma de uso deste material. A espectroscopia no infravermelho próximo (*Near Infrared Spectroscopy*, NIRS) tem se mostrado como uma ferramenta eficiente no controle de qualidade de produtos e processos industriais. NIRS é uma técnica rápida e acurada, aplicável em um grande número de amostras e que pode ser utilizada em qualquer substância cujas moléculas contenham, principalmente, ligações C-H, O-H, N-H, S-H ou C=O (MUNIZ et al., 2012). Adicionalmente não requer o uso de reagentes químicos, é parcialmente independente de erros de operador, e utiliza amostras com reduzida preparação prévia. Estes benefícios a tornam interessante em diversos ramos, como, agricultura, têxtil, alimentícia, farmacêutica, médica, polímeros, papel e celulose.

Para a madeira, a tecnologia NIRS surge como um método que pode ser considerado não invasivo, capaz de predizer propriedades químicas (MEDER et al., 1999; PECORARO et al., 2015), anatômicas (HEIN et al., 2012), físicas (ROSSO et al., 2013) e mecânicas (KELLEY et al., 2004) além de auxiliar na distinção de madeiras semelhantes (GU et al., 2014; YANG et al. 2012). Esse tipo de análise também é de grande valia para os programas de melhoramento genético, visto que muitas vezes não é possível abater a árvore que é um material genético único e de valor para o avanço das gerações (ESTOPA, 2017).

O infravermelho próximo é a região espectral situada logo após o visível, e abrange a radiação com os números de onda no intervalo de 12.000 a 4000 cm^{-1} . A técnica NIRS está baseada na espectroscopia vibracional, que mede a interação da luz com as ligações químicas do material em estudo. Segundo Costa Filho (2003), a interação da radiação NIRS com materiais sólidos granulares, tais como a serragem da madeira, ocorre de forma que cada partícula do sistema atua como um ponto de espalhamento da luz, podendo provocar os fenômenos de reflexão, transmissão, refração, difração e absorção da luz incidente.

Assim, na espectroscopia NIRS, o aparelho chamado espectrômetro emite radiação infravermelha sobre o material (sólido ou líquido) e os sensores são os responsáveis por captar as oscilações nas vibrações moleculares dos seus constituintes químicos, gerando uma assinatura espectral única. A análise de dados espectrais e o desenvolvimento de modelos preditivos baseados em espectros são possíveis com o uso de técnicas de análise univariada e ou multivariada de dados. Desse modo, informações obtidas no espectrômetro, são correlacionadas com informações das propriedades da madeira, determinadas por métodos convencionais em laboratórios.

Se o espectrômetro de infravermelho próximo for calibrado com precisão, reporta Santos et al. (2009), é possível pela análise dos espectros, predizer várias propriedades da madeira e da polpa celulósica, por exemplo. Essa calibração consiste em utilizar dados de análises laboratoriais confiáveis e correlacionar os espectros com as características da madeira ou da polpa. Birkett e Gambino, pioneiros em pesquisas desse cunho, já na década de 80 alertaram sobre o potencial da técnica para determinar propriedades de interesse da indústria de polpa celulósica (BIRKETT; GAMBINO, 1989; MUNIZ et al., 2012).

Atualmente, a tecnologia de reflexão difusa no infravermelho próximo é empregada em larga escala na determinação de características da madeira para fabricação de celulose e papel, principalmente com espécies do gênero *Eucalyptus*, matéria-prima mundialmente utilizada nessa atividade. Da mesma forma, a literatura é muito bem documentada sobre pesquisas científicas com *Eucalyptus urophylla* (HEIN et al., 2012), *E. dunnii* (SAMISTRARO et al., 2009), *E. grandis*, *E. badjensis*, *E. paniculata*, *E. robusta*, *E. smithii*, *E. viminalis* (MAGALHÃES et al., 2005), *E. grandis* (VIANA et al., 2010), *E. globulus*, *E. grandis*, *E. urophylla* (MILAGRES, 2009), *E. globulus* (DOWNES, 2014).

No entanto, são poucas as referências que utilizaram essa técnica para estimar o potencial de produção de celulose de *Eucalyptus benthamii* (ESTOPA, 2017; LAZZAROTTO; MAGALHÃES, 2014), bem como são insuficientes os estudos que retratam a constituição química e anatômica da madeira juvenil. Uma investigação consistente desta espécie, objeto do

presente trabalho, mostra-se fundamental, considerando os resultados promissores verificados em plantios comerciais no sul do Brasil, onde tem resistido satisfatoriamente a temperaturas muito baixas e a ocorrência de geadas, e poderá compor o rol de espécies usadas na indústria do setor de celulose.

Nesse sentido é importante investigar as características anatômicas e químicas do lenho dessa espécie, com vistas a demonstrar, ou não, a qualidade de sua madeira para produção de celulose, de maneira rápida, simples, confiável e não destrutiva.

Tendo por base todo o conhecimento científico acumulado sobre a utilização do NIRS para análises de materiais lenhosos, e no elevado número de amostras de madeira que serão utilizados formulou-se as seguintes hipóteses:

HO: Não é possível qualificar a madeira de *Eucalyptus benthamii* por técnicas de espectroscopia no infravermelho próximo visando a produção de celulose.

H1: É possível, utilizando as técnicas de espectroscopia no infravermelho próximo qualificar a madeira de *Eucalyptus benthamii* visando a produção de celulose.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Aplicar a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) para estimar parâmetros de qualidade da madeira de *Eucalyptus benthamii* Maiden & Cambage para a produção de celulose.

1.1.2 Objetivos específicos

- Descrever a estrutura anatômica do lenho.
- Avaliar as características químicas da madeira por meio de determinações do teor de cinzas, extrativos, lignina e holocelulose pelo método tradicional.
- Investigar o rendimento total, o consumo específico, o número kappa e a densidade da madeira de *Eucalyptus benthamii* pelo método tradicional.
- Construir modelos matemáticos, a partir da técnica NIRS, para predição das seguintes características da madeira: teor de cinzas; extrativos em água, extrativos em acetona e extrativos totais; lignina klason e lignina total; rendimento total em polpa celulósica e densidade básica da madeira.
- Selecionar os melhores modelos de calibração para predizer o potencial de produção de celulose utilizando 1190 árvores de um povoamento de *Eucalyptus benthamii*.

O presente trabalho, por tratar de temas com abordagens metodológicas completamente distintas, foi segregado em dois grandes capítulos:

Capítulo I: Caracterização anatômica e química da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de celulose.

Capítulo II: Predição da qualidade da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de celulose por espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS).

1.2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIRKETT, J. A.; GAMBINO, M. J. T. Estimation of Pulp kappa number with near-infrared spectroscopy. **Tappi Journal**, v. 72, n. 9, p. 193-197, 1989.

COSTA FILHO, P. A. **Estudo comparativo de técnicas de inteligência artificial e modelos lineares em determinações quantitativas no infravermelho próximo**, 2003. 201 p. Tese (Doutorado em Ciências)–Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

DOWNES, G. M.; TOUZA, M.; HARWOOD, C.; WENTZEL-VIETHEER, M. NIR detection of non-recoverable collapse in sawn boards of *Eucalyptus globulus*. **Eur. J. Wood Prod.** v. 72, p. 563–570, 2014. DOI: 10.1007/s00107-014-0813-9

ESTOPA, R. A. **Fenotipagem via nir e predição genômica em *Eucalyptus benthamii***. 2017. 106 p. Tese (Doutorado em Agronomia)–Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

Gu, Y.; Shou, G.; Zhang, W.; Zhao, D. Application of near infrared spectroscopy for discrimination of similar rare woods in the Chinese Market. **J. Near Infrared Spectrosc.** v. 22, p. 423-432. 2014. DOI: 10.1255/jnirs.1136

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, n. 2, p. 194-199, 2012. DOI: 10.4322/floram.2012.023

KELLEY, S. S.; RIALS, T. G.; GROOM, L. R.; SO, C. L. Use of near infrared spectroscopy to predict the mechanical properties of six softwoods. **Holzforschung**, Berlin, v. 58, p. 252-260, 2004. DOI: 10.1515/HF.2004.039

LAZZAROTTO, M.; MAGALHÃES, W. L. E. Uso da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para predição não-destrutiva de densidade básica da madeira de *Eucalyptus benthamii* e *Eucalyptus pellita*. **Comunicado técnico 334**. Colombo, Paraná, 2014. 6 p.

MAGALHÃES, W. L. E.; PEREIRA, J. C. D.; MUNIZ, G. I. B.; SILVA, J. R. M. da. Determinação de propriedades químicas e anatômicas de madeira com o uso da reflexão difusa de infravermelho próximo. **Bol. Pesq. Fl.** n. 50, p. 25-36, 2005.

MEDER, R.; GALLAGHER, S.; MACKIE, K. L.; BOHLER, H.; MEGLEN, R. R. Rapid determination of the chemical composition and density os Pinus radiate by PLS modelling of transmission and diffuse reflectance FTIR Spectra. **Holzforschung**, Berlin, v. 53, p. 261-266, 1999. DOI: 10.1515/HF.1999.044

MILAGRES, F. R. **Avaliação da madeira de híbridos de *Eucalyptus globulus* com *E. grandis* e *E. urophylla*, para produção de celulose, utilizando espectroscopia NIR**. 125 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)–Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2009.

MUNIZ, G. I. B.; MAGALHAES, W. L. E.; CARNEIRO, M. E.; VIANA, L. C. Fundamentos e estado da arte da Espectroscopia no Infravermelho Próximo no setor de base florestal. **Ciência Florestal**, v. 22, p. 865-875, 2012.

PECORARO, E.; PIZZO, B.; ALVES, A.; MACCHIONI, N.; RODRIGUES, J. C. Measuring the chemical composition of waterlogged decayed wood by near infrared spectroscopy. **Microchemical Journal**, v. 122, p. 176–188, 2015. DOI: 10.1016/j.microc.2015.05.005

ROSSO, S.; MUNIZ, G. I. B.; MATOS, J. L. M.; HASELEIN, C. R.; HEIN, P. R. G.; LOPES, M. C. Density of *Eucalyptus grandis* W. Hill Ex Maiden using Near Infrared Spectroscopy. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 4, p. 647-652, 2013.

SAMISTRARO, G.; MUNIZ, G. I. B.; ZAMORA, P. P.; CORDEIRO, G. A. Previsão das propriedades físicas do papel kraft por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). **Quím. Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, 2009. DOI: 10.1590/S0100-40422009000600011

SANTOS, R. B.; GOMIDE, J. L.; SOUSA, L. C. Predição de qualidade da madeira e da polpa celulósica por técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (nirs). **R. Árvore**, Viçosa, v. 33, n. 4, p. 759-767, 2009.

VIANA, L. C.; TRUGILHO, P. F.; HEINS, P. R. G.; SILVA, J. R. M. da.; LIMA, J. T. Modelos de calibração e a espectroscopia no infravermelho próximo para a predição das propriedades químicas e da densidade da madeira de *Eucalyptus*. **Ciência Florestal**, v. 20, n. 2, p. 367-376, 2010. DOI: 10.5902/198050981859

YANG, Z.; LV, B.; JIN, F. Y. The relationship between near infrared spectroscopy and surface color of eight rosewoods. **Adv. Mater. Res.** v. 479-481, p. 1772-1776, 2012. DOI: 10.4028/479-481.1772

2 CAPÍTULO I: DESCRIÇÃO ANATÔMICA E QUÍMICA DA MADEIRA DE *Eucalyptus benthamii* PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE

2.1. INTRODUÇÃO

O Brasil experimentou nos últimos anos um formidável crescimento no setor de celulose e papel. Os dados da Indústria Brasileira de Árvores apontam o país como o segundo produtor mundial de celulose de todos os tipos e o oitavo produtor de papel, alcançando 18 e 10 milhões de toneladas, respectivamente (IBÁ, 2017). Essa elevada produção demonstra que o setor investiu fortemente na seleção de espécies de rápido crescimento e rendimento para a produção de pastas celulósicas de alto valor agregado.

No país, a matéria-prima tradicionalmente empregada na produção de celulose de fibras curtas provém de espécies do gênero *Eucalyptus*, cultivado em extensas áreas, principalmente nas regiões Sul e Sudeste, o que lhe confere o título de maior produtor mundial desse tipo de celulose. O gênero *Eucalyptus*, que pertence a família Myrtaceae, possui mais de 600 espécies e tem como seu centro de origem o continente australiano. No Brasil, os eucaliptos foram introduzidos inicialmente como fonte de energia para o setor ferroviário, e a utilização da madeira voltou-se à produção de polpa celulósica a partir de 1957 (ANDRADE, 1961).

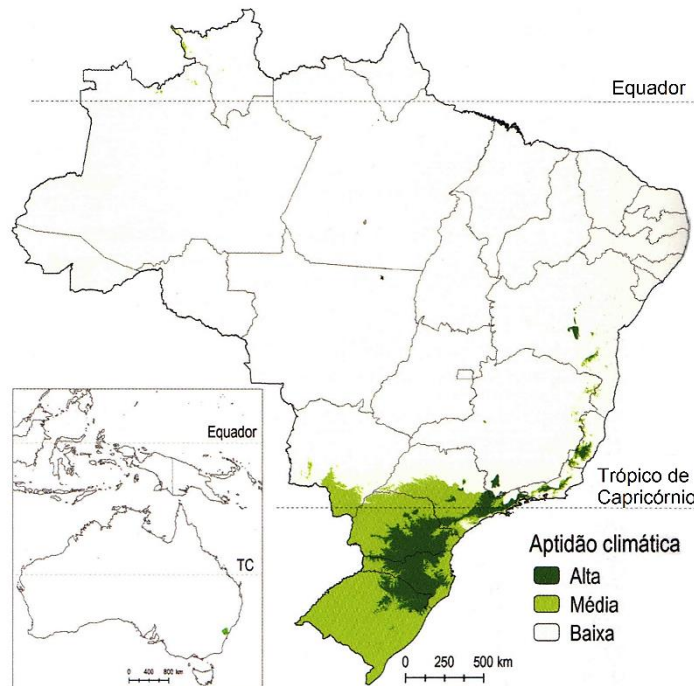
Ao longo dos anos, foram desenvolvidas extensas pesquisas com espécies e híbridos de eucalipto no Brasil, com o intuito de aumentar a produtividade, melhorar a qualidade e aclimatar esse gênero exótico à região, favorecendo o estabelecimento de grandes áreas plantadas, sobretudo com *Eucalyptus grandis*, *E. saligna* e o híbrido *E. urophylla x E. grandis*.

No entanto, apesar de todos os avanços no cultivo de *Eucalyptus*, ainda persistem certas limitações para a sua expansão na região sul do Brasil, principalmente devido à ocorrência de temperaturas mais baixas e geadas frequentes (ESTOPA, 2017). Até o presente momento, as espécies economicamente importantes para as condições nacionais mais frias compõem um grupo muito restrito, constituído por *Eucalyptus dunnii*, *E. saligna*, *E. grandis*, *E. viminalis*, *E. camaldulensis* e *E. cloeziana* (PALUDZYSZYN FILHO et al., 2006).

Nesse cenário, uma espécie que despertou grande interesse no país, após sua introdução pela Embrapa Florestas em 1998, foi *Eucalyptus benthamii* Maiden & Cabbage, principalmente devido à sua tolerância a baixas temperaturas, sendo recomendada para plantios em áreas de ocorrência de geadas severas. Registros meteorológicos feitos por Darrow (1995) demonstram que a temperatura mínima suportada pelo *E. benthamii* foi de até -6°C, resistindo às temperaturas muito mais negativas quando comparado ao *E. dunnii*, até então preferível para

plântio nesses ambientes. A resistência ao frio é uma característica natural desenvolvida por *E. benthamii* devido a sua ocorrência ser restrita às regiões subtropicais da Austrália, na costa leste do estado de Nova Gales do Sul (SILVA et al., 2012). A aptidão climática desta espécie, em solo brasileiro, corresponde fundamentalmente as áreas de maior altitude (frias) da região sul (Figura 1).

Figura 1 – Mapa de distribuição natural na Austrália e de aptidão climática no Brasil de *Eucalyptus benthamii*.



Fonte: Flores et al. (2016)

Além das vantagens climáticas, *Eucalyptus benthamii* mostra rápido desenvolvimento no campo, aspecto sadio das plantas, boa forma de fuste, alta homogeneidade no talhão e elevadas taxas de crescimento, em torno de 49 m³/ha/ano (HIGA, 1999; LITTLE; GARDNER, 2003). Aos 6 anos de idade, por exemplo, o volume médio individual em um povoamento na região de Guarapuava, estado do Paraná, foi de 527 m³/ha (variando de 402 a 652). Em simulação para este povoamento na idade de 10 anos o volume por hectare seria de 878 m³/ha (LIMA et al., 2011). É com base também nestes motivos que Müller et al. (2014) explicaram a rápida expansão dos plantios com essa espécie nos últimos anos, em regiões com geadas severas.

Reconhecidas as potencialidades silviculturais de *Eucalyptus benthamii*, entram em cena as atividades do melhoramento florestal, voltadas para a máxima rentabilidade e aproveitamento da espécie, no menor tempo possível. A busca constante pela formação de

florestas superiores, com matéria-prima homogênea e de alta qualidade é, em grande parte, responsável pelo sucesso e competitividade do setor de celulose. Em torno de 75% do custo do processo de produção de polpa celulósica está relacionado com a matéria-prima e sua qualidade (FOELKEL, 2017).

Nos programas de melhoramento genético voltados a produção de celulose e papel, os principais fatores considerados para a seleção das espécies envolvem, normalmente, a taxa de crescimento das árvores, representada pelo incremento médio anual (GOMIDE et al., 2005); a densidade básica da madeira (RAYMOND; MUNERI, 2001); e o incremento médio anual (ton. ha⁻¹ ano⁻¹) de celulose na floresta representado pelo IMACel (SEGURA, 2015). Sabe-se, contudo, que outros caracteres também devem ser cautelosamente avaliados, como a qualidade tecnológica da madeira definida pela sua composição química e anatômica, bem como o processo e a condição de formação da polpa celulósica.

Em uma primeira etapa de seleção de clones por critérios tecnológicos de qualidade de madeira são recomendados os estudos de densidade básica, de constituição química e anatômica e, inevitavelmente, de transformação da madeira em polpa celulósica durante o cozimento. Na fase de polpação, a investigação do rendimento do processo pode ser considerada como o principal parâmetro de qualidade do material, uma vez que está diretamente relacionado com as estruturas anatômica e química, demanda de carga alcalina, produção do digestor e carga de sólidos para a caldeira de recuperação (GOMIDE et al., 2010; SEGURA et al., 2017).

A anatomia da madeira auxilia na avaliação das espécies para a produção de pasta, considerando suas diferenças anatômicas qualitativas e quantitativas (FOELKEL, 2009). As variações radiais das características morfológicas das fibras (comprimento, largura, espessura da parede e diâmetro do lume) e a maneira como ocorre o seu entrelaçamento, sendo utilizadas as relações entre as suas dimensões, como o índice de Runkel. A presença de elementos vasculares, quando não obstruídos, favorece a penetração e impregnação dos cavacos pelo licor de cozimento kraft. Entretanto, não é desejável que a madeira apresente alta porcentagem dessas células, pois implica diretamente em menor densidade e produtividade na fábrica, e maior consumo específico de material (ALVES et al., 2011b).

A qualidade da madeira de *Eucalyptus* para a produção de celulose também está altamente relacionada a sua composição química. É desejável altas porcentagens de carboidratos, principalmente celulose e hemicelulose, e baixos teores de extrativos, cinzas e ligninas, indesejáveis no processo e que influenciam quantitativamente no rendimento, demanda da carga de álcali, cozimento da madeira e consumo de químicos no branqueamento (FOELKEL, 2013).

Ainda são poucos os estudos sobre a qualidade da madeira de *Eucalyptus benthamii* para a produção de celulose, principalmente com árvore jovens, que não atingiram a idade de corte comercial, usualmente de seis a sete anos no Brasil. Nisgoski et al. (1998) descreveram a anatomia do lenho com base em exemplares de sete anos de idade. Alves et al. (2011b) determinaram a densidade básica da madeira, sua composição química e características dimensionais das fibras em indivíduos com seis anos de idade. Estopa et al. (2017) caracterizaram quimicamente madeiras jovens, aos quatro anos de idade. Müller et al. (2014) verificaram a densidade aparente, coeficiente de contração, além de algumas propriedades mecânicas, como módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade (MOE), flexão estática, compressão, cisalhamento e dureza, também com base em indivíduos de aproximadamente seis anos de idade.

O objetivo do estudo foi avaliar a qualidade da madeira juvenil de *Eucalyptus benthamii* sob os aspectos anatômicos, químicos e de rendimento em polpa celulósica. A partir dos resultados obtidos para as características da madeira dessa espécie, novos estudos teóricos e práticos sobre a variabilidade e aplicação econômica nos programas de melhoramento genético florestal poderão ser implementados, aumentando a fonte de matéria-prima no setor de celulose e papel.

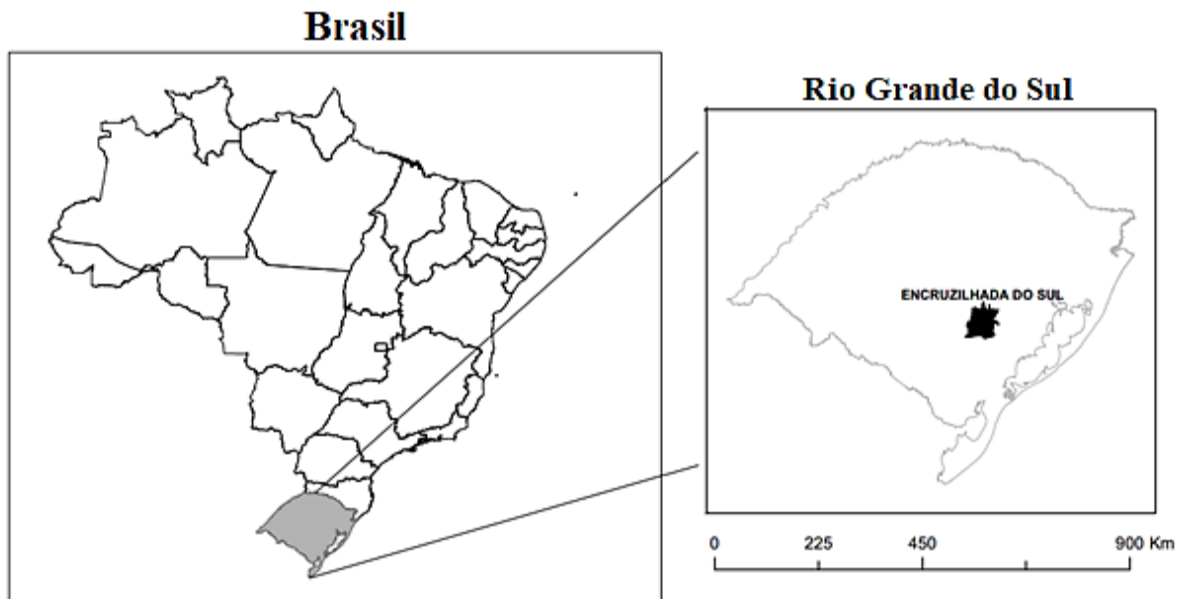
2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Caracterização geral do experimento

A madeira foi proveniente de indivíduos de *Eucalyptus benthamii* Maiden & Cabbage em plantio experimental de quatro anos de idade de propriedade da empresa CMPC – Celulose Riograndense, localizado no município de Encruzilhada do Sul, Rio Grande do Sul (Brasil), sob as coordenadas 30°55'26,8" S, 52°46'83,9" W (Figura 2).

O povoamento utilizado como experimento foi implantado no ano de 2011, em uma área com 1,3 hectares, em blocos inteiramente casualizados com 82 tratamentos e 17 repetições, com uma árvore por parcela, sendo 79 tratamentos de *Eucalyptus benthamii* e três testemunhas (*E. dunnii*, *E. grandis* e *E. saligna*). O espaçamento utilizado foi de 3,50 x 2,14 metros, totalizando 1.394 árvores, desconsiderando a linha de bordadura do talhão.

Figura 2 – Localização do plantio de *Eucalyptus benthamii* utilizado no estudo



Fonte: Autor.

2.2.2 Obtenção das amostras e descrição anatômica da madeira

Foram coletados três discos de madeira de exemplares de *Eucalyptus benthamii* aleatoriamente sorteados no povoamento. O material foi extraído à altura do peito (1,3 m). Os dados dendrométricos relativos às árvores selecionadas são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Características dendrométricas dos exemplares de *Eucalyptus benthamii* selecionados para as descrições anatômicas da madeira.

Amostra	Ht (cm)	Dap (cm)	Vcc (cm³)
Árvore 1	19,90	15,95	0,1789
Árvore 2	14,50	9,36	0,0449
Árvore 3	19,70	17,70	0,2181

Onde: Ht: altura total, Dap: Diâmetro a altura do peito, Vcc: Volume com casca.

De cada disco de madeira foram retirados corpos de prova de 3x3x3 cm, na região do albúrnio e devidamente orientados para obtenção de cortes histológicos nos planos transversal (X), longitudinal radial (R) e longitudinal tangencial (T). Para o preparo de lâminas de macerado, seguiu-se o método de Franklin modificado (KRAUS; ARDUIN, 1997). No preparo das lâminas histológicas, usou-se coloração com safranina e azul de astra. No caso do macerado,

apenas safranina foi utilizada, sendo a sua montagem realizada seguindo a técnica padrão recomendada por Burger e Richter (1991).

A descrição microscópica seguiu, basicamente, as recomendações do Iawa Committee (1989). A determinação da percentagem dos distintos tecidos, da altura e largura de raios (inclusive de seu corpo e margens, em número de células), bem como da espessura da parede de fibras e vasos seguiu metodologia recomendada por Marchiori (1980). A mensuração dos caracteres anatômicos foi realizada no Laboratório de Anatomia da Madeira da UFSM, usando-se microscópio binocular Carl Zeiss, provido de ocular com escala graduada. As fotomicrografias foram tomadas em microscópio Nikon FXA equipado com câmera digital, no Laboratório de Anatomia da Madeira do Instituto Superior de Agronomia (Lisboa, Portugal).

2.2.3 Obtenção das amostras e caracterização química da madeira

Para análise química da madeira de *Eucalyptus benthamii* foram selecionadas no povoamento 75 árvores de quatro anos de idade, com base nos valores previamente estimados por técnicas de espectroscopia no infravermelho próximo para as variáveis rendimento em polpa celulósica e para a relação siringila/guaiacila (S/G) de lignina. A seleção foi realizada no laboratório de Espectroscopia de Infravermelho, em Lisboa, Portugal. Assim, com modelos de calibração desenvolvidos por Alves et al. (2011a) e Alves et al. (2012) foram escolhidas 20 árvores por terem rendimento alto (55 até 62%), 20 por terem rendimento baixo (36 até 43%) e outras 25 com valores intermediários (44 até 54%). Mais 5 árvores foram escolhidas exclusivamente pelo seu valor S/G ser muito alto (1,70 até 2,10) e outras 5 por ter um valor S/G muito baixo (1,10 até 1,69). Estas mesmas amostras foram utilizadas posteriormente para compor o modelo de calibração multivariado desenvolvido por espectroscopia (Capítulo II).

Após a seleção das árvores, coletou-se um torete do tronco de cerca de 70 cm, na região do DAP, que posteriormente foi transformado em cavacos. O material foi enviado ao Centro I+D da CMPC – Celulose S.A, na planta de Santa Fé (cidade de Nascimento – Chile) para os ensaios convencionais de densidade básica, química úmida e cozimentos kraft.

Os cavacos, livres de casca e nó, passaram por um classificador seguindo a normativa SCAN CM-40:01 (2011). A fração requerida (diâmetro > 7 mm) foi utilizada para os ensaios químicos e determinação da densidade básica da madeira.

Nos ensaios químicos, os cavacos selecionados foram moídos em moinho de facas e classificados. A fração ≥ 40 mesh foi coletada e usada para as análises (Tabela 2). Todas as análises foram feitas com base na madeira seca.

Tabela 2 – Normativas empregadas para análises químicas da madeira moída de *Eucalyptus benthamii*

Análise química	Norma utilizada
Teor de cinzas	TAPPI 21 1 OM-02 (2002)
Extrativos	TAPPI 280 PM-99 (2007)
Lignina Klason	TAPPI T222 OM-2 (2002)
Lignina Total	TAPPI UM-250 (1991)
Holocelulose	TAPPI T203 CM-99 (1999)

Fonte: Centro I+D da CMPC Celulose S.A.

2.2.4 Determinação da densidade básica da madeira

A densidade básica foi determinada segundo a norma SCAN CM-43:95 (1995), a qual é baseada no princípio de Arquimedes: os cavacos selecionados foram impregnados com água entre 20 °C e 25 °C, sob pressão de 5 bar, por 12 horas. Após comprovação da completa saturação, a água superficial do cavaco foi removida por centrifugação, e então foram realizadas pesagens na balança hidrostática. Posteriormente, os cavacos foram secos na estufa 105 ± 2°C até peso constante (16 a 20 horas). A densidade básica foi calculada conforme a relação (Equação 1).

$$DB(\text{kg/m}^3) = \frac{P3}{P2-P1} \times 1000 \quad (1)$$

Onde

P1=Peso picnômetro imerso

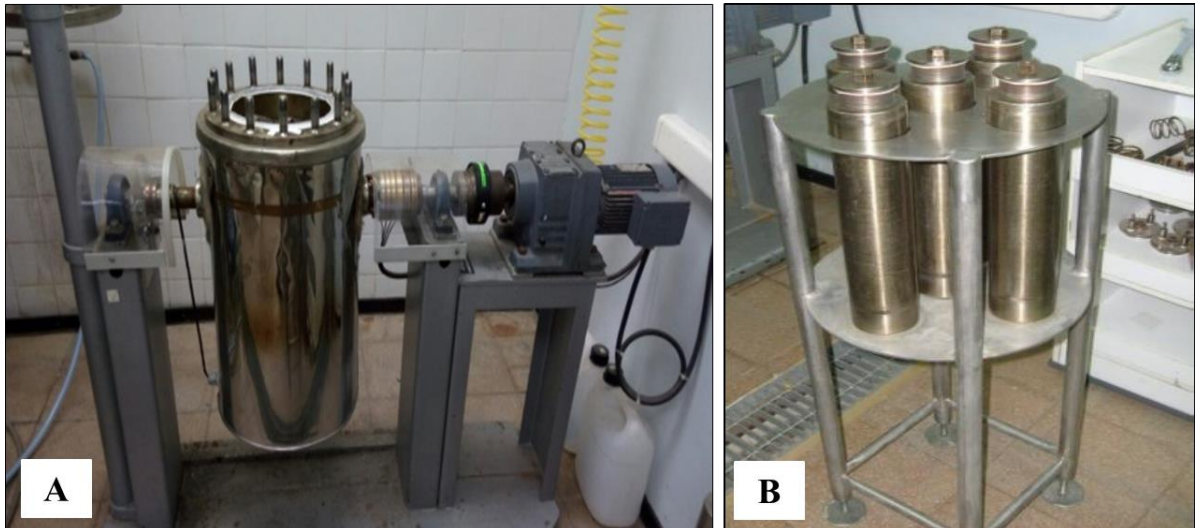
P2=Peso picnômetro imerso + cavacos

P3=Peso cavacos absolutamente secos

2.2.5 Cozimentos kraft

A transformação da madeira em polpa celulósica foi realizada por meio de cozimentos kraft. Os cozimentos foram feitos em duplicata para cada amostra de madeira, empregando um sistema de digestor rotatório (Figura 3A), que consiste em um digestor batch com capacidade para uso de 5 digestores de 1,8 litros cada (Figura 3B), dotado de um sistema de controle automático de temperatura e pressão.

Figura 3 – A) Digestor rotatório utilizado para o cozimento kraft da madeira de *Eucalyptus benthamii*. B) Suporte com 5 reatores, os quais são preenchidos com madeira e licor e inseridos dentro do digestor



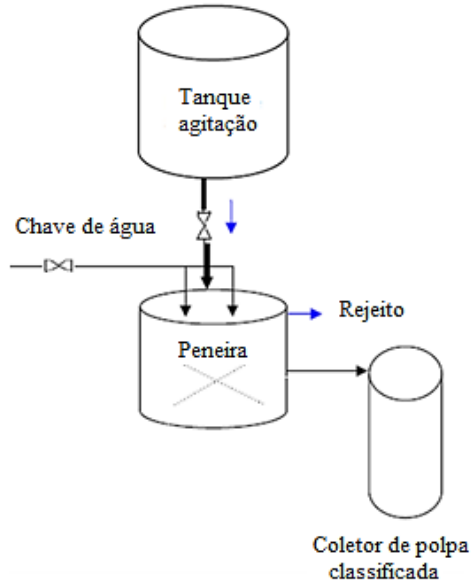
Fonte: Autor.

Na polpação kraft, as condições de temperatura e pressão foram mantidas constantes e o tempo de cozimento foi prolongado até atingir o Fator H de 650. A carga de álcali efetivo foi variável, visando à obtenção de número Kappa de 18 ± 1 na polpa. As características da polpação kraft realizadas e os parâmetros empregados para todos os cozimentos foram os seguintes: quantidade de cavacos (150 gramas base massa seca), hidro-módulo ou consistência 4:1 (licor: madeira), fator H (650), temperatura de cozimento ($158\text{ }^{\circ}\text{C}$), sulfidez do licor branco (25%).

Após atingir o Fator H desejado, a polpa foi filtrada para remoção do licor negro, e o material sólido retido foi passado pelo classificador (Figura 4) para quantificação dos rejeitos ou shives (resíduos de casca, nó ou material não digerido no cozimento $\leq 2\text{ mm}$), os quais foram secos e quantificados.

Após classificação da polpa, o excesso de água foi removido para formação do “pellet”, posteriormente seco na estufa $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 horas. A determinação do rendimento total foi realizada considerando a massa de rejeito.

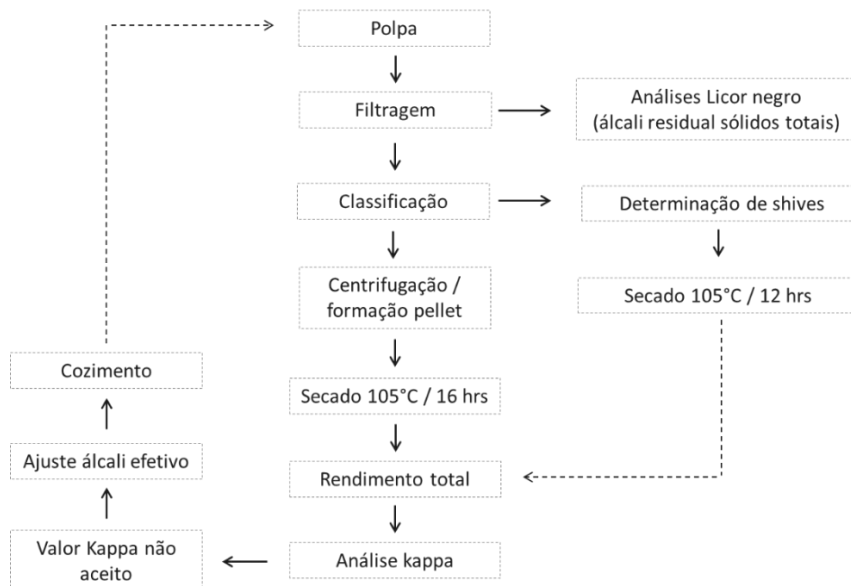
Figura 4 – Esquema da classificação da polpa celulósica de *Eucalyptus benthamii*. A polpa ingressa ao sistema no tanque de agitação e é retirada no coletor



Fonte: Centro I+D da CMPC Celulose S.A.

A análise do valor Kappa foi realizada segundo a normativa ISO 302 (2004), empregando a polpa seca após cálculo de rendimento. O valor Kappa considerado aceito foi de 18 ± 1 e o coeficiente de variação menor a 1% entre as duplicatas das determinações. Um esquema geral do procedimento de trabalho é descrito na Figura 5.

Figura 5 – Esquema geral de trabalho na etapa de transformação da madeira de *Eucalyptus benthamii* em polpa celulósica



Fonte: Centro I+D da CMPC Celulose S.A

O consumo específico de madeira para produção de celulose (CEM) foi determinado em metros cúbicos de madeira necessários para produção de uma tonelada de celulose (Equação 2). O consumo específico é um dos principais indicadores de qualidade da matéria-prima florestal, visto que tem fortes implicações com os custos de produção da celulose e com a área florestal que deve ser plantada para suprir e abastecer adequadamente a fábrica.

$$CEM = \frac{1000 \times Sp}{Db \times Rp \times Rb} \quad (2)$$

Em que:

CEM = Consumo específico (m³ madeira/ton.de celulose)

Sp = Polpa seca (valor considerado constante igual a 0,9)

Db = Densidade básica da madeira (kg/m³)

Rp = Rendimento da polpa marrom

Rb = Rendimento da polpa branqueada

2.2.6 Análise estatística

No texto anatômico descritivo, os valores referentes às características são apresentados da seguinte forma: $x \pm s$ (valor mínimo - valor máximo), em que: x = média; s = desvio padrão.

Os resultados das análises químicas para os teores de cinzas, extrativos, lignina Klason, lignina total e holocelulose e dos cozimentos kraft, para o rendimento total, número Kappa, álcali ativo e consumo específico estão expressos em valores médio, mínimo, máximo, desvio padrão e coeficiente de variação.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Descrição e análise anatômica da madeira de *Eucalyptus benthamii*

Anéis de crescimento: indistintos.

Vasos: numerosos (22 ± 5 (15-28) poros/mm²), em arranjo diagonal (Figura 6A), de seção arredondada ou oval (104 ± 41 (33-175) μ m) e paredes espessas ($9 \pm 2,5$ (5-15) μ m), perfazendo 16% do volume da madeira. Porosidade difusa, não uniforme. Vasos solitários (frequentemente em contato com células de raio), com escassos múltiplos diagonais de 2-3 unidades. Elementos vasculares de comprimento médio (374 ± 111 (200-610) μ m). Placas de perfuração simples, oblíquas; apêndices de 90 ± 60 (20-260) μ m, em ambas ou em apenas uma

das extremidades. Pontoações intervasculares pequenas, arredondadas (7 ± 1 (5-9) μm), alternas, com abertura lenticular, horizontal e inclusa. Pontoações raio-vasculares grandes (8 ± 1 (7-10) μm), ovais, com aréola reduzida, sem arranjo definido e, aparentemente, com maior incidência na porção terminal dos raios. Pontoações parênquimo-vasculares semi-areoladas, semelhantes às intervasculares. Tilos, espessamentos helicoidais, estriações e depósitos, ausentes.

Parênquima axial: compoendo 22% do volume total na madeira; paratraqueal vasicêntrico e confluyente, envolvendo os vasos em faixas unilaterais com mais de 3 células de largura, com raras células em arranjo apotraqueal difuso (Figura 6B). Séries parenquimáticas de 3 ± 1 (2-6) células, com altura de 283 ± 109 (110–510 μm) e largura de 17 ± 3 (10–21 μm).

Raios: com abundância de 11 ± 3 (8-17) por mm, compoendo 20% do volume da madeira. Raios homogêneos ou heterogêneos, com células procumbentes, ao centro, e aproximadamente quadradas nas margens (Figura 6C). Raios unisseriados, abundantes (72%); de $186 \pm 71,5$ (80-330) μm de altura, com 7 ± 3 (3-14) células e 13 ± 4 (8-23) μm de largura (Figura 6E). Os multisseriados, exclusivamente bisseriados (28%); de 217 ± 52 (130-300) μm de altura, com 10 ± 2 (6-14) células, e 30 ± 8 (15-50) μm de largura.

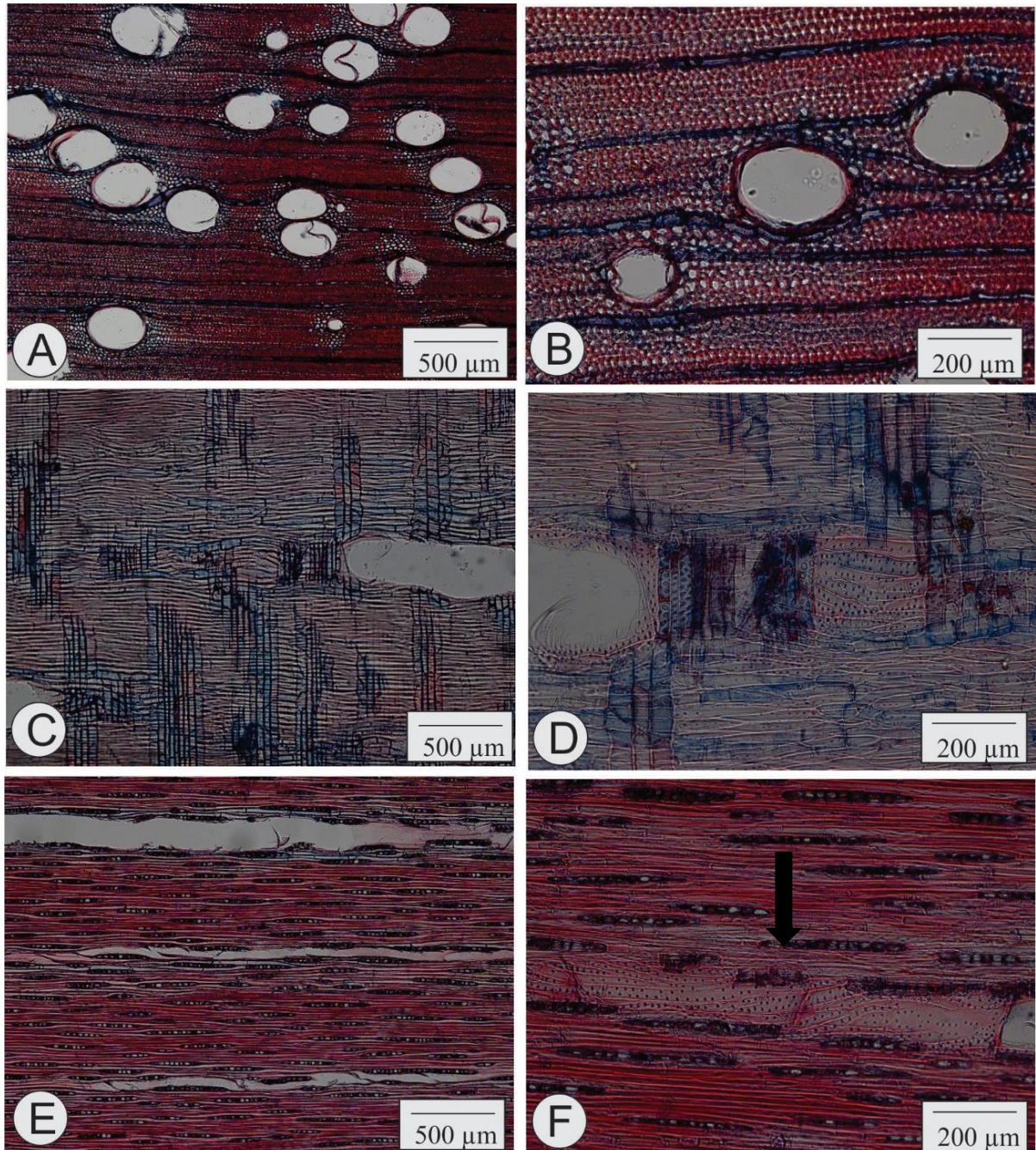
Fibras: do tipo libriforme; médias a curtas (904 ± 130 (650 - 1200) μm) e de paredes delgadas a espessas ($3,4 \pm 1$ (1,2-6,2) μm), compoendo 42% do volume da madeira. Pontoações areoladas, menores de 3 μm , dispostas nas faces radiais e tangenciais da parede. Fibras gelatinosas e espessamentos helicoidais, ausentes.

Outros caracteres: Traqueídes vasculares, presentes (Figura 6F). Depósitos com aspecto de resina, em células de raios. Células oleíferas, escassas. Canais celulares, estrutura estratificada, sílica, floema incluso, células mucilaginosas e máculas medulares, ausentes.

O lenho de *Eucalyptus benthamii* presentemente investigado, à semelhança da maioria das espécies do gênero, não apresenta características singulares na estrutura anatômica, favorecedoras de uma identificação rápida e confiável. A estrutura observada corrobora o descrito para Mirtáceas, por Dadswell e Burnell (1932), Détienne e Jacquet (1983), Metcalfe e Chalk (1972), Record e Hess (1949), Santos et al. (2015) e Vliet e Baas (1984).

A madeira de *Eucalyptus benthamii* compõe-se de fibras, parênquima axial, raios e, em menores porcentagens, de elementos vasculares e traqueídes vasculares. A presença de elementos vasculares curtos, parênquima paratraqueal e fibras libriformes, atestam um caráter relativamente evoluído à estrutura anatômica, comparado às Mirtáceas nativas do Rio Grande do Sul descritas por Santos et al. (2015).

Figura 6 – Aspectos anatômicos da madeira de *Eucalyptus benthamii*. A – Vasos em porosidade difusa, não uniforme, solitários e em arranjo diagonal. B – Parênquima paratraqueal vasicêntrico-confluyente, envolvendo unilateralmente os vasos, em faixas com mais de 3 células de largura. C, D – Raios homogêneos ou heterogêneos, com células procumbentes, ao centro, e levemente quadradas, nas margens. E – Raios predominantemente unisseriados. F – Traqueídes vasculares, presentes (seta).



Observação: As fotomicrografias devem ser visualizadas girando-se a página em 90 graus.
Fonte: Autor.

A anatomia, ao investigar a constituição celular das distintas espécies, bem como a variabilidade existente entre indivíduos de uma mesma espécie, auxilia na tomada de decisões sobre melhoramento genético, silvicultura e manejo florestal. Em *Eucalyptus benthamii*, por exemplo, a ocorrência de poros numerosos (60-150 poros/mm²), de secção arredondada ou oval e principalmente solitários, em arranjo diagonal e com placas de perfuração simples ou oblíquas, favorece a penetração e impregnação do licor de cozimento kraft nos cavacos. A abundância de poros, por outro lado implica em menor densidade da madeira, proporcionando menor rendimento de pasta e maior consumo relativo de produtos químicos (ALVES et al., 2011b).

O parênquima radial, heterogêneo, com células procumbentes ao centro e uma fileira de células quadradas nas margens, ou então homogêneo, de células procumbentes, atesta a variabilidade dessa estrutura no lenho dos eucaliptos. Para o conjunto das Mirtáceas, Record e Hess (1949) destacaram a predominância de raios nitidamente heterogêneos, salientando-se, todavia, a ocorrência de raios homogêneos uni a trisseriados e com células apenas procumbentes em algumas espécies do gênero.

Em *Eucalyptus* sp., a constituição dos raios é caráter bastante variável. Alzete (2009), em estudo de clones de *E. grandis* x *E. urophylla*, evidenciou a presença exclusiva de raios homogêneos, compostos inteiramente de células procumbentes. Pirralho et al. (2014) referem raios homogêneos e heterogêneos para *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh., *E. globulus* Labill., *E. ovata* Labill., *E. propinqua* Labill. e *E. tereticornis* Sm.

No material em estudo, as características morfológicas das fibras (não septadas, médias a curtas, com pontoações menores do que 3 µm e abertura em fenda vertical, tanto nas faces radiais como tangenciais da parede e paredes finas a espessas) podem ser consideradas boas para fabricação de polpa branqueada, segundo recomendação de Foelkel (2007).

Fibras curtas e com paredes delgadas a espessas foram igualmente relatadas por Nisgoski et al. (1998) para a espécie em estudo. O comprimento das fibras, reportado pelos mesmo autores, variou de 800 a 850 µm. Para as madeiras de *Eucalyptus grandis*, *E. urophylla* e do híbrido *E. grandis* x *urophylla*, Brisola e Demarco (2011) encontraram fibras curtas a médias e de paredes delgadas a espessas. Fibras de paredes espessas (≥ 5 µm), foram referidas por Pirralho et al. (2014) para *Eucalyptus globulus* e *E. maculata*.

A estreita correlação existente entre os valores quantitativos de fibras (comprimento, largura e espessura de parede) e fatores genéticos, ambientais e idade da árvore confere importância à formulação de previsões sobre o comportamento da polpa no processo industrial. Uma vez que esse tipo celular, por ser o mais abundante em madeiras de *Eucalyptus*, implica,

pelo menos em parte, no rendimento e qualidade do produto final. Fibras mais curtas, como no caso de *E. benthamii* conferem melhor formação da folha de papel. Gomide et al. (2005) relatam que fibras com parede celular mais espessa conferem maior opacidade e maciez aos papéis para impressão ou escrita, e papéis “tissue”, respectivamente.

A presença de traqueídes vasculares em *Eucalyptus benthamii* parece constituir novidade, visto que o caráter não foi mencionado por estudos anteriores de Alves et al. (2011b) e Nisgoski et al. (1998).

2.3.2 Densidade básica e análise química da madeira de *Eucalyptus benthamii*

A densidade básica, assim como a proporção entre os principais constituintes químicos da madeira variam entre gêneros, entre espécies e dentro de uma mesma árvore no sentido longitudinal e axial. Além de serem afetadas também por variações externas de microclima, de solo, de precipitação, de adubação e de idade da árvore (HSING, 2016). Por isso, os resultados apresentados sequencialmente devem ser tomados como uma aproximação média do encontrado no povoamento de *Eucalyptus benthamii* avaliado.

A Tabela 3 apresenta os resultados para a densidade básica e para as análises químicas da madeira de *Eucalyptus benthamii*. Como pode ser observado, a densidade básica das amostras aos quatro anos de idade variou entre 357 kg/cm³ e 491 kg/cm³, sendo a média de 414,7 kg/m³. O valor médio encontrado é relativamente inferior aos determinados por Nisgoski et al. (1998), de 470 kg/m³, e por Alves et al. (2011b), de 472 kg/m³, porém as amostras analisadas tinham, respectivamente, sete e seis anos de idade, superiores as analisadas neste estudo.

Tabela 3 – Valores médios da densidade básica e das características químicas da madeira de *Eucalyptus benthamii* aos quatro anos de idade

Característica	Média	Mínimo	Máximo	Desvio padrão
Densidade básica (kg/m ³)	414,7	357,0	491,0	29,6
Teor de cinzas (%)	0,5	0,2	2,5	0,2
Extrativos em acetona (%)	1,1	0,2	1,9	0,3
Extrativos em água (%)	2,6	0,2	6,7	0,6
Extrativos totais (%)	3,6	1,3	7,5	0,8
Lignina klason (%)	27,7	24,6	30,7	1,2
Lignina solúvel (%)	3,6	2,1	4,9	0,5
Lignina total (%)	31,3	28,1	34,4	1,2
Holocelulose (%)	64,8	56,2	68,2	1,8

A densidade básica da madeira de *Eucalyptus benthamii* é superior ao encontrado por Souza et al. (2017) em *E. camaldulensis* (389 kg/m³), também aos quatro anos de idade. Porém, mostra-se menor quando comparada às espécies comercialmente utilizadas no Brasil, com idades semelhantes, como *Eucalyptus grandis* (440 kg/m³, SETTE JR et al. 2012); *Eucalyptus cloeziana* (590 kg/m³) e *E. urophylla* (460 kg/m³) conforme estudos de Trugilho et al. (2014), e do híbrido *E. urophylla* x *E. grandis* (460 kg/m³) avaliado por Medeiros et al. (2016).

A densidade básica é considerada como um dos principais parâmetros na avaliação da qualidade da madeira para a produção de polpa celulósica, fornecendo indicações bastante precisas sobre os níveis de impregnação dos cavacos, rendimento e custos do processo. Os valores considerados ideais para produção de celulose ficam em torno de 450 kg/m³, com limites entre 400 e 550 kg/m³ (ADIA et al., 2014; CLARK; HICKS, 2003; FOELKEL et al., 1992; MOKFIENSKI et al., 2008). Nesse sentido, mesmo em idade precoce de corte, *Eucalyptus benthamii* já demonstra potencialidade para este segmento industrial.

Os novos programas de melhoramento visando à produção de polpa celulósica, são orientados para utilização de madeiras com densidades em torno de 500 kg/m³. Materiais mais densos proporcionam menor consumo de madeira (m³/ton. de celulose), o que favorece a produção de celulose no digestor e a manutenção de volume da pilha de cavacos nas fábricas, comentam Gomide et al. (2010) e Foelkel (2013).

O cozimento de madeira de alta densidade, normalmente, requer condições alcalinas mais fortes e temperaturas mais elevadas que penalizam o rendimento de polpa. Por outro lado, a produtividade mais alta das madeiras com densidades maiores compensa em muito essa desvantagem. No total, madeiras com densidade mais alta mostram uma relação custo/benefício também mais alta no processamento para fabricação de celulose (MOKFIENSKI et al., 2008). Deste modo, o melhoramento do povoamento de *Eucalyptus benthamii*, selecionando os indivíduos com as maiores densidades, e a sua permanência por mais tempo no campo, seriam as recomendações para ganhar em produtividade com a espécie.

O teor médio de cinzas (0,5%), de extrativos em acetona (1,1%), água (2,6%) e totais (3,6%) em *Eucalyptus benthamii* corroboram os resultados evidenciados na literatura para o gênero. Jardim et al. (2017) avaliaram 19 amostras de madeira de eucalipto em idade de corte comercial e encontraram teores de cinzas entre 0,1 e 0,3%. As cinzas da madeira de *E. benthamii*, ligeiramente superiores, sugerem que as árvores avaliadas ainda estão em fase de crescimento, em que o metabolismo acelerado demanda maior quantidade de minerais. Espera-se, com o passar dos anos e crescimento da árvore, uma diminuição nesses valores, face a redução do ritmo de crescimento e da atividade fisiológica, reduzindo ou mantendo estável a

demanda por materiais inorgânicos, como demonstrado por Moraes et al. (2017), Pisuttipiched et al. (2003) e Trugilho et al. (1996).

Ao analisarem a composição química de *Eucalyptus urograndis* e *Corymbia citriodora*, duas das principais espécies utilizadas no Brasil para o estabelecimento de florestas plantadas de rápido crescimento, Medeiros et al. (2016) relataram, para a idade de quatro anos, teores de extrativos totais de 6,5 e 9,3%. Os valores, superiores a este estudo, podem ser atribuídos a características genéticas das espécies ou as condições ambientais de desenvolvimento.

A presença de elevados teores de cinzas e extrativos é considerada prejudicial ao processo de produção de celulose. As cinzas são minerais que causam corrosão e incrustações em equipamentos, reduzem o poder calorífico da madeira e diminuem a produtividade fabril. Os extrativos, devido a sua viscosidade e aderência, prejudicam o desempenho da polpação por causar incrustações nos equipamentos, encanamentos e tanques, formando “pitch” (SANTOS et al., 2009). Os mesmos autores avaliaram a influência dos extrativos da madeira na polpação e recomendaram a sua determinação como um critério de seleção de madeiras para produção de polpas kraft, uma vez que, embora a maioria seja removida no início da polpação, eles consomem reagentes e afetam negativamente o produto final. Conforme Jardim et al. (2017), teores admissíveis de extrativos para produção de celulose devem permanecer abaixo de 4,9%.

A lignina teve sua quantidade total determinada pela soma das frações solúvel e insolúvel em ácido, também conhecida por lignina Klason. Os teores médios de lignina solúvel (3,5%) lignina Klason (27,7%) e total (31,3%) presentemente encontrados estão dentro da variação normal reportada em estudos químicos da madeira de *Eucalyptus*.

Zanuncio et al. (2013) mencionaram para híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* teor de lignina solúvel entre 2,8 e 3,1% e Klason entre 27,5 e 30,2%. Neiva et al. (2015) investigaram 12 espécies de *Eucalyptus* plantadas em Portugal, com seis anos de idade, e encontraram porcentagens de lignina solúvel na faixa de 2,2 a 3,8, lignina Klason 18,5 a 28,1 e lignina total 21,6 a 30,8. Souza et al. (2017) determinaram para 8 clones comerciais plantados na região centro oeste do Brasil teor de lignina Klason entre 22,3 e 25,8%. A porcentagem de lignina é propensa a diminuir com a idade da árvore, pois madeiras mais jovens geralmente apresentam maior proporção de lenho juvenil, que é mais rico em lignina quando comparado ao lenho adulto (ESTOPA et al., 2017)

Sendo a remoção da lignina o principal objetivo dos processos de polpação, madeiras com baixos teores requerem condições mais brandas para atingirem determinado número Kappa. Assim, um baixo teor de lignina, de cinzas e de extrativos, favorece o desempenho da atividade e proporciona economia de reagentes. Analisando os critérios de qualidade da madeira

de eucalipto para produção de celulose kraft, Gomide et al. (2010) afirmam que o alto teor de lignina afetou negativamente o rendimento, com uma correlação linear simples de -0,45 ($p < 0,05$).

A quantidade total de polissacarídeos em *Eucalyptus benthamii*, mensurados como holocelulose, foi de 64,8%, superior ao reportado por Estopa et al. (2017) para a mesma espécie com quatro anos de idade (61,7%). Por outro lado, o valor foi inferior ao encontrado por Alves et al. (2011b) aos 6 anos de idade (68%). Segura et al. (2017), avaliando 45 clones de *Eucalyptus* geneticamente melhorados, encontraram porcentagem de holocelulose de 68,7%. Para cinco clones de *Eucalyptus urograndis* aos dois anos de idade, Hsing et al. (2016) verificaram altos teores de holocelulose, que variaram de 68,3 a 72,8%.

O efeito da idade no teor de carboidratos na madeira ainda não é bem esclarecido. Trugilho et al. (1996) referem que em árvores de *Eucalyptus saligna*, avaliadas entre 12 e 48 meses de idade, houve redução nos teores de extrativos totais e de lignina e aumento nos teores de holocelulose, porém, com tendência de estabilização entre 36 e 48 meses, quando ocorreu o início da formação da madeira adulta. Por outro lado, Neves et al. (2013) observaram redução no teor de holocelulose com o aumento da idade de clones de *Eucalyptus* spp. Santana et al. (2012) reportam em sua pesquisa que os teores de holocelulose não foram afetados pela idade e nem pela classe de diâmetro das árvores de eucalipto amostradas.

O termo holocelulose, que designa o somatório total dos carboidratos presentes na madeira, está relacionada ao rendimento do processo. Alto conteúdo de holocelulose é desejável e está correlacionado positivamente com produção de polpa. Para um aproveitamento rentável na indústria de celulose da madeira de *Eucalyptus benthamii*, os resultados deste estudo sugerem a permanência dos indivíduos por mais de quatro anos no campo. Isto potencialmente aumentaria os teores de holocelulose e reduziria a proporção de constituintes que afetam negativamente o rendimento da atividade, tais como extrativos, cinzas e lignina.

2.3.4 Cozimentos Kraft

Os resultados da produção de polpa celulósica com as 75 amostras de madeiras de *Eucalyptus benthamii* estão apresentados na Tabela 4. O cozimento com álcali ativo de 18,1% resultou em um rendimento total de 49,1%, superior àquele encontrado por Santos et al. (2016) para *E. urograndis* (46,8%) em idade de corte comercial, com álcali efetivo em condições semelhantes (19%). Das 12 espécies de *Eucalyptus* pesquisadas por Neiva et al. (2015), aos seis anos, 11 mostraram rendimento total também inferiores a este estudo, variando entre 38,9 e

48,6%, com carga alcalina de 20%. Diogo (2014) obteve rendimento total de 54,2% e 57% para *E. grandis* e *E. urograndis*, respectivamente, com menor teor de álcali 14%. É importante ressaltar que cargas alcalinas exageradas, além de individualizarem as fibras, atacam os polissacarídeos da madeira, custam mais ao processo e provocam redução no rendimento em polpa celulósica.

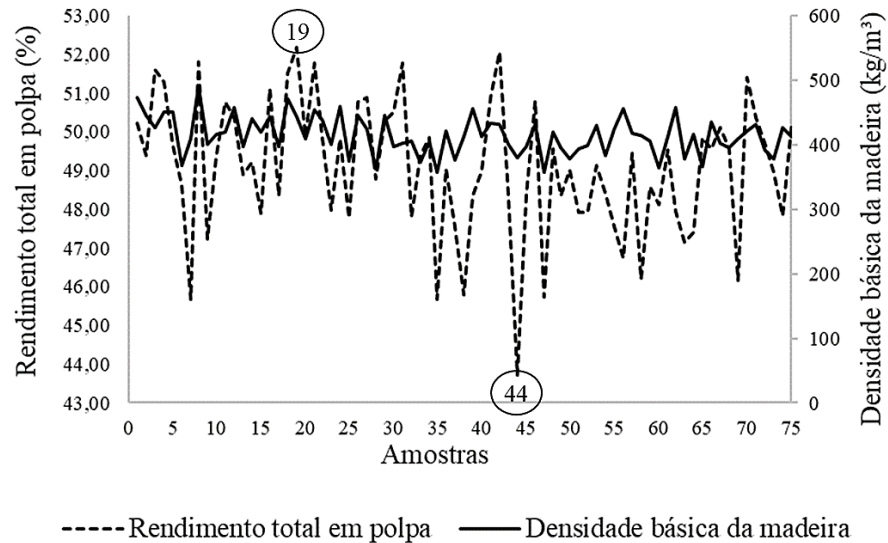
Tabela 4 – Valores médios para as características de cozimentos kraft da madeira de *Eucalyptus benthamii* aos quatro anos de idade

Característica	Média	Mínimo	Máximo	Desvio padrão
Rendimento total (%)	49,1	43,7	52,2	1,7
Número Kappa	19,0	17,8	23,5	1,1
Álcali ativo (%)	18,1	16	21,1	1,0
Consumo específico (m ³ madeira/ton. de celulose)	4,7	3,9	5,8	0,4

De maneira geral, as amostras com os maiores rendimentos em polpa celulósica correspondem, também, às de maiores densidades básica (Figura 7), como, por exemplo, a amostra número 19 (rendimento de 52,2% e densidade básica de 443 kg/m³). Ao passo que na amostra 44 foram registrados baixos valores para rendimento (43,7%) e também para densidade (380 kg/m³).

A relação estabelecida entre o rendimento em polpa celulósica e a densidade básica é assunto altamente controverso e questionado na literatura. Segundo Fantuzzi Neto (2012), madeiras consideradas de baixa densidade (442 kg/m³) favoreceram o rendimento, quando comparadas às de alta densidade (520 kg/m³). Isso porque o maior número de espaços vazios presentes entre as células, fazem com que a necessidade de carga alcalina diminua, para um grau de deslignificação pré-estabelecido, numa determinada temperatura e tempo de cozimento, resultando em maiores rendimentos. Mokfienski et al. (2008) obtiveram altos rendimentos de polpação (>53%) em madeiras de *Eucalyptus* spp. com densidade baixas, entre 365 e 406 kg/m³. Por outro lado, a utilização de madeiras densas requer menos área plantada para abastecer uma fábrica, quando comparado a plantios com clones de baixa densidade (FOELKEL, 2013). Além do que, a alta densidade poderá resultar em rendimento semelhante ao de baixa densidade se utilizada temperaturas brandas e tempo de cozimento longo, aliados a redução dimensional dos cavacos.

Figura 7 – Relação entre o rendimento total em polpa celulósica e a densidade básica da madeira de *Eucalyptus benthamii*



No Brasil, de modo geral, estabelece-se um rendimento de 50% de celulose como limite inferior para seleção de clones em idade de corte comercial (GOMIDE et al., 2005; MORAES et al., 2014). Nesse sentido, *Eucalyptus benthamii*, embora analisado em idade juvenil, demonstra potencial para produção de polpa celulósica de fibra curta.

O resultado médio do número Kappa (19) para carga com álcali ativo 18% foi condizente com o inicialmente estabelecido de 18 ± 1 , variando de 17,8 a 23,5. O número Kappa indicou que houve eficácia do processo de cozimento da madeira, informando que o grau de deslignificação atingido pela polpa foi muito bom. Segura (2012) demonstrou que, considerando a mesma matéria-prima, a redução do número Kappa no processo de polpação acarreta em menor rendimento em polpa celulósica. Isso se justifica pelo fato do cozimento não ser completamente seletivo, ou seja, durante a polpação, além das reações de deslignificação também são observadas reações de degradação dos carboidratos, prejudicando assim o rendimento final.

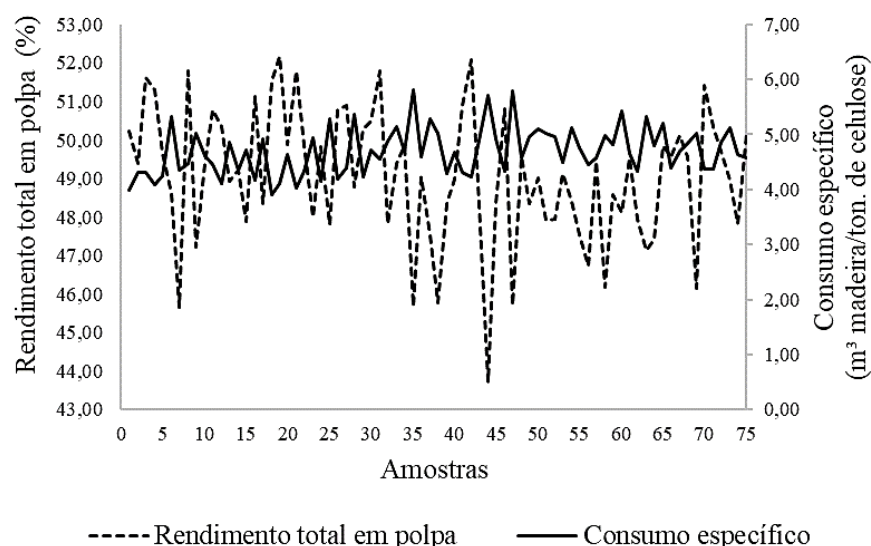
O consumo específico médio de madeira de *Eucalyptus benthamii* para fabricar uma tonelada de celulose foi de $4,7 \text{ m}^3$, valor superior ao apresentado por Macrae et al. (1999) para *E. grandis* ($3,9 \text{ m}^3$), *E. viminalis* ($3,8 \text{ m}^3$), *E. globulus* ($3,0 \text{ m}^3$) e *E. nitens* ($3,8 \text{ m}^3$), cultivados em uma mesma área geográfica. De acordo com Moraes (2011), no Brasil, a variação do consumo específico nas indústrias de celulose é de $3,55 \text{ m}^3$ a $4,50 \text{ m}^3$ de madeira por tonelada produzida. O valor médio encontrado nesse estudo está acima da faixa usual, e, para contornar o problema, recomenda-se a utilização do *Eucalyptus benthamii* com idades mais avançadas de

corde. Outra alternativa é a mistura da madeira juvenil de *E. benthamii* com a de outras espécies já consolidadas na produção da polpa, promovendo o aumento na densidade básica e no rendimento com queda sensível do consumo específico de madeira, como já comprovado por Maron e Neves (2004).

O consumo específico de madeira para a produção de uma tonelada de celulose é um dos principais indicadores de qualidade da matéria-prima florestal, e depende fundamentalmente da densidade básica, composição química e anatômica da madeira, da espécie, sítio e manejo da floresta, da forma de medição das toras ou cavacos, das tecnologias industriais disponíveis para conversão e dos cuidados na gestão ecoeficiente das operações industriais (FOELKEL, 2017). Nesse sentido, é fácil perceber a importância econômica de controlar o consumo de madeira, por ele influir significativamente nos custos de produção da celulose e evidenciar a necessidade do planejamento de florestas para a sustentabilidade da produção em larga escala e abastecer adequadamente uma fábrica de celulose.

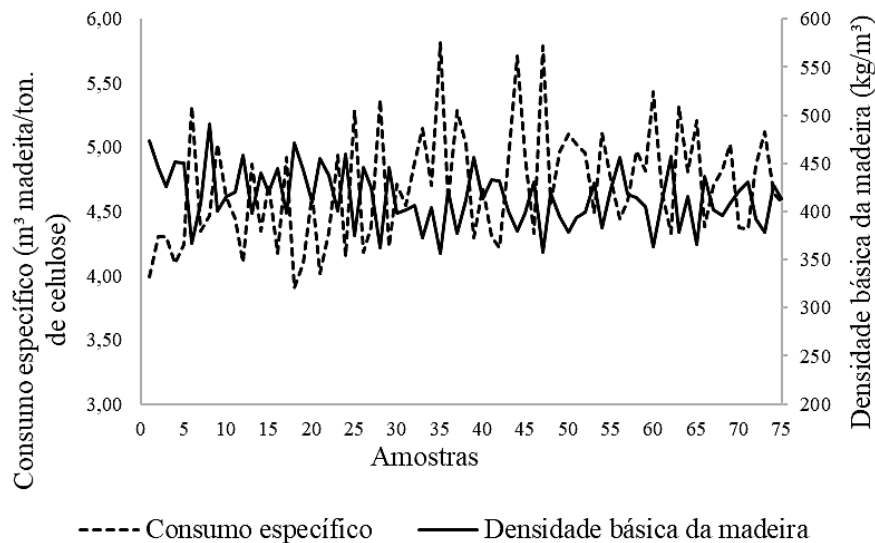
De madeira geral, há uma queda no consumo de madeira com o aumento do rendimento total em polpa celulósica (Figura 8). Resultado igualmente reportado por Moraes et al. (2014) que encontraram, entre essas variáveis, uma alta correlação linear (0,807 com p -valor < 0,001).

Figura 8 – Relação entre o rendimento total em polpa celulósica e o consumo específico de madeira para as amostras de *Eucalyptus benthamii*



A relação entre a densidade básica da madeira e o consumo específico (Figura 9) demonstra a importância da densidade no processo de produção de celulose, uma vez que madeiras mais densas proporcionam menor consumo, o que favorece a produção de celulose no digestor e a manutenção de volume da pilha de cavacos nas fábricas.

Figura 9 – Relação entre o consumo específico de madeira e a densidade básica para as amostras de *Eucalyptus benthamii*



A análise geral dos cozimentos kraft alerta para a qualidade da madeira de *Eucalyptus benthamii* na produção de celulose, mesmo analisando amostras com quatro anos, idade inferior àquela comercialmente utilizada pelas empresas, de seis a sete anos. Contudo, para avultar a rentabilidade e o aproveitamento desta espécie, é indicado a sua permanência no campo por um período maior, o que, poderia propiciar um aumento na porcentagem de madeira adulta, que é mais densa, rica em holocelulose e pobre em lignina, características ideais para um alto rendimento em polpa celulósica e baixo consumo específico de matéria-prima, variáveis que influenciam significativamente no êxito da produção.

2.4 CONCLUSÃO

A madeira de *Eucalyptus benthamii* apresentou uma estrutura anatômica semelhante as demais espécies do gênero, dificultando a sua distinção com base unicamente nesse critério. A presença de traqueídes vasculares apareceu como novidade e, até o presente momento, não foi mencionada na literatura. A morfologia das fibras demonstrou seu potencial para produção de celulose.

A densidade básica média aos quatro anos de idade da madeira de *E. benthamii* mostrou-se inferior quando comparado às espécies comercialmente utilizadas no Brasil em idades semelhantes. Mesmo assim, o valor permaneceu dentro da faixa considerada ideal para produção de celulose.

A composição química da madeira mostra similaridade com as diferentes espécies de eucalipto utilizadas na indústria brasileira de celulose. Os teores de extrativos e lignina verificados são aceitáveis na polpação, mas para a holocelulose é desejável maiores teores que poderão ser alcançados em povoamentos com idade superior a quatro anos.

O rendimento total em celulose, mesmo tendo sido avaliado precocemente, encontra-se próximo ao limite inferior estabelecido nas empresas do país, reforçando, portanto, a aptidão de *E. benthamii* para esta finalidade.

As amostras com densidade mais altas apresentaram um menor consumo específico da madeira, ou seja, utiliza-se menor volume de madeira em m³ para produção de uma tonelada de celulose. Para as amostras com densidade menor, recomenda-se a mistura com outras espécies já consolidadas na produção de polpa, promovendo aumento no rendimento e queda no consumo específico da madeira.

Como madeiras mais densas tendem a produzir polpas com altos rendimentos e diminuir o consumo específico de matéria-prima, recomenda-se o melhoramento do povoamento de *Eucalyptus benthamii* voltado a seleção dos indivíduos com as maiores densidades e a sua permanência por mais tempo no campo.

2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADIA, D. S.; RISANTO, L.; DAMAYANTIB, R.; RULLYATIB, S.; DEWIB, L. M.; SUSANTIC, R.; DWIANTO, W.; HERMIATIA, E.; WATANABED, T. Exploration of Unutilized Fast Growing Wood Species from Secondary Forest in Central Kalimantan: Study on The Fiber Characteristic and Wood Density. **Procedia Environmental Sciences**, v. 20, p. 321 – 327, 2014.

ALVES, A.; SIMÕES, R.; STACKPOLE, D. J.; VAILLANCOURT, R. E.; POTTS, B. M.; SCHWANNINGER, M.; RODRIGUES, J.C. 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. **J. Near Infrared Spectrosc**, v. 19, p.343-348, 2011a.

ALVES, A.; SIMÕES, R.; SANTOS, C.; POTTS, B. M.; RODRIGUES, J. C.; SCHWANNINGER, M. Determination of *Eucalyptus globulus* wood extractives content by NIR-based PLS-R models: Comparison between extraction procedures. **J. Near Infrared Spectrosc**. V. 20, p. 275-285, 2012.

ALVES, I. C.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; SILVA, E. D. Caracterização tecnológica da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de celulose kraft. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p. 167-174, jan.-mar., 2011b. DOI: 10.5902/198050982759

- ALZETE, B. A. Estrutura anatômica da madeira de clones de *Eucalyptus*. **Revista investigaciones aplicadas.**, Medellín, v. 5, p. 1-14, 2009.
- ANDRADE, E. N. de. **O eucalipto**. 2. ed. Jundiaí, Companhia Paulista de Estradas de Ferro, 1961. 667 p.
- BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da Madeira**. São Paulo: Ed. Nobel, 1991. 154 p.
- BRISOLA, S. H.; DEMARCO, D. Análise anatômica do caule de *Eucalyptus grandis*, *E. urophylla* e *E. grandis* x *urophylla*: desenvolvimento da madeira e sua importância para a indústria. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 39, n. 91, p. 317-330, set. 2011.
- CLARK, N. B., HICKS, C. C. Evaluation of the pulpwood quality of 13 lesser-known eucalypt species. **Appita J**, v; 52, n.3, p.203–202, 2003.
- DADSWELL, H. E.; BURNELL, M. Methods for the identification of the coloured woods of the genus *Eucalyptus*. **Council for Scientific and Industrial Research**, Melbourne. Division of Forest Products Technical Paper 5. 1932.
- DARROW, W. K. **Selection of eucalypt species for cold and dry areas in South Africa**. In: CRCTHF-IUFRO CONFERENCE, 1995, Hobart. Eucalypt plantations: improving fibre yield and quality. Hobart: CRC, p. 336-338, 1995.
- DÉTIENNE, P.; JACQUET, P. **Atlas d'identification des bois de l'Amazonie et des regions voisines**. Centre Technique Forestier Tropical, Nogent-sur-Marne, p.640, 1983.
- DIOGO, F. A. **Qualidade da madeira e da celulose de clones de *Eucalyptus* spp. de diferentes densidades**. 2014. 39 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal)– Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências agrônômicas, Botucatu, SP, 2014.
- ESTOPA, R. A.; MILAGRES, R. F.; GOMES, F. J. B.; AMARAL, C. A. S. Caracterização química da madeira de eucalyptus benthamii por meio de espectroscopia NIR. **O papel**. v. 78, n. 2, p. 75 – 81, 2017.
- FANTUZZI NETO, H. **Qualidade da madeira de *Eucalyptus* spp. para produção de celulose kraft**. 2012. 112 p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais)–Universidade Federal de Viçosa, 2012.
- FLORES, T. B.; ALVARES, C. A.; SOUZA, V. C.; STAPE, J. L. ***Eucalyptus* no Brasil: Zoneamento Climático e Guia para a identificação**. Piracicaba: IPEF, 2016. 448 p.
- FOELKEL, C.; MORA, E.; MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice da qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. **O Papel**, São Paulo, v. 53, n. 5, p. 35-40, 1992.
- FOELKEL, C. **As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose kraft para a fabricação de papel**. In: *Eucalyptus* Online Book & Newsletter, 2007. 48 p.
- FOELKEL, C. **Propriedades papelarias das árvores, madeiras e fibras celulósicas dos eucaliptos**. In: *Eucalyptus* Online Book, cap.14, 2009. 110 p.

FOELKEL, C. **Aspectos práticos e conceituais sobre a fabricação de celulose de mercado do tipo kraft branqueada a partir de madeira de eucalipto.** In: *Eucalyptus Online Book & Newsletter*, 2013. 111 p.

FOELKEL, C. **A Madeira do Eucalipto para Produção de Celulose. Entendendo a Construção do Indicador de Consumo Específico de Madeira para Produção de Celulose Kraft.** In: *Eucalyptus Online Book & Newsletter*, 2017. 106 p.

GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005. DOI: 10.1590/S0100-67622005000100014

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI NETO, H.; REGAZZI, A. J. Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose Kraft. **Revista Árvore**, Viçosa, v.34, n.2, p.339-344, 2010.

HIGA, R. C. V. Aspectos ecológicos e silviculturais do *Eucalyptus benthamii* Maiden et Cambage. **Boletim de Pesquisa Florestal**, v. 38, p. 121-123, 1999.

HSING, T. Y.; PAULA, N. F. de; PAULA, R. C. de. Características dendrométricas, químicas e densidade básica da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* X *Eucalyptus urophylla*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 26, n. 1, p. 273-283, 2016.

IAWA COMMITTEE. IAWA list of microscopic features for hardwood identification. **IAWA Journal**, v. 10, n. 3, p. 218-359, 1989.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES – IBÁ. Relatório Anual, ano base 2017. São Paulo, 2017. 80 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – **ISO 302 (2004)**. “Pulps -- Determination of Kappa number”.

JARDIM, J. M.; GOMES, F. J. B.; COLODETTE, J. C.; BRAHIM, B. P. Avaliação da qualidade e desempenho de clones de eucalipto na produção de celulose. **O Papel**, v. 78, n. 11, p. 122-129, 2017.

KRAUS, J. E.; ARDUIN, M. **Manual básico de métodos em morfologia vegetal.** Rio de Janeiro: EDUR, 1997. 198 p.

LIMA, E. A. de; SILVA, H. D da; LAVORANTI, O. J. Caracterização dendroenergética de árvores de *Eucalyptus benthamii*. **Pesq. Flor. Bras.**, Colombo, v. 31, n. 65, p. 09-17, 2011.

LITTLE, K.M.; GARDNER, R.A.W. Coppicing ability of 20 *Eucalyptus* species grown at two high-altitude sites in South Africa. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 33, n. 2, p.181-189, 2003.

MARCHIORI, J.N.C. **Estudo anatômico do xilema secundário de algumas espécies dos gêneros *Acacia* e *Mimosa*, nativas no estado do Rio Grande do Sul.** 1980. 186 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal)–Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1980.

MACRAE, S.; COTTERLL, P. P.; BROLIN, A. An integrated approach to high yield high quality eucalypt wood fibre: conventional breeding, biotechnology and clonal forestry. **Appita Journal**, v.52, n.3, p.174-179, 1999.

MARON, A.; NEVES, J. M. Utilização de misturas de cavacos industriais com resíduos de serraria provenientes de madeira de *Eucalyptus grandis* de diferentes idades para produção de Pasta Kraft. **Revista Ciência Florestal**, v. 14, n. 1, p. 205-221, 2004.

MEDEIROS, B. L. M. A.; GUIMARÃES JUNIOR, J. B.; RIBEIRO, M. X.; LISBOA, F. J. N.; GUIMARÃES, I.; PROTÁSIO, T. P. Avaliação das propriedades físicas e químicas da madeira de *Corymbia citriodora* e *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* cultivadas no Piauí. **Nativa**, Sinop, v.4, n.6, p.403-407, nov./dez. 2016. DOI: 10.14583/2318-7670.v04n06a10

METCALFE, C. R.; CHALK, L. **Anatomy of the dicotyledons**. Wood structure and conclusions of the general introduction. Oxford: Clarendon Press, 1983.

MOKFIENSKI, A.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. A importância relativa da densidade da madeira e do teor de carboidratos no rendimento de polpa e na qualidade do produto. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 18, n. 3, p. 401-403, 2008. DOI: 10.5902/19805098451

MORAES, F. A. B. **Modelo para avaliação do consumo específico de madeira e insumos energéticos no processo de produção de celulose e papel**. 2011. 212 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção)–Centro Universitário de Araraquara, Araraquara, 2011.

MORAES, A. de; CARVALHO, P.C. de F.; LUSTOSA, S.B.C.; LANG, C.R.; DEISS, L. Research on integrated crop-livestock systems in Brazil. **Revista Ciência Agrônômica**, v.45, p.1024-1031, 2014. DOI: 10.1590/S1806-66902014000500018.

MORAIS, P. H. D.; LONGUE JÚNIOR, D.; COLODETTE, J. L.; MORAIS, E. H. C.; JARDIM, C. M. Influence of clone harvesting age of *Eucalyptus grandis* and hybrids of *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* in the wood chemical composition and in Kraft pulpability. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 27, n. 1, p. 237-248, jan.-mar., 2017. DOI: 10.5902/1980509826462

MÜLLER, B.V.; ROCHA, M. P.; CUNHA, A.B.; KLITZKE, R. J.; NICOLETTI, M. F. Avaliação das principais propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Eucalyptus benthamii* Maiden et Cambage. **Floresta e Ambiente**, v. 21, n. 4, p. 535-542, 2014. DOI: 10.1590/2179-8087.050413

NEIVA, D.; FERNANDES, L.; ARAÚJO, S.; LOURENÇO, A.; GOMINHO, J.; SIMÕES, R.; PEREIRA, H. Chemical composition and Kraft pulping potential of 12 eucalypt species. **Industrial Crops and Products**, v. 66, p. 89-95, 2015. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.12.016

NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; VALLE, M. L. A.; SOUSA, L. C. DE.; VIEIRA, C. M. M. Qualidade da madeira de clones de *Eucalyptus* em diferentes idades para a produção de bioenergia. **Revista Ciências Agrárias**, v. 56, n. 2, p. 139-148, 2013. DOI: 10.4322/rca.2013.022

NISGOSKI, S.; MUÑIZ, G. I. B.; KLOCK, U. Caracterização anatômica da madeira de *Eucalyptus benthamii* Maiden et Cabbage. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 8, n. 1, p. 67-76. 1998.

PALUDZYSZYN FILHO, E.; SANTOS, P. E. T. dos; FERREIRA, C. A. **Eucaliptos indicados para plantio no estado do Paraná**. Colombo: Embrapa Florestas - CNPF, 2006. 45 p.

PIRRALHO, M.; FLORES, D.; SOUSA, V. B.; QUILHÓ, T.; KNAPIC, S.; PEREIRA, H. Evaluation on paper making potential of nine *Eucalyptus* species based on wood anatomical features. **Ind. Crops Prod.**, v. 54, p. 327-334, 2014. DOI: 10.1016/j.indcrop.2014.01.040

PISUTTIPICHED, S. et al. Effect of harvesting age on the quality of *Eucalyptus camaldulensis* bleached kraft pulp. **Appita Journal**, Australia, v. 56, n. 5, p. 385-390, 2003.

RAYMOND, C. A.; MUNERI, A. Nondestructive sampling of *Eucalyptus globulus* and *E. nitens* for wood properties. I. Basic density. **Wood Sci. Technol.**, v. 35, n. 1, p. 27-39, 2001. DOI:10.1007/s002260000078

RECORD, S. J.; HESS R.W. **Timbers of the New World**. New Haven: Yale University Press, 1949. 640 p.

SANTANA, W. M. S.; CALEGARIO, N.; ARANTES, M. D. C.; TRUGILHO, P. F.; Effect of age and diameter class on the properties of wood from clonal *Eucalyptus*. **Cerne**, Lavras, v.18, n. 1, p.1-8, jan./mar. 2012. DOI: 10.1590/S0104-77602012000100001

SANTOS, R. B. DOS.; GOMIDE, J. L.; SOUSA, L. C. DE. Predição de qualidade da madeira e da polpa celulósica portécnica de espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS). **Revista Árvore**, Viçosa, v.33, n.4, p.759-767, 2009.

SANTOS, S. R. DOS.; SIEGLOCH, A. M.; MARCHIORI, J. N. C. Análise de agrupamento de 16 gêneros e 71 espécies de Myrteae, com base em dados da anatomia da madeira. **Balduinia.**, Santa Maria, n. 47, p. 24-33, 2015. DOI: 10.5902/2358198017231

SANTOS, R.; MELLO JÚNIOR, J. A.; CARASCHI, J. C.; VENTORIM, G.; PEREIRA, F. A. Polpação kraft e kraft/aq da madeira pré-hidrolisada de híbrido de *Eucalyptus urophylla* x *grandis*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 26, n. 4, p. 1281-1290, 2016. DOI: 10.5902/1980509825148

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD, TESTING COMMITTEE. **SCAN-CM 43:95: Wood chips for pulp production, Basic density**. Stockholm, Sweden. 1995,4 p.

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD, TESTING COMMITTEE- **SCAN CM 40:01: Wood chips for pulp production, Size distribution**, Stockholm, Sweden, 2011. 4 p.

SEGURA, T. E. S. **Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Acacia mearnsii* para produção de celulose Kraft pelos processos convencional e Lo-Solids®**. 2012, 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)–Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP, 2012.

SEGURA, T. E. S. **Avaliação das madeiras de *Corymbia citriodora*, *Corymbia torelliana* e seus híbridos visando à produção de celulose Kraft branqueada.** 2015. 199 p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais)–Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, SP, 2015.

SEGURA, T. E. S.; PIMENTA, L. R.; MATTIAZZO, F. B.;1, SILVA, F. M. DA.; CRUZ, J. A. DA; SOUZA. L. O. Programa de controle da qualidade da madeira na Eldorado Brasil celulose. **O Papel**, v. 78, n. 7, p. 82 – 89, 2017.

SETTE JR., C. R.; IVANKA, R. DE. O.; TOMAZELLO FILHO, M.; YAMAJI, F. M.; LACLAU, J. P. Efeito da idade e posição de amostragem na densidade e características anatômicas da madeira de *Eucalyptus grandis*. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.36, n.6, p.1183-1190, 2012. DOI: 10.1590/S0100-67622012000600019

SILVA, L. D.; HIGA, A. R.; SANTOS, G. A. **Silvicultura e melhoramento genético de *Eucalyptus benthamii*.** Curitiba: FUPEF, 2012. 150 p.

SOUZA, F. M. L. DE; PUPO, C. H.; SEREGHETTI, G. C.; SANSÍGOLO, C. A.; FERREIRA, J. P.; SILVA, R. B.; GARCIA, D. P. Características de crescimento, densidade básica e composição química da madeira de *Eucalyptus* spp na região de Ribas do Rio Pardo-MS. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v. 11, n.4, p. 350-359, 2017. DOI: 10.18011/bioeng2017v11n4p350-359

INTERLABORATORY EVALUATION OF TEST METHODS TO DETERMINE-TAPPI **280 PM-99.** (2007). “Solvent extractives of wood and pulp,” TAPPI Press, Atlanta, GA.

INTERLABORATORY EVALUATION OF TEST METHODS TO DETERMINE-TAPPI **T222 OM-02.** (2002). “Acid-insoluble lignin in wood and pulp,” TAPPI Press, Atlanta, GA.

INTERLABORATORY EVALUATION OF TEST METHODS TO DETERMINE- **TAPPI TUM 250.** (1991). “Acid-soluble lignin in wood and pulp,” TAPPI Press, Atlanta, GA.

INTERLABORATORY EVALUATION OF TEST METHODS TO DETERMINE-TAPPI **T203 CM-99.** (1999). “Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp,” TAPPI Press, Atlanta, GA.

INTERLABORATORY EVALUATION OF TEST METHODS TO DETERMINE-TAPPI **21 1 OM-02.** (2002). “Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C,” TAPPI Press, Atlanta, GA.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físicoquímicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Cerne**, v. 2, n. 1, p. 94-116, jan./jun. 1996.

TRUGILHO, P. F.; GOULART, S. L.; ASSIS, C. O. COUTO, F. B. S.; ALVES, I. C.N.; PROTÁSIO, T. DE. P.; NAPOLI, A. Características de crescimento, composição química, física e estimativa de massa seca de madeira em clones e espécies de *Eucalyptus* jovens. **Ciência Rural**, Santa Maria, 2014. DOI: 10.1590/0103-8478cr20130625

VLIET, G. J. C.; BAAS, P. Wood anatomy and classification of the Myrtales. **Annals of the Missouri Botanical Garden**, n. 71, p. 783-800, 1984.

ZANUNCIO, A. J. V.; COLODETTE, J. L.; GOMES, F. J. B.; CARNEIRO, A. C. O.; VITAL, B. R. Composição química da madeira de eucalipto com diferentes níveis de desbaste. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 23, n. 4, p. 755-760, out.-dez., 2013. DOI: 10.5902/1980509812359

3 CAPÍTULO II: PREDIÇÃO DA QUALIDADE DA MADEIRA DE *Eucalyptus benthamii* PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE POR ESPECTROSCOPIA NO INFREVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)

3.1 INTRODUÇÃO

Deve-se a Frederick William Herschel, músico e astrônomo alemão, a descoberta da existência de outras formas de luz que não podem ser identificadas pelo olho humano. Ao observar o aumento da temperatura de uma substância qualquer afetada pela luz ao atravessar um prisma de vidro, Herschel identificou que abaixo do vermelho, região do visível, era onde o termômetro registrava as maiores radiações térmicas. Desta forma, em 1800, foi relatado pela primeira vez, regiões do espectro eletromagnético não visível. O seu experimento abriu portas para novos estudos, que culminaram na descoberta das faixas espectrais como o infravermelho próximo, médio e distante, além da ultravioleta (BURNS; CIURCZAK, 2001).

Mas foi somente durante a segunda guerra mundial que a espectroscopia no infravermelho teve grande impulso como ferramenta analítica, com aplicação no monitoramento da qualidade e controle da produção na indústria petroquímica (TSUCHIKAWA; KOBORI, 2015). A partir da década de 70, com o desenvolvimento de espectrofotômetros com Transformada de Fourier (FT-IR), da informática, com seus recursos eletrônicos, e da introdução de ferramentas matemáticas sofisticadas, as análises qualitativas foram expandidas para a região do infravermelho próximo $12000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (*Near Infrared* – NIRS) e médio $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (*Mid Infrared* – MID).

Por um grande período de tempo, a espectroscopia no infravermelho foi negligenciada, pois não se observava nenhuma informação atrativa nesta região do espectro, ocupada por bandas de absorção fracas, largas e sobrepostas. No entanto, Karl Norris e um grupo de pesquisadores do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos comprovaram cientificamente a potencialidade da técnica na determinação do teor de umidade em produtos agrícolas, aplicando-a diretamente sobre as amostras, sem a necessidade de pré-tratamentos (PASQUINI, 2003). Norris, mesmo com as limitações circundantes da década de 70, provou ser possível a aplicação do NIRS na determinação de moléculas orgânicas.

O que se evidencia desde então é uma crescente e estrondosa utilização da espectroscopia em todas as suas regiões, na análise qualitativa e quantitativa em laboratórios, assim como em análises de controle de qualidade nas indústrias, atuando nas áreas farmacêuticas, alimentícia, têxteis, agrícolas e, mais recentemente, florestais.

A espectroscopia é o ramo da ciência que estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética, segundo Eisberg e Resnick (1986), está distribuída em diversas regiões de energia, tais como o visível, o ultravioleta e o infravermelho, que correspondem a diferentes técnicas de espectroscopia. Dependendo da amplitude do espectro em que se trabalhe, a interação energia-matéria será de diferente natureza: excitação de elétrons, vibrações moleculares e rotações moleculares (SOUSA, 2008).

A espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) baseia-se na alteração do estado de energia vibracional e rotacional das moléculas por interação com um feixe de fótons. As transições entre os estados rotacionais requerem muito pouca energia, sendo facilmente observadas em moléculas gasosas, já as mudanças ocorridas em amostras sólidas e líquidas, são mudanças no estado da energia vibracional. Considerando que as vibrações ocorrem de maneira isolada em uma molécula, um modelo mecânico conhecido como oscilador harmônico pode ser utilizado para representar a interação entre a radiação e a matéria (PASQUINI, 2003).

O espectro de NIRS é o resultado da absorção de combinações de banda (5200 - 4000 cm^{-1}), sobretons (12000 - 5000 cm^{-1}) e das vibrações fundamentais CH, NH OH e SH (SIESLER et al., 2002). Estes grupos funcionais estão presentes em todas as moléculas biológicas, o que a torna uma técnica universal.

As bandas dos espectros carregam informações físicas, químicas e estruturais das amostras. Posto que as interações entre átomos em moléculas diferentes, fortemente ligados por pontes de hidrogênio, alteram seus estados vibracionais, provocando desvios nas bandas de absorção e originando outras através de diferenças na estrutura cristalina. Isto permite distinguir formas cristalinas e determinar propriedades físicas dos constituintes, tais como densidade, viscosidade e dimensões das partículas em sólidos granulares, demonstrando a aplicabilidade da técnica para a caracterização química e física das amostras (ALVES, 2010).

O grande avanço na aplicação do NIRS só foi possível devido a sua combinação com métodos quimiométricos de análises. A informação analítica contida nos espectros pode ser obtida por diferentes técnicas multivariadas, tais como a análise das componentes principais (do inglês: *Principal Component Analysis* – PCA) ou, ainda, o método de regressão dos mínimos quadrados parciais (do inglês: *Partial Least Squares* – PLS) (GELADI et al., 2004). Ambos possibilitam agrupar amostras semelhantes e classificá-las, além de relacionar a informação espectral com as propriedades dos analitos.

A união entre a espectroscopia e as técnicas multivariadas permite estabelecer uma relação entre a informação espectral (modelo) e a informação obtida com métodos de referência convencionais nas mesmas amostras (amostras de calibração). Além disso, essa utilização

conjunta vai ao encontro dos princípios da química verde, onde a tendência é obter resultados eficientes com a redução do tempo e dos custos das análises, e o baixo consumo de reagentes que, conseqüentemente, gera redução de resíduos laboratoriais.

De fato, é uma tecnologia que vem sendo usada para diversas finalidades em pesquisas de laboratórios e nos processos industriais. É um método rápido e de menor custo, que tem contribuído para análises em diversos setores da economia, a exemplo da sua aplicação nas ciências florestais que tem aumentando gradativamente, principalmente aquelas relacionadas com a determinação da qualidade da madeira para produção de celulose (CASTILLO et al., 2012), a predição de cinzas, extrativos, lignina e holocelulose (HE; HU 2013; ZHOU et al., 2015; ZHOU et al., 2016) e a caracterização anatômica, física e mecânica da madeira (HEIN 2012; MILAGRES et al., 2013; SUNDARAM et al., 2015).

Este capítulo reveste-se de especial importância pois visa testar as hipóteses e atender ao objetivo geral proposto no presente estudo: aplicar a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) para estimar parâmetros de qualidade da madeira de *Eucalyptus benthamii* Maiden & Cambage para a produção de celulose. Considerando a necessidade de seleção precoce e não destrutiva de árvores vivas, os resultados serão úteis para utilização em futuros programas de melhoramento genético.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

3.2.1 Material utilizado e localização do experimento

A descrição do material analisado na pesquisa, assim como a localização do experimento encontram-se detalhados no capítulo I, seção 2.2.1 – Caracterização geral do experimento.

3.2.2 Preparação das amostras para construção dos modelos de calibração

3.2.2.1 Amostragem inicial

Para a seleção das amostras que constituiram o modelo de calibração NIRS, inicialmente retirou-se uma alíquota de serragem da madeira de 1.219 árvores no povoamento (número de árvores vivas e em condições de amostragem). Destas, 1.190 eram de *Eucalyptus benthamii*, 14, 6 e 9 de *E. dunnii*, *E. grandis* e *E. saligna*, respectivamente. Estas últimas espécies também

foram amostradas para compor o modelo de calibração, tornando-o mais robusto e capaz de prever novas amostras.

Para a coleta da serragem foi utilizado um método não destrutivo: com o auxílio de uma furadeira e uma broca, a serragem foi coletada em quatro pontos distintos na altura do DAP (diâmetro a altura do peito), homogeneizada e acondicionada em sacos de papel, conforme Figura 1A, B e C.

Figura 1 – Processo de amostragem inicial das árvores no povoamento. A e B) Remoção da casca na altura do DAP. C) Coleta da serragem com furadeira e broca de tamanho 3/8. D) Serragem obtida após processamento em moinho Willye



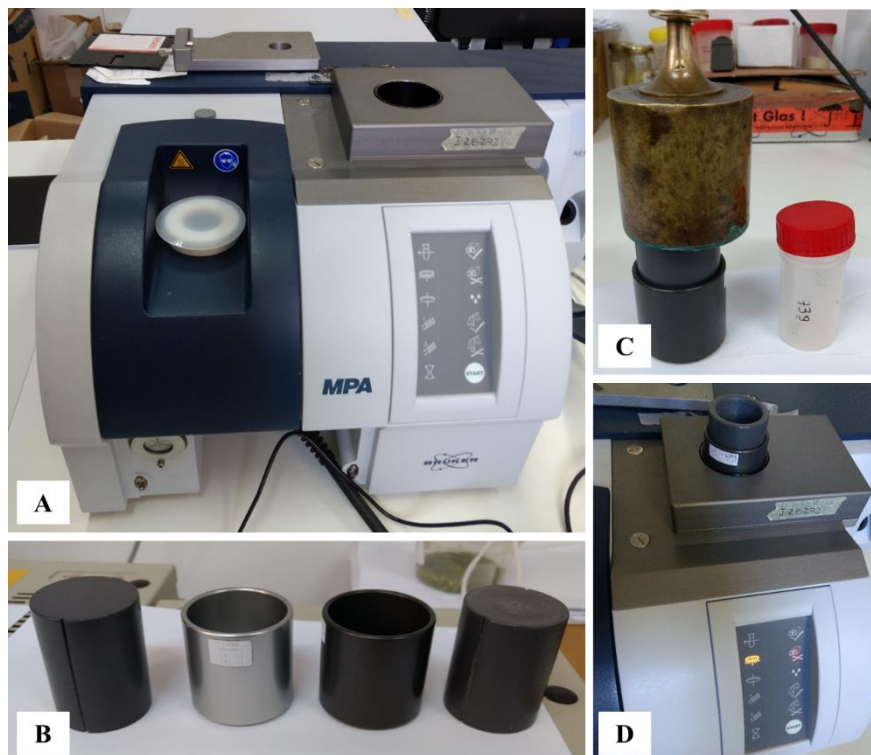
Fonte: Autor

A serragem foi então processada em partículas menores em moinho de facas (Figura 1D) no laboratório de produtos florestais – LPF, da Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul. A fração utilizada constou daquela que atravessou a peneira com furos de 1 mm. A serragem foi então embalada em sacos plásticos apropriados para transporte e enviada para o laboratório de Espectroscopia de Infravermelho do Instituto Superior de Agronomia, Lisboa, Portugal.

3.2.2.2 Aquisição dos primeiros espectros

No laboratório de Espectroscopia de Infravermelho foram coletados espectros das 1.219 amostras, sem preparação prévia, utilizando espectrômetro de infravermelho próximo em transformada de Fourier (FT-NIR), modelo MPA, da Bruker (Figura 2A). Para tanto, a madeira, reduzida a serragem, foi compactada manualmente em recipientes providos de fundo de quartzo transparente e adaptados para leitura na esfera de integração (Figura 2B, C, D). Anteriormente a primeira leitura, o aparelho foi calibrado com os padrões de referência (Background). Os espectros foram então obtidos em refletância difusa entre 12000 e 4000 cm^{-1} e resultaram da condição de 100 varrimentos de leitura (Scans) com uma resolução de 8 cm^{-1} . O processamento e a análise dos dados foram realizados em software OPUS Quant 6.2.

Figura 2 – Equipamento e acessórios utilizados para as leituras do NIRS. A) Espectrômetro FT- NIR. B) Frascos utilizados para acondicionamento das amostras de madeira. C) Amostras sob peso de 2kg para compactação e homogeneização dos espaços dentro do frasco. D) Frasco sob esfera de integração para leitura NIRS



Fonte: Autor

A partir dos espectros, foram estimados os parâmetros de rendimento total em celulose e a relação Siringil/Guaiacil (S/G) de todas as árvores do povoamento, fazendo uso de modelos

de calibração de *Eucalyptus globulus* e *E. grandis*, desenvolvidos em estudos anteriores no laboratório de Espectroscopia no Infravermelho (ALVES et al., 2011a; ALVES et al., 2012). Os valores estimados foram utilizados para selecionar 20 árvores com alto (55 até 62%) e 20 com baixo (36 até 43%) rendimento e outras 37 com valores intermediários (44 até 54%). Adicionalmente, 5 árvores foram selecionadas para representar altos valores S/G (1,70 até 2,10) e mais 5 com baixos valores de S/G (1,10 até 1,69). No total, 87 árvores, sendo 75 de *E. benthamii*, 4 de *E. dunnii*, 4 de *E. grandis* e 4 de *E. saligna*, foram escolhidas para serem amostradas novamente. A seleção das 12 amostras de outros eucaliptos teve por finalidade proporcionar a confecção de um modelo de calibração heterogêneo e robusto, envolvendo a maior variabilidade de dados possível.

3.2.2.3 Amostragem das árvores selecionadas e obtenção de novos espectros

Após a seleção das 87 novas árvores, coletou-se um torete de cerca de 70 cm, o mais próximo possível do DAP (altura em que anteriormente havia sido coletado a serragem) e posteriormente picado em cavacos. Parte desse material foi enviado ao Centro I+D da CMPC – Celulose S.A., na planta de Santa Fé, Chile, para os ensaios convencionais de química úmida e cozimento kraft e outra parte ao laboratório de produtos florestais, LPF – UFSM, onde foi moído nas mesmas condições anteriores (moinho Willye, dotado de peneira com orifícios de 1 mm) e enviado para o laboratório de Espectroscopia de Infravermelho da Universidade em Portugal.

A aquisição desses espectros também seguiu a metodologia anteriormente referenciada, exceto que, antes das leituras, as 87 amostras de madeira foram acondicionadas em estufa a 22 °C e teor de umidade relativa 50%, por dois dias, posteriormente compactadas de maneira uniforme em recipiente apropriado e colocadas na esfera de integração para tomada das leituras.

3.2.3 Caracterização da madeira em laboratório

As propriedades químicas (teor de cinzas, extrativos, lignina Klason, lignina total e holocelulose), a densidade básica e o rendimento total em celulose foram convencionalmente determinados para as 87 amostras de madeira, e constituíram o conjunto das variáveis dependentes para as quais foram ajustados os modelos de calibração.

A análise da madeira guiou-se por normas específicas (Tabela 1) e seguindo a metodologia de rotina empregada pela CMPC – Celulose S.A. Maiores detalhes sobre as

análises podem ser obtidos no capítulo I, seções 2.2.3 – Obtenção das amostras e caracterização química da madeira; 2.2.4 – Determinação da densidade básica da madeira e 2.2.5 – Cozimentos kraft.

Tabela 1 – Normas utilizadas para análise da madeira de *Eucalyptus benthamii* em laboratório

Análise da madeira	Norma utilizada
Classificação dos cavacos	SCAN CM-40:01 (2011)
Densidade básica	SCAN CM-43:95 (1995)
Teor de cinzas	TAPPI 21 1 OM-02 (2002)
Extrativos	TAPPI 280 PM-99 (2007)
Lignina Klason	TAPPI T222 OM-2 (2002)
Lignina Total	TAPPI UM-250 (1991)
Holocelulose	TAPPI T203 CM-99 (1999)
Rendimento total em celulose	Centro I+D da CMPC – Celulose S.A.

Fonte: Centro I+D da CMPC Celulose S.A.

3.2.4 Desenvolvimento dos modelos de calibração

Os espectros das 87 amostras coletados no espectrômetro foram importados ao computador (software OPUS Quant 6.2) e associados com os valores das propriedades químicas das madeiras de *Eucalyptus benthamii*, *E. dunnii*, *E. grandis* e *E. saligna* determinados pelas técnicas padrão.

O método de validação utilizado no estudo foi a validação-cruzada, porém, antes do processamento propriamente dito, os dados passaram por transformações matemáticas preliminares, denominadas de pré-processamento, sendo a primeira derivada (1stDer); a normalização vetorial (VN); a primeira derivada (1stDer) + a normalização vetorial (VN) e a primeira derivada (1stDer) + a correção multiplicativa do sinal (MSC).

A calibração do modelo foi determinada por análise de regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS), conforme recomendação de Gierlinger et al. (2002). Os modelos foram ajustados com o número de variáveis latentes (VLs) necessárias para fornecer o melhor ajuste, sem perder a variância dos dados. O número de variáveis adotadas para cada modelo foi considerada em função da diminuição do erro de validação (RMSECV) e do aumento do coeficiente de determinação da validação (R^2).

Adicionalmente, foram excluídas as faixas espectrais acima de 10.000 cm^{-1} , posto que, nessa região, o espectro apresenta repetições de ruídos que não tem informação relevante sobre

a propriedade de interesse. Os valores definidos como *outliers* na elaboração do modelo pelo programa estatístico do software OPUS Quant 6.2 foram excluídos.

3.2.5 Seleção dos modelos de calibração

A seleção dos modelos de calibração foi tomada com base nos seguintes critérios:

- a) Coeficiente de determinação (R^2), obtido através do coeficiente de correlação cruzada do modelo (R), com valores mais próximos de 1,0;
- b) Raiz quadrada do erro médio da validação cruzada (RMSECV), com valores mais próximos de zero;
- c) Desvio residual de previsão (RPD) que, de acordo com Schimleck et al. (2003), deve possuir valor acima de 1,5 para o modelo ser considerado satisfatório na seleção de árvores em programas de melhoramento genético. Complementarmente, o RPD serviu para estimar a qualidade dos modelos de calibração, pois fornece a padronização do erro da previsão e torna possível a comparação de diferentes propriedades (PRIETO et al., 2013).
- d) Número de variáveis latentes utilizadas na calibração (VLs), adotado como sendo o valor que minimizou o RMSECV e maximizou o R^2 .

3.2.6 Avaliação final do povoamento de *Eucalyptus benthamii*

Os modelos de calibração estatisticamente mais confiáveis, com altos valores de R^2 e RPD, e baixos valores de RMSECV, serviram para as predições das 1.190 amostras de *Eucalyptus benthamii* do povoamento. Embora tenham sido utilizadas quatro amostras de *E. dunnii*, *E. grandis* e *E. saligna* para compor os modelos matemáticos, a predição das árvores restantes destas espécies no campo não é de interesse neste estudo.

Assim, os 1.190 espectros da serragem obtida pelo método não destrutivo nas árvores vivas foram importados para o computador, e com auxílio do software OPUS Quant 6.2, todas as amostras tiveram valores estimados pelos modelos, conforme a propriedade de qualidade da madeira desejada (lignina, holocelulose, densidade básica, rendimento, etc.).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Análises laboratoriais para calibração dos modelos NIRS

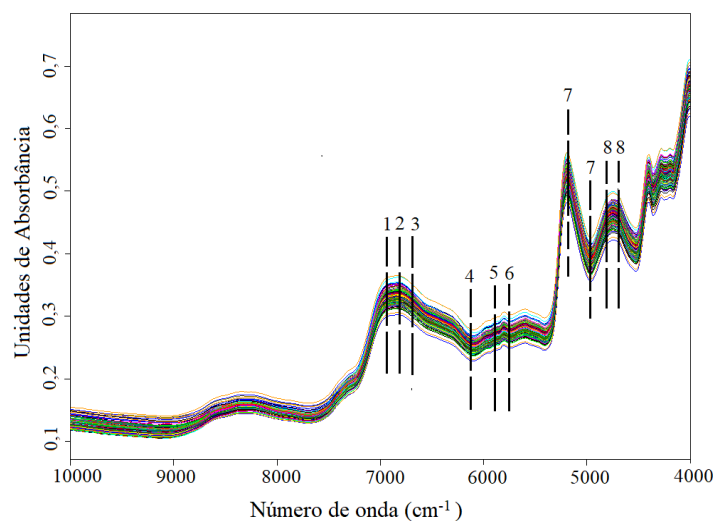
Os resultados das análises químicas da madeira (teor de cinzas, extrativos em água, acetonas e totais, lignina Klason, lignina total e holocelulose), assim como a densidade básica e o rendimento total em celulose de todas as amostras, identificadas de 1 a 87, encontram-se no Anexo A.

As propriedades de referência das 75 amostras de *Eucalyptus benthamii* utilizadas para calibração dos modelos NIRS, foram previamente discutidas no capítulo I, nas seções 2.3.2 – Densidade básica e análise química da madeira de *Eucalyptus benthamii* e 2.2.3 – Cozimentos kraft. Já, para as outras 12 amostras de eucaliptos (4 de *E. dunnii*, 4 de *E. grandis* e 4 de *E. saligna*) os resultados são apenas apresentados (Anexo A) e não discutidos, visto que não é o interesse principal deste trabalho.

3.3.2 Análise dos espectros da madeira

A assinatura espectral individual das 87 amostras de madeira obtidas durante as leituras no equipamento NIRS, compreendendo os números de onda na faixa de 4.000 a 10.000 cm^{-1} , apresenta desenho típico de espectros adquiridos em madeira (Figura 3).

Figura 3 – Espectros obtidos das 87 amostras de madeira de *Eucalyptus benthamii* investigadas por meio do NIRS.



Onde: Os picos de absorção representados por números de 1 a 8 são discutidos na tabela 2.

Fonte: Autor.

Os espectros apresentam picos ou bandas de absorbância semelhantes nas mesmas regiões espectrais, no entanto suas intensidades são relativamente diferentes. Podem ser observadas algumas regiões de maior absorbância, próximas de 4000 a 4800 cm^{-1} e 6000 a 7000 cm^{-1} , devido a absorção da energia eletromagnética pelos constituintes químicos presentes na madeira. Elevada absorbância em torno de 5200 cm^{-1} é atribuída a presença de água no material (Tabela 2).

Tabela 2 – Picos de absorção NIRS associadas a componentes presentes nas amostras da madeira de *Eucalyptus benthamii*.

Número	Número de onda (cm^{-1})	Estrutura responsável pela absorbância	Ref.
1	$\cong 6913$	Grupos fenólicos OH	1
2	6800	Glucomananas	2
3	6775	Região semi-cristalina da celulose	2
4	6281	Região cristalina da celulose	2
5	5935	Esqueleto aromático da lignina	3
6	5800	Furanose ou piranose em hemiceluloses	1
7	5220 e 5051	Água	2
8	4780 e 4762	Celulose e xilanas	2

Onde: Os números de 1 a 8 são relacionados às bandas específicas indicadas na Figura 3.

¹ Referencias consultada: 1 - Watanabe *et al.* (2006); 2 - Schawninger *et al.* (2011); 3 - Sandak *et al.* (2011)

Nos espectros originais da madeira há a presença de muitos ruídos, atribuídos a natureza complexa e heterogenea desse material. Os ruídos não trazem informações úteis para serem utilizadas nas análises, reiterando a importância da exclusão das faixas espectrais acima de 10.000 cm^{-1} e dos tratamentos de pré-processamento nos espectros. A suavização dos ruídos procedeu-se com transformações matemáticas de primeira derivada (1stDer); a normalização vetorial (VN); a primeira derivada (1stDer) + a normalização vetorial (VN) e a primeira derivada (1stDer) + a correção multiplicativa do sinal (MSC). A escolha de uma ou outra e sua aplicação nos modelos de calibração foi fundamentada na melhoria visual dos espectros, no coeficiente de determinação (R^2) e na raiz quadrada do erro o médio da validação cruzada (RMSECV) do modelo.

O pré-processamento sobre os espectros buscou anular possíveis erros aleatórios ou sistemáticos na intensidade da refletância provocados pela peculiar dispersão da radiação em cada amostra, resultando na melhoria da capacidade de predição dos modelos de calibração.

3.3.3 Calibração dos modelos NIRS

Foi aplicada a calibração multivariada aos dados espectrais para obtenção de modelos capazes de prever o comportamento da madeira de *Eucalyptus benthamii* frente à produção de celulose. Foram obtidos modelos para as características químicas de teor de cinzas, extrativos em água, acetona e totais, lignina klason e total e holocelulose, para a densidade básica e rendimento total em celulose.

Para todas as variáveis estudadas são apresentados apenas os melhores modelos de calibração, ou seja, aqueles que mostraram o melhor desempenho estatístico e foram selecionados pelos seus altos valores de R^2 e RPD e baixos valores de RMSECV (Tabela 3).

Tabela 3 – Resultados obtidos na fase de calibração para os modelos matemáticos desenvolvidos para a madeira de *Eucalyptus benthamii*

Propriedades avaliadas	Pre-processamento	Validação-Cruzada				
		R^2	RMSECV	RPD	VL	Out
Cinzas (%)	2(h+e)	0,44	0,07	1,34	4	6
Extrativos em água (%)	1(a+b+c)	0,29	0,33	1,2	6	6
Extrativos em acetona (%)	2(d+e)	0,62	0,19	1,62	3	5
Extrativos totais (%)	2(f+c)	0,66	0,32	1,71	6	14
Lignina Klason (%)	1f	0,82	0,64	2,36	2	7
Lignina total (%)	1f	0,74	0,74	1,95	3	3
Holocelulose (%)	3(g+f)	0,82	0,76	2,39	6	6
Densidade básica (Kg/m ³)	3(g+i)	0,73	16	1,91	3	13
Rendimento total (%)	1(d+e)	0,83	0,89	2,43	3	11

Onde: R^2 – coeficiente de determinação; RMSECV – raiz quadrada do erro o médio da validação cruzada; RPD – desvio residual de previsão; VL – número de variáveis latentes; Out – outlier.

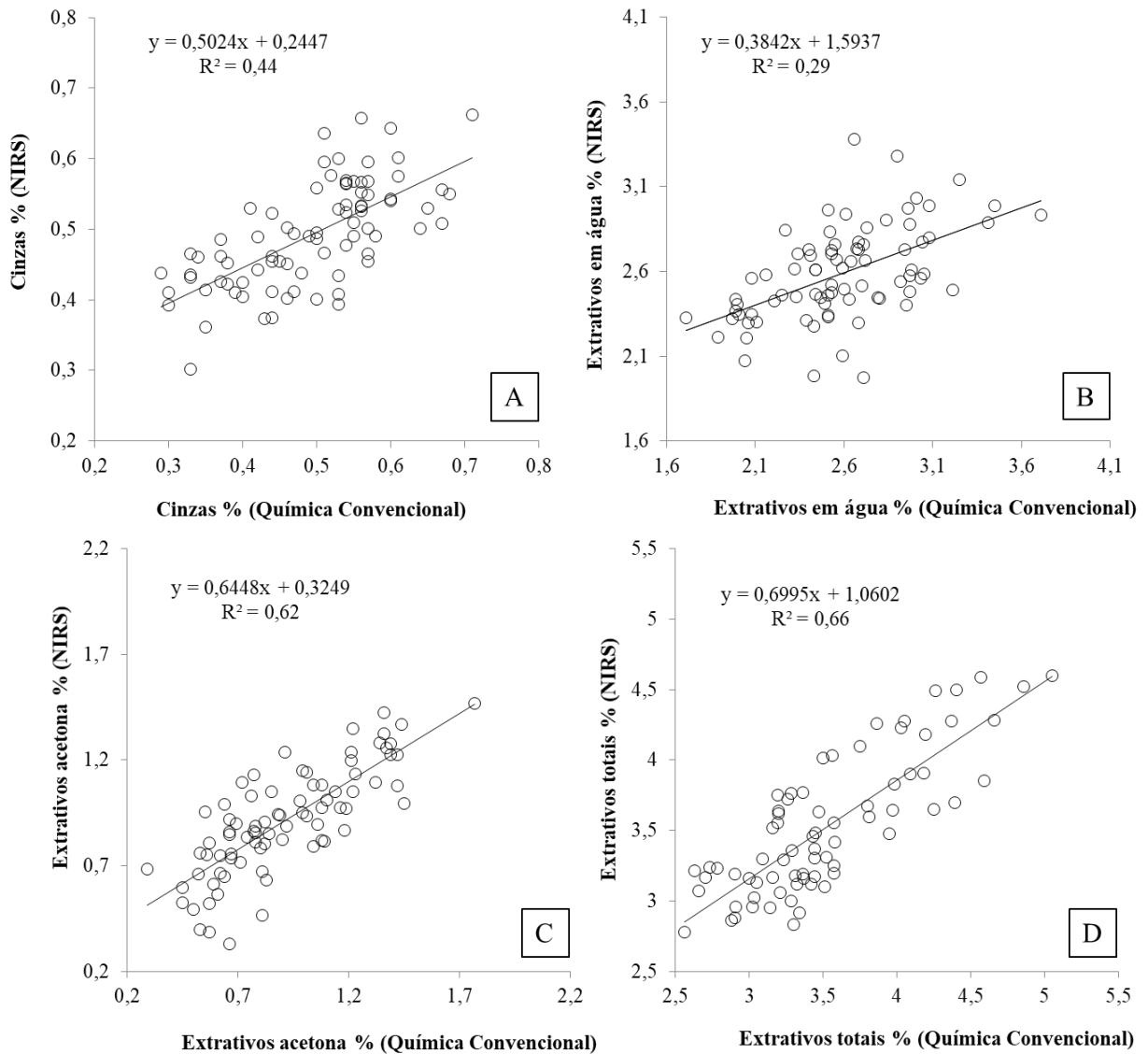
1 – 1stDerMSC; 2 – 1stDerVN; 3 – 1stDer. a – 9002 – 7498 cm⁻¹; b – 5774 – 5446 cm⁻¹; c – 5002 – 4246 cm⁻¹; d – 7502 – 5446 cm⁻¹; e – 5002 – 3849 cm⁻¹; f – 6102 – 5446 cm⁻¹; g – 9002 – 7498 cm⁻¹; h – 9002 – 5446 cm⁻¹; i – 6102 – 4597 cm⁻¹

3.3.3.1 Calibrações de modelos matemáticos para as características químicas da madeira

O modelo para o teor de cinzas foi calibrado com quatro variáveis latentes pelo método PLS, no qual se obteve o coeficiente de determinação $R^2 = 0,44$ e o erro médio da validação cruzada RMSECV = 0,07% (Figura 4A). Allison et al. (2009) e Fagan et al. (2011) desenvolveram modelos matemáticos para estimar as cinzas em espécies florestais energéticas, com valores de R^2 superiores a este estudo, 0,48 e 0,58, respectivamente. Embora os resultados aqui apresentados mostrem ajustes pobres e necessitem ser melhorados para uso comercial, o

teor de materiais inorgânicos na madeira pode ser estimado com sucesso usando NIR, como bem demonstrado em Chen et al. (2003).

Figura 4 – Correlação entre os valores determinados convencionalmente em laboratório e os valores preditos por Espectroscopia no Infravermelho próximo (NIRS) para o teor de cinzas (A), extrativos em água (B), extrativos em acetona (C) e extrativos totais (D) da madeira de *Eucalyptus benthamii*



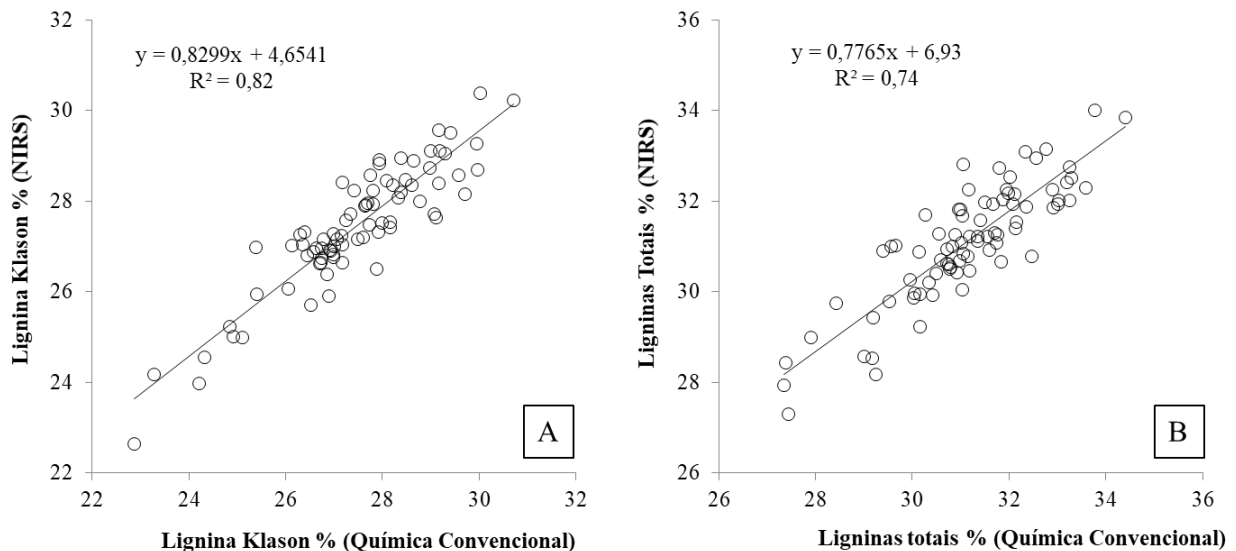
A correlação encontrada no modelo desenvolvido para extrativos em água foi muito baixa (0,29), o que pode ser explicado, em parte, pelo baixo teor dos constituintes solúveis nesse solvente, dificultando o emprego da espectroscopia no infravermelho próximo (Figura 4B). Os resultados indicam que, nas condições do estudo, a técnica empregada possui eficiência limitada para predição dos extrativos em água. Já para aqueles solubilizados em acetona e os extrativos

totais, as correlações entre os valores obtidos em laboratório e os preditos por NIR podem ser consideradas boas, com respectivos R^2 de 0,62 e 0,66 (Figura 4C, D).

O teor de extrativos em *Eucalyptus* foi estimado com R^2 de 0,47 e 0,53 por Viana et al. (2010), e R^2 de 0,35 por Andrade et al. (2010), confirmando que a dificuldade na calibração desse constituinte químico é compartilhada entre pesquisadores. Muito dessa dificuldade é atribuída a baixa proporção dos extrativos na madeira (inferior a 4% em *Eucalyptus benthamii*, por exemplo) bem como a sua grande variabilidade nas diferentes espécies de eucalipto.

O modelo matemático de lignina Klason apresentou alta correlação, com R^2 de 0,82 e RMSECV de 0,64% (Figura 5A), com apenas duas variáveis latentes explicando a variância total dos dados. Os resultados demonstram o potencial de utilização deste modelo na predição de amostras desconhecidas. Altos valores de R^2 , como bem mencionado por Ramadevi et al. (2016), implicam em maior correlação com os valores da reta obtida, indicando maior ajuste entre os métodos laboratoriais e as análises em NIRS.

Figura 5 – Correlação entre os valores determinados convencionalmente em laboratório e os valores preditos por Espectroscopia no Infravermelho próximo (NIRS) para lignina Klason (A) e lignina total (B) da madeira de *Eucalyptus benthamii*

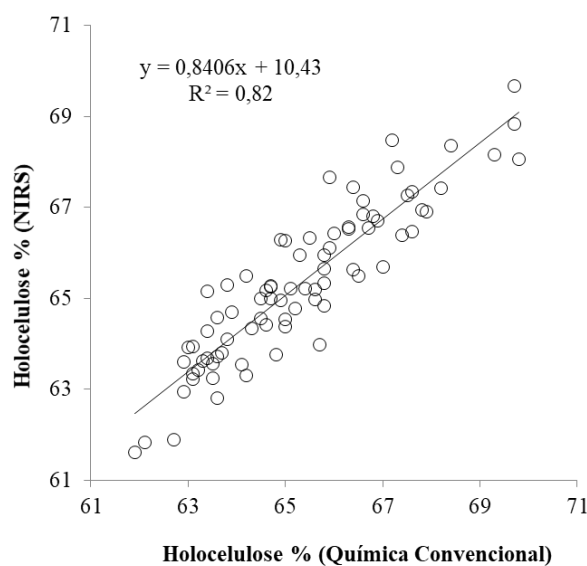


Para prever o teor de lignina Klason em *Eucalyptus*, Souza (2008) ajustou calibrações com coeficiente de determinação R^2 de 0,75 e erro o médio da validação cruzada RMSECV de 1,00%. Poke; Raymond (2006) calibraram modelos com R^2 de 0,78 e RMSECV 1,02%, ambos com capacidade de predição inferiores aos desenvolvidos neste estudo.

O modelo de calibração para a lignina total apresentou parâmetros estatísticos promissores, com R^2 de 0,74 e RMSECV de 0,74% (Figura 5B). Resultados semelhantes são frequentemente relatados na literatura, pois, entre os parâmetros de qualidade da madeira, o teor de lignina é um dos que apresentam melhores respostas nos modelos de predição (SOUZA, 2008). Poke; Raymond (2006) observaram $R^2 = 0,78$ quando NIR foi utilizado para estimativa do teor de lignina em madeira sólida de *Eucalyptus globulus*. Milagres et al. (2013) desenvolveram modelos promissores ($R^2 = 0,71$) para prever as propriedades físicas e químicas de madeiras de *Eucalyptus*, com idades variando de 3 a 7 anos. Tyson et al. (2009), em seus estudos com 140 árvores do gênero *Eucalyptus*, encontraram valores de R^2 de 0,76, sendo considerados pelos referidos autores como satisfatórios.

A fração dos carboidratos da madeira, aqui representados pela holocelulose, pode ser estimada por um modelo com seis variáveis latentes, que apresentou coeficiente de determinação de 0,82 e um erro de validação cruzada de 0,76% (Figura 6). Estopa et al. (2017), utilizando o mesmo número de variáveis latentes, calibrou, para *Eucalyptus benthamii*, modelos com estatísticas inferiores ($R^2 = 0,69$ e RMSECV = 0,61 %). Hou; Li (2011) desenvolveram um modelo com alto R^2 (0,98) e baixo RMSECV (0,34%), porém utilizando oito variáveis para explicar a variância total do conjunto de dados.

Figura 6 – Correlação entre os valores determinados convencionalmente em laboratório e os valores preditos por Espectroscopia no Infravermelho próximo (NIRS) para holocelulose da madeira de *Eucalyptus benthamii*



O controle do número de variáveis latentes é importante no desenvolvimento dos modelos de calibração. Um número ideal deve descrever as fontes significativas de variância sem armazenar informação desnecessária ou não correlacionada com a propriedade medida. Se utilizados mais fatores que o indicado pelo *software*, pode ocorrer a obtenção de modelos sobre-ajustados, isto é, a regressão encontrada considera dados que não estão realmente correlacionados, como por exemplo, ruídos, erros sistemáticos, etc. Por outro lado, se fosse utilizado um menor número de fatores, poderia ocorrer o efeito denominado de ajustamento inferior, em que informações importantes não seriam modeladas (BARBOSA, 2007).

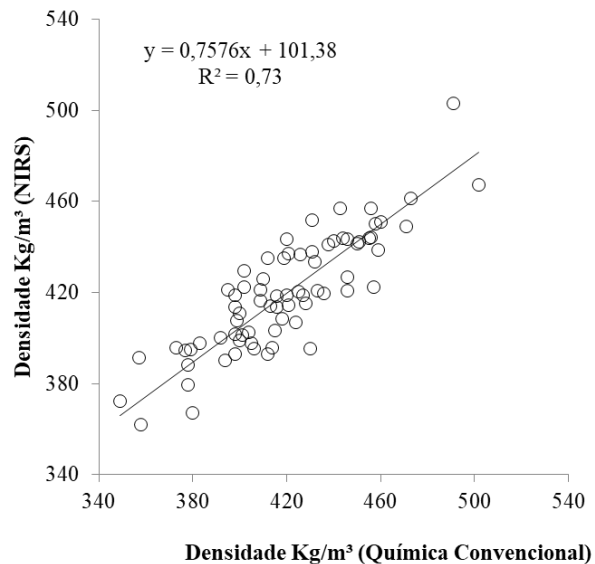
Zhou et al. (2015) demonstram em seus estudos a acurácia da espectroscopia NIRS quando comparada as análises químicas convencionais da madeira. Os autores encontraram altos coeficientes de correlação na predição do teor de holocelulose de diferentes folhosas ($R^2 = 0,93$). Igualmente, modelos com boas calibrações para holocelulose ($R^2 = 0,79$ e RMSECV = 1,19%) foram relatados por Zhou et al. (2016) em amostras de *Eucalyptus dunnii*.

O desvio residual de previsão (RPD) dos extrativos em acetona (1,62), extrativos totais (1,71), lignina Klason (2,36), lignina total (1,95) e holocelulose (2,39) demonstra o potencial dos modelos para avaliar a qualidade da madeira na indústria de celulose. No campo das ciências florestais, Schimleck et al. (2003) consideram um RPD maior que 1,5 satisfatório para leituras e predições preliminares, bem como para seleção de árvores em programas de melhoramento genético. Para amostras complexas como as de madeira, podem ser usados modelos com valores de RPD acima de 1,5 para uma triagem preliminar (TODOROVIC et al., 2015; PRADES et al., 2014).

3.3.3.2 Calibração para a densidade básica da madeira

O modelo de calibração para estimar a densidade básica da madeira apresentou coeficiente de determinação de 0,73 e erro de validação cruzada de 16 Kg/m³ (Figura 7). Três variáveis latentes foram utilizadas para explicar a variância total do conjunto amostral, e um grande número de amostras (13 *outliers*) precisou ser removido do conjunto inicial de dados.

Figura 7 – Correlação entre os valores determinados convencionalmente em laboratório e os valores preditos por Espectroscopia no Infravermelho próximo (NIRS) para a densidade básica da madeira de *Eucalyptus benthamii*



A exclusão de amostras anômalas neste estudo, verificadas pelo programa estatístico do software OPUS Quant 6.2, foi necessária para a melhoria da qualidade da calibração. Entretanto, a supressão de uma grande quantidade de amostras *outliers* resulta na diminuição da representatividade e eliminação de informações importantes dos dados (PASQUINI, 2003).

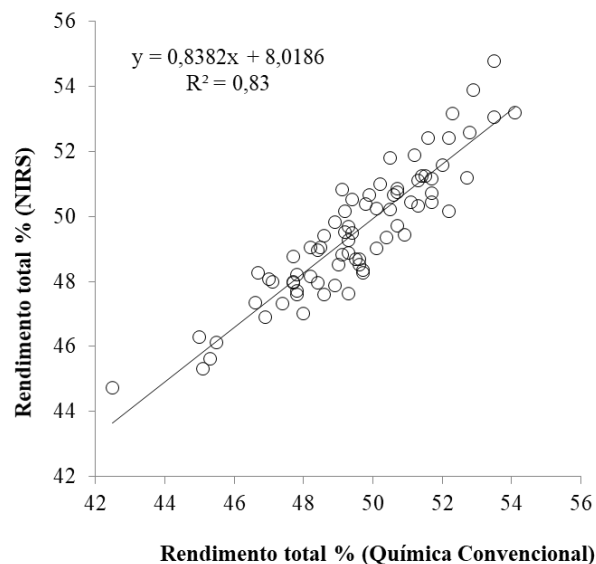
A espectroscopia na região do infravermelho próximo tem se mostrado eficaz na determinação da densidade básica da madeira por diversos autores (CARNEIRO et al., 2010; LAZZAROTTO; MAGALHÃES, 2014; MAGALHÃES et al., 2006). Modelos estatísticos com excelentes coeficientes de determinação foram encontrados por Lazzarotto et al. (2016) e Milagres et al. (2013) em estudos usando o NIRS para estimar, respectivamente, a densidade básica da madeira de *Pinus* ($R^2 = 0,94$) e *Eucalyptus* ($R^2 = 0,89$).

Na literatura são encontrados trabalhos utilizando NIRS para prever a densidade básica da madeira de *Eucalyptus benthamii*. Lazzarotto e Magalhães (2014) calibraram o modelo com coeficiente de determinação de predição de 0,62 e erro padrão de predição de 27 kg/m³. Estopa (2017) desenvolveram baixas correlações com R^2 de 0,37 e RMSECV de 26 kg/m³. Os valores reportados pelos autores são inferiores aos encontrados neste estudo, confirmando a qualidade de predição do modelo gerado.

3.3.3.2 Calibração para o rendimento total em polpa celulósica

O modelo para predição do rendimento total em polpa celulósica apresentou alto coeficiente de determinação (0,83), baixo erro médio da validação cruzado (0,89) e apenas três variáveis latentes foram usadas no modelo (Figura 8). Os resultados promissores encontrados exigiram, contudo, a remoção de 11 amostras consideradas *outliers*.

Figura 8 – Correlação entre os valores determinados convencionalmente em laboratório e os valores preditos por Espectroscopia no Infravermelho próximo (NIRS) para o rendimento total da madeira de *Eucalyptus benthamii*



Observa-se na Figura 8 uma forte associação entre os valores mensurados por química convencional e os preditos por NIRS, indicando a possibilidade de uso da técnica NIRS para estimar o rendimento total em celulose a partir de espectros obtidos em amostras de serragem da madeira. O modelo também pode reduzir as demoradas análises tradicionais nos laboratórios da indústria de celulose e melhorar o monitoramento em tempo real do processo.

Lightle Jr (2006) calibrou um modelo com precisão elevada para a determinação do rendimento em polpa celulósica para madeiras comerciais ($R^2 = 0,92$). Com a finalidade de melhorar os valores estatísticos, o autor realizou três leituras consecutivas em cada uma das amostras, obtendo um espectro médio mais representativo do material. Sefara et al. (2000) mostraram que o NIRS previu o rendimento de *Eucalyptus grandis* com uma precisão muito semelhante ao rendimento real de polpa determinado pelo digestor ($R^2 = 0,89$). Downes et al. (2009) reportaram excelente estatística com R^2 de 0,91 e RMSECV de 1,3% com mais de 40

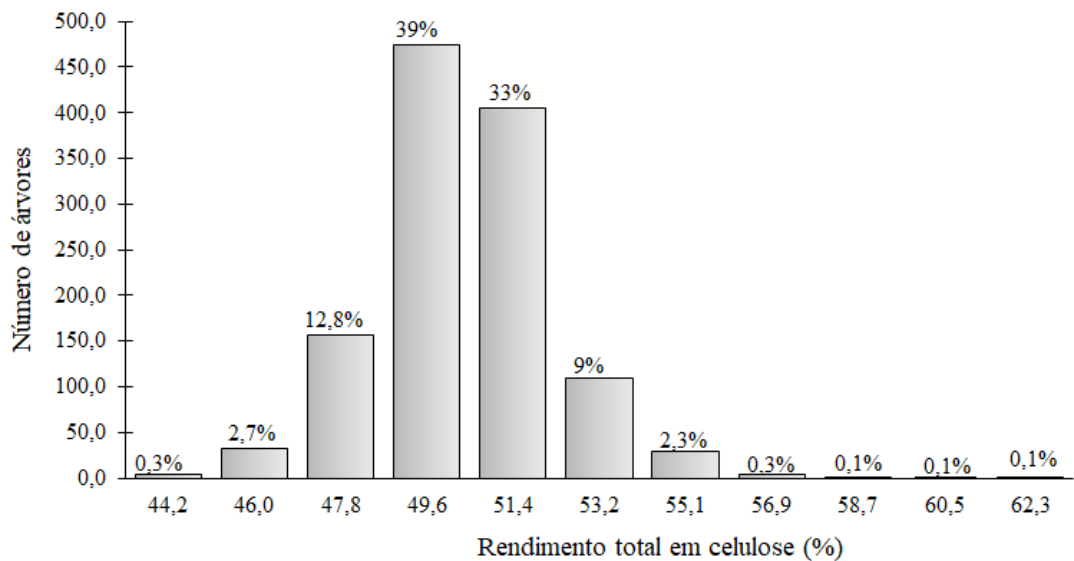
espécies de eucaliptos nativas da Austrália. O sucesso do uso da espectroscopia como um método barato e acurado para avaliar a qualidade da madeira de eucaliptos quanto ao rendimento, foi abordada em uma ampla revisão literária por Schimleck et al. (2000), Schimleck (2007) e Santos et al. (2016).

3.3.4 Predição da qualidade da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de celulose

Para a predição da qualidade da madeira das 1.190 árvores do povoamento de *Eucalyptus benthamii* foram selecionados os modelos de calibrações de rendimento total em celulose, lignina Klason e holocelulose, devido aos bons resultados estatísticos por eles demonstrados (Tabela 3). Conjuntamente, é apresentada a estimativa da densidade básica das amostras, face as estatísticas satisfatórias do modelo, mas, principalmente, devido a influência direta que esta propriedade exerce na qualidade da madeira. Com os valores estimados para cada característica foram desenvolvidos histograma de frequências, facilitando a interpretação dos resultados obtidos.

Para o rendimento total em polpa celulósica a predição feita demonstra que a maior parte dos eucaliptos do povoamento (72%) possuem rendimento entre 49,6 e 51,4% (Figura 9). Contudo, algumas espécies mostram valores baixos, entre 46 e 44,2% e outras se sobressaem devido ao alto valor de 60,5 e 62,3%.

Figura 9 – Predição por espectroscopia NIRS do rendimento total em celulose para 1.190 árvores de *Eucalyptus benthamii*



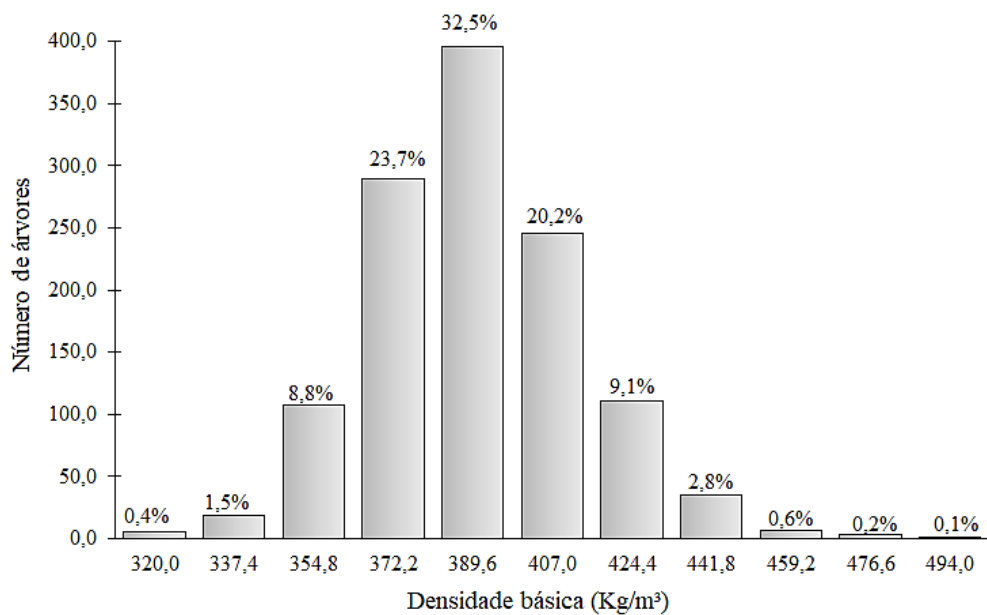
Nas condições silviculturais do Brasil, estabelece-se um rendimento de 50% como mínimo para seleção de clones em idade de corte comercial (MORAES et al., 2014). Nesse sentido, mais da metade do povoamento de *Eucalyptus benthamii* estimado por NIRS, embora analisado em idade juvenil, demonstra potencialidade para produção de celulose de fibra curta. Ainda, dentre as árvores analisadas, existem representantes com rendimento acima de 60%, considerado excelente para esse segmento industrial. Futuramente, estas árvores poderão ser mapeadas e propagadas por técnicas de melhoramento genético.

Assim como o rendimento, a densidade básica é uma característica amplamente adotada na seleção de exemplares para produção de celulose. Sua influência nas demais características da madeira faz com que as empresas busquem com avidez métodos rápidos e confiáveis para sua determinação na árvore viva.

A estimativa da densidade básica nas espécies variou entre 320 kg/m³ e 490 kg/m³, com a maioria delas, 32,5%, apresentando valor de 389,6 kg/m³ (Figura 10). Interessantemente, esta densidade aos quatro anos é relativamente menor quando comparada às espécies comercialmente utilizadas no Brasil com idades semelhantes (*Eucalyptus grandis* – 440 kg/m³, *E. urophylla* – 460 kg/m³ e *E. urograndis* – 460 kg/m³). Adicionalmente, outros estudos mencionam baixas densidades básicas para o *Eucalyptus benthamii* (NISGOSKI et al., 1998; ALVES et al., 2011b; ESTOPA, 2017). O mais importante neste caso, é a existência dentro do povoamento de árvores com valores ótimos, de 476,6 e 494 kg/m³, que poderão compor um programa de melhoramento florestal, elevando a qualidade da madeira da espécie para o setor de celulose.

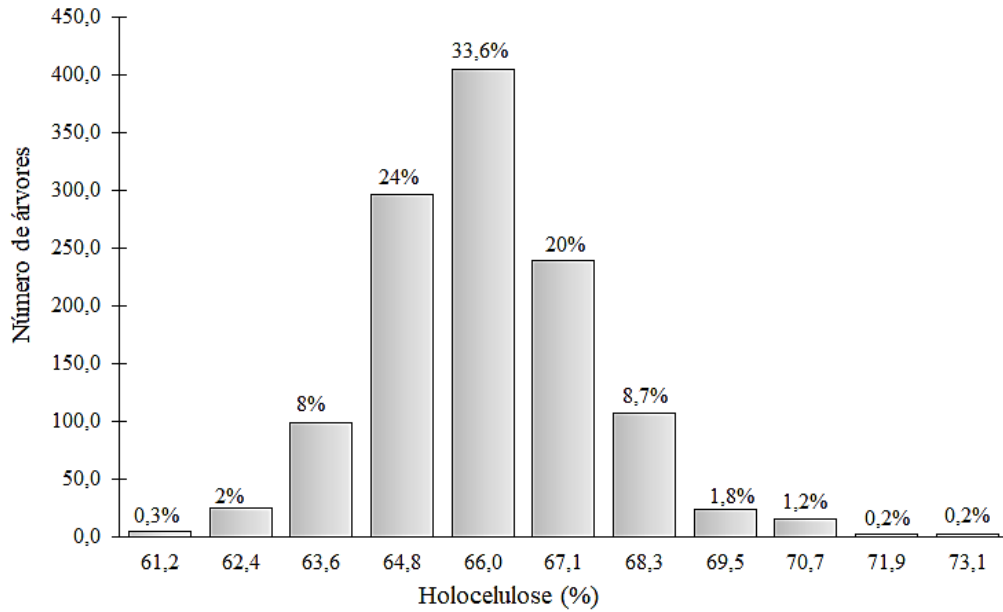
A seleção de amostras com alta densidade básica deve, na medida do possível, ser considerada, posto que, o uso de madeiras de baixa densidade resulta em consumo específico mais elevado, o que constitui significativa desvantagem, principalmente quando a empresa possui alguma limitação no fornecimento de matéria-prima (GOMIDE et al., 2010)

Figura 10 – Predição por espectroscopia NIRS da densidade básica da madeira para as árvores de *Eucalyptus benthamii*



O teor estimado de holocelulose na madeira está concentrado entre 64,8 e 67,1%, com aproximadamente 923 árvores do povoamento apresentando valores neste intervalo. Embora em número reduzido, 1,6% da totalidade dos eucaliptos mostram teores de carboidratos acima de 70% (Figura 11).

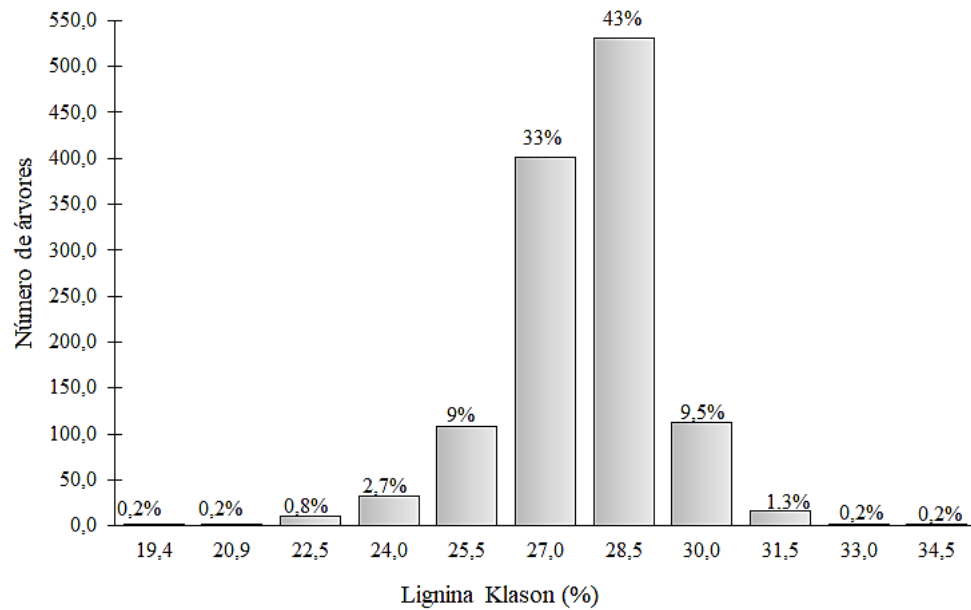
Figura 11 – Predição por espectroscopia NIRS do teor de holocelulose para as árvores de *Eucalyptus benthamii*



Na seleção de clones para produção de polpa celulósica, o percentual de holocelulose deve ser considerado como característica química fundamental, uma vez que afeta diretamente o rendimento da polpação e o potencial de produção industrial. Na prática, comenta Fantuzzi Neto (2012), a grande maioria das empresas recomendam a densidade básica, o teor de lignina e extrativos como critérios de qualidade da madeira a serem determinados para seleção de árvores para polpação, o teor de polissacarídeos é obtido como valor resposta após determinados tais parâmetros.

A estimativa da lignina Klason agrupa a grande maioria dos *E. benthamii* (76%) com teores entre 27 e 28,5%, menos de 4% com valores considerados excelentes, abaixo de 24% e, cerca de 11% do total das amostras, com valores superiores a 30% (Figura 12). Estes últimos, inclusive, indicam que, mesmo sendo madeira de folhosa, algumas amostras atingem teores de lignina Klason característicos de madeiras de coníferas.

Figura 12 – Predição por espectroscopia NIRS do teor de lignina Klason para as árvores de *Eucalyptus benthamii*



A porcentagem de lignina Klason na madeira, aliada à sua estrutura química, afetam, diretamente, o processo de polpação. Madeiras com baixos teores desse componente, e com a relação siringil/guaiacil elevada, são mais fáceis de deslignificarem e proporcionam maiores rendimentos finais (GOMIDE et al., 2010). Pelo pressuposto, tanto o teor de lignina Klason como a sua estrutura, devem ser consideradas em uma avaliação básica da madeira, compreendendo um mínimo necessário de informações para uma caracterização preliminar de qualidade desse material.

Cabe lembrar que os resultados obtidos pelas análises NIRS serão úteis nas decisões futuras para o melhoramento genético do povoamento de *Eucalyptus benthamii*. Assim, é possível identificar pelas estimativas os indivíduos que reúnem melhores valores de rendimento em polpa celulósica, e menores teores de lignina Klason por exemplo, características que refletem diretamente na qualidade da madeira para a produção de polpa celulósica.

A competitividade da indústria de polpa kraft está atrelada a possibilidade de obtenção de árvores matrizes superiores para formação de florestas, onde a matéria-prima seja homogênea e de alta qualidade. Associar características silviculturais com às tecnológicas da madeira, torna-se então, tarefa crucial para o sucesso do setor.

3.4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados pode-se concluir que:

- Os modelos matemáticos de calibração mostram-se eficientes para a determinação do rendimento total em celulose, da densidade básica, do teor de holocelulose e do teor de

lignina total e lignina Klason da madeira. Resultados que recomendam sua utilização na indústria de celulose para predição de amostras desconhecidas.

- Os modelos matemáticos de calibração para extrativos em acetona e extrativos totais apresentaram estatísticas moderadamente boas e, embora possam ser úteis em estimativas futuras, precisam necessariamente ser melhorados.
- Para as características químicas de extrativos em água e teor de cinzas, os modelos de calibração construídos apresentaram ajustes pobres, e sua utilização não é recomendada.
- Os modelos de calibrações de rendimento total em celulose, densidade básica da madeira, lignina Klason e holocelulose realizaram com sucesso a predição destas características para as 1.190 árvores do povoamento de *Eucalyptus benthamii*.
- A técnica NIRS pode ser aplicada para predizer a qualidade da madeira de *Eucalyptus benthamii* para a indústria de celulose.

3.5 REFERENCIAS BIBLIGRÁFICAS

ALLISON, G. G.; MORRIS, C.; HODGSON, E.; JONES, J.; KUBACKI, M.; BARRACLOUGH, T.; YATES, N.; SHIELD, I.; BRIDGWATER, A. V.; DONNISON, I. S. Measurement of key compositional parameters in two species of energy grass by Fourier transform infrared spectroscopy. **Bioresource Technology**. v. 100, p. 6428–6433. 2009. DOI: 0.1016/j.biortech.2009.07.015

ALVES, A. M. M. **Caracterização do teor e composição estrutural da lenhina por espectroscopia de infravermelho próximo e pirólise analítica**. 2010, 84 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal)–Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2010.

ALVES, A.; SIMÕES, R.; STACKPOLE, D. J.; VAILLANCOURT, R. E.; POTTS, B. M.; SCHWANNINGER, M.; RODRIGUES, J. C. 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. **J. Near Infrared Spectrosc.** v. 19, p. 343-348, 2011a. DOI: 10.1255/jnirs.946

ALVES, I. C.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; SILVA, E. D. Caracterização tecnológica da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de celulose kraft. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 1, p. 167-174, jan.-mar., 2011b. DOI: 10.5902/198050982759

- ALVES, A.; SIMÕES, R.; SANTOS, C.; POTTS, B. M.; RODRIGUES, J. C.; SCHWANNINGER, M. Determination of *Eucalyptus globulus* wood extractives content by NIR-based PLS-R models: Comparison between extraction procedures. **J. Near Infrared Spectrosc.** v. 20, p. 275-285, 2012. DOI: 10.1255/jnirs.987
- ANDRADE, C. R.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A.; QUINHONES, R.; LIMA, J. T. Calibrações NIRS para três propriedades químicas da madeira de *Eucalyptus urophylla*. **Cerne**, Lavras, v.16, p. 9-14, 2010.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa, Ed. UFV, 2007, 189 p.
- BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of Near-Infrared Analysis**. New York: Marcel Dekker, 2001. 834 p.
- CARNEIRO, M. E.; MAGALHÃES, W. L. E.; DE MUNIZ, G. I. B.; SCHIMLECK, L. R. Near infrared spectroscopy and chemometrics for predicting specific gravity and flexural modulus of elasticity of *Pinus* spp. veneers. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**. v. 18, p. 481-489, 2010. DOI: doi.org/10.1255/jnirs.911
- CASTILLO, R. P.; BAEZA, J.; RUBILAR, J.; RIVERA, A.; FREER, J. Infrared Spectroscopy as Alternative to Wet Chemical Analysis to Characterize *Eucalyptus globulus* Pulps and Predict Their Ethanol Yield for a Simultaneous Saccharification and Fermentation Process. **Appl Biochem Biotechnol**. v. 168, p. 2028-2042. 2012. DOI: 10.1007/s12010-012-9915-1
- CHEN, J. Y.; MATSUNAGA, R.; ISHIKAWA, K.; ZHANG, H. Main inorganic component measurement of seawater using near-infrared spectroscopy. **Applied Spectroscopy**. v. 57, p. 1399–1406. 2003. DOI: 10.1366/000370203322554572
- DOWNES, G.; MEDER, R.; HICKS, C.; EBDON, N. Developing and evaluating a multisite and multispecies NIR calibration for the prediction of Kraft pulp yield in eucalypts. **South For J For Sci**. v. 71, n. 2, p. 155–164, 2009. DOI: 10.2989/SF.2009.71.2.11.826
- EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica – Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. 4ª ed. Editora Campus Rio de Janeiro, 1986. 372 p.
- ESTOPA, R. A. **Fenotipagem via nir e predição genômica em *Eucalyptus benthamii***. 2017, 106 p. Tese (Doutorado em Agronomia)–Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.
- ESTOPA, R. A.; MILAGRES, F. R.; GOMES, F. J. B.; AMARAL, C. A. S. Caracterização química da madeira de *Eucalyptus benthamii* por meio de espectroscopia nir. **O Papel**, v. 78, n. 2, p. 75-81, 2017.
- FAGAN, C. C.; EVERARD, C. D.; MCDONNELL, K. Prediction of moisture, calorific value, ash and carbon content of two dedicated bioenergy crops using near-infrared spectroscopy. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 5200–5206, 2011. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.01.087
- FANTUZZI NETO, H. **Qualidade da madeira de *Eucalyptus* spp. para produção de celulose kraft**. 2012. 112 p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais)–Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2002.

GELADI, P.; SETHSON, B.; NYSTROM, J.; LILLHONGA, T.; LESTANDER, T.; BURGER J. Chemometrics in spectroscopy: Part 2. Examples. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 59, p. 1347-1357, 2004. DOI: 10.1016/j.sab.2004.06.009

GIERLINGER, N.; SCHWANNINGER, M.; HINTERSTOISSER, B.; WIMMER, R. Rapid determination of heartwood extractives in *Larix* sp. by means of Fourier transform near infrared spectroscopy. **J. Near Infrared Spectrosc.**, v. 10, p. 203–214, 2002. DOI: 10.1255/jnirs.336

GOMIDE, J. L.; FANTUZZI NETO, H.; REGAZZI, A. J. Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft. **R. Árvore**, Viçosa, v. 34, n. 2, p. 339-344, 2010.

HEIN, P. R. G. Estimating shrinkage, microfibril angle and density of Eucalyptus wood using near infrared spectroscopy. **J. Near Infrared Spectrosc.** v. 20, p. 427-436. 2012. DOI: 10.1255/jnirs.1005

HE, W.; HU, H. Rapid Prediction of Different Wood Species Extractives and Lignin Content Using Near Infrared Spectroscopy. **Journal of Wood Chemistry and Technology**. v. 33, n. 1, p. 52-64, 2013. DOI: 10.1080/02773813.2012.731463

HOU, S.; LI, L. Rapid Characterization of Woody Biomass Digestibility and Chemical Composition Using Near-infrared Spectroscopy. **Journal of Integrative Plant Biology**. v. 53, n. 2, p. 166-175. 2011. DOI: 10.1111/j.1744-7909.2010.01003.x

LAZZAROTTO, M.; MAGALHÃES, W. L. E. **Uso da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para predição não-destrutiva de densidade básica da madeira de *Eucalyptus benthami* e *Eucalyptus pellita***. Colombo: Embrapa Florestas, 2014. 6 p.

LAZZAROTTO, M.; NETIPANYJ, R. R.; MAGALHÃES, W. L. E.; AGUIAR, A. V. Espectroscopia no infravermelho próximo para estimativa da densidade básica de madeiras de *Pinus*. **Ciência da Madeira**, v. 7, n.3, p. 119-126, 2016. DOI: 10.12953/2177-6830/rcm.v7n3p119-126

LIGHTLE JR, R. W. **Application of near infrared spectroscopy to pulp yield and kappa number estimation**. 2006, 114 p. (Mestrado em Ciências)–Auburn University, Alabama, 2006.

MAGALHÃES, W. L. E.; ZANGISKI, F.; KLEIN, C. H.; HIGA, A. R. **Uso da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para predição não-destrutiva de densidade básica da madeira de *Pinus taeda***. Colombo: Embrapa Florestas, 2006. 4 p.

MILAGRES, F. R.; GOMIDE, J. L.; MAGATON, A.; FANTUZZI NETO, H. Influência da idade na geração de modelos de espectroscopia nir, para predição de propriedades da madeira de *Eucalyptus* spp. **Revista Árvore**. v. 37, p. 6, p. 1165-1173. 2013. DOI: 10.1590/S0100-67622013000600018

MORAES, A. de; CARVALHO, P. C. de F.; LUSTOSA, S. B. C.; LANG, C. R.; DEISS, L. Research on integrated crop-livestock systems in Brazil. **Revista Ciência Agronômica**, v. 45, p. 1024-1031, 2014. DOI: 10.1590/S1806-66902014000500018.

NISGOSKI, S.; MUÑIZ, G. I. B.; KLOCK, U. Caracterização anatômica da madeira de *Eucalyptus benthamii* Maiden et Cabbage. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 8, n. 1, p. 67-76. 1998.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, p. 198-219, 2003. DOI: 10.1590/S0103-50532003000200006

POKE, F. S.; RAYMOND, C. A. Predicting Extractives, Lignin, and Cellulose Contents Using Near Infrared Spectroscopy on Solid Wood in *Eucalyptus globulus*. **Journal of Wood Chemistry and Technology**. v. 26, n. 2, p. 187-199. 2006. DOI: 10.1080/02773810600732708

PRADES, C.; GOMEZ-SANCHEZ, I.; GARCIA-OLMO, J.; GONZALEZ-HERNANDEZ, F.; GONZALEZ-ADRADOS, J. R. Application of VIS/NIR spectroscopy for estimating chemical, physical and mechanical properties of cork stoppers. **Wood Science and Technology**, v. 48, p. 811-830, 2014. DOI: 10.1007/s00226-014-0642-3

PRIETO, N.; DUGAN, M.E.R.; LÓPEZ-CAMPOS, O.; AALHUS, J.L.; UTTARO, B. At line prediction of PUFA and biohydrogenation intermediates in 21 perirenal and subcutaneous fat from cattle fed sunflower or flaxseed by near infrared spectroscopy. **Meat Science**, v. 94, n. 1, p. 27–33, 2013. DOI: 10.1016/j.meatsci.2012.12.014

RAMADEVI, P.; HEGDE, D. V.; VARGHESE, M.; KAMALAKANNAN, R.; GANAPATHY, S. P.; GURUMURTHY, D. S. Evaluation of lignin syringyl/guaiacyl ratio in *Eucalyptus camaldulensis* across three diverse sites based on near infrared spectroscopic calibration modelling with five *Eucalyptus* species and its impact on Kraft pulp yield. **J. Near Infrared Spectrosc.** v. 24, p. 529-536. 2016. DOI: 10.1255/jnirs.1251

SANTOS, A. J. A.; ANJOS, O.; PEREIRA, H. Prediction of blackwood Kraft pulps yields with wood NIR–PLSR models. **Wood Sci Technol.** v. 50, n. 6, p. 1307–1322. 2016. DOI 10.1007/s00226-016-0837-x

SCHIMLECK, L. R.; DORAN, J. C.; RIMBAWANTO, A. Near infrared spectroscopy for cost-effective screening of foliar oil characteristics in a *Melaleuca cajuputi* breeding population. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 51, n. 9, p. 2433-2437, 2003. DOI: 10.1021/jf020981u

SCHIMLECK, L. R.; RAYMOND, C. A.; BEADLE, C. L.; DOWNES, G. M.; KUBE, P. D.; FRENCH, J. Applications of NIR spectroscopy to forest research. **Appita J.** v. 53, n. 6, p. 458–464, 2000.

SCHIMLECK, L. R. Near-infrared spectroscopy: a rapid non-destructive method for measuring wood properties, and its application to tree breeding. **New Zealand Journal of Forestry Science.** v. 38, n. 1, p. 14-35, 2007.

SEFARA, L. 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**, p. 15-17, 2000.

SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, H. M. **Near Infrared Spectroscopy: Principles, Instruments, Applications**. Wiley-VCH, Weinheim. 2002. 361 p.

SOUZA, L. C. **Espectroscopia na região do infravermelho próximo para predição de características da madeira para produção de celulose**. 2008, 109 p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais)–Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

SUNDARAM, J., MANI, S., KANDALA, C. V. K., HOLSER, R. A. Application of NIR Reflectance Spectroscopy on Rapid Determination of Moisture Content of Wood Pellets. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 6, p. 923-932. 2015. DOI: 10.4236/ajac.2015.612088

TODOROVIC, N.; POPOVIC, Z.; MILIC, G. Estimation of quality of thermally modified beech wood with red heartwood by FT-NIR spectroscopy. **Wood Science and Technology**, v. 49 p. 527-549, 2015. DOI: 10.1007/s00226-015-0710-3

TSUCHIKAWA, S.; KOBORI, H. A review of recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology. **J. Wood Science**. v. 61, n. 3, p. 213-220. 2015. DOI: 10.1007/s10086-015-1467-x

TYSON, J. A.; SCHIMLECK, L. R.; AGUIAR, A. M.; ABAD MURO J. I.; REZENDE, G. D. S. P. Adjusting near infrared wood property calibrations for central Brazil to predict the wood properties of samples from Southern Brazil. **Journal Appita**, v.62, n.1, p.46-51, 2009

VIANA, L. C.; TRUGILHO, P. F.; HEIN, P. F. 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, 2010.

ZHOU, C.; JIANG, W.; VIA, B. K.; CHETTYD, P. M.; SWAIN, T. Monitoring the chemistry and monosaccharide ratio of *Eucalyptus dunnii* wood by near infrared spectroscopy. **J. Near Infrared Spectrosc.** v. 24, p. 537-548, 2016. DOI: 10.1255/jnirs.1254

ZHOU, C.; JIANG, W.; VIA, B. K.; FASINAC, O.; HANB, G. Prediction of mixed hardwood lignin and carbohydrate content using ATR-FTIR and FT-NIR. **Carbohydrate Polymers**. v. 121, p. 336-341, 2015. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.11.062

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A tecnologia NIR se apresentou como uma promissora metodologia não destrutiva para avaliar a qualidade da madeira de *Eucalyptus benthamii*, podendo ser aplicada na árvore viva. Os modelos matemáticos de calibração gerados e cientificamente testados atenderam também aos propósitos da empresa CMPC – Celulose Riograndense que já está utilizando-os como parte de seu programa de melhoramento genético. Desse modo, a hipótese H1 é aceita.

As técnicas utilizadas, gerando modelos que combinam métodos de quimiometria e espectrometria na região do infravermelho próximo, permitiram que os objetivos inicialmente determinados fossem atingidos. Como resultado, modelos de calibração multivariadas para predição das características químicas, rendimento em polpa celulósica e densidade básica da madeira foram construídos.

Adicionalmente, modelos de NIR possibilitaram a avaliação precoce de características químicas e físicas importantes para o processo de produção de polpa celulósica, além da redução de custos com análises químicas, que poderão ser otimizadas.

Algumas modificações são sugeridas para obtenção futura de modelos matemáticos com melhores estatísticas de calibração. Anteriormente à coleta dos espectros, as amostras podem ser submetidas a um pré-tratamento de secagem, que visa a eliminar o máximo possível seu teor de umidade, considerando que a água exerce influência negativa na qualidade dos espectros. Adicionalmente, a redução da serragem a partículas menores, que se acomodariam uniformemente nos recipientes de coleta dos espectros, reduz a dispersão dos feixes de luz do equipamento que nele incidem.

A adição de novas amostras nos modelos também pode ser considerada como uma atividade para sua melhor capacidade de predição. Contudo, aumentar o número de amostras exige mais análises laboratoriais, e isso deve ser economicamente avaliado.

Vários modelos de calibração NIRS podem ser necessários para contemplar toda a variação encontrada numa empresa florestal. Entretanto, é perfeitamente viável o desenvolvimento de um modelo de calibração robusto e heterogêneo, capaz de realizar a predição de grande variabilidade de materiais genéticos, em diferentes idades e plantados em diferentes locais.

O próximo passo deste trabalho que está sendo desenvolvido pela equipe de melhoramento genético da CMPC – Celulose Riograndense, é selecionar, através das predições NIR, as árvores de *Eucalyptus benthamii* com as melhores características para produção de

celulose Kraft e removendo as demais do povoamento, transformando-o numa área com excelentes matrizes para novos plantios florestais dessa espécie.

ANEXO A – Valores das propriedades químicas e cozimentos kraft determinadas em laboratório para as amostras de *Eucalyptus*
(continua)

Nº Amostra	Cinzas (%)	Ext acetona (%)	Ext água (%)	Ext totais (%)	Lig Klason (%)	Lig Total (%)	Holocelulose (%)	Densid (Kg/m ³)	Rend Total (%)	Nº Kappa
12 – <i>E. benthamii</i>	0,51	1,10	2,93	4,03	26,05	29,23	66,70	473	49,8	20,2
23 – <i>E. benthamii</i>	0,67	0,78	2,67	3,45	26,85	30,80	65,80	446	49,3	17,4
25 – <i>E. saligna</i>	0,33	0,61	2,11	2,73	28,77	32,16	65,10	446	51,6	23
42 – <i>E. benthamii</i>	0,45	0,29	2,49	2,78	26,13	29,65	67,6	426	51,7	19
45 – <i>E. grandis</i>	0,53	0,53	3,04	3,57	27,8	31,35	65,10	349	51,4	18,2
53 – <i>E. benthamii</i>	0,30	1,06	2,68	3,75	26,64	30,72	65,50	451	51,5	18,1
83 – <i>E. benthamii</i>	0,35	0,89	1,99	2,87	27,25	30,27	67,00	450	50,7	17,2
98 – <i>E. benthamii</i>	0,44	1,75	3,05	4,80	27,8	31,04	64,20	367	47,5	19,4
127 – <i>E. grandis</i>	0,46	0,66	2,68	3,34	26,99	36,77	59,90	415	52,9	17,8
135 – <i>E. saligna</i>	0,42	0,78	2,53	3,32	24,32	30,35	66,30	428	48,7	18,7
136 – <i>E. dunnii</i>	0,60	0,80	2,51	3,31	29,18	27,38	69,30	460	50,6	19
138 – <i>E. benthamii</i>	0,99	0,88	3,71	4,59	26,92	32,76	62,70	409	46,9	18,2
204 – <i>E. benthamii</i>	0,37	1,01	2,16	3,16	22,87	30,16	66,70	491	51,3	18,9
228 – <i>E. dunnii</i>	0,54	0,45	2,43	2,88	25,1	27,45	69,70	400	53,5	18
230 – <i>E. grandis</i>	0,30	0,71	2,51	3,23	26,45	29,18	67,60	367	54,1	17,6
237 – <i>E. benthamii</i>	0,50	1,45	3,41	4,86	26,71	31,36	63,80	400	48,2	18,4
249 – <i>E. benthamii</i>	0,54	1,10	3,08	4,18	27,01	30,43	65,40	416	49,2	23

(continuação)

Nº Amostra	Cinzas (%)	Ext acetona (%)	Ext água (%)	Ext totais (%)	Lig Klason (%)	Lig Total (%)	Holocelulose (%)	Densid (Kg/m³)	Rend Total (%)	Nº Kappa
260 – <i>E. benthamii</i>	0,58	0,82	2,08	2,90	24,85	30,78	66,30	420	51,1	18,3
262 – <i>E. saligna</i>	0,50	0,57	1,71	2,28	26,58	27,91	69,80	395	54,2	18,4
264 – <i>E. benthamii</i>	0,29	0,74	1,89	2,63	28,61	29,57	67,80	458	50,2	18
275 – <i>E. benthamii</i>	0,46	0,66	2,53	3,19	29,11	31,99	64,80	398	49,3	22,2
277 – <i>E. benthamii</i>	0,44	1,04	2,32	3,36	28,16	33,02	63,60	440	50,1	18,7
293 – <i>E. benthamii</i>	0,53	0,72	2,55	3,26	27,06	31,84	64,90	420	47,8	18,9
307 – <i>E. benthamii</i>	0,43	0,66	2,04	2,70	25,38	30,03	67,30	444	50,5	17,8
338 – <i>E. benthamii</i>	0,52	1,18	0,20	1,38	26,29	29,39	56,20	398	47,7	18
390 – <i>E. benthamii</i>	0,37	0,69	1,97	2,66	25,4	30,59	66,80	471	51,7	17,7
417 – <i>E. benthamii</i>	0,37	1,32	2,05	3,36	27,92	28,43	68,20	443	52,7	15,7
433 – <i>E. benthamii</i>	0,68	0,82	2,60	3,42	26,79	31,01	65,60	410	49,6	23,3
435 – <i>E. benthamii</i>	0,47	0,85	2,59	3,44	27,16	30,14	66,40	455	52	19,5
442 – <i>E. benthamii</i>	0,53	0,84	2,68	3,52	26,75	30,55	65,90	438	49,9	16,4
456 – <i>E. benthamii</i>	0,47	1,36	3,70	5,05	24,92	31,06	63,90	400	48,2	19

(continuação)

Nº Amostra	Cinzas (%)	Ext acetona (%)	Ext água (%)	Ext totais (%)	Lig Klason (%)	Lig Total (%)	Holocelulose (%)	Densid (Kg/m³)	Rend Total (%)	Nº Kappa
457 – <i>E. grandis</i>	0,38	0,50	2,06	2,56	29	29,00	68,40	362	52,3	18,4
464 – <i>E. benthamii</i>	0,39	1,19	2,25	3,43	26,98	33,01	63,60	459	49,4	20,4
470 – <i>E. benthamii</i>	0,53	0,45	2,71	3,16	23,28	31,80	65,10	375	49	18,1
501 – <i>E. benthamii</i>	0,40	1,08	2,01	3,09	26,53	30,93	66,00	446	50,7	17,1
519 – <i>E. dunni</i>	0,55	0,57	2,34	2,91	27,18	27,35	69,70	502	53,5	17,1
536 – <i>E. benthamii</i>	0,44	0,81	2,21	3,02	27,66	30,05	66,90	425	52,8	16,6
538 – <i>E. benthamii</i>	0,56	1,45	2,53	3,98	26,9	28,11	67,90	362	48,9	19,8
549 – <i>E. benthamii</i>	0,33	0,90	2,00	2,90	29,58	30,97	65,60	446	50,1	18,8
567 – <i>E. benthamii</i>	0,33	1,23	2,33	3,57	28	31,60	64,70	398	49,5	18,7
619 – <i>E. benthamii</i>	0,46	0,62	1,99	2,60	28,32	30,16	67,20	402	52	20
631 – <i>E. benthamii</i>	0,44	0,98	2,98	3,97	29,7	32,90	63,10	406	47	17
641 – <i>E. benthamii</i>	0,61	0,55	2,64	3,20	27,94	31,76	65,00	373	49,7	19,4
651 – <i>E. benthamii</i>	0,49	0,77	2,80	3,57	30,02	32,92	63,40	404	49,5	17
652 – <i>E. benthamii</i>	0,67	1,32	3,25	4,57	28,22	32,56	62,90	357	45,2	17,7
674 – <i>E. benthamii</i>	0,42	1,16	2,40	3,56	26,06	33,26	63,20	421	48,5	19
703 – <i>E. benthamii</i>	0,56	0,91	2,96	3,86	26,35	31,88	64,20	377	46,6	17,1
716 – <i>E. benthamii</i>	1,08	1,44	2,94	4,37	26,74	33,77	61,90	412	45,3	18,1
720 – <i>E. benthamii</i>	0,48	1,42	2,97	4,39	27,73	31,95	63,70	456	45,3	21,6
730 – <i>E. benthamii</i>	0,60	0,52	2,92	3,44	29,41	29,95	66,60	413	49,4	17,1

(continuação)

Nº Amostra	Cinzas (%)	Ext acetona (%)	Ext água (%)	Ext totais (%)	Lig Klason (%)	Lig Total (%)	Holocelulose (%)	Densid (Kg/m ³)	Rend Total (%)	Nº Kappa
739 – <i>E. benthamii</i>	0,53	1,08	3,21	4,28	28,98	31,14	64,60	433	52,2	16,6
747 – <i>E. benthamii</i>	0,54	0,62	2,44	3,05	27,17	29,52	67,40	432	50,3	20
749 – <i>E. saligna</i>	0,54	0,66	0,02	0,67	30,71	30,74	65,40	411	52,2	17,4
758 – <i>E. benthamii</i>	0,41	1,01	2,27	3,28	24,21	32,14	64,50	401	48,6	18,8
769 – <i>E. benthamii</i>	0,51	1,39	2,66	4,05	26,4	32,34	63,60	380	42,6	17,5
831 – <i>E. benthamii</i>	0,44	1,21	2,59	3,80	27,75	32,08	64,10	398	49,3	17,6
839 – <i>E. benthamii</i>	0,33	0,78	2,43	3,21	27,61	30,98	65,80	431	51,3	18,1
880 – <i>E. benthamii</i>	0,60	0,99	2,51	3,50	29,29	34,40	62,10	358	45,1	18,7
885 – <i>E. dunni</i>	0,71	0,81	3,56	4,37	27,34	29,25	66,40	416	50,5	19,9
915 – <i>E. benthamii</i>	0,35	1,95	2,51	4,46	28,38	30,84	64,70	419	48,9	19,9
929 – <i>E. benthamii</i>	0,34	1,34	1,85	3,19	28,17	31,00	65,80	395	48	19,1
937 – <i>E. benthamii</i>	0,51	0,59	2,41	3,00	27,7	31,71	65,30	379	48,6	20
972 – <i>E. benthamii</i>	0,50	1,09	2,72	3,81	27,41	33,26	62,90	394	49,1	22,8
1010 – <i>E. benthamii</i>	0,61	1,21	3,45	4,66	27,94	30,88	64,50	399	46,7	17,9

(continuação)

Nº Amostra	Cinzas (%)	Ext acetona (%)	Ext água (%)	Ext totais (%)	Lig Klason (%)	Lig Total (%)	Holocelulose (%)	Densid (Kg/m ³)	Rend Total (%)	Nº Kappa
1020 – <i>E. benthamii</i>	0,50	1,08	2,44	3,51	29,17	31,50	65,00	430	48,5	19,2
1045 – <i>E. benthamii</i>	0,57	0,64	2,56	3,20	29,95	31,55	65,20	383	49,6	20,2
1060 – <i>E. benthamii</i>	0,54	1,37	2,73	4,09	29,07	31,18	64,70	424	47,1	15,9
1067 – <i>E. benthamii</i>	0,38	1,97	2,97	4,94	29,96	31,67	63,40	456	47,7	17,7
1116 – <i>E. benthamii</i>	0,57	0,99	2,95	3,95	28,38	31,16	64,90	418	49,1	18,7
1129 – <i>E. benthamii</i>	0,57	1,77	3,08	4,86	27,5	32,02	63,10	414	45	19,8
1131 – <i>E. benthamii</i>	0,56	0,76	2,53	3,29	26,73	31,05	65,70	405	47,9	17,4
1157 – <i>E. benthamii</i>	1,34	0,53	2,84	3,37	28,09	33,58	63,00	364	46,2	19,1
1162 – <i>E. benthamii</i>	2,51	1,22	2,97	4,19	27,18	31,18	64,60	412	50	16,7
1165 – <i>E. benthamii</i>	0,57	1,14	2,44	3,58	26,93	33,29	63,10	457	47,8	17,3
1182 – <i>E. benthamii</i>	0,56	1,04	2,79	3,83	28,64	32,35	63,80	378	47,4	18,4
1186 – <i>E. benthamii</i>	0,55	1,36	2,90	4,26	27,64	32,47	63,30	416	47,7	19,4
1194 – <i>E. benthamii</i>	0,57	0,67	2,63	3,30	27,88	29,20	67,50	366	50,5	19,8
1203 – <i>E. benthamii</i>	0,40	1,22	3,03	4,25	29,17	31,40	64,30	436	50,7	23,6
1269 – <i>E. benthamii</i>	0,64	0,83	6,72	7,55	28,48	30,49	62,00	402	49,2	18,6
1279 – <i>E. benthamii</i>	0,57	0,56	2,08	2,64	26,98	30,75	66,60	396	49,1	18,5
1295 – <i>E. benthamii</i>	0,54	1,39	3,01	4,40	26,05	32,12	63,50	409	45,5	18,1
1339 – <i>E. benthamii</i>	0,69	0,57	2,71	3,28	26,85	31,74	65,00	421	51,2	16,9
1354 – <i>E. benthamii</i>	0,93	0,77	2,70	3,47	28,77	30,72	65,80	431	50,9	23,3

(conclusão)

Nº Amostra	Cinzas (%)	Ext acetona (%)	Ext água (%)	Ext totais (%)	Lig Klason (%)	Lig Total (%)	Holocelulose (%)	Densid (Kg/m ³)	Rend Total (%)	Nº Kappa
1362 – <i>E. benthamii</i>	0,56	0,64	2,39	3,03	26,13	31,03	65,90	392	49,1	17,2
1378 – <i>E. benthamii</i>	0,65	0,92	2,52	3,44	27,8	33,19	63,40	378	48,9	17,6
1380 – <i>E. benthamii</i>	0,55	1,42	2,61	4,03	26,64	32,48	63,50	427	47,8	23,2
1385 – <i>E. benthamii</i>	0,56	0,67	2,47	3,14	27,25	30,37	66,50	413	50,4	19,8

Onde: Ext acetona: extrativos em acetona; Ext água: extrativos em água; Ext totais: extrativos totais; Lig Klason: lignina Klason; Lig totais: ligninas totais; Densid: densidade; Rend total: rendimento total.

