

**MODELOS DE CALIBRAÇÃO E A ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO
PARA PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS E DA DENSIDADE BÁSICA DA
MADEIRA DE *Eucalyptus***

CALIBRATION MODELS AND NEAR INFRARED SPECTROSCOPY FOR PREDICTING
CHEMICAL PROPERTIES AND BASIC DENSITY IN *Eucalyptus* WOOD

Lívia Cássia Viana¹ Paulo Fernando Trugilho² Paulo Ricardo Gherardi Hein³

José Reinaldo Moreira da Silva² José Tarcísio Lima²

RESUMO

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) surge no campo das ciências florestais como método não destrutivo, rápido e preciso capaz de prever propriedades tecnológicas da madeira. O objetivo deste trabalho foi aplicar a técnica NIRS para desenvolvimento de modelos de calibração para estimar as propriedades químicas e a densidade básica da madeira de *Eucalyptus*. Foram utilizados clones de *Eucalyptus* de três anos de idade, provenientes de plantios comerciais nas localidades de Cocais, Guanhães, Rio Doce-Ipaba e Santa Bárbara, estado de Minas Gerais. As propriedades químicas da madeira e a densidade básica das árvores foram determinadas por metodologia tradicional e correlacionadas com as leituras espectrais por meio da regressão dos mínimos quadrados parciais. As calibrações para estimar a densidade básica da madeira apresentaram coeficientes de correlação em validação cruzada (Rcv) variando de 0,56 a 0,97 e relação de desempenho do desvio (RPD) entre 1,1 e 4,7. Os modelos desenvolvidos para estimar o teor de xilanas e glicanas apresentaram Rcv variando de 0,39 a 0,88 e RPD de 1,1 a 2,1. Para o teor de celulose, lignina e extrativos os modelos de calibração apresentaram Rcv entre 0,10 e 0,87 e valores de RPD entre 0,9 e 2,0. A calibração para predição da relação S/G que apresentou o melhor ajuste (Rcv = 0,90 e RPD = 2,3) foi a que representa as árvores amostradas em Rio Doce. Os modelos de calibração desenvolvidos por meio da espectroscopia no infravermelho próximo mostraram-se eficientes para a densidade básica e propriedades químicas da madeira de clones de *Eucalyptus*.

Palavras-chave: infravermelho próximo; propriedades químicas, densidade básica.

ABSTRACT

Near infrared spectroscopy (NIRS) is a fast, accurate and non-destructive method, capable of predicting wood technology properties. The aim of this study was to apply the NIRS technique for fast prediction of chemical properties and basic density of *Eucalyptus* wood. Clones of three-year-old *Eucalyptus*, from commercial plantations in Cocais, Guanhães, Rio Doce and Santa Barbara localities in the state of Minas Gerais were used. The chemical properties and basic density of the trees were determined using traditional laboratory methods and correlated with the spectral information by Partial Least Squares Regression. The calibrations to estimate basic density showed coefficients of correlation in cross-validation (Rcv) ranging between 0.56 and 0.97 and ratio of performance to deviation (RPD) between 1.1 and 4.7. The carbohydrate,

1. Doutoranda no Curso de Pós-graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Av. Lothário Meissner, 900, Bairro Jardim Botânico, CEP 80210-170, Curitiba (PR). licvianna@hotmail.com
2. Engenheiro Florestal, Dr., Professores do Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000, Lavras (MG). trugilho@ufla.br/jreinaldo@ufla.br/jtlima@ufla.br
3. PhD candidate at University of Montpellier 2 CIRAD, PERSYST Department Research unit: Production and Processing of Tropical Woods, TA B-40/16 73 rue Jean-François Breton 34398 Montpellier Cedex 5, France. paulo.hein@cirad.fr

Recebido para publicação em 15/10/2008 e aceito em 07/12/2009.

xylan and glucan contents were predicted through models with Rcv ranging from 0.39 to 0.88 and RPD from 1.1 to 2.1. For cellulose, lignin and extractive contents, the models presented Rcv between 0.10 and 0.87 and RPD values between 0.9 and 2.0. The calibration to predict S/G monomer ratio that showed the best adjustment (Rcv=0.90 and RPD=2.3) was in the trees from Rio Doce site. The near infrared spectroscopy proved to be satisfactory to provide the basic density and chemical properties of clones of *Eucalyptus* wood.

Keywords: Near infrared; chemical properties; basic density.

INTRODUÇÃO

A madeira de *Eucalyptus* cada vez mais desponta como uma opção viável para atender aos setores moveleiro, madeireiro, energético e de celulose e papel. O grande número de espécies e a crescente demanda de madeira para diversos fins vêm levado empresas e instituições de pesquisas a investirem em programas de melhoramento genético de *Eucalyptus*.

A madeira apresenta características fortemente herdáveis para teor de celulose, lignina e densidade básica (ZOBEL e JETT, 1995), com variações radial e longitudinal entre e dentro das espécies (KOLLMANN e CÔTE, 1968). Em função da variabilidade da qualidade da madeira existente entre os clones de *Eucalyptus* (TOMAZELLO FILHO, 1985; ARANGO ALZATE et al., 2005), várias pesquisas visam à seleção de materiais genéticos com características de interesse tecnológico. De acordo com Ruy et al. (2001), a utilização de clones resistentes a doenças e ao déficit hídrico, com alta produtividade e homogeneidade da madeira, foi a base dos primeiros povoamentos florestais. Hoje, a escolha de material genético é voltada também para a produção de madeiras de alta qualidade.

Na busca por novas opções para caracterização rápida, simples e confiável das propriedades, destacam-se as avaliações não-destrutivas da madeira. Nesses ensaios, as informações sobre o material são obtidas por medidas indiretas, o que reduz o custo e o tempo despendido nas análises de rotina em laboratórios.

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) é um método não destrutivo capaz de prever propriedades químicas (MEDER et al., 1999), mecânicas (KELLEY et al., 2004), físicas (SCHIMLECK et al., 1999) e anatômicas de madeiras (SCHIMLECK e EVANS, 2004). A técnica utiliza a espectroscopia vibracional que emprega energia nos comprimentos de onda de 750 a 2.500 nm (WORKMAN e WEYWER, 2007) para obter

informações qualitativas e quantitativas dos constituintes químicos da biomassa em virtude da interação da onda eletromagnética no infravermelho próximo com os constituintes químicos da amostra (PASQUINI, 2003).

A espectroscopia no infravermelho próximo apresenta algumas vantagens em relação aos métodos tradicionais: é uma técnica rápida (cerca de um minuto por amostra); não destrutiva; não invasiva; é adequada para uso em linha de produção; pode ser aplicada em qualquer molécula que apresente, especialmente, ligações C-H, O-H, N-H, S-H e C = O e exige preparo mínimo da amostra (PASQUINI, 2003). No entanto, o método apresenta a restrição de estimar apenas as propriedades que têm alguma relação com a composição química do material. A precisão das estimativas por NIRS depende da acurácia do método de referência.

A técnica NIRS consiste na emissão de radiação na faixa do infravermelho próximo sobre a amostra. Após interação da radiação com o material, captadores registram a intensidade da energia e o equipamento produz um espectro de absorvância, refletância ou transmitância, dependendo do modo de funcionamento do espectrômetro. A informação contida no espectro é correlacionada com os valores obtidos por métodos analíticos convencionais; assim, um modelo multivariado é calibrado e utilizado para predição dessas propriedades em amostras desconhecidas (SEFARA et al., 2000).

No setor florestal, o primeiro trabalho alertando sobre o potencial da espectroscopia no infravermelho próximo para acessar propriedades de interesse da indústria de polpa celulósica foi publicado por Birkett e Gambino (1988). Atualmente, a técnica tem sido amplamente utilizada na caracterização de matérias-primas de diversas empresas do setor.

Michell (1995) e Schimleck et al. (2000) usaram a espectroscopia no infravermelho próximo para estimar parâmetros relacionados com as propriedades químicas da madeira, como o rendimento da polpa e o teor de celulose. Thygesen

(1994) e Hoffmeyer e Pedersen (1995) mostraram que o NIR pode ser utilizado para predição da densidade da madeira. Thumm e Meder (2001) e Schimleck et al. (2002) trabalharam com *Pinus radiata* e concluíram que a espectroscopia no NIR também pode ser usada na predição das propriedades mecânicas da madeira. Hein et al. (2009) mostraram que é possível ajustar modelos preditivos baseados em regressão dos mínimos quadrados parciais para estimativa da densidade básica em madeiras juvenis de *Eucalyptus* e, recentemente, Hein et al. (2010) demonstraram que as propriedades químicas da madeira de *Eucalyptus urophylla* aos 14 anos de idade podem ser estimadas pela técnica NIRS partindo dos espectros medidos tanto em madeira maciça como em moída com precisão similar.

O objetivo deste trabalho foi aplicar a técnica da espectroscopia no infravermelho próximo para o desenvolvimento de modelos de calibração para predição das propriedades químicas e da densidade básica em madeira juvenil de clones de *Eucalyptus*.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

Foram utilizados seis clones de *Eucalyptus*, sendo quatro deles híbridos de *E. grandis* x *E. urophylla* (clones 1046, 1213, 1215 e 1274), um híbrido natural de *Eucalyptus grandis* (clone 57) e um clone de *Eucalyptus grandis* (clone 7074), pertencentes à empresa Cenibra (Celulose Nipo-Brasileira S.A.). O material foi proveniente de plantios comerciais com três anos de idade, plantados no espaçamento de 3,0 x 3,3 m nas localidades de Cocais, Guanhães, Rio Doce-Ipaba e Santa Bárbara, Estado de Minas Gerais. As propriedades anatômicas destas madeiras foram descritas e avaliadas previamente em Viana et al. (2009). A Tabela 1

apresenta a caracterização dos locais de plantio.

Densidade básica da madeira

A densidade básica da madeira foi determinada por dois métodos de amostragem: a) densidade determinada a 1,30 m de altura do solo (DBDAP) e b) por meio de uma amostra de cavacos composta representativa da árvore (DBM).

Para determinação da DBDAP calculou-se a média obtida da densidade básica de duas cunhas opostas passando pela medula de um disco de 2,5 cm de espessura retirado a 1,30 m do solo. A metodologia está descrita na norma NBR 7190 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1997).

Para determinação da DBM foram retirados toretes de 1 m de comprimento a 0, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial (diâmetro mínimo de 7 cm) do tronco. Os toretes foram transformados em cavacos e representaram os pontos da amostragem longitudinal ao longo do tronco das árvores. A determinação da densidade seguiu os procedimentos da norma TAPPI 258 om-94.

Análise da composição química da madeira

Para determinação da composição química da madeira os cavacos foram transformados em serragem no moinho Willey, sendo utilizada para as análises a fração da mesma que passou por uma peneira de malha 40 mesh e ficou retida na de 60 mesh. Após classificação, a serragem foi acondicionada em sala climatizada com temperatura de 20°C e umidade relativa de 65%. O teor absolutamente seco das amostras foi determinado de acordo com a norma TAPPI 264 om-88. As análises químicas realizadas e suas respectivas normas são apresentadas na Tabela 2.

TABELA 1: Caracterização dos locais de plantio de clones de *Eucalyptus* no Estado de Minas Gerais.
TABLE 1: Site characterization in clones of *Eucalyptus* wood grown in Minas Gerais State.

Local	Altitude (m)	Pluviosidade (mm)	Relevo
Cocais	995/1230	1291,5	montanhoso
Guanhães	820/980	1191,2	ondulado
Rio Doce-Ipaba	131/380	1235,3	ondulado
Santa Bárbara	709/1203	1455,6	ondulado

TABELA 2: Análises químicas e normas utilizadas.

TABLE 2: Chemical analysis and standards used.

Propriedades	Metodologia
Extrativos em acetona	TAPPI 280 pm-99
Lignina insolúvel	Gomide e Demuner (1986)
Lignina solúvel	Godschmid (1971)
Relação S/G	Lin e Dence (1992)
Análise de carboidratos	Kaar (1991)

Aquisição espectral

As amostras para análise de espectroscopia no infravermelho próximo foram retiradas das árvores a 1,30 m do solo e armazenadas em sala climatizada ($T = 20^{\circ}\text{C}$ e $\text{UR} = 65\%$). A aquisição espectral foi realizada em modo de reflexão difusa na região de 750 a 2.500 nm com uma resolução espectral de 2 nm, no espectrômetro (modelo MPA, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Alemanha) associado ao programa *OPUS* versão 4.2. As leituras foram realizadas diretamente na face transversal previamente polida (lixa nº 120) dos corpos-de-prova com dimensões de 0,8 cm de espessura, 2,5 cm de largura e 6,0 cm de comprimento. O espectro de cada amostra foi representado pela média de 32 varreduras.

Calibração, validação e seleção dos modelos

Para estabelecer a relação entre as informações espectrais e as propriedades investigadas, foi usada a regressão dos mínimos quadrados parciais (*PLS regression*) no programa *The Unscrambler*® versão 9.1. Os modelos foram ajustados com um máximo de 12 variáveis latentes (VL), sendo adotado para cada modelo o número de VL que minimizou a variância residual da calibração e da validação cruzada. As calibrações foram realizadas a partir dos espectros originais e dos espectros tratados matematicamente pelo algoritmo da primeira derivada proposto por Savitzky e Golay (1964). A detecção das amostras “outliers” seguiu os critérios utilizados por Hein et al. (2009) que baseou-se no gráfico de resíduos de “Student” e “leverage”. As amostras classificadas como outliers foram excluídas da calibração dos modelos. Para validar os modelos de calibração foi adotado o método da validação cruzada completa (*full cross-validation*). Para selecionar os modelos preditivos

foram usados os seguintes critérios: coeficiente de correlação na validação cruzada (Rcv); erro-padrão da validação cruzada (SECV); número de variáveis latentes utilizados na calibração e a relação de desempenho do desvio (RPD). De acordo com Schimleck et al. (2003), calibrações com a relação de desempenho do desvio (RPD) igual ou superior a 1,5 são suficientes para leituras iniciais com o objetivo de selecionar árvores jovens com potencial para seleção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 apresenta as propriedades físicas e químicas das madeiras de clones de *Eucalyptus* nas diferentes localidades. Os valores médios estão de acordo com os observados na literatura para madeira de *Eucalyptus*.

A Tabela 4 apresenta as calibrações NIRS para as densidades avaliadas na madeira de *Eucalyptus* nas quatro diferentes localidades do estado de Minas Gerais.

As calibrações para estimar a densidade básica na altura do peito (DBDAP) apresentaram coeficiente de correlação na validação cruzada entre 0,73 e 0,86, tendo a localidade de Santa Bárbara apresentado os maiores valores de Rcv (0,86) e RPD (2,0) e o menor desvio padrão de validação cruzada (0,016 g/cm³). Os modelos para densidade básica média da árvore (DBM), das localidades de Cocais, Guanhães, Rio Doce e Santa Bárbara apresentaram, respectivamente, Rcv de 0,72; 0,56; 0,83 e 0,97 e RPD de 1,6; 1,1; 1,8 e 4,7. A regional de Santa Bárbara apresentou maiores valores de RPD para as duas densidades básicas da madeira.

Gindl et al. (2001) estudaram as propriedades físicas de árvores da espécie *Larix decidua* Mill. Os modelos de calibração gerados para predição da densidade básica, apresentaram coeficiente de

TABELA 3: Propriedades químicas das madeiras dos clones 57, 1046, 1213, 1215, 1274 e 7074 de *Eucalyptus*.
TABLE 3: Chemical properties of clones 57, 1046, 1213, 1215, 1274 and 7074 of *Eucalyptus* wood.

Regionais	Valores	DBDAP	DBM	GLI	XIL	CEL	LT	EXT	SG
Cocais	Média	0,47	0,42	44,62	10,85	43,23	30,20	0,96	2,88
	CV	17,83	6,88	5,85	9,62	6,37	4,57	34,25	8,28
	n	30	30	30	30	30	30	30	30
Guanhães	Média	0,44	0,44	43,57	11,26	41,90	29,96	1,19	2,82
	CV	7,72	7,85	5,57	5,52	5,99	5,18	39,15	10,79
	n	30	30	30	30	30	30	30	30
Rio Doce	Média	0,44	0,44	43,26	11,09	41,66	30,80	1,15	2,86
	CV	5,82	6,08	3,60	7,80	3,70	3,15	32,41	6,17
	n	30	30	30	30	30	30	30	30
Sta. Bárbara	Média	0,42	0,43	42,53	11,37	40,99	30,89	1,10	2,77
	CV	7,62	8,12	4,87	6,01	5,06	5,55	43,58	12,16
	n	30	30	30	30	30	30	30	30
Geral	Média	0,44	0,43	43,50	11,14	41,94	30,46	1,10	2,83
	CV	11,63	7,37	5,29	7,48	5,68	4,82	38,24	9,58
	n	120	120	120	120	120	120	120	120

Em que: CV = coeficiente de variação (%); DBDAP = densidade básica no DAP (g/cm^3); DBM = densidade básica média (g/cm^3); GLI = glicanas (%); XIL = xilanas (%) CEL = celulose (%); LT = lignina total (%); EXT = extrativos (%); S/G = relação siringil/guaicil (mol/mol).

TABELA 4: Calibrações NIRS para densidade básica média e no DAP em clones de madeiras de *Eucalyptus* plantados em Minas Gerais.

TABLE 4: NIRS calibrations for average basic density and BHD in clones of *Eucalyptus* wood grown in Minas Gerais State.

Prop.	Regional	Filtro	Rc	Rcv	VL	SEC	SECV	Outlier	n	RPD
DBDAP	Cocais	1d	0,90	0,79	5	0,034	0,049	1	30	1,7
	Guanhães	-	0,93	0,73	7	0,012	0,024	2	30	1,4
	Rio Doce	-	0,89	0,78	7	0,011	0,016	2	30	1,6
	Sta. Bárbara	-	0,94	0,86	6	0,011	0,016	-	30	2,0
DBM	Cocais	-	0,80	0,72	3	0,016	0,019	1	30	1,6
	Guanhães	-	0,91	0,56	8	0,014	0,032	-	30	1,1
	Rio Doce	-	0,97	0,83	10	0,005	0,015	2	30	1,8
	Sta. Bárbara	-	0,99	0,97	9	0,004	0,007	-	30	4,7

Em que: 1d = primeira derivada; Rc = coeficiente de correlação da calibração; Rcv = coeficiente de correlação da validação cruzada; VL = número de variáveis latentes utilizadas na calibração; SEC = erro-padrão da calibração (g/cm^3); SECV = erro-padrão da validação cruzada (g/cm^3); n = número de amostras utilizadas na calibração; RPD = relação de desempenho do desvio.

correlação (R) de 0,986 e RMSEC de $0,018 \text{ g}/\text{cm}^3$ e na validação do modelo, pela validação cruzada, os autores obtiveram coeficiente de correlação de 0,975 e RMSECV $0,023 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Cogdill et al. (2004) estudaram a densidade básica de *Pinus taeda* por espectroscopia de infravermelho próximo e obtiveram calibrações PLS com o coeficiente de correlação (R) variando de 0,90 a 0,91 e desvio-padrão da validação cruzada variando de $0,038$ a $0,041 \text{ g}/\text{cm}^3$ para modelos com seis a treze variáveis latentes.

Jones et al. (2005) avaliaram a densidade básica da madeira de *Pinus taeda* L. com idade variando de 21 a 26 anos de idade, provenientes de três diferentes regiões da Geórgia, EUA. Esses autores ajustaram modelos para prever a densidade básica dessas madeiras partindo dos espectros originais e encontraram R de 0,90 e RPD de 2,28 com o uso de seis variáveis latentes.

Na Tabela, 5 estão os valores referentes às calibrações realizadas para o teor de glicanas na madeira de *Eucalyptus*.

TABELA 5: Calibrações NIRS para teor de glicanas em clones de madeiras de *Eucalyptus* plantados em Minas Gerais.TABLE 5: NIRS calibrations for glican contents in clones of *Eucalyptus* wood grown in Minas Gerais State.

Regional	Filtro	Rc	Rcv	VL	SEC	SECV	Outlier	n	RPD
Cocais	1d	0,66	0,06	6	1,946	3,041	-	30	0,9
Guanhães	-	0,90	0,83	6	1,034	1,358	-	30	1,8
Rio Doce	-	0,94	0,66	8	0,503	1,294	2	30	1,2
Sta. Bárbara	-	0,95	0,88	8	0,596	0,994	1	30	2,1

Em que: 1d = primeira derivada; Rc = coeficiente de correlação da calibração; Rcv = coeficiente de correlação da validação cruzada; VL = número de variáveis latentes utilizadas na calibração; SEC = erro-padrão da calibração (%); SECV = erro-padrão da validação cruzada (%); n = número de amostras utilizadas na calibração; RPD = relação de desempenho do desvio.

TABELA 6: Calibrações NIRS para teor de xilanas em clones de madeiras de *Eucalyptus* plantados em Minas Gerais.TABLE 6: NIRS calibrations for xylan contents in clones of *Eucalyptus* wood grown in Minas Gerais State.

Regional	Filtro	Rc	Rcv	VL	SEC	SECV	Outlier	n	RPD
Cocais	-	0,90	0,74	7	0,438	0,700	2	30	1,5
Guanhães	-	0,59	0,39	3	0,475	0,557	1	30	1,1
Rio Doce	-	0,90	0,69	7	0,368	0,679	2	30	1,3
Sta. Bárbara	-	0,88	0,74	6	0,261	0,380	3	30	1,8

Em que: Rc = coeficiente de correlação da calibração; Rcv = coeficiente de correlação da validação cruzada; VL = número de variáveis latentes utilizadas na calibração; SEC = erro-padrão da calibração (%); SECV = erro-padrão da validação cruzada (%); n = número de amostras utilizadas na calibração; RPD = relação de desempenho do desvio.

O modelo para estimar o teor de glicanas da madeira proveniente de Santa Bárbara foi o que apresentou os melhores resultados, ou seja, Rcv de 0,88, RPD de 2,1 e o menor SECV (0,994%). O coeficiente de correlação encontrado foi superior ao obtido por Punsuvon et al. (2003), que avaliaram o teor de glicanas em *Eucalyptus camaldulensis*, cultivados na Tailândia, encontrando coeficiente de correlação na calibração de 0,60 e erro-padrão da predição (SECV) de 1,353%, utilizando regressão PLS.

Jones et al. (2006) em árvores de *Pinus taeda* com idade entre 21 e 25 anos encontraram modelo para prever o teor de glicanas, com coeficiente de correlação igual a 0,89 e SECV de 1,780%.

As calibrações NIRS para estimativa do teor de xilanas na madeira de *Eucalyptus* das quatro

regionais estão apresentadas na Tabela 6.

O teor de xilanas foi calibrado por modelos com valores de correlação Rcv variando de 0,39 a 0,74, com destaque para a calibração de Santa Bárbara, que apresentou além de maior Rcv (0,74) maior RPD (1,8).

Punsuvon et al. (2003), encontraram modelo de calibração para determinar o teor de xilanas com valores de SEP de 0,340% e R de 0,84, utilizando três variáveis latentes, em *Eucalyptus camaldulensis* plantados na Tailândia.

Jones et al. (2006) estimaram o teor de xilanas em *Pinus taeda* provenientes de sete diferentes regiões na Geórgia, EUA, obtendo coeficiente de correlação de 0,97 e desvio-padrão da validação cruzada (SECV) de 0,410%, com o uso de seis variáveis latentes.

As Tabelas 7 e 8 apresentam o resumo das calibrações PLS desenvolvidas para prever os teores de celulose e lignina total, respectivamente, nas madeiras de *Eucalyptus*.

O modelo para estimar o teor de celulose apresentou Rcv variando entre 0,64 (Cocais) a 0,87 (Santa Bárbara). Para esta propriedade, a localidade de Santa Bárbara destaca-se pela magnitude do RPD (2,0) do modelo.

Jones et al. (2006) avaliaram as propriedades químicas de 17 árvores de *Pinus taeda* L., com idades entre 21 a 25 anos, provenientes de sete diferentes regiões na Geórgia, EUA. Para celulose, calibraram modelo com R de 0,92 e SECV de 0,920% com cinco variáveis latentes.

Schimleck et al. (2004) estudando *Eucalyptus nitens* aos 13 anos de idade, localizados no norte da Tasmânia, Austrália, encontraram o R para predição do teor de celulose variando entre 0,64 a 0,93 e o erro-padrão da predição (SEP) entre 0,5 a 1,2%.

Para estimar o teor de lignina total os modelos apresentaram Rcv variando de 0,64 a 0,86, com erro padrão na validação cruzada de 0,87 a 1%.

O teor de lignina dos indivíduos plantados na localidade de Santa Bárbara pode ser estimado por modelo que apresentou relação de desempenho de desvio (RPD) de 1,9.

Meder et al. (1999) encontraram valores de R de 0,96 e RMSEP de 0,91% calibrando modelos para prever o teor de lignina Klason em *Pinus radiata*.

Baillères et al. (2002) ajustaram modelos para prever o teor de lignina Klason em híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*. Utilizando oito variáveis latentes, foi possível obter um coeficiente de correlação de 0,93, SECV de 0,37% e RPD de 2,3.

Hodge et al. (2004) estudaram o teor de lignina de *Pinus caribaea*, *P. oocarpa* e *P. tecunumanii*, provenientes de testes de progênie da *Aracruz Celulose*. Esses autores calibraram o teor de lignina partindo de madeira moída por meio de regressão PLS e obtiveram R de 0,95 e SEC de 0,35%. Para a validação em lote independente de amostras, Hodge et al. (2004) encontraram R de 0,96 e desvio-padrão de predição (SEP) de 0,360%. Os autores utilizaram cinco variáveis latentes na modelagem dos dados espectrais.

TABELA 7: Calibrações NIRS para teor de celulose em clones de madeiras de *Eucalyptus* plantados em Minas Gerais.

TABLE 7: NIRS calibrations for cellulose contents in clones of *Eucalyptus* wood grown in Minas Gerais State.

Regional	Filtro	Rc	Rcv	VL	SEC	SECV	Outlier	n	RPD
Cocais	1d	0,88	0,64	7	1,236	2,191	1	30	1,3
Guanhães	-	0,91	0,83	7	0,986	1,447	-	30	1,7
Rio Doce	-	0,92	0,65	8	0,607	1,212	1	30	1,3
Sta. Bárbara	-	0,95	0,87	8	0,619	1,035	1	30	2,0

Em que: 1d = primeira derivada; Rc = coeficiente de correlação da calibração; Rcv = coeficiente de correlação da validação cruzada; VL = número de variáveis latentes utilizadas na calibração; SEC = erro-padrão da calibração (%); SECV = erro-padrão da validação cruzada (%); n = número de amostras utilizadas na calibração; RPD = relação de desempenho do desvio.

TABELA 8: Calibrações NIRS para teor de lignina total em clones de madeiras de *Eucalyptus* plantados em Minas Gerais.

TABLE 8: NIRS calibrations for total lignin contents in clones of *Eucalyptus* wood grown in Minas Gerais State.

Regional	Filtro	Rc	Rcv	VL	SEC	SECV	Outlier	n	RPD
Cocais	-	0,80	0,64	5	0,791	1,012	1	30	1,4
Guanhães	-	0,99	0,75	10	0,211	1,042	1	30	1,5
Rio Doce	-	0,89	0,39	9	0,969	1,102	-	30	0,9
Sta. Bárbara	-	0,95	0,86	9	0,507	0,880	1	30	1,9

Em que: Rc = coeficiente de correlação da calibração; Rcv = coeficiente de correlação da validação cruzada; VL = número de variáveis latentes utilizadas na calibração; SEC = erro-padrão da calibração (%); SECV = erro-padrão da validação cruzada (%); n = número de amostras utilizadas na calibração; RPD = relação de desempenho do desvio.

Na Tabela 9 estão os dados referentes às calibrações realizadas para prever o teor de extrativos na madeira de clones de *Eucalyptus*.

O teor de extrativos foi calibrado por modelos com R entre 0,74 e 0,85 e RPD entre 0,9 e 1,8, para as localidades de Cocais e Guanhães, respectivamente.

Gierlinger et al. (2002) avaliaram 175 indivíduos do gênero *Larix* aos 38 anos, provenientes de diferentes regiões da França e Alemanha. Esses autores calibraram modelos para estimar o teor de fenóis, extrativos em água quente e acetona e encontraram coeficientes de correlação de 0,84 a 0,99 e o desvio-padrão da validação cruzada (RMSECV) variou de 0,21 a 1,85%.

Baillères et al. (2002) estudando híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *grandis* com 5 anos de idade, ajustaram calibrações para estimar o teor de extrativos com R de 0,93; SECV de 0,27% e RPD de 2,2.

Meder et al. (1999) estudando madeiras de *Pinus radiata*, calibraram modelos para prever o teor de extrativos com R de 0,85 e RMSEP de 0,59%.

A relação dos monômeros siringil e guaiacil (S/G) foi calibrada, tendo o modelo de Rio Doce apresentado os maiores coeficientes de correlação (0,90) e RPD (2,3). Na localidade de Santa Bárbara,

os valores de Rcv e RPD para predição da relação S/G foram baixos. Baillères et al. (2002) ajustaram calibrações para estimar a relação S/G em *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* e encontraram R de 0,95, SECV de 0,220 e RPD de 2,4, com dez variáveis latentes.

Em resumo, as calibrações desenvolvidas neste estudo para prever as propriedades tecnológicas de madeiras juvenis (3 anos) apresentaram resultados bastante satisfatórios considerando a facilidade e a rapidez da análise por espectroscopia no infravermelho próximo. As estatísticas associadas aos modelos apresentados nas Tabelas 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 são comparáveis aos resultados obtidos em outros estudos, que na maioria dos casos, utilizaram madeiras maduras (e com as propriedades mais estáveis) para o desenvolvimento dos modelos preditivos. Neste estudo, a regressão dos mínimos quadrados parciais baseada nas informações espectrais foi capaz de gerar modelos satisfatórios para estimativa da relação S/G e da densidade básica média e no DAP das madeiras da regional Rio Doce; dos teores de extrativos, glicanas, celulose e lignina das madeiras da localidade de Guanhães; da densidade básica média e no DAP e o teor de extrativos e xilanas das madeiras da localidade

TABELA 9: Calibrações NIRS para teor de extrativos em clones de madeiras de *Eucalyptus* plantados em Minas Gerais.

TABLE 9: NIRS calibrations for extractive contents in clones of *Eucalyptus* wood grown in Minas Gerais State.

Regional	Filtro	Rc	Rcv	VL	SEC	SECV	Outlier	n	RPD
Cocais	1d	0,87	0,74	4	0,159	0,223	1	30	1,5
Guanhães	-	0,98	0,85	9	0,074	0,254	1	30	1,8
Rio Doce	-	0,53	0,10	5	0,315	0,428	-	30	0,9
Sta. Bárbara	-	0,47	0,27	1	0,354	0,398	1	30	1,2

Em que: 1d = primeira derivada; Rc = coeficiente de correlação da calibração; Rcv = coeficiente de correlação da validação cruzada; VL = número de variáveis latentes utilizadas na calibração; SEC = erro padrão da calibração (%); SECV = erro padrão da validação cruzada (%); n = número de amostras utilizadas na calibração; RPD = relação de desempenho do desvio.

TABELA 10: Calibrações NIRS para relação S/G em clones de madeiras de *Eucalyptus* plantados em Minas Gerais.

TABLE 10: NIRS calibrations for S/G ratio in clones of *Eucalyptus* wood grown in Minas Gerais State.

Regional	Filtro	Rc	Rcv	VL	SEC	SECV	Outlier	n	RPD
Cocais	-	0,60	0,48	2	0,157	0,174	1	30	1,4
Guanhães	-	0,89	0,69	7	0,123	0,210	2	30	1,4
Rio Doce	-	0,97	0,90	9	0,038	0,078	1	30	2,3
Sta. Bárbara	-	0,35	0,21	11	0,214	1,157	1	30	0,3

Em que: Rc = coeficiente de correlação da calibração; Rcv = coeficiente de correlação da validação cruzada; VL = número de variáveis latentes utilizadas na calibração; SEC = erro-padrão da calibração (mol/mol); SECV = erro-padrão da validação cruzada (mol/mol); n = número de amostras utilizadas na calibração; RPD = relação de desempenho do desvio.

de Cocais e a da densidade básica média e no DAP e dos teores de glicana, celulose, lignina e xilanas das madeiras da localidade de Santa Bárbara.

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que:

A técnica da espectroscopia no infravermelho próximo produz resultados satisfatórios para estimar propriedades tecnológicas em madeiras juvenis de *Eucalyptus*: (i) a relação S/G e a densidade básica média e no DAP nas madeiras da regional Rio Doce; (ii) os teores de extrativos, glicanas, celulose e lignina das madeiras da localidade de Guanhães; (iii) a densidade básica média e no DAP e o teor de extrativos e xilanas das madeiras da localidade de Cocais e (iv) a densidade básica média e no DAP e os teores de glicana, celulose, lignina e xilanas das madeiras da localidade de Santa Bárbara;

As calibrações para estimar a densidade básica média, teor de glicanas, celulose e lignina das madeiras da localidade de Santa Bárbara e a relação S/G da localidade de Rio Doce foram as que apresentaram os melhores ajustes;

As calibrações para estimar o teor de glicanas das madeiras da localidade de Cocais, o teor de xilanas das madeiras de Guanhães, o teor de extrativos e lignina das madeiras de Rio Doce e a relação S/G das madeiras de Santa Bárbara, foram as que apresentaram os ajustes menos satisfatórios.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Empresa Cenibra Nipo-Brasileira S.A., pela concessão das árvores, à Empresa V&M Tubes, pela permissão de aquisição dos espectros de absorbância utilizados neste trabalho em seu equipamento e à FAPEMIG, pela concessão da bolsa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARANGO ALZATE, S. B.; TOMAZELLO FILHO, M.; PIEDADE, S. M. S. Variação longitudinal da densidade básica da madeira de clones de *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden, *E. saligna* Sm. e *E. grandis* x *urophylla*. *Scientia Forestalis*, Piracicaba, n. 68, p. 87-95, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **Projeto de Estruturas de**

Madeira, Rio de Janeiro, 107 p. 1997.

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

BIRKETT, M. D.; GAMBINO, M. J. T. Potential applications for Near Infrared Spectroscopy in the pulping industry. *Paper Southern Africa*, v. 11, n. 12, p. 34-38, 1988.

COGDILL, R. P. et al. Estimation of the physical wood properties of *Pinus taeda* L. radial strips using least square support vector machines. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 12, p. 263-269, 2004.

GIERLINGER, N. et al. Rapid determination of heartwood extractives in *Larix* sp. by means of Fourier transform near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 10, p. 203-214, 2002.

GINDL, W. et al. The relationship between Near Infrared Spectra of radial wood surfaces and wood mechanical properties. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 9, p. 255-261, 2001.

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet Spectra. In: SARKANEM, K.; LUDWING, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York: J. Wiley, 1971, p.241-298.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina na madeira: método Klason modificado. **O Papel**, São Paulo, v. 47, p. 36-38, 1986.

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

HEIN, P. R. G. et al. Near infrared spectroscopy for estimating wood basic density in *Eucalyptus urophylla* and *Eucalyptus grandis*. *Revista Cerne*, Lavras, v. 15, n. 2, p. 133-141, abr./jun. 2009.

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

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

JONES, P. D. et al. Nondestructive estimation of *Pinus taeda* L. wood properties for samples from a wide range of sites in Georgia. *Canadian Journal of Forest Research*, Ottawa, v. 35, p. 85-92, 2005.

JONES, P. D. et al. Nondestructive estimation of wood chemical composition of sections of radial wood strips

- by diffuse reflectance near infrared. **Wood Science Technology**, v. 40, p. 709–720, 2006.
- KARR, W. E. et al. The complete analysis of wood polysaccharides using HPLC. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 11, p. 447-463, 1991.
- KELLEY, S. S. et al. Use of Near Infrared Spectroscopy to predict the mechanical properties of six softwoods. **Holzforschung**, Berlin, v. 58, p. 252–260, 2004.
- KOLLMANN, F. R.; COTÉ, W. A. **Principles of Wood science and technology**. Berlin: Springer-Verlag, 1968, 592 p.
- LIN, S. Y.; DENCE, C. W. **Methodos in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992, 578 p.
- MEDER, R. et al. Rapid Determination of the Chemical Composition and Density of *Pinus radiata* by PLS Modelling of Transmission and Diffuse Reflectance FTIR Spectra. **Holzforschung**, Berlin, v.53, p. 261–266, 1999.
- MICHELL, A. J. Pulpwood quality estimation by near-infrared spectroscopic measurements on eucalypt woods. **Journal Appita**, v. 48, p. 425-428, 1995.
- PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198-219, 2003.
- PUNSUVON, V. et al. Rapid NIR analysis of chemical and mechanical properties for *Eucalyptus camaldulensis* at plantation in Thailand. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON NEAR INFRARED SPECTROSCOPY, 11., 2003, Córdoba. **Proceedings...** Córdoba, 2003, p. 781-5.
- RUY, O. F.; FERREIRA, M.; TOMAZELLO FILHO, M. Variação da qualidade da madeira entre grupos fenotípicos de clones de *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake da Ilha de Flores, Indonésia. **Scientia Forestalis**, n. 60, p. 21-27, 2001.
- SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least-squares procedures. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1627-1639, 1964.
- SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R. Estimation of *Pinus radiata* D. Don tracheid morphological characteristics by near infrared spectroscopy. **Holzforschung**, Berlin, v. 58, p. 66-73, 2004.
- SCHIMLECK, L. R.; KUBE, P. D.; RAYMOND, C. A. Genetic improvement of kraft pulp yield in *Eucalyptus nitens* using cellulose content determined by near infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 34, p. 2363-2370, 2004.
- SCHIMLECK, L. R. et al. Estimation of wood stiffness of increment cores by near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, n. 1, v. 32, p. 129-135, 2002.
- SCHIMLECK, L. R. et al. Estimation of basic density of *Eucalyptus globulus* using near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 29, p. 194-201, 1999.
- SCHIMLECK, L. R.; MORA, C.; DANIELS, R. F. Estimation of the physical wood properties of green *Pinus taeda* radial samples by near infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 33, p. 2297-2305, 2003.
- SCHIMLECK, L. R. et al. Some applications of NIR spectroscopy to forest research. **Journal Appita**, v. 53, p. 458-464, 2000.
- SEFARA, N. L.; CONRADIE, D.; TURNER, P. Progress in the use of near-infrared absorption spectroscopy as a tool for the rapid determination of pulp yield in plantation eucalypts. **Tappsa Journal**, v. 53, n. 11, p. 15-17, 2000.
- TAPPI. Preparation of Wood for Chemical Analysis. In: Tappi **Test Methods**. Atlanta: Tappi Press, 1988.
- TAPPI. Standard Methods of Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **Test methods** 1998-1999. Atlanta: TAPPI, 1999.
- TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY, Basic density and moisture content of pulpwood. Atlanta, TAPPI, 1994, 6p. (T 258 om-94).
- THUMM, A.; MEDER, R. Stiffness prediction of radiata pine clearwood test pieces using near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 9, p. 117-122, 2001.
- THYGESSEN, L. G. Determination of dry matter content and basic density of Norway spruce by near infrared reflectance and transmission spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 2, p. 127-135, 1994.
- TOMAZELLO FILHO, M. Variação radial da densidade básica e da estrutura anatômica da madeira do *Eucalyptus saligna* e *E. grandis*. **IPEF**, Piracicaba, n. 29, p. 37-45, 1985.
- VIANA, L.C. et al. Predicting the morphological characteristics and basic density of *Eucalyptus* wood using the NIRS technique. **Revista Cerne**, Lavras, v. 15, p. 421-429, 2009.
- WORKMAN, J.; WEYWER, L. **Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy**. Boca Raton: CRC Press, 2007. 332 p.
- ZOBEL, B.; JETT, J.B. **Genetics of Wood Production**. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 336 p.