

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS



Dissertação

**CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA DE HÍBRIDOS DE *Corymbia* VIA
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)**

Laíse Vergara Nörnberg

Pelotas, 2024

Laíse Vergara Nörnberg

**CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA DE HÍBRIDOS DE *Corymbia* VIA
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Desenvolvimento Tecnológico da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Mário Lúcio Moreira

Coorientador: Gabriel Valim Cardoso

Pelotas, 2024

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

N822c Nörnberg, Laíse Vergara

Caracterização da madeira de híbridos de *Corymbia* via espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) [recurso eletrônico] / Laíse Vergara Nörnberg ; Mário Lúcio Moreira, orientador ; Gabriel Valim Cardoso, coorientador. — Pelotas, 2024.
70 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2024.

1. Avaliação não destrutiva. 2. Quimiometria. 3. Qualidade da madeira. 4. Densidade básica da madeira. 5. Química da madeira. I. Moreira, Mário Lúcio, orient. II. Cardoso, Gabriel Valim, coorient. III. Título.

CDD 620.11063

Elaborada por Maria Inez Figueiredo Figs Machado CRB: 10/1612

Laíse Vergara Nörnberg

Caracterização da madeira de híbridos de *Corymbia* via espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS)

Dissertação aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestra em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 29 de fevereiro de 2024.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Mário Lúcio Moreira (Orientador)

Doutor em Ciências (Físico-química) pela Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Gabriel Valim Cardoso (Coorientador)

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. André Luiz Missio

Doutor em Engenharia Florestal pela Universidade Federal de Santa Maria

Prof. Dr. Celio Pasquini

Doutor em Química pela Universidade Estadual de Campinas

Aos meus pais, Marla Eliara da Silva Vergara e Nilson Nörnberg, e aos meus irmãos Márlon Vergara Nörnberg e Guilherme Vergara Nörnberg, dedico este trabalho.

Agradecimentos

Agradeço a minha mãe, Marla Eliara da Silva Vergara, por todo amor, carinho, apoio e confiança destinados a mim durante toda a minha vida.

Ao meu pai, Nilson Nörnberg, pelo apoio e carinho empregados a mim.

Aos meus irmãos, Márlon Vergara Nörnberg e Guilherme Vergara Nörnberg, por estarem ao meu lado me fornecendo suporte em todos os momentos.

Aos meus amigos, Cíntia Boldt Souza, José Carlos Recaeta Acuña, Raquel Krüger, Vinicius Nagatomo Macedo, Pedro Henrique de Moraes Kolton, Marco Antônio Muniz Fernandes e Gustavo Sanchez Barbeiro, pela amizade, companheirismo e suporte ao longo desse período.

Ao meu colega e amigo Marco Antônio Muniz Fernandes, em especial, pelo esforço e parceria colocados no desenvolvimento do meu projeto de mestrado.

Ao meu professor e orientador, Gabriel Valim Cardoso, pela confiança depositada em mim nos projetos desenvolvidos juntos e pela dedicação diária em ser um exemplo de excelente profissional e amigo, sempre disposto a me apoiar e auxiliar.

Ao meu professor e orientador, Mário Lúcio Moreira, pela confiança e apoio em meu trabalho, bem como por todos os ensinamentos destinados a mim.

A Universidade Federal de Pelotas, bem como todos os seus colaboradores, que possibilitaram o meu desenvolvimento pessoal e profissional dentro da pesquisa acadêmica.

A empresa CMPC Celulose Riograndense pela parceria no desenvolvimento do presente trabalho, em especial a equipe de pesquisa em melhoramento genético pelo suporte e auxílio em todos os momentos necessários.

Resumo

NÖRNBERG, Laíse Vergara Nörnberg. **Caracterização da madeira de híbridos de *Corymbia* via espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS)**. Orientador: Mário Lúcio Moreira. Coorientador: Gabriel Valim Cardoso. 2024. 70 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

A madeira de *Corymbia* é promissora no setor florestal devido à sua resistência a fatores bióticos e abióticos e à sua alta densidade básica da madeira. Entretanto, para a aplicação dessa madeira na indústria se faz necessário realizar uma análise detalhada da sua qualidade, o que pode ser facilitado por métodos de avaliação não destrutivos. Embora a espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) apresente eficácia nesse aspecto, existe uma escassez de estudos que apliquem essa técnica à madeira de *Corymbia*. Portanto, o presente estudo objetivou aplicar a ferramenta NIRS na avaliação da qualidade da madeira de materiais clonais híbridos de *Corymbia*. Para isto, amostras de serragem foram coletadas de forma não destrutiva na altura do peito (DAP) de 1059 árvores de 34 clones híbridos de *Corymbia* com 3 anos de idade. Essas amostras foram analisadas em espectrômetro NIR e, com base nos espectros, foram selecionadas 100 árvores para determinar os valores de referência para densidade básica, lignina, extrativos, holocelulose e cinzas. Os modelos foram calibrados por meio de análise de regressão de mínimos quadrados parciais (PLS-R) e foram avaliados de acordo com os parâmetros de validação. Os modelos desenvolvidos para densidade básica ($R^2_{cv}=0,71$; RMSECV=19), lignina total ($R^2_{cv}=0,63$; RMSECV=0,58), extrativos totais ($R^2_{cv}=0,72$; RMSECV=0,60), holocelulose ($R^2_{cv}=0,61$; RMSECV=1,05) e cinzas ($R^2_{cv}=0,42$; RMSECV=0,22) demonstraram desempenho satisfatório. As predições dos modelos destacaram os clones 11 e 23 como promissores para a produção de celulose, devido à baixa lignina e extrativos, juntamente com a alta densidade básica da madeira. Enquanto os clones 12, 15, 16 e 17 foram considerados adequados para a produção de carvão, devido à alta densidade básica e alto teor de lignina. O estudo demonstrou que a ferramenta NIRS é valiosa na análise da qualidade da madeira de *Corymbia* de forma não destrutiva, especialmente em grandes populações de árvores, oferecendo informações relevantes para o setor florestal.

Palavras-chave: Avaliação não destrutiva; Quimiometria; Qualidade da madeira; Densidade básica da madeira; Química da madeira.

Abstract

NÖRNBERG, Laíse Vergara Nörnberg. **Characterization of *Corymbia* hybrid wood via near-infrared spectroscopy (NIRS)**. Advisor: Mário Lúcio Moreira. Co-advisor: Gabriel Valim Cardoso. 2024. 70 p. Dissertation (Master's in Materials Science and Engineering) – Center for Technological Development, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2024.

The wood of *Corymbia* shows promise in the forestry sector due to its resistance to biotic and abiotic factors and its high wood basic density. However, detailed analysis of its quality is necessary for industrial application, which can be facilitated by non-destructive evaluation methods. Although near-infrared spectroscopy (NIRS) is effective in this regard, there is a shortage of studies applying this technique to *Corymbia* wood. Therefore, this study aimed to apply NIRS as a tool for assessing the quality of hybrid *Corymbia* clone materials. Non-destructive wood chip samples were collected from 1059 three-year-old trees of 34 hybrid *Corymbia* clones at breast height (DBH). These samples were analyzed using a NIR spectrometer, and based on the spectra, 100 trees were selected to determine reference values for basic density, lignin, extractives, holocellulose, and ash. The models were calibrated using partial least squares regression analysis (PLS-R) and evaluated according to validation parameters. The developed models for basic density ($R^2_{cv}=0.71$; RMSECV=19), total lignin ($R^2_{cv}=0.63$; RMSECV=0.58), total extractives ($R^2_{cv}=0.72$; RMSECV=0.60), holocellulose ($R^2_{cv}=0.61$; RMSECV=1.05), and ash ($R^2_{cv}=0.42$; RMSECV=0.22) demonstrated satisfactory performance. Model predictions highlighted clones 11 and 23 as promising for cellulose production due to their low lignin and extractive content, combined with high wood basic density. Meanwhile, clones 12, 15, 16, and 17 were considered suitable for charcoal production due to their high basic density and high lignin content. The study demonstrated that NIRS is a valuable tool for non-destructive analysis of *Corymbia* wood quality, especially in large tree populations, providing relevant information for the forestry sector.

Keywords: Non-destructive evaluation; Chemometrics; Wood quality; Wood basic density; Wood chemistry.

Lista de Figuras

Figura 1 – Visão esquemática do processo de validação cruzada.....	27
Figura 2 – Implementação da ferramenta NIRS no setor florestal.....	30
Figura 3 – Amostragem para análise em espectrofotômetro NIRS: (A) Altura do tronco onde ocorre a amostragem; (B) Coleta de serragem com auxílio de furadeira; (C) Amostra de serragem coletada.	31
Figura 4 – Espectrômetro de infravermelho próximo, modelo DS2500 Solid Analyzer, marca Metrohm.	32
Figura 5 – Plotagem de 7 espectros na região do infravermelho próximo, antes (A) e após (B), respectivamente, a aplicação do pré-processamento.....	32
Figura 6 – Demonstração da seleção de amostras na PCA por meio do algoritmo Kennard e Stone.	33
Figura 7 – Amostragem da madeira para caracterização convencional: (A) Amostras de toras para análise química da madeira; (B) Amostras de discos para análise de densidade básica da madeira.....	34
Figura 8 – Picador de disco, modelo D3P, marca Demuth, com saída dos cavacos direcionada diretamente para a betoneira.....	35
Figura 9 – Gráfico de distribuição de resultados de referência para densidade básica da madeira de híbridos de <i>Corymbia</i> spp.....	37
Figura 10 – Gráficos de correlação entre os valores de densidade básica (DB) determinados pelo método convencional e os valores preditos pelo modelo PLS-R, referentes a validação cruzada e a validação direcionada, respectivamente.....	38
Figura 11 – Seleção de variáveis baseada no algoritmo <i>jack knife</i>	39
Figura 12 – Gráficos de correlação entre os valores de densidade básica (DB) determinados pelo método convencional e os valores preditos pelo modelo PLS-R corrigido, referentes a validação cruzada e a validação direcionada, respectivamente.	40
Figura 13 – Gráfico de distribuição de resultados de referência para teor de lignina total da madeira de híbridos de <i>Corymbia</i> spp.....	41
Figura 14 – Gráficos de correlação entre os valores de teor de lignina total (LT) determinados pelo método convencional e os valores preditos pelo modelo PLS-R, referentes a validação cruzada e a validação direcionada, respectivamente.....	42
Figura 15 – Gráfico de distribuição de resultados de referência para teor de extrativos totais da madeira de híbridos de <i>Corymbia</i> spp.	43

Figura 16 – Gráficos de correlação entre os valores de teor de extrativos totais (ET) determinados pelo método convencional e os valores preditos pelo modelo PLS-R, referentes a validação cruzada e a validação direcionada, respectivamente.....	44
Figura 17 – Gráfico de distribuição de resultados de referência para teor de holocelulose da madeira de híbridos de <i>Corymbia</i> spp.....	45
Figura 18 – Gráficos de correlação entre os valores de teor de holocelulose (TH) determinados pelo método convencional e os valores preditos pelo modelo PLS-R, referentes a validação cruzada e a validação direcionada, respectivamente.....	46
Figura 19 – Gráfico de distribuição de resultados de referência para teor de cinzas da madeira de híbridos de <i>Corymbia</i> spp.....	47
Figura 20 – Gráficos de correlação entre os valores de teor de cinzas (TC) determinados pelo método convencional e os valores preditos pelo modelo PLS-R, referentes a validação cruzada e a validação direcionada, respectivamente.....	48
Figura 21 – Gráfico de distribuição de resultados preditos via NIRS para densidade básica da madeira de híbridos de <i>Corymbia</i> spp.	49
Figura 22 – Gráfico demonstrando a densidade básica (DB) média predita via NIRS, para os 34 clones em estudo, visualizando de modo geral e específico para cada local de plantio.....	51
Figura 23 – Gráfico de distribuição de resultados preditos via NIRS para teor de lignina total da madeira de híbridos de <i>Corymbia</i> spp.	52
Figura 24 – Gráfico demonstrando o teor de lignina total predito via NIRS, para os 34 clones em estudo, visualizando de modo geral e específico para cada local de plantio.	54
Figura 25 – Gráfico de distribuição de resultados preditos via NIRS para o teor de extrativos totais da madeira de híbridos de <i>Corymbia</i> spp.....	55
Figura 26 – Gráfico demonstrando o teor de extrativos totais predito via NIRS, para os 34 clones em estudo, visualizando de modo geral e específico para cada local de plantio.....	57
Figura 27 – Gráfico de distribuição de resultados preditos via NIRS para o teor de holocelulose da madeira de híbridos de <i>Corymbia</i> spp.....	58
Figura 28 – Gráfico demonstrando o teor de holocelulose predito via NIRS, para os 34 clones em estudo, visualizando de modo geral e específico para cada local de plantio.	60

Figura 29 – Gráfico de distribuição de resultados preditos via NIRS para o teor de cinzas da madeira de híbridos de <i>Corymbia</i> spp.....	61
Figura 30 – Gráfico demonstrando o teor de cinzas predito via NIRS, para os 34 clones em estudo, visualizando de modo geral e específico para cada local de plantio	62

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Densidade básica da madeira de <i>Corymbia citriodora</i> , <i>Corymbia torelliana</i> e seus híbridos.	19
Tabela 2 – Composição química da madeira de <i>Corymbia citriodora</i> , <i>Corymbia torelliana</i> e seus respectivos híbridos.	21
Tabela 3 – Metodologias para caracterização química da madeira.	35
Tabela 4 – Resultados obtidos na calibração do modelo PLS-R para predição de densidade básica da madeira.....	38
Tabela 5 – Resultados obtidos na calibração do modelo PLS-R para predição da densidade básica da madeira, contendo a seleção de variáveis <i>jack knifing</i>	40
Tabela 6 – Resultados obtidos na calibração do modelo PLS-R para predição de teor de lignina total da madeira.	41
Tabela 7 – Resultados obtidos na calibração do modelo PLS-R para predição do teor de extrativos totais da madeira.....	44
Tabela 8 – Resultados obtidos na calibração do modelo PLS-R para predição do teor de holocelulose da madeira.....	46
Tabela 9 – Resultados obtidos na calibração do modelo PLS-R para predição do teor de cinzas da madeira.	48
Tabela 10 – Resultados preditos para as características físico-químicas da madeira de híbridos de <i>Corymbia</i> spp.....	64

Lista de Abreviaturas e Siglas

NIR	Infravermelho próximo
NIRS	Espectroscopia no infravermelho próximo
PCA	Análise de componentes principais
PLS-R	Regressão por mínimos quadrados parciais
RMSE	Raiz quadrada do erro médio
CV	Validação cruzada
RMSECV	Raiz quadrado do erro médio de validação cruzada
R ²	Coefficiente de determinação
VL	Variáveis latentes
EA	Erro Absoluto
ER	Erro Relativo
DAP	Diâmetro na altura do peito (1,30 m de altura)
DB	Densidade básica da madeira
EAC	Teor de Extrativos em Acetona
EAQ	Teor de Extrativos em Água Quente
ET	Teor de Extrativos Totais
LI	Teor de Lignina Insolúvel em Ácido Sulfúrico
LS	Teor de Lignina Solúvel em Ácido Sulfúrico
LT	Teor de Lignina Total
TC	Teor de Cinzas
TH	Teor de Holocelulose

Sumário

1	Introdução	15
2	Objetivo	17
2.1	Objetivo geral	17
2.2	Objetivos específicos.....	17
3	Revisão de literatura	18
3.1	Gênero Corymbia	18
3.2	Espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS).....	21
4	Material e métodos	29
4.1	Material.....	29
4.2	Desenvolvimento de modelos de espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS)	29
4.2.1	Amostragem e preparo de amostras de madeira para análise em NIRS	30
4.2.2	Obtenção dos espectros na região do infravermelho próximo	31
4.2.3	Análise qualitativa dos espectros e seleção de amostras para calibração..	32
4.2.4	Amostragem da madeira para caracterização convencional.....	33
4.2.5	Caracterização da madeira pelos métodos convencionais	34
4.2.6	Calibração dos modelos NIRS	36
4.2.7	Predição da qualidade da madeira via modelos NIRS	36
5	Resultados e discussão	37
5.1	Calibração de modelos NIRS	37
5.1.1	Densidade básica da madeira.....	37
5.1.2	Teor de lignina total.....	40
5.1.3	Teor de extrativos totais.....	43
5.1.4	Teor de holocelulose.....	45
5.1.5	Teor de cinzas	47
5.2	Predição de propriedades da madeira.....	49
6	Conclusão	65
	Referências	66

1 Introdução

Atualmente o setor de árvores plantadas do Brasil conta com uma área total de 9,94 milhões de hectares, onde desse total 76% correspondem ao cultivo de eucalipto e 19% ao cultivo de pinus (IBÁ, 2023). Este índice elevado de plantio do gênero *Eucalyptus* é motivado principalmente por esse possuir alta produtividade de florestas plantadas e boas características tecnológicas da madeira para atender o mercado, o que ocorre devido a diversos fatores como as condições edafoclimáticas do Brasil e o melhoramento genético bastante desenvolvido para o gênero (SEGURA, 2015).

Ainda se destaca que o alto desenvolvimento do melhoramento genético para eucalipto também se deve ao fato de que, por muitos anos, houve o foco apenas em relação aos plantios de *Eucalyptus* no Brasil. Entretanto, as empresas florestais vêm cada vez mais investindo na busca de espécies que alinhem a qualidade da madeira aos aspectos silviculturais, para o aumento da qualidade do produto final e a redução de custo nos processos (VALENTE, 2017).

Neste viés, atualmente as espécies do gênero *Corymbia*, como *C. citriodora*, *C. torelliana*, *C. maculata*, *C. nesophila*, e seus híbridos interespecíficos, estão sendo estudadas em diversos programas, com o intuito de obter materiais produtivos e com resistência a fatores bióticos e abióticos, visto que possuem grande potencial de utilização em distintos segmentos, como na produção de carvão, madeira serrada, celulose, entre outros (ASSIS, 2014; VALENTE, 2015).

Para avaliar a capacidade de aplicação industrial de tais espécies, se faz necessário estimar a qualidade da madeira por meio das suas propriedades tecnológicas, como as características físicas, químicas e anatômicas. Entretanto, caracterizar completamente a qualidade da madeira de um único material clonal pode significar um custo muito elevado, requer muito tempo de análise laboratorial e se utiliza de métodos destrutivos, fazendo com que as empresas de produção florestal busquem por métodos rápidos, precisos e que possibilitem ser utilizados para analisar um grande número de amostras (MILAGRES, 2009; BALDIN *et al.*, 2020).

Perante a busca por análises eficientes e não destrutivas, a técnica da espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) tem se mostrado como uma ferramenta eficaz e bastante promissora, sendo utilizada em diversas áreas de pesquisa do setor florestal. De um modo geral, esta técnica busca, por meio da interação da radiação infravermelha com a amostra, analisar as vibrações moleculares de seus constituintes químicos, baseando-se assim na espectroscopia vibracional,

que monitora as mudanças nas vibrações moleculares intimamente associadas a diferentes estruturas. Para que essa tecnologia seja utilizada na quantificação de determinada característica da amostra, se faz necessário a obtenção de dados de análises laboratoriais convencionais da respectiva característica para gerar as referências, que serão correlacionados com as informações espectrais do equipamento para a construção de um modelo de predição (PASQUINI, 2003; ESTOPA *et al.*, 2017).

A técnica NIRS 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. No entanto, são escassas as referências que utilizaram a técnica para estimar a qualidade da madeira de *Corymbia*, sendo possível encontrar em sua maioria estudos aplicando a tecnologia para a diferenciação de híbridos de *Corymbia* via análise qualitativa (ABASOLO *et al.*, 2013), para o desenvolvimento de modelos de predição construídos com múltiplas espécies em maioria do gênero *Eucalyptus* (DOWNES *et al.*, 2009; NETO *et al.*, 2021) e para o uso de modelos calibrados com espécies de *Eucalyptus* para a predição de características da madeira de *Corymbia* (TRAN, 2014). Até o presente momento, foi identificado apenas um estudo conduzido por Miranda *et al.* (2023) que desenvolveu um modelo preditivo utilizando NIRS específico para a espécie híbrida de *C. torelliana* x *C. citriodora*, além de um modelo misto envolvendo a madeira de *Eucalyptus dunnii* e o referido híbrido de *Corymbia*.

Assim sendo, em virtude do potencial promissor observado no gênero *Corymbia*, especialmente nas iniciativas de programas florestais voltados para a resistência biótica e abiótica em condições de campo, destaca-se a necessidade de conduzir uma investigação utilizando a técnica NIRS, com foco específico na caracterização da madeira desse gênero.

2 Objetivo

2.1 Objetivo geral

Aplicar a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) como ferramenta de avaliação da qualidade da madeira de materiais clonais híbridos de *Corymbia*.

2.2 Objetivos específicos

- Construir modelos matemáticos baseados na tecnologia NIRS com capacidade de prever as propriedades físico-químicas da madeira, sendo elas densidade básica, cinzas, extrativos totais, lignina total e holocelulose;
- Prever a qualidade da madeira de 1059 árvores de híbridos de *Corymbia*, por meio dos modelos NIRS construídos, bem como estabelecer os materiais clonais com maior potencial de aplicação na indústria madeireira.

3 Revisão de literatura

3.1 Gênero *Corymbia*

O gênero *Corymbia* fora classificado como gênero *Eucalyptus* até o ano de 1995, quando após diversos apontamentos e questionamentos quanto à taxonomia das espécies foram levantados, culminando ao fato de algumas espécies do gênero *Eucalyptus* serem reclassificadas como gênero *Corymbia*. Considerado como um gênero nativo da Austrália e pertencente à família Myrtaceae, ele possui aproximadamente 113 espécies distintas (SEGURA, 2015; HILL & JOHNSON, 1995).

As espécies do gênero *Corymbia*, em geral, possuem dificuldade no momento de propagação vegetativa por estaquia e miniestaquia, devido ao baixo enraizamento, o que dificulta a clonagem e mantém os plantios refém do estabelecimento via semente. Porém, a espécie *Corymbia torelliana* possui uma melhor capacidade de enraizamento, tornando a sua presença fundamental como genitor feminino dentro das hibridações. No Brasil, as espécies do gênero *Corymbia* que mais se destacam são *Corymbia citriodora*, *Corymbia torelliana* e seus híbridos interespecíficos. Ao comparar os híbridos destas espécies, percebe-se que o enraizamento dos clones *C. torelliana* x *C. citriodora* apresentam resultados melhores do que os clones *C. citriodora* x *C. torelliana*, reforçando a importância de utilização do *C. torelliana* como genitor feminino nos cruzamentos (ASSIS, 2014).

Ainda de acordo com Assis (2014), mesmo que ainda apresentem pouca exploração comercial, a madeira dos híbridos entre as espécies de *Corymbia* possuem potencial de aplicação em diversas indústrias como produção de carvão vegetal, celulose, energia, madeira serrada, entre outras. Para assegurar uma melhor utilização da madeira destas espécies no Brasil, ressalta-se a importância dos programas de melhoramento florestal se basearem também, para além das características de crescimento da floresta, nas características físico-químicas e anatômicas da madeira, visando a obtenção de genótipos superiores quanto a qualidade da madeira para determinados fins (LOUREIRO *et al.*, 2017).

Nesse contexto, salienta-se a relevância da densidade básica da madeira, uma medida direta da quantidade de material lenhoso por unidade de volume, a qual exerce uma influência direta em vários processos, desde o transporte até o processamento final (BOSCHETTI *et al.*, 2020). Essa propriedade é amplamente empregada em programas de melhoramento florestal devido à sua alta herdabilidade, facilidade de determinação e correlação com diversas propriedades físico-químicas da madeira e

de seus produtos finais (ARRIEL *et al.*, 2019). Destaca-se, ainda, entre as demais características da madeira a serem monitoradas, devido ao seu impacto direto no consumo específico de madeira na produção de celulose. De modo geral, as fábricas brasileiras de celulose e papel buscam densidades básicas entre 0,4 e 0,6 g/cm³, optando por "mixes" de madeiras que apresentem densidade básica média próxima a 0,5 g/cm³ (FOELKEL, 2015).

Outro fator a ser observado é a homogeneidade da densidade das madeiras recebidas para o processamento, uma vez que a alta variação deste parâmetro dentro da matéria prima das fábricas implica em distúrbios no processo, podendo acarretar, nos casos mais extremos, em perdas de produção. Ademais, a uniformidade da densidade da madeira é desejável para o procedimento de obtenção de celulose, pois ela influencia diretamente na velocidade de impregnação e de deslignificação dos cavacos (ALVES *et al.*, 2011; SEGURA, 2015).

Diversos autores (Tabela 1) ao estudarem as madeiras de *Corymbia citriodora*, *C. torelliana* e seus híbridos, observaram densidades básicas de intermediária a alta, variando entre 0,53 e 0,67 g/cm³.

Tabela 1 – Densidade básica da madeira de *Corymbia citriodora*, *Corymbia torelliana* e seus híbridos.

Espécie	Idade (anos)	DB (kg/m³)	Autor
<i>Corymbia citriodora</i>	4	570	Medeiros <i>et al.</i> (2016)
	8	583	Marchesan <i>et al.</i> (2020)
	8	668	Segura (2015)
<i>Corymbia torelliana</i>	4	462	Barrichelo e Brito (1976)
	15	597	Segura (2015)
<i>C. citriodora</i> x <i>C. torelliana</i>	5	607	Moutinho (2013)
	6	598	Lopes <i>et al.</i> (2022)
	6,4	538	Loureiro (2016)
	6,5	572	Costa <i>et al.</i> (2022)
	7	510 a 600	Peres <i>et al.</i> (2019)
	7	533 a 622	Segura (2015)
<i>C. torelliana</i> x <i>C. citriodota</i>	5	610	Moutinho (2013)
	6	506	Lopes <i>et al.</i> (2022)
	6,4	576	Loureiro (2016)
	6	509 a 605	Fernandes (2022)
	7	599 a 637	Segura (2015)

Em que: DB = densidade básica média da madeira.

Moutinho (2013) e Segura (2015) também determinaram o índice de heterogeneidade da densidade básica, o qual determina o grau de homogeneidade da madeira no sentido longitudinal da árvore, e em ambas as avaliações foi possível notar uma maior heterogeneidade nos híbridos *C. torelliana* x *C. citriodora* quando comparados com os híbridos *C. citriodora* x *C. torelliana*. Entretanto, em ambos os casos e de modo geral, as madeiras apresentaram características propícias para a industrialização.

Apesar da facilidade da determinação da densidade básica, madeiras que apresentam o mesmo valor desta característica, mas que são de clones ou de espécies distintas, podem apresentar comportamentos muito diferentes dentro do processamento industrial. Portanto, ao avaliar diferentes madeiras, torna-se importante as caracterizar quimicamente quanto ao teor de holocelulose, lignina, extrativos e cinzas (FOELKEL; MORA; MENOCELLI, 1990). O conhecimento da proporção dos principais componentes químicos de uma determinada espécie de madeira possibilita o entendimento de seu comportamento frente a industrialização a que se refere, principalmente quando se trata da produção de polpa celulósica, pois esta constituição química afeta diretamente o rendimento do processo, o consumo de reagentes e a qualidade do produto final (COELHO, 2017; PEREIRA *et al.*, 2019).

Como um dos principais intuitos da polpação é a remoção de lignina, baixos teores deste componente favorecem o procedimento, pois permitem que o cozimento assuma condições mais brandas, o que acarreta na diminuição do consumo de álcali e no aumento do rendimento da deslignificação e do potencial de produção industrial. As condições mais brandas do cozimento também implicam em uma menor degradação da celulose, o que favorece a qualidade da mesma (ANTUNES, 2009; SEGURA, 2015). Da mesma forma, a produção de polpa objetiva a individualização das fibras preservando a holocelulose, a qual pode ser descrita como a soma do teor de celulose e de hemicelulose que resulta no teor de carboidratos totais presentes na madeira. Desta maneira, o aumento da proporção de holocelulose é diretamente proporcional ao aumento do rendimento da polpação (COELHO, 2017; SILVA, 2011).

Além disso, altos teores de extrativos são indesejáveis no processo, pois podem criar depósitos conhecidos como “pitch” nas máquinas de secagem, ocasionando alto índice de sujidade da folha de celulose. Do mesmo modo que uma madeira que contém elevada quantia de elementos minerais, ou seja, teor de cinzas, se torna problemática, pois existem inúmeras ocorrências de situações complicadoras

que resultam do acúmulo desses elementos ao longo do processo (FOELKEL, 2011; SEGURA, 2012).

Na Tabela 2, podem ser observadas as proporções dos componentes químicos que caracterizam duas espécies do gênero *Corymbia* e seus híbridos. Destaca-se o fato de que, nos estudos realizados por Barrichelo e Brito (1976), Segura (2015), Loureiro (2016) e Fernandes (2022), as madeiras de *Corymbia citriodora*, *C. torelliana* e seus respectivos híbridos apresentam elevado teor de holocelulose, o que influencia diretamente no aumento do rendimento da polpação, e, diante disto, apontam características químicas bastante promissoras para a indústria de celulose.

Tabela 2 – Composição química da madeira de *Corymbia citriodora*, *Corymbia torelliana* e seus respectivos híbridos.

Espécie	Idade (anos)	ET (%)	LT (%)	TH (%)	TC (%)	Autor
<i>Corymbia citriodora</i>	4	9,33	27,36	62,80	0,51	Medeiros <i>et al.</i> (2016)
	8	4,67	22,29	73,05	0,45	Segura (2015)
<i>Corymbia torelliana</i>	4	4,90	22,00	75,90	1,0	Barrichelo e Brito (1976)
	15	8,66	22,71	68,63	0,75	Segura (2015)
	6,42	2,75	27,69	69,2	0,36	Loureiro (2016)
<i>C. citriodora</i> x <i>C. torelliana</i>	6	2,53	26,63	70,84	0,50	Fernandes (2022)
	6,5	1,24	23,61	75,15	-	Costa <i>et al.</i> (2022)
	7	2,46	21,62	75,92	0,59	Segura (2015)
<i>C. torelliana</i> x <i>C. citriodota</i>	6,42	4,72	28,01	66,82	0,45	Loureiro (2016)
	6	5,11	28,42	66,48	0,73	Fernandes (2022)
	7	6,75	21,66	71,59	0,48	Segura (2015)

Em que: ET = extrativos totais; LT = lignina total; TH = teor de holocelulose; e TC = teor de cinzas.

3.2 Espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS)

Em 1800, William Herschel descobriu um aumento significativo da temperatura após a extremidade vermelha do espectro solar, com isso ele supôs que havia um tipo diferente de radiação invisível além da luz visível e chamou essa radiação de “raio de calor”. Posteriormente, diversos cientistas investigaram esta descoberta e, em 1835, Johhan Ritter confirmou que o “raio de calor” é a luz invisível que tem comprimento de onda maior que a luz visível e a nomeou como infravermelho (IR). Devido à região IR possuir uma faixa energética extremamente ampla (800 – 1000000 nm), ao ponto de apresentar uma diferença maior que 1000 vezes na energia entre as duas

extremidades, ela foi subdivida em três regiões, a região do infravermelho próximo (NIR) de 800 a 2500 nm, a região do infravermelho médio (MID-IR) de 2500 a 25000 nm e a região do infravermelho distante (FIR) de 25000 a 1000000 nm (OZAKI & HUCK, 2021).

No início do século XX, a espectroscopia NIR era pouco explorada em razão dos espectrômetros serem insuficientes para observar as bandas NIR com precisão e, em consequência disto, não eram encontrados campos para aplicação básica ou prática da espectroscopia NIR nesta época. Foi na área agrícola na década de 1960 que o engenheiro Karl Norris, envolvido em uma pesquisa de secagem de grãos pelo uso da tecnologia infravermelha, descobriu que estes apresentavam absorbâncias na região NIR e propôs se utilizar disto para realizar análises não destrutivas sobre a qualidade de produtos agrícolas, aplicando métodos estatísticos de regressão para calibrar modelos a partir de dados NIR. Assim, Norris trouxe à tona as aplicações práticas da espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS), aplicando a mesma na área da agricultura e posteriormente de alimentos (OZAKI & HUCK, 2021).

De acordo com Pasquini (2018), desde os trabalhos pioneiros a técnica NIRS tem apresentado uma evolução constante devido a melhorias dos instrumentos de análise e das ferramentas matemáticas empregadas para extrair e processar informações analíticas dos dados espectrais. Dentre as características de interesse da aplicação NIRS, destacam-se a rapidez e a precisão da análise, além da exclusão de possíveis tratamentos químicos da amostra. De modo geral, métodos analíticos qualitativos e/ou quantitativos podem ser desenvolvidos mediante a sondagem de uma amostra com radiação eletromagnética na faixa NIR de comprimento de onda. A interação desta radiação com a amostra pode ser promovida de várias maneiras, como transmitância e refletância.

Dentre as diferentes formas de medição se predominam aquelas baseadas em refletância difusa, em que a radiação NIR é incidida sobre a amostra sólida, onde ocorre a interação da radiação com os constituintes da amostra, e então a radiação que se dispersa é coletada e analisada. Devido à forma como ocorre a medição, o espectro de refletância é influenciado por dois principais fenômenos, sendo eles a absorção e o espalhamento da radiação. Este método tem se destacado devido à ampla aplicação do NIRS para a análise não destrutiva de amostras sólidas, como cereais, frutas, carnes, madeiras, solos, entre outros (PASQUINI, 2018).

De modo geral, a radiação eletromagnética na faixa espectral NIR realiza uma interação com a amostra que está associada aos modos vibracionais de grupos moleculares funcionais contendo um átomo relativamente pesado (C, N, O e S) ligado a um átomo de hidrogênio ou, ainda, às vibrações químicas fortes entre átomos mais pesados, como C = O e C \equiv N. Basicamente, o comprimento de onda de uma banda de absorção em NIR aumenta em função da massa dos átomos conectados envolvidos em cada modo vibracional anarmônico e diminui em função do aumento da força da ligação química, onde qualquer mudança em alguma dessas quantidades fundamentais resulta em um deslocamento do comprimento de onda da banda de absorção. Devido a estas características, o NIRS pode gerar uma resposta analítica para quaisquer amostras de composição orgânica, fato este que proporciona uma ampla possibilidade de aplicação (PASQUINI, 2018; OZAKI & MORISAWA, 2021).

Ainda se ressalta que, desde o princípio de utilização da tecnologia NIRS, o uso das informações espectrais para fins analíticos tem se baseado na abordagem multivariada, técnica esta chamada de quimiometria. Sucintamente, a quimiometria se trata de um conjunto de ferramentas de análise de dados multivariados eficaz e valioso, o qual é extensivamente utilizado para extrair informações de dados espectrais, que permaneceriam ocultos em métodos univariados clássicos, além de facilitar a redução de ruído e facilitar a visualização e remoção de valores discrepantes chamados de *outliers*. Entretanto, para a quimiometria aplicada a tecnologia NIRS gerar informações seguras, ela é inteiramente dependente da existência de valores de referência confiáveis, uma vez que na fase de aprendizado da tecnologia (fase de modelagem) a quimiometria precisa ser capaz de identificar uma correlação entre a variável quantificada na amostra e as características espectrais dela. Ou seja, o sucesso do desempenho dos modelos NIRS está diretamente correlacionado com a qualidade dos valores de referência que são associados às amostras durante a modelagem (PASQUINI, 2003; SORENSEN *et al.*, 2021).

A evolução da aplicação da tecnologia NIR vêm impulsionando diversos avanços na área da quimiometria, devido aos novos desafios impostos sobre ela. Neste aspecto, ao longo do tempo foi percebido que, para a construção de modelos analíticos de maior precisão, faz-se necessário a aplicação de alguma transformação matemática no conjunto de dados espectrais brutos antes deles serem processados na produção dos modelos. O principal objetivo deste pré-processamento é aumentar a relação linear entre os dados espectrais e as propriedades da amostra, removendo

ou minimizando as fontes de variabilidade espectral (incluindo ruído), que estejam presentes nos dados e não estejam associados ao objetivo dos modelos qualitativos ou quantitativos. O condicionamento de dados, como a centralização na média, também é realizado nesta fase (PASQUINI, 2003; PASQUINI, 2018; SORENSEN *et al.*, 2021).

O algoritmo de pré-processamento dos dados brutos deve ser utilizado com cautela para que não se perca informações e, ao mesmo tempo, minimize as fontes de variabilidade não-informativas. O seu intuito deve ser de resgatar as informações analíticas já presentes nos espectros NIR, eliminando as informações de fontes indesejadas de variabilidade presentes no conjunto de dados. As fontes dessa variabilidade não informativa incluem, entre outras, a dispersão da radiação, a mudança e a tendência da linha de base e os ruídos. Neste intuito, derivadas de até terceira ordem têm sido amplamente empregadas como pré-processamento, atualmente se destacando o uso do método de segunda derivada de Savitzky-Golay, o qual apresenta um efeito de suavização de ruído de alta frequência e redução de efeitos aditivos e multiplicativos na linha de base, por meio da suposição de que um ponto de medição de um espectro pode ser ajustado por polinômios de baixo grau que transpasse por uma janela de pontos vizinhos (PASQUINI, 2018; OZAKI *et al.*, 2021).

Ainda dentro da área de pré-processamento de dados, a seleção de variáveis tem demonstrado uma evolução considerável, esta objetiva eliminar as variáveis que não contribuem para a melhoria do desempenho geral do modelo, sendo aplicada após o pré-processamento descrito anteriormente e antes da etapa de modelagem. A seleção de variáveis que melhor definem a classe da amostra, ou melhor se correlacionam com o conteúdo ou propriedade de interesse, contribui para a obtenção de modelos melhores e mais interpretáveis, comparado aos modelos baseados no uso indiscriminado de todas as variáveis. Os métodos de seleção de variáveis mais utilizados são a seleção para frente, eliminação para trás, algoritmo genético e técnicas de *jack knife* (PASQUINI, 2003; PASQUINI, 2018).

Como ressaltado anteriormente, a informação espectral NIR pode ser aplicada para análises qualitativas e quantitativas. O uso qualitativo se tornou comum, principalmente, para o controle de qualidade de produtos, podendo ser empregada na verificação de identidade de amostras com o auxílio de algoritmos quimiométricos. A técnica mais empregada para a análise qualitativa por NIRS, a qual está disponível

em diversos pacotes de *softwares*, é baseada na Análise de Componentes Principais (PCA). Na análise quimiométrica é de suma importância a redução de variância dos dados em um espaço de menor dimensão, na PCA o conjunto de dados multivariado é decomposto em componentes ortogonais, cujas combinações lineares aproximam o conjunto de dados original no sentido de mínimos quadrados, buscando explicar a maior parte da variância com o menor número de componentes possível (PASQUINI, 2003; SORENSEN *et al.*, 2021).

Quanto a aplicação das informações espectroscópicas NIR em análises quantitativas, as ferramentas quimiométricas mais utilizadas são a Regressão Linear Múltipla (MLR), Regressão de Componentes Principais (PCR) e Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS-R). Estes métodos se baseiam na pressuposição da existência de uma correlação linear entre os dados espectrais e a quantificação de uma determinada propriedade da amostra. Os métodos PCR e PLS-R são considerados como técnicas de calibração padrão dentro da espectroscopia NIR, possuindo grande vantagem por conseguirem evitar problemas de colinearidade, podendo se utilizar um número de variáveis maior do que o número de amostras no momento da calibração. Ao comparar os dois métodos, os resultados de suas aplicações são extremamente semelhantes em termos de desempenho de predição, entretanto o PLS-R geralmente atinge a mesma qualidade de modelos gerados por PCR se utilizando de um número menor de variáveis latentes (PASQUINI, 2003).

O método PLS-R busca traçar um modelo preditivo que relacione os dados espectrais NIR com o valor de uma propriedade da amostra, sendo necessário realizar uma calibração multivariada. O objetivo da calibração é modelar os valores de referência da amostra como combinações lineares das absorbâncias do espectro e, assim, possibilitar que a propriedade seja quantificada em amostras futuras através da predição baseada apenas nos dados espectrais NIR de absorbância. Na prática, a espectroscopia NIR é utilizada principalmente como uma ferramenta de predição não invasiva e rápida, utilizando-se do PLS-R como o método de referência (SOSENSEN *et al.*, 2021).

De acordo com Pasquini (2018), a etapa crítica de qualquer método qualitativo ou quantitativo baseado em NIRS é a calibração e a validação do modelo de classificação ou de regressão baseado em análise multivariada. Diversos *softwares* disponíveis atualmente possibilitam aos analistas a obtenção de modelos confiáveis, entretanto se faz importante a realização da análise de desempenho destes modelos.

O parâmetro mais utilizado para expressar a exatidão de um método analítico quantitativo baseado em NIRS é a raiz quadrada do erro médio de predição (RMSEP), calculado conforme:

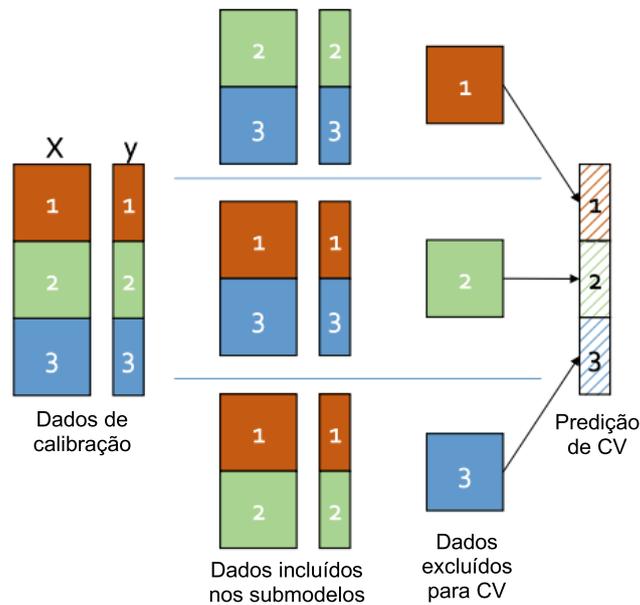
$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{Np} (\hat{y}_i - y_i)^2}{Np}} \quad (1)$$

Em que \hat{y}_i e y_i são, respectivamente, os valores preditos e de referência para o conjunto externo de número de amostras igual a Np .

Entretanto, o ajuste do modelo como único critério de avaliação da exatidão é insuficiente, pois a adição de componentes quase sempre levará a um ajuste aprimorado para um conjunto de dados finito. Isto demonstra que não é indicado utilizar o diagnóstico de calibração como única ferramenta de identificação de qualidade do modelo e, ao invés disto, deve-se buscar responder como o modelo se comportará para dados novos e externos a calibração. A maneira correta de estimar a qualidade do modelo de calibração é por meio de uma validação externa, onde o modelo calibrado é avaliado por meio de um conjunto de teste, que é um conjunto de espectros de amostras e valores de referência relacionados que seja desconhecido ao modelo, ou seja, não faça parte da calibração. Ainda, quando não há um número grande o suficiente de amostras para dividir um conjunto de amostra para calibração e um conjunto de amostra para validação externa, existe a possibilidade de realizar a validação cruzada. A validação cruzada (CV) é o processo em que se remove sequencialmente um conjunto de amostras e realiza a calibração nas amostras restantes, utilizando o conjunto de amostras removidas para realizar a predição e estimar a qualidade do modelo (SORENSEN *et al.*, 2021).

Na Figura 1 é possível se visualizar a ilustração do processo de validação cruzada, onde um conjunto de dados é dividido em blocos, nesse caso em três, em que cada um é removido uma vez do conjunto de dados original. À medida que cada bloco é retirado, um modelo pode ser desenvolvido nos dois blocos restantes. O novo submodelo pode ser usado para prever os valores do bloco excluído (predição de CV). Após a exclusão de todos os blocos, um vetor y completo de predições de CV é produzido (SORENSEN *et al.*, 2021).

Figura 1 – Visão esquemática do processo de validação cruzada.



Fonte: Sorensen *et al.* (2021).

A validação é o passo final no desenvolvimento de um modelo quantitativo, sendo recomendado que esta seja feita a partir do uso de amostras externas a calibração, a validação externa em conjunto com a raiz quadrada do erro médio (RMSE) produz resultados mais realistas sobre a precisão do modelo. Destaque-se ainda, que após finalizada a construção dos modelos é essencial que estes passem por análises de rotina periódicas, para que seu desempenho seja constantemente reavaliado e, ao verificar a existência de *outliers* neste momento, o ideal é que novas amostras de referência sejam incluídas na calibração do modelo para melhorar a sua robustez e, assim, evitar a extrapolação de uso do mesmo (PASQUINI, 2003; PASQUINI, 2018).

Quanto a aplicação da espectroscopia NIR no setor florestal, é importante ressaltar que, durante décadas, os métodos de pesquisa florestal foram considerados complexos, trabalhosos e caros. Em contrapartida, a tecnologia NIRS se caracteriza como uma técnica alternativa e é de baixo custo, limpa, não destrutiva, rápida e confiável, sendo utilizada amplamente em diferentes setores (WANG *et al.*, 2021). Ressalta-se ainda que amostras como a madeira apresentam espectros muito complexos, onde mudanças sutis no comprimento de onda e alterações nas intensidades, causadas por mudanças na composição e/ou propriedades físicas da amostra, são representadas como bandas de absorção amplas e altamente sobrepostas. Porém, independente da sua complexidade, as informações analíticas sobre a amostra são capturadas pelo seu espectro NIR, dentro dos limites de detecção

e de qualidade da tecnologia, impostos pelos ruídos dos espectrômetros, a forma de apresentação da amostra para o instrumento e a representatividade amostral na construção dos modelos (PASQUINI, 2018).

No que diz respeito a análise qualitativa NIRS, as aplicações no setor florestal se concentram principalmente na identificação de espécies arbóreas. Este é um trabalho fundamental no que diz respeito a fiscalização de extração de madeira ilegal e o procedimento padrão é baseado na observação das características anatômicas da madeira, que exigem anatomistas da madeira experientes. Para realizar tal identificação via NIRS, os espectros podem ser coletados da madeira ou carvão e aplicados na calibração de modelos de discriminação linear (LDA), possibilitando a identificação de espécies com uma precisão que pode variar de 80 a 98% (WANG *et al.*, 2021).

Quanto a análise quantitativa NIRS, esta é aplicada principalmente como fonte de informações de qualidade da madeira para programas de melhoramento florestal e indústrias relacionadas, mediante a caracterização física e química da madeira. A espectroscopia NIR pode ser aplicada para a predição de densidade básica da madeira, comprimento de fibra, umidade, lignina, extrativos, holocelulose, entre outras propriedades químicas e mecânicas. Além disso, recentemente, o NIRS também vem sendo aplicado na inspeção de algumas características relacionadas as propriedades do carvão vegetal produzido a partir de madeira, como teor de carbono fixo, matéria volátil e rendimento gravimétrico (WANG *et al.*, 2021; TSUCHIKAWA & KOBORI, 2015).

4 Material e métodos

4.1 Material

Na realização deste estudo foram analisadas madeiras oriundas de três plantios experimentais, pertencentes a empresa CMPC Celulose Riograndense, situados nos municípios de Cristal, Butiá e São Jerônimo do estado do Rio Grande do Sul. Os materiais analisados no estudo apresentavam 3 anos de idade e correspondiam a 32 clones híbridos de *Corymbia torelliana* x *Corymbia citriodora* e 2 clones híbridos de *Corymbia torelliana* x *Corymbia maculata*, totalizando um número de 1059 árvores a serem avaliadas.

Tabela 1 – Caracterização dos locais de plantios.

Características	Cristal	Butiá	São Jerônimo
Coordenadas geográficas	31°07'44" S 51°05'84" W	30°01'69" S 51°82'29" W	30°06'18" S 51°86'41" W
Temperatura média anual (°C)	18,49	16,62	16,30
Temperatura máxima anual (°C)	39,60	39,41	34,22
Temperatura mínima anual (°C)	01,20	-02,33	-02,53
Precipitação anual total (mm)	1.275,16	976,17	1.137,61
Umidade relativa do ar média anual (%)	82,01	80,69	74,75
Tipo de solo	PAD2 – Argissolo Amarelo Distrófico gleissólico	SGD1 – Planossolo Háplico Distrófico arênico	PVD3 – Argissolo Vermelho Distrófico nitossólico

4.2 Desenvolvimento de modelos de espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS)

Focando na melhor aplicação possível da espectroscopia no infravermelho próximo, foi construído o ciclo de implementação e melhoria contínua da ferramenta NIRS a ser aplicado em empresas do setor florestal (Figura 2). Nos tópicos a seguir são abordadas e especificadas algumas etapas desse ciclo que foram aplicadas no desenvolvimento do presente trabalho e possibilitarão a futura continuidade do ciclo para sua operacionalização.

Figura 2 – Implementação da ferramenta NIRS no setor florestal.



Fonte: Elaborada pelo autor.

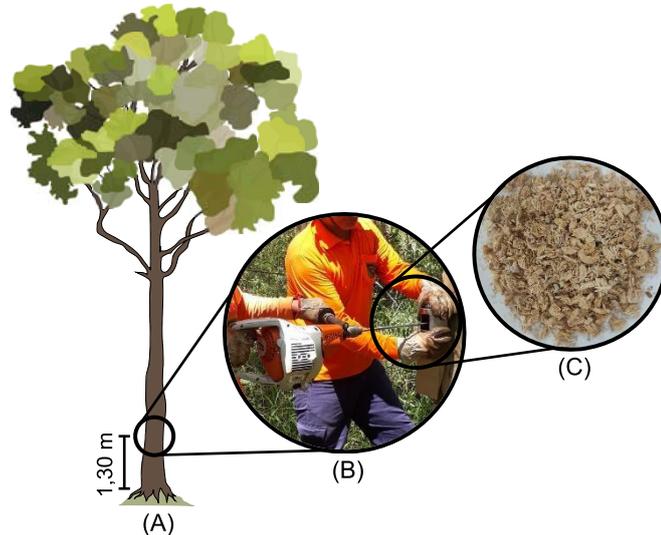
4.2.1 Amostragem e preparo de amostras de madeira para análise em NIRS

Para a determinação da amostragem inicial fora levado em consideração dois fatores importantes, o nível de variabilidade a ser incluído na posterior calibração dos modelos NIRS e o formato da amostra a ser coletada. Levando em consideração que os plantios em estudo se encontram em três locais distintos e que nestes plantios se encontram diversos clones e diferentes espécies, faz-se importante a análise via NIRS da maior quantidade possível de árvores deste povoamento. Além disso, como a tecnologia NIRS possibilita a análise da madeira via amostragem não destrutiva, ou seja, que garante a sobrevivência da árvore no campo, optou-se por coletar amostras de madeira de todas as árvores presentes nos plantios.

Conforme pode ser observado na Figura 3, a amostragem não destrutiva foi realizada na altura do peito (DAP) do tronco, a qual se localiza a 1,30 m de distância do solo. Por se tratar de árvores jovens e, conseqüentemente, de diâmetro pequeno, optou-se por realizar a coleta de amostras em dois pontos diferentes, para isto o tronco foi demarcado 10 cm acima e 10 cm abaixo da altura do DAP, a casca da árvore foi removida em ambos os pontos e, em seguida, foi realizada a coleta de amostras de serragem de madeira, fazendo uso de uma furadeira. As amostras coletadas nos dois pontos de uma mesma árvore foram armazenadas em um mesmo saco de papel tipo

Kraft, o qual foi identificado, vedado e por fim encaminhado ao Laboratório de Qualidade da Madeira da CMPC Celulose Riograndense.

Figura 3 – Amostragem para análise em espectrofotômetro NIRS: (A) Altura do tronco onde ocorre a amostragem; (B) Coleta de serragem com auxílio de furadeira; (C) Amostra de serragem coletada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras de serragem foram dispostas em uma estufa com circulação forçada de ar, ajustada a uma temperatura de $35 \pm 3^\circ\text{C}$, por um período de 72 horas. As amostras secas foram moídas em moinho do tipo ciclone com peneira de retenção de 10 mesh e, posteriormente, foram climatizadas em ambiente com temperatura de $22 \pm 1^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar de $45 \pm 5\%$ por um período de 72 horas.

4.2.2 Obtenção dos espectros na região do infravermelho próximo

As amostras de madeira, preparadas conforme descrito anteriormente, foram analisadas em espectrômetro de infravermelho próximo da marca Metrohm, modelo DS2500 Solid Analyzer (Figura 4). A análise espectral foi realizada na faixa da região do visível e do infravermelho próximo, compreendida de 400 a 2500 nm, mediante resolução de 0,5 nm. Além disso, o equipamento foi ajustado para realizar 32 varreduras em cada amostra, realizadas mediante 4 varreduras em 8 pontos distintos.

Figura 4 – Espectrômetro de infravermelho próximo, modelo DS2500 Solid Analyzer, marca Metrohm.

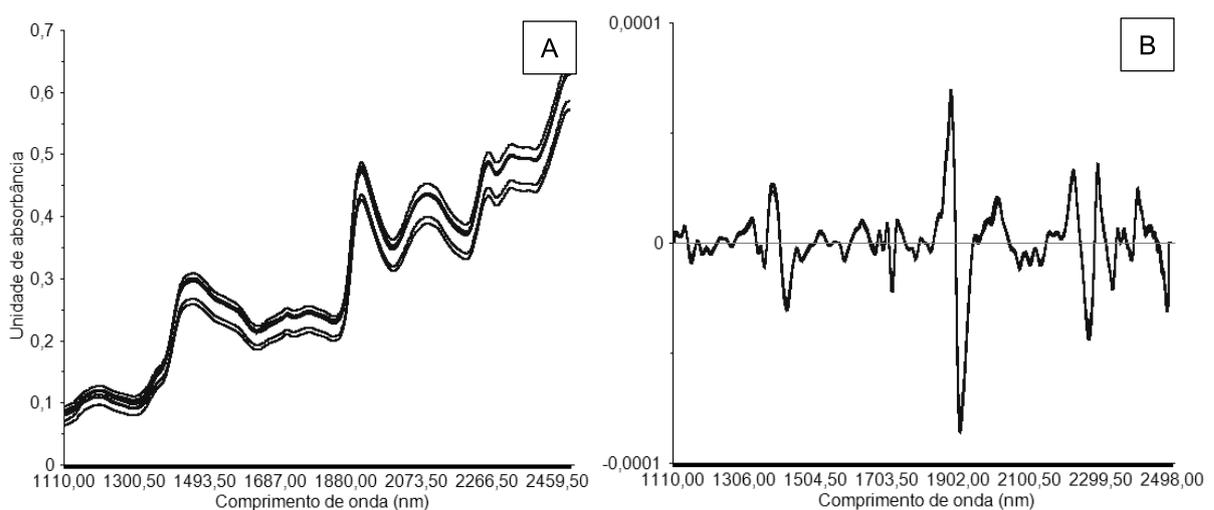


Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.3 Análise qualitativa dos espectros e seleção de amostras para calibração

Os espectros obtidos conforme descrito anteriormente foram armazenados em um único banco de dados, o qual foi analisado por meio do software The Unscrambler 10.5.1. Primeiramente, foi aplicado um pré-processamento de dados de 2ª derivada com filtro de Savitzky-Golay aos espectros na região do infravermelho próximo (1110 – 2500 nm), visando maximizar as variáveis informativas e minimizar os ruídos (Figura 5).

Figura 5 – Plotagem de 7 espectros na região do infravermelho próximo, antes (A) e após (B), respectivamente, a aplicação do pré-processamento.

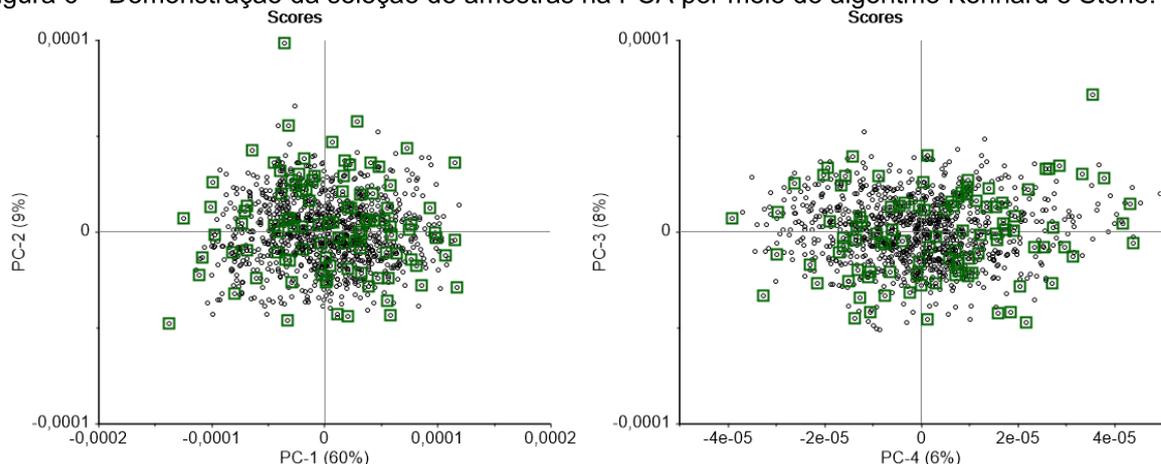


Fonte: Elaborada pelo autor.

Posteriormente, foi realizada uma análise de componentes principais (PCA), objetivando facilitar a visualização da distribuição dos dados e possibilitar a realização

de uma seleção de amostras para compor a calibração dos modelos NIRS. De acordo com Pasquini (2003), a quantidade de amostras a serem inseridas na calibração dos modelos NIRS são variáveis conforme a complexidade e variabilidade da matriz que acompanha as amostras reais, sendo que para amostras naturais a recomendação está na faixa de 50 a 100 amostras. Portanto, levando em consideração a indicação da literatura e, também, a limitação operacional de análises laboratoriais convencionais, foi definido que deveriam ser selecionadas 100 amostras para compor a calibração dos modelos NIRS. Para esta seleção se fez uso do algoritmo desenvolvido por Kennard e Stone (1969), o qual realiza uma seleção uniformemente distribuídas ao longo das componentes principais (Figura 6), mediante o cálculo da distância entre os pontos.

Figura 6 – Demonstração da seleção de amostras na PCA por meio do algoritmo Kennard e Stone.



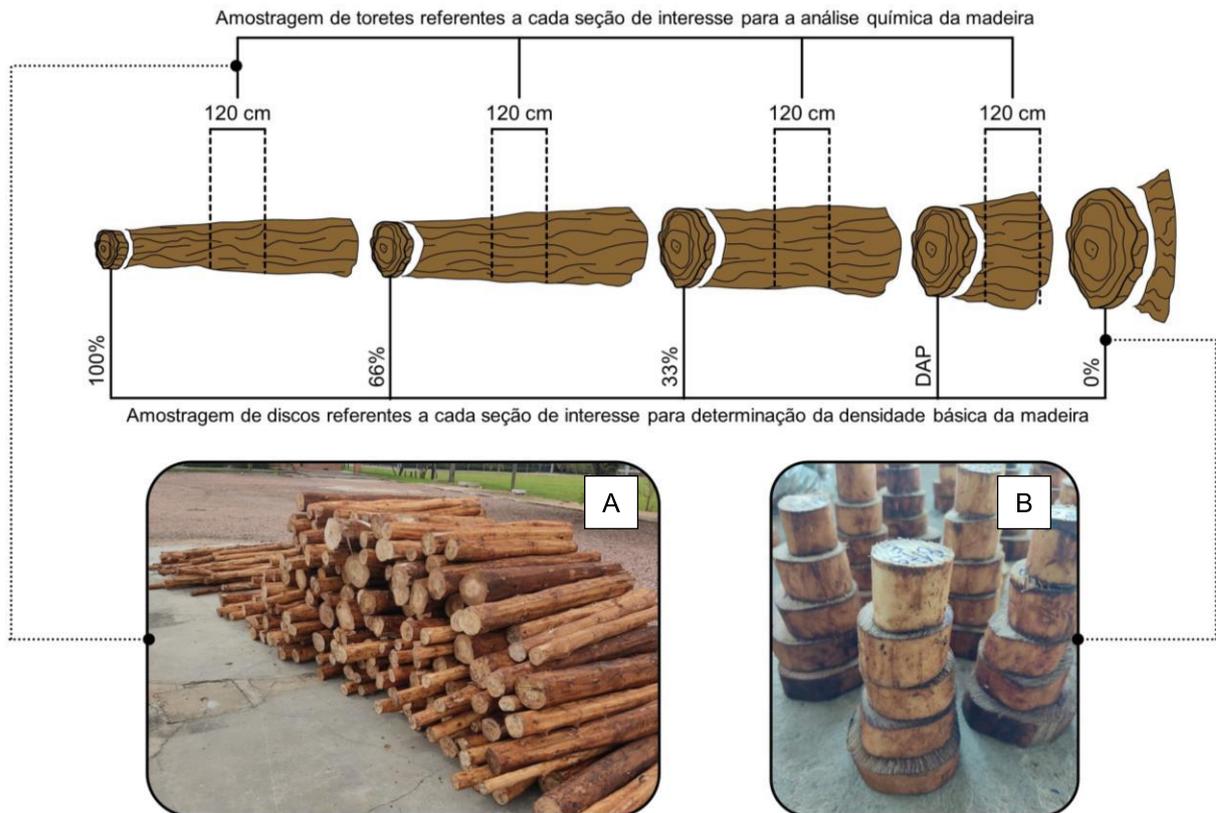
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.4 Amostragem da madeira para caracterização convencional

Após a seleção direcionada de amostras para comporem a calibração do modelo, realizada conforme descrita anteriormente, foi feita a amostragem destrutiva das 100 árvores selecionadas. Esta amostragem foi realizada de acordo com o procedimento padrão da empresa CMPC Celulose Riograndense, onde de cada árvore são coletadas amostras em formato de discos e toretes (Figura 7). Os discos contendo 4 cm de espessura foram coletados nas posições referentes ao DAP (1,30 m de altura) e a 0, 33, 66 e 100% da altura comercial de diâmetro mínimo igual a 5 cm, totalizando 5 discos por árvore (Figura 7.B). Em relação aos toretes, eles foram coletados nas seções entre os pontos de remoção dos discos, totalizando 4 toretes por árvore contendo 1,20 m de comprimento. Ambos os tipos de amostras foram

devidamente identificados, descascados manualmente e encaminhados para o laboratório (Figura 7.A).

Figura 7 – Amostragem da madeira para caracterização convencional: (A) Amostras de toras para análise química da madeira; (B) Amostras de discos para análise de densidade básica da madeira.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.5 Caracterização da madeira pelos métodos convencionais

De cada amostra de disco de madeira, coletada conforme descrito anteriormente, foi removida uma cunha correspondente a 1/4 de tamanho do disco e, então, foi determinada a densidade básica da madeira conforme a norma SCAN-CM 43:95 (1995). A partir destes resultados, a densidade básica média da árvore foi determinada como sendo a média aritmética da densidade das cinco posições de amostragem ao longo do tronco.

Para a caracterização química da madeira, os toretes foram transformados em cavacos a partir de um picador de disco modelo D3P da marca Demuth (Figura 8). Os cavacos correspondentes aos 5 toretes de cada árvore foram homogêneos com uso de uma betoneira e, em seguida, encaminhados para uma estufa solar com uma temperatura de $35 \pm 3^\circ\text{C}$ por um período de 5 dias. Após a secagem, os cavacos foram

armazenados em sacos plásticos hermeticamente fechados e, posteriormente, eles passaram pelo preparo de amostras para análise química, conforme a norma TAPPI T 264 cm-07 (2007), para enfim realizar a caracterização química da madeira conforme descrito na Tabela 3.

Figura 8 – Picador de disco, modelo D3P, marca Demuth, com saída dos cavacos direcionada diretamente para a betoneira.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 3 – Metodologias para caracterização química da madeira.

Análises química da madeira	Metodologia
Teor de lignina solúvel e insolúvel em ácido	TAPPI T 222 om-11 (2011)
Teor de lignina total	$LT (\%) = LS + LI$
Teor de extrativos em acetona	TAPPI T 204 cm-07 (2007)
Teor de extrativos em água quente	TAPPI T 207 cm-08 (2008)
Teor de extrativos totais	$ET (\%) = EAC + EAQ$
Teor de cinzas	TAPPI T 211 om-12 (2012)
Teor de holocelulose	$TH (\%) = 100 - (LT + ET)$

Em que: LT – Teor de lignina total; LS – Teor de lignina solúvel em ácido; LI – Teor de lignina insolúvel em ácido; ET – Teor de extrativos totais; EAC – Teor de extrativos em acetona; EAQ – Teor de extrativos em água quente; TH – Teor de holocelulose.

4.2.6 Calibração dos modelos NIRS

Os espectros das 100 amostras selecionadas foram associados aos valores de propriedades física e químicas das madeiras. Antes do procedimento de calibração, os espectros NIRS passaram pelo pré-processamento de 2ª derivada com filtro de Savitzky-Golay.

A calibração do modelo foi realizada por meio de análise de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R), a qual foi realizada para as propriedades físico-químicas da madeira, abrangendo densidade básica, teor de lignina total, teor de extrativos totais, teor de holocelulose e teor de cinzas. Posteriormente, foi avaliado a existência de amostras caracterizadas como *outliers*, mediante análise dos resultados da PLS-R e sua respectiva tendência de distribuição dos dados, e quando necessário essas amostras foram removidas da calibração.

Para a validação do modelo foram levados em consideração dois métodos distintos, sendo eles a validação cruzada e a validação direcionada. A validação cruzada foi realizada com todas as amostras de calibração, dividindo as mesmas aleatoriamente em 20 segmentos. Enquanto a validação direcionada foi denominada assim por possuir a função de simular uma validação totalmente externa já que não se utiliza de amostras que estão inseridas na calibração, mas ainda se utiliza de amostras que estão dentro da variabilidade amostral explicada pela calibração, uma vez que foi utilizado o algoritmo desenvolvido por Kennard e Stone (1969) para selecionar 2/3 das amostras a serem utilizadas na calibração e 1/3 das amostras restantes foram utilizadas para a validação direcionada.

A qualidade dos modelos foi avaliada conforme o coeficiente de correlação de Pearson, coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro médio (RMSE) e no número de variáveis latentes utilizados na calibração (VLs). Além disso, os valores preditos na validação direcionada foram comparados com os valores de referência através do erro absoluto (EA) e do erro relativo (ER).

4.2.7 Predição da qualidade da madeira via modelos NIRS

Os modelos de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R), calibrados conforme descrito anteriormente, foram utilizados para prever as propriedades da madeira de todas as árvores que compõe os povoamentos de plantio em estudo. Com isso, foram analisadas as diferenças estatísticas entre a qualidade da madeira dos materiais clonais em estudo, bem como as possíveis influências do local de plantio.

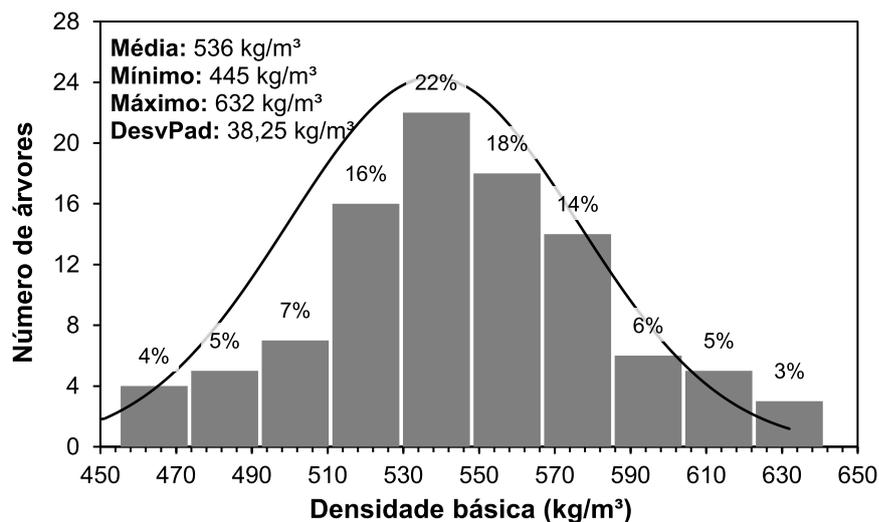
5 Resultados e discussão

5.1 Calibração de modelos NIRS

5.1.1 Densidade básica da madeira

Na Figura 9 é possível visualizar um resumo acerca dos resultados de densidade básica da madeira das 100 árvores selecionadas para comporem a calibração do modelo NIRS. Observa-se que a análise convencional apontou para uma densidade básica média de 536 kg/m³, ressalta-se ainda que houve uma distribuição proporcional dos valores em torno da média, indicando que o algoritmo Kennard-Stone foi eficiente na seleção de amostras para a propriedade de densidade básica da madeira.

Figura 9 – Gráfico de distribuição de resultados de referência para densidade básica da madeira de híbridos de *Corymbia* spp.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados dispostos acima foram aplicados para a calibração de um modelo de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R), no momento da construção deste modelo foram identificados e removidos 12 *outliers*. Após esta remoção, foram selecionadas via Kennard-Stone 59 amostras para a calibração do modelo e as 29 amostras restantes foram destinadas para a validação direcionada.

O modelo construído para predição de densidade da madeira utilizou 10 variáveis latentes (VLs) e, conforme pode ser observado na Tabela 4 e Figura 11, alcançou na validação cruzada correlação de Pearson de 0,7049, coeficiente de determinação (R²) de 0,50 e raiz quadrada do erro médio da validação cruzada (RMSECV) de 23. Comparativamente, estudos anteriores de Baldin (2018), Arriel *et*

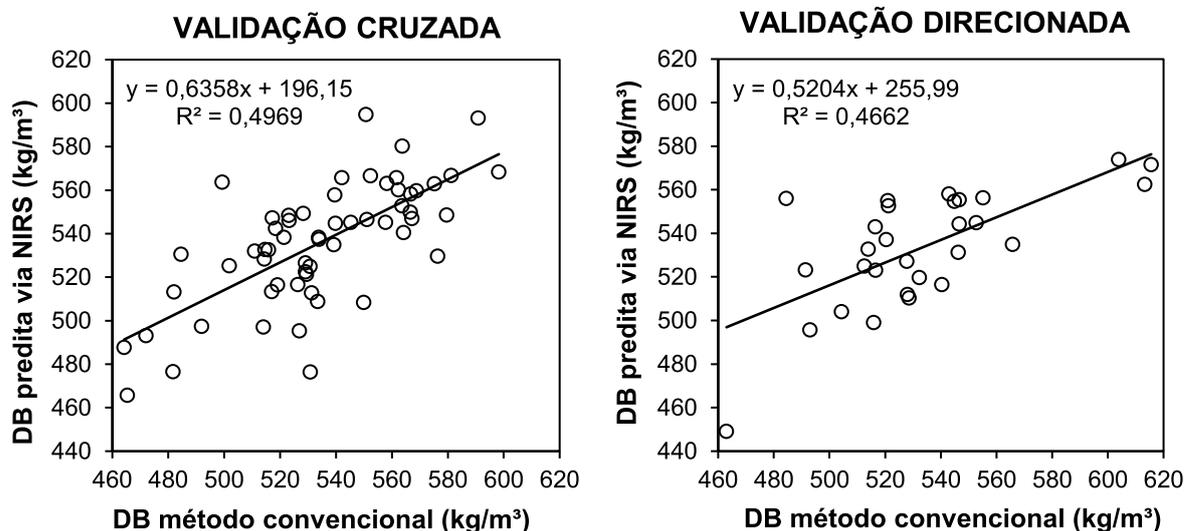
al. (2019) e Neto *et al.* (2021) relataram modelos NIRS para a predição da densidade básica da madeira de *Eucalyptus* spp. com R^2 superior a 0,70 e RMSECV entre 10 e 16. No trabalho de Miranda *et al.* (2023), que desenvolveu modelos específicos para a madeira de *C. torelliana* x *C. citriodora* e um modelo misto com *E. dunnii*, foram obtidos R^2 de 0,60 e 0,73, e RMSECV de 23 e 21, utilizando 10 e 3 variáveis latentes, respectivamente. Embora os resultados obtidos neste estudo sejam inferiores, essas discrepâncias podem ser atribuídas às variações nas calibrações, como o número de resultados de referência, variabilidades genéticas dos materiais e a amplitude na distribuição dos valores de referência.

Tabela 4 – Resultados obtidos na calibração do modelo PLS-R para predição de densidade básica da madeira.

Validação	Correlação	R^2	RMSE	EA	ER (%)
Cruzada	0,7049	0,4969	23	18	3,34
Direcionada	0,6828	0,4662	25	20	3,68

Em que: Correlação – Coeficiente de correlação de Pearson; R^2 – Coeficiente de determinação; RMSE – Raiz quadrada do erro médio; EA – Erro absoluto médio; ER – Erro relativo médio.

Figura 10 – Gráficos de correlação entre os valores de densidade básica (DB) determinados pelo método convencional e os valores preditos pelo modelo PLS-R, referentes a validação cruzada e a validação direcionada, respectivamente.

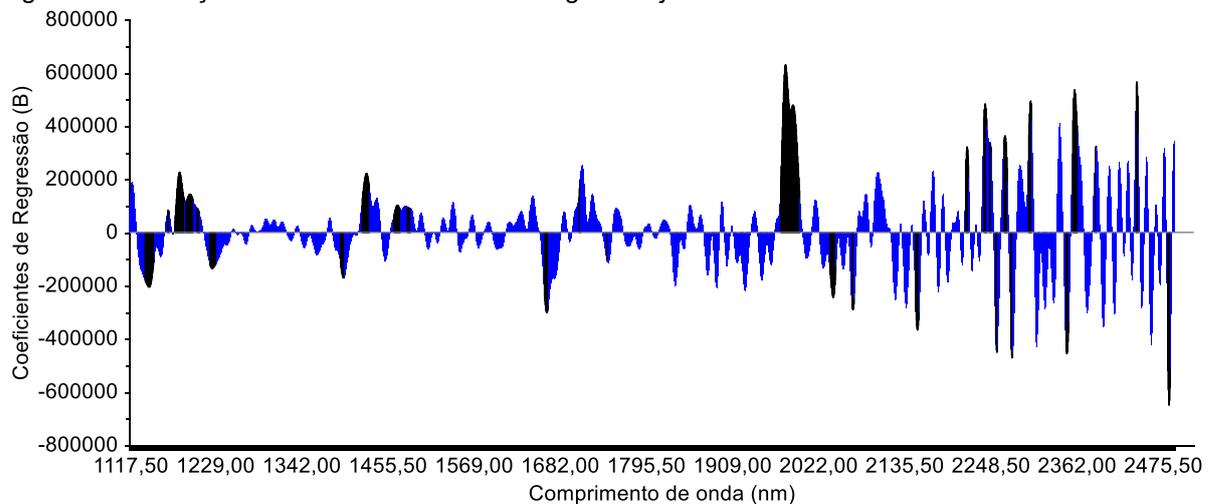


Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando que o comportamento dos espectros no infravermelho próximo está diretamente correlacionado com a composição química do material analisado, torna-se complexa a construção de modelos preditivos NIRS para a densidade básica da madeira, uma vez que esta é uma característica física do material, o que mantém

o modelo dependente da relação entre a densidade básica e os principais componentes químicos da madeira (celulose, hemicelulose e lignina) (TSUCHIKAWA & KOBORI, 2015). Contudo, visando aprimorar a precisão do modelo PLS-R desenvolvido, adotou-se o algoritmo de *jack-knife* (ESBENSEN & SWARBRICK, 2018) para a seleção de variáveis (Figura 11). Este procedimento tem como objetivo eliminar variáveis que não contribuem de forma significativa para o desempenho geral do modelo, mantendo aquelas que demonstram coeficientes de regressão estáveis.

Figura 11 – Seleção de variáveis baseada no algoritmo *jack knife*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

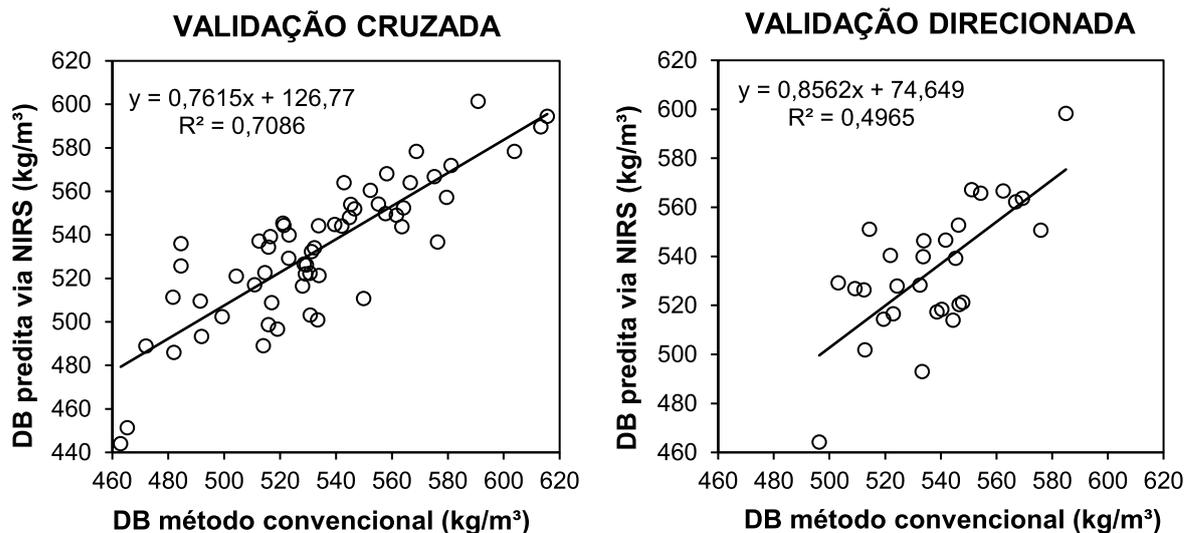
A Tabela 5 e a Figura 13 evidenciam a eficácia da seleção de variáveis com base no algoritmo *jack knife*. Os parâmetros da validação cruzada, inicialmente em 0,70 e 0,50 para correlação de Pearson e R^2 , aumentaram para 0,84 e 0,71, respectivamente. Simultaneamente, houve redução do RMSECV de 23 para 19, acompanhada pela diminuição de variáveis latentes de 10 para 6. Esses ajustes, além de otimizarem a eficiência do modelo, aproximaram os parâmetros aos valores observados na literatura para modelos NIRS de predição de densidade básica da madeira, conforme discutido anteriormente. Além disso, a aplicação da validação direcionada ao modelo de predição de densidade básica ajustado pela seleção de *jack knife*, revela um erro absoluto médio de predição de 16 kg/m³, equivalente a um erro relativo médio de 3,01%, indicando que o modelo exibe uma precisão considerável na predição da densidade básica da madeira.

Tabela 5 – Resultados obtidos na calibração do modelo PLS-R para predição da densidade básica da madeira, contendo a seleção de variáveis *jack knifing*.

Validação	Correlação	R ²	RMSE	EA	ER (%)
Cruzada	0,8418	0,7086	19	15	2,84
Direcionada	0,7046	0,4965	19	16	3,01

Em que: Correlação – Coeficiente de correlação de Pearson; R² – Coeficiente de determinação; RMSE – Raiz quadrada do erro médio; EA – Erro absoluto médio; ER – Erro relativo médio.

Figura 12 – Gráficos de correlação entre os valores de densidade básica (DB) determinados pelo método convencional e os valores preditos pelo modelo PLS-R corrigido, referentes a validação cruzada e a validação direcionada, respectivamente.

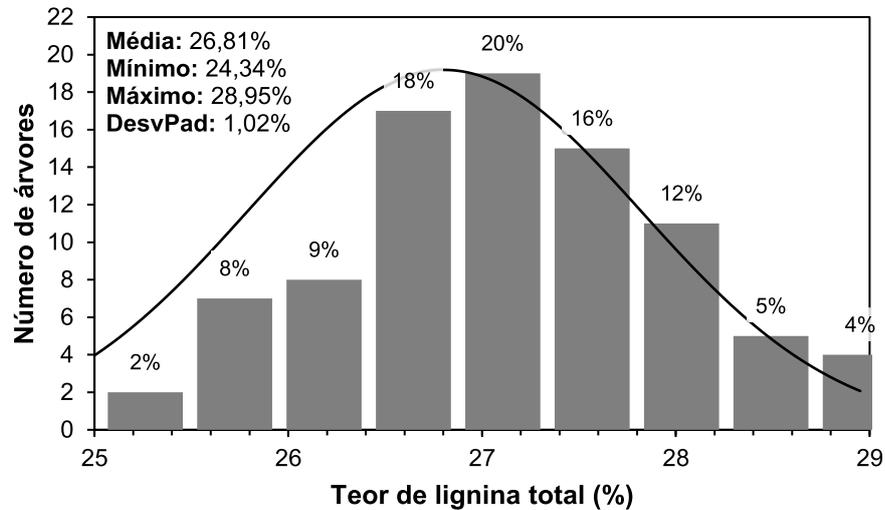


Fonte: Elaborada pelo autor.

5.1.2 Teor de lignina total

A Figura 13 ilustra a distribuição dos resultados de referência para a lignina total da madeira das 100 árvores escolhidas para a calibração do modelo NIRS. O resultado médio foi de 26,81%, com cerca de 60% das amostras exibindo teores de lignina iguais ou superiores à média.

Figura 13 – Gráfico de distribuição de resultados de referência para teor de lignina total da madeira de híbridos de *Corymbia* spp.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para a análise dos resultados de referência mencionados, utilizou-se a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R), durante a qual foram identificados e excluídos 12 *outliers*. Posteriormente, utilizando o algoritmo Kennard-Stone, 60 amostras foram selecionadas para compor o conjunto de calibração do modelo PLS-R, enquanto as 28 amostras restantes foram reservadas para a validação direcionada.

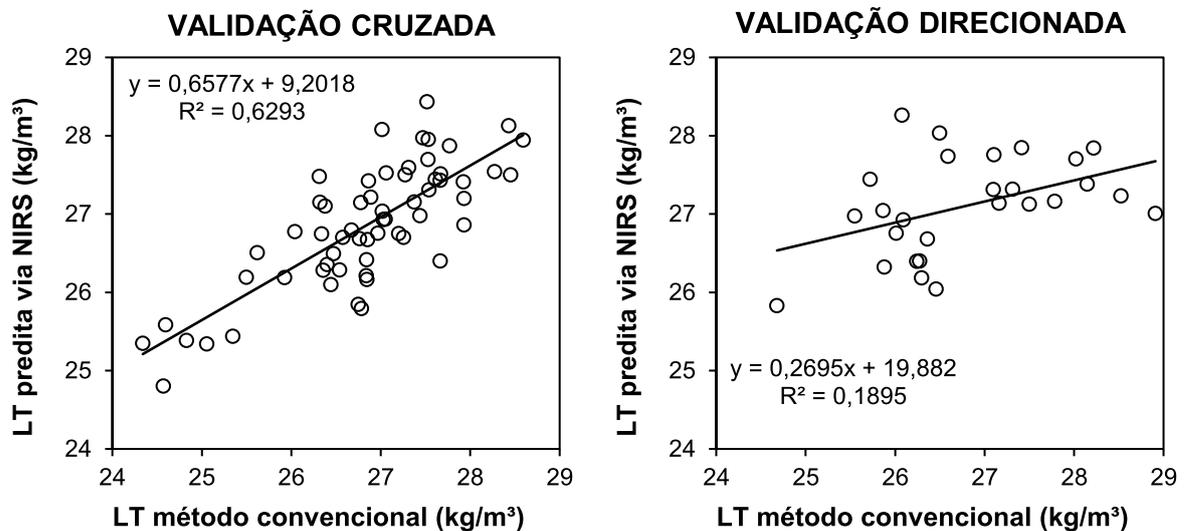
O modelo desenvolvido para a predição do teor de lignina total da madeira não apresentou melhoria significativa com a aplicação da seleção de variáveis *jack knifing*, não sendo necessário a utilizar. Em suma, o modelo empregou 4 variáveis latentes (VLs) e, conforme apresentado na Tabela 6 e Figura 14, a validação cruzada obteve uma correlação de Pearson de 0,79, um coeficiente de determinação (R^2) de 0,63 e uma raiz quadrada do erro médio da validação cruzada (RMSECV) de 0,58. Na validação direcionada, o erro absoluto médio foi de 0,76%, o que corresponde a um erro relativo médio de 2,85%. Esses resultados indicam que o modelo apresenta uma boa exatidão de predição de lignina, com um erro relativo médio abaixo de 3%.

Tabela 6 – Resultados obtidos na calibração do modelo PLS-R para predição de teor de lignina total da madeira.

Validação	Correlação	R^2	RMSE	EA	ER (%)
Cruzada	0,7933	0,6293	0,5777	0,47	1,76
Direcionada	0,4353	0,1895	0,9673	0,76	2,85

Em que: Correlação – Coeficiente de correlação de Pearson; R^2 – Coeficiente de determinação; RMSE – Raiz quadrada do erro médio; EA – Erro absoluto médio; ER – Erro relativo médio.

Figura 14 – Gráficos de correlação entre os valores de teor de lignina total (LT) determinados pelo método convencional e os valores preditos pelo modelo PLS-R, referentes a validação cruzada e a validação direcionada, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

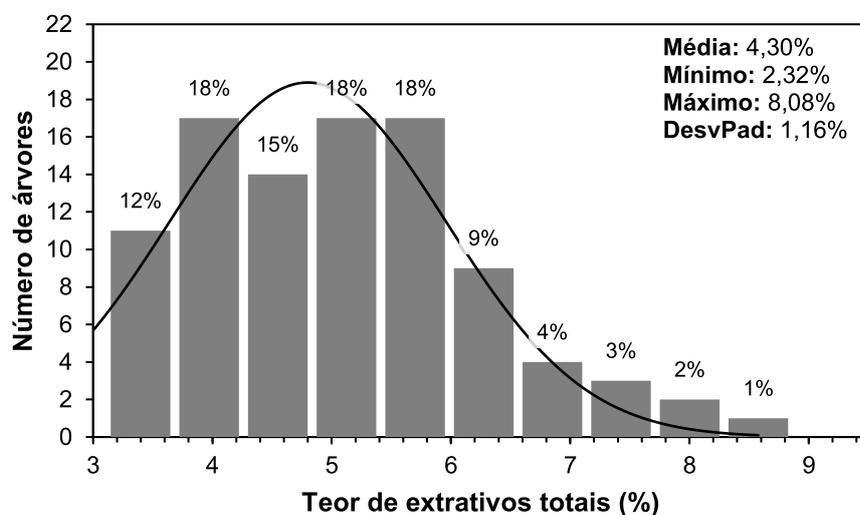
Ao contextualizar esses resultados com estudos anteriores relacionados a madeira de *Eucalyptus*, observamos uma boa eficácia do modelo proposto. Estopa *et al.* (2017) e Baldin (2018), ao utilizar a tecnologia NIRS para prever o teor de lignina total na madeira de *Eucalyptus benthamii*, desenvolveram modelos com 6 e 3 variáveis latentes, respectivamente, alcançando R^2 de 0,71 e 0,74, e RMSECV de 0,74 e 0,59. Em contraste, Milagres *et al.* (2013) abordando madeiras de *Eucalyptus* spp., empregaram 7 variáveis latentes, obtendo R^2 de 0,55 e RMSECV de 1,0. Comparado a este estudo, apesar da utilização de um menor número de variáveis latentes, o modelo aqui proposto igualou ou superou o desempenho (R^2 e RMSECV) dos modelos encontrados na literatura. Essa observação sugere a eficiência da calibração do modelo atual.

Ainda, Miranda *et al.* (2023) desenvolvendo um modelo específico para a madeira de *C. torelliana* x *C. citriodora* e um modelo misto com *E. dunnii*, encontraram coeficientes de determinação (R^2) de 0,56 e 0,53 e raízes quadradas do erro médio da validação cruzada (RMSECV) de 0,67 e 0,79, com 3 e 4 variáveis latentes, respectivamente. Comparativamente, o modelo atual apresenta desempenho competitivo, evidenciando sua eficácia e robustez na predição do teor de lignina total da madeira.

5.1.3 Teor de extrativos totais

Na Figura 15, é possível observar a distribuição dos resultados de referência do teor de extrativos totais da madeira das 100 árvores selecionadas para integrar o conjunto de calibração do modelo NIRS. O resultado médio foi de 4,30% e aproximadamente 70% das amostras apresentaram teor de extrativos superior à média.

Figura 15 – Gráfico de distribuição de resultados de referência para teor de extrativos totais da madeira de híbridos de *Corymbia* spp.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R) foi utilizada para analisar os resultados de referência apresentados acima, onde foram identificados e removidos 13 *outliers*. Posteriormente, o algoritmo Kennard-Stone foi utilizado para selecionar 58 amostras para a calibração do modelo PLS-R e as 29 amostras remanescentes foram destinadas à validação direcionada.

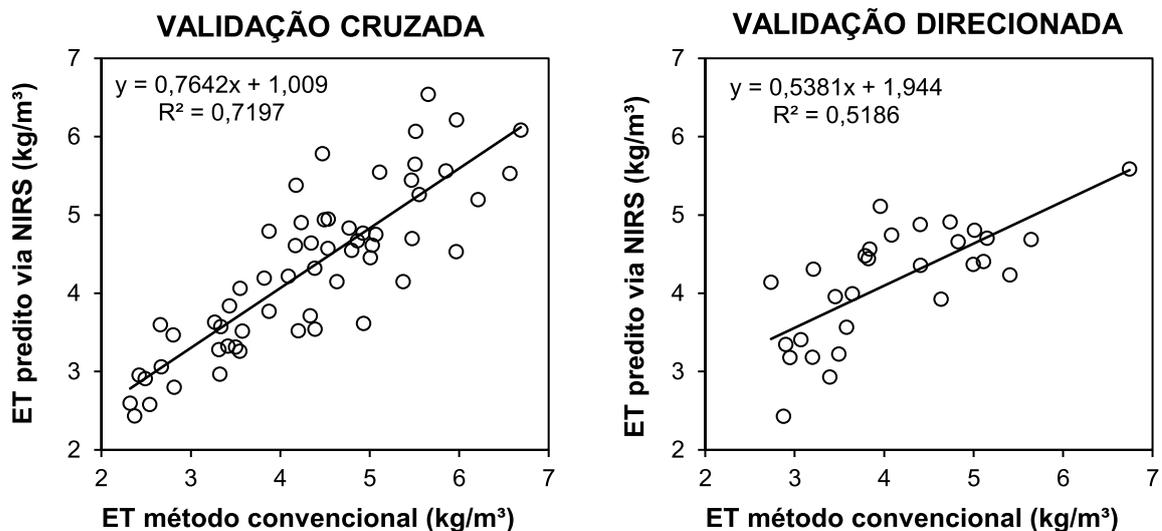
O modelo desenvolvido para predição do teor de extrativos totais da madeira utilizou 5 variáveis latentes (VLs) e não apresentou melhoria significativa com aplicação da seleção de variáveis *jack knifing*. Conforme apresentado na Tabela 7 e Figura 16, na validação cruzada o modelo demonstrou uma correlação de Pearson de 0,85, R^2 de 0,72 e RMSECV de 0,60. Na validação direcionada, o erro absoluto médio foi de 0,56%, correspondendo a um erro relativo médio de 14,12%.

Tabela 7 – Resultados obtidos na calibração do modelo PLS-R para predição do teor de extrativos totais da madeira.

Validação	Correlação	R ²	RMSE	EA	ER (%)
Cruzada	0,8483	0,7197	0,5952	0,47	10,94
Direcionada	0,7202	0,5186	0,6723	0,56	14,12

Em que: Correlação – Coeficiente de correlação de Pearson; R² – Coeficiente de determinação; RMSE – Raiz quadrada do erro médio; EA – Erro absoluto médio; ER – Erro relativo médio.

Figura 16 – Gráficos de correlação entre os valores de teor de extrativos totais (ET) determinados pelo método convencional e os valores preditos pelo modelo PLS-R, referentes a validação cruzada e a validação direcionada, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando com estudos anteriores, observa-se que o desempenho do modelo atual é competitivo. Estopa *et al.* (2017), ao predizer o teor de extrativos totais em madeira de *Eucalyptus benthamii* com 7 variáveis latentes, alcançou R² de 0,80 e RMSECV de 0,35. Baldin (2018) utilizando a mesma espécie e 6 variáveis latentes, encontrou R² de 0,66 e RMSECV de 0,32, destacando a dificuldade na calibração desse constituinte químico devido à baixa proporção de extrativos na madeira. Ainda, Loureiro *et al.* (2022) ao predizer o teor de extrativos totais em madeira de *Eucalyptus urophylla* com 10 variáveis latentes, obteve R² de 0,91 e RMSECV de 0,55, evidenciando a variabilidade na calibração entre diferentes espécies de eucalipto.

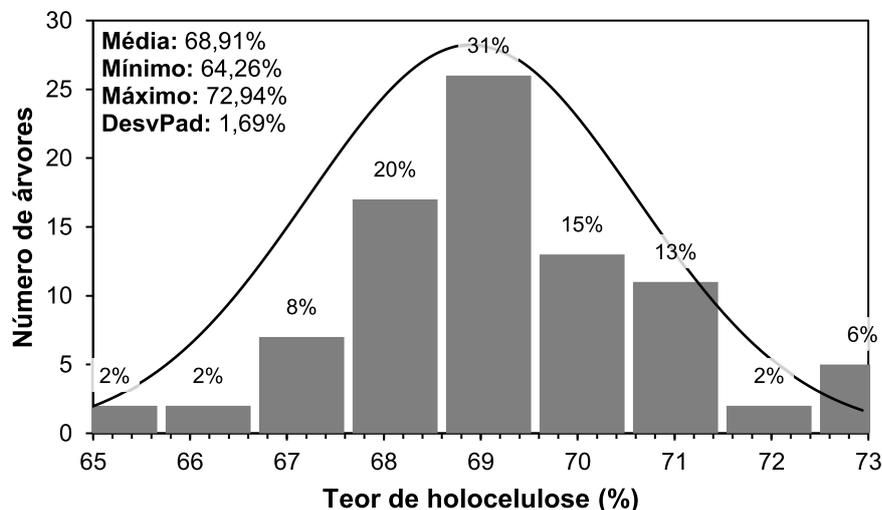
Analisando o estudo de Miranda *et al.* (2023), que desenvolveu um modelo específico para o teor de extrativos da madeira de *C. torelliana* x *C. citriodora* e um modelo misto com *E. dunnii*, nota-se que esse obteve resultados diversos. O modelo específico para o híbrido de *Corymbia* alcançou um R² de 0,37 e RMSECV de 0,81 utilizando 8 variáveis latentes, enquanto o modelo misto com *E. dunnii* apresentou R²

de 0,65 e RMSECV de 0,70 utilizando 6 variáveis latente. Essas observações ressaltam a complexidade e a variabilidade na calibração desse constituinte químico, influenciadas pela espécie e características específicas da madeira. Comparando esses resultados ao modelo desenvolvido no presente estudo, observa-se que mesmo utilizando um menor número de variáveis latentes, o modelo conseguiu obter bons resultados em termos de R^2 e RMSECV na predição do teor de extrativos totais, o que sugere uma boa eficiência em seu desenvolvimento.

5.1.4 Teor de holocelulose

Na Figura 17, é possível observar a distribuição dos resultados de referência do teor de holocelulose da madeira das 100 árvores selecionadas para compor o conjunto de calibração do modelo NIRS. O teor de holocelulose médio foi de 68,91%, com os valores variando de 64,26% a 72,94%, distribuídos proporcionalmente em torno da média.

Figura 17 – Gráfico de distribuição de resultados de referência para teor de holocelulose da madeira de híbridos de *Corymbia* spp.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados de referência supracitados foram analisados por meio da regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R), onde foi identificado um total de 13 *outliers* que foram removidos do conjunto de dados. Posteriormente, o algoritmo Kennard-Stone foi utilizado para selecionar 58 amostras para compor o conjunto de calibração do modelo PLS-R, enquanto as 29 amostras restantes foram reservadas para a validação direcionada do modelo.

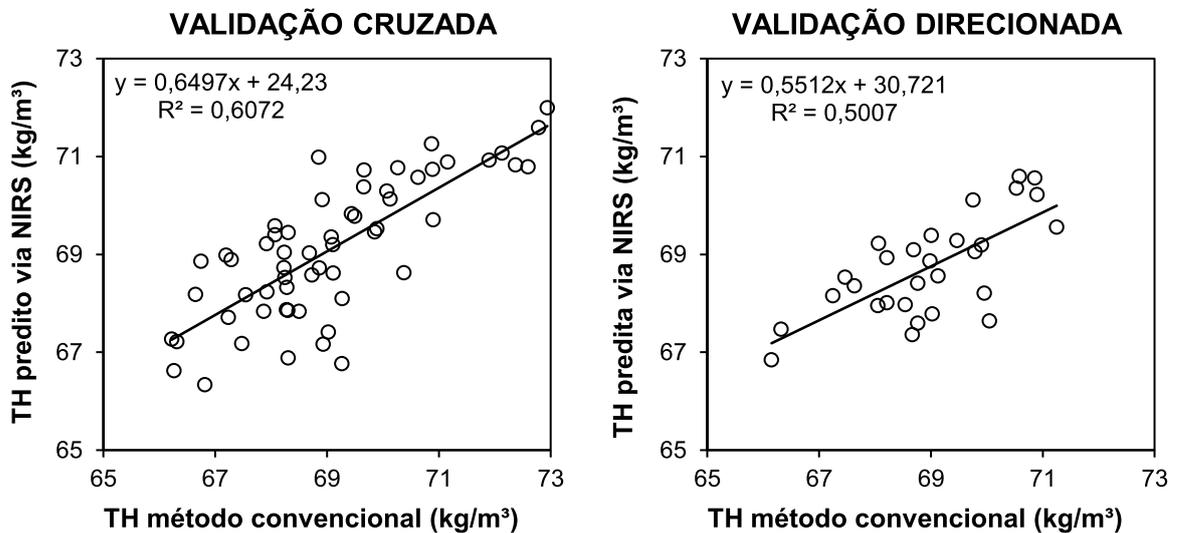
O modelo de predição para o teor de holocelulose da madeira, não apresentou melhoria significativa com a aplicação da seleção de variáveis *jack knifing*, e utilizando 4 variáveis latentes (VLs) obteve na validação cruzada uma correlação de Pearson de 0,78, um coeficiente de determinação (R^2) de 0,61 e uma raiz quadrada do erro médio da validação cruzada (RMSECV) de 1,05, conforme apresentado na Tabela 8 e Figura 18. Na validação direcionada, o erro absoluto médio foi de 0,75%, correspondendo a um erro relativo médio de 1,09%. Esses resultados sugerem que a predição utilizando o modelo apresentou baixa variação em relação aos valores de referência.

Tabela 8 – Resultados obtidos na calibração do modelo PLS-R para predição do teor de holocelulose da madeira.

Validação	Correlação	R^2	RMSE	EA	ER (%)
Cruzada	0,7792	0,6072	1,05	0,84	1,21
Direcionada	0,7076	0,5007	0,94	0,75	1,09

Em que: Correlação – Coeficiente de correlação de Pearson; R^2 – Coeficiente de determinação; RMSE – Raiz quadrada do erro médio; EA – Erro absoluto médio; ER – Erro relativo médio.

Figura 18 – Gráficos de correlação entre os valores de teor de holocelulose (TH) determinados pelo método convencional e os valores preditos pelo modelo PLS-R, referentes a validação cruzada e a validação direcionada, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

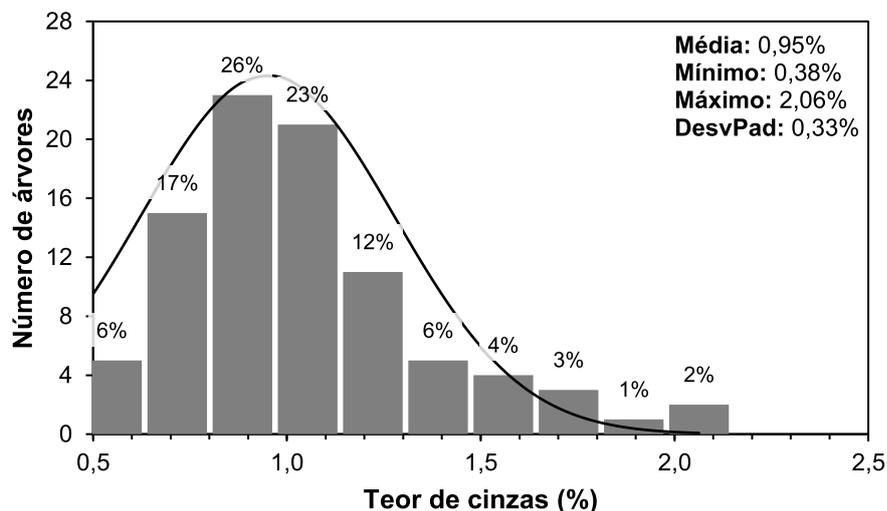
Loureiro *et al.* (2022) desenvolveram um modelo preditivo para o teor de holocelulose da madeira de *Eucalyptus urophylla* utilizando 7 variáveis latentes e alcançaram um coeficiente de determinação (R^2) de 0,50 e uma raiz quadrada do erro médio da validação cruzada (RMSECV) de 1,22. Baldin (2018) desenvolveu um modelo para o teor de holocelulose da madeira de *Eucalyptus benthamii* utilizando 6 variáveis latentes, obtendo um R^2 de 0,82 e um RMSECV de 0,76. O modelo atual,

apesar de empregar um menor número de variáveis latentes, apresenta desempenho competitivo em comparação com esses estudos anteriores, com R^2 superior a 0,50 e RMSECV inferior a 1,2.

5.1.5 Teor de cinzas

Na Figura 19, é possível observar a distribuição dos resultados de referência para o teor de cinzas da madeira das 100 árvores selecionadas para compor o conjunto de calibração do modelo NIRS. O resultado médio foi de 0,95%, enquanto os demais valores se distribuíram no intervalo entre 0,38% e 2,06%.

Figura 19 – Gráfico de distribuição de resultados de referência para teor de cinzas da madeira de híbridos de *Corymbia* spp.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os resultados de referência foram analisados através da regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R), durante a qual foram identificados e excluídos 14 *outliers*. Posteriormente, utilizando o algoritmo Kennard-Stone, 58 amostras foram selecionadas para compor o conjunto de calibração do modelo PLS-R, enquanto as 28 amostras restantes foram designadas para a validação direcionada.

O modelo desenvolvido para prever o teor de cinzas da madeira não apresentou melhoria significativa com a aplicação da seleção de variáveis *jack knifing* e utilizou 4 variáveis latentes (VLs). Conforme apresentado na Tabela 9 e Figura 20, o modelo obteve na validação cruzada a correlação de Pearson de 0,65, R^2 de 0,42 e RMSECV de 0,22. Na validação direcionada, o erro absoluto médio foi de 0,15%, correspondendo a um erro relativo médio de 18,56%. Apesar da alta variação relativa

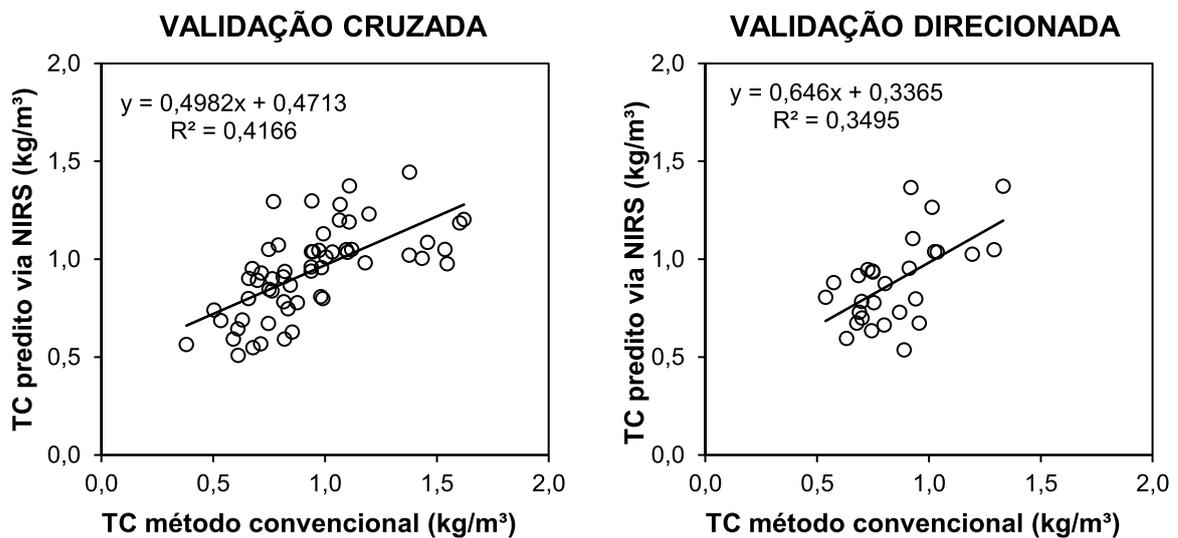
em comparação com os valores de referência, as predições mantêm uma variação absoluta média abaixo do valor de 0,22% estipulado na norma TAPPI T211 om-12 (2012) como limite de variação na repetição realizada pelo mesmo laboratório.

Tabela 9 – Resultados obtidos na calibração do modelo PLS-R para predição do teor de cinzas da madeira.

Validação	Correlação	R ²	RMSE	EA	ER (%)
Cruzada	0,6455	0,4166	0,22	0,19	20,22
Direcionada	0,5911	0,3495	0,19	0,15	18,56

Em que: Correlação – Coeficiente de correlação de Pearson; R² – Coeficiente de determinação; RMSE – Raiz quadrada do erro médio; EA – Erro absoluto médio; ER – Erro relativo médio.

Figura 20 – Gráficos de correlação entre os valores de teor de cinzas (TC) determinados pelo método convencional e os valores preditos pelo modelo PLS-R, referentes a validação cruzada e a validação direcionada, respectivamente.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando o modelo atual com estudos anteriores, Baldin (2018) desenvolveu um modelo semelhante para o teor de cinzas na madeira de *Eucalyptus benthamii*, usando 4 variáveis latentes e alcançando um R² de 0,44 e RMSECV de 0,07 e destacou que os ajustes desse modelo foram considerados pobres, indicando a necessidade de melhorias para uso comercial. Contrastando com esses resultados, Loureiro *et al.* (2022), ao construir um modelo para o teor de cinzas na madeira de *Eucalyptus urophylla* com 8 variáveis latentes, atingiram um ótimo desempenho, com um R² de 0,961 e RMSECV de 0,067. Essas discrepâncias podem ser atribuídas a diversas variáveis, incluindo a diversidade das amostras, a complexidade da relação

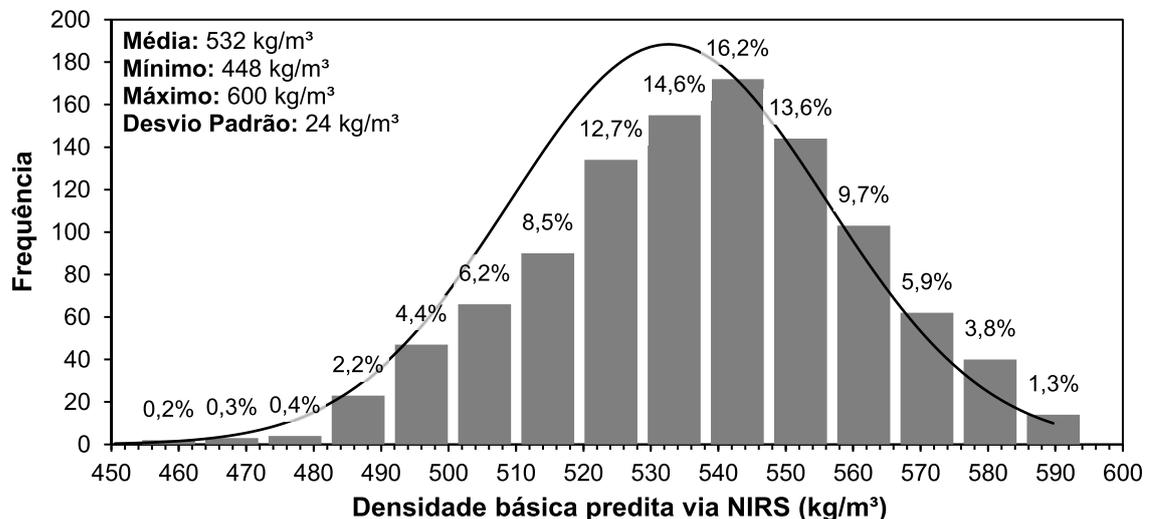
entre os espectros de NIR e os teores de cinzas, bem como o baixo conteúdo de cinzas presente na madeira (inferior a 2% no presente trabalho).

Ainda, de acordo com Pasquini (2018) e Ozaki e Morisawa (2021), a radiação eletromagnética na faixa espectral NIR interage com amostras de composição orgânica por meio de modos vibracionais de grupos moleculares funcionais contendo um átomo relativamente pesado ligado a um átomo de hidrogênio ou vibrações químicas fortes entre átomos mais pesados, permitindo que o NIRS gere uma resposta analítica para quaisquer amostras de composição orgânica. No entanto, o teor de cinzas corresponde aos componentes inorgânicos presentes na madeira e, como o NIRS não é capaz de detectar diretamente compostos inorgânicos, ele é forçado a buscar uma correlação indireta com a composição orgânica, o que pode dificultar o desempenho do modelo preditivo para o teor de cinzas da madeira.

5.2 Predição de propriedades da madeira

A predição da densidade básica da madeira das 1059 árvores de híbridos de *Corymbia* spp. foi realizada por meio do modelo PLS-R contendo a seleção de variáveis *jack knife* e, conforme pode ser observado na Figura 21, os resultados preditos apontaram para uma densidade básica média de 532 kg/m³, variando de 448 a 600 kg/m³. Além disso, mediante a análise de frequência, observa-se que aproximadamente 70% das árvores apresentaram densidade básica média variando de 510 a 560 kg/m³.

Figura 21 – Gráfico de distribuição de resultados preditos via NIRS para densidade básica da madeira de híbridos de *Corymbia* spp.



Fonte: Elaborada pelo autor.

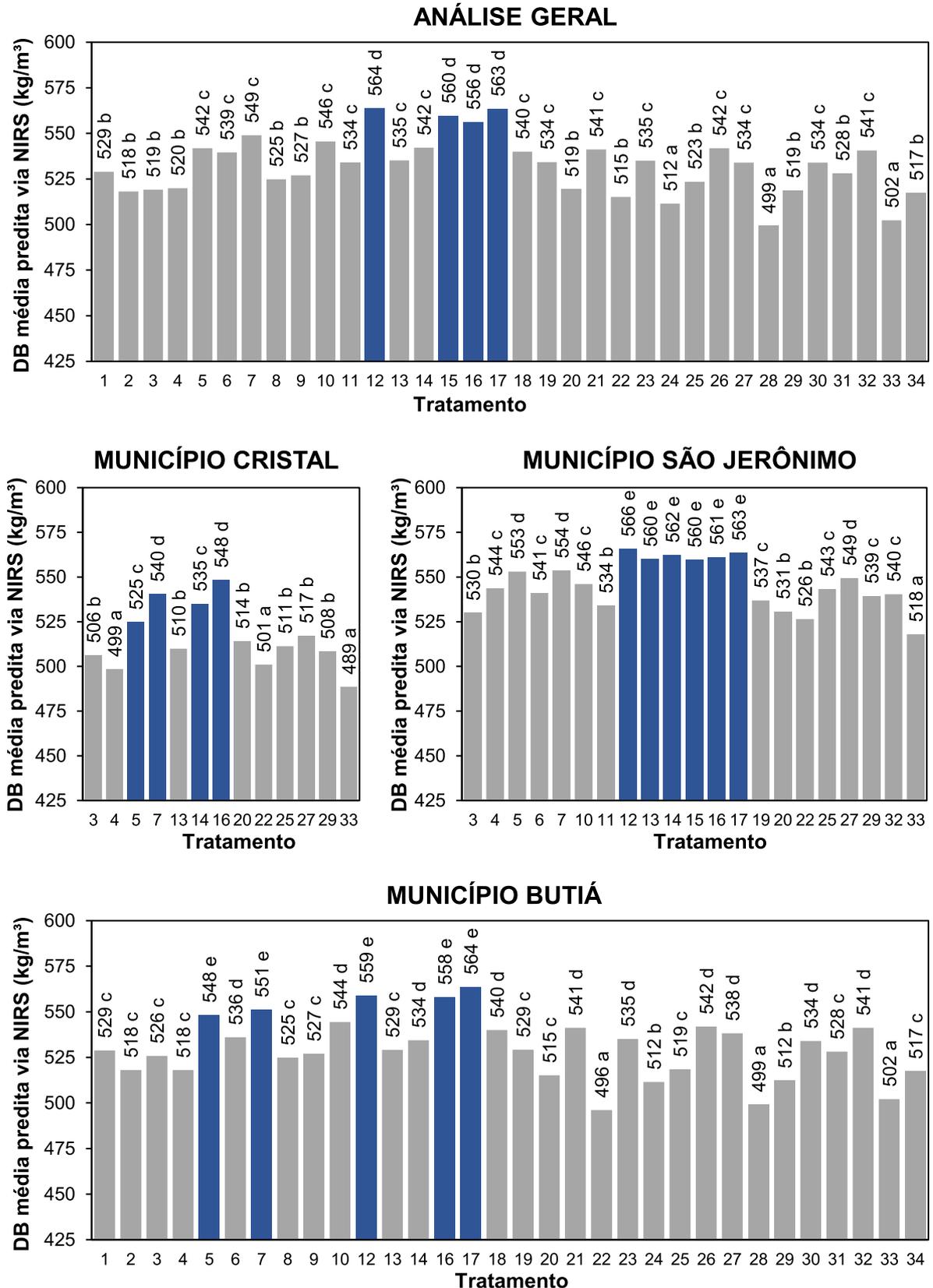
Os valores se encontram próximos ao observado na literatura por Loureiro (2016) para híbridos de *C. torelliana* x *C. citriodora* com 3 anos de idade, o qual demonstrou valores de densidade básica da madeira variando de 545 a 641 kg/m³, bem como os valores observados por Costa *et al.* (2022), os quais variaram de 507 a 608 kg/m³ para densidade básica da madeira de híbridos de *C. citriodora* x *C. torelliana* com 6 anos de idade. Destaca-se ainda que foi superior ao observado para madeira de *Eucalyptus* spp. em idade comercial de corte para celulose que, conforme Gomide *et al.* (2010), pode variar de 429 a 555 kg/m³.

A densidade básica da madeira está entre as características mínimas necessárias para uma análise preliminar da qualidade da madeira, principalmente pelo seu impacto no consumo específico de madeira no processo de celulose, onde o uso de madeiras mais densas favorece a produção de celulose e a manutenção do volume de pilha de cavacos nas fábricas (GOMIDE *et al.*, 2010). Ainda, conforme Loureiro *et al.* (2019) madeiras mais densas possuem maior poder calorífico, o que é uma característica vantajosa para a produção de carvão.

Em relação a análise comparativa entre os 34 materiais clonais em estudo (Figura 20), nota-se que na análise geral os clones 12, 15, 16 e 17 não diferiram estatisticamente entre si e apresentaram densidade básica média superior aos demais, variando de 556 a 564 kg/m³, enquanto os clones 24, 28 e 33 demonstraram densidade básica média inferior aos demais, variando de 499 a 511 kg/m³. Ao visualizar o desempenho dos materiais em cada local de plantio, percebe-se que o comportamento observado na análise geral se manteve, destacando o clone 16 que foi implantado nos três locais e demonstrou comportamento superior aos demais materiais para todos os locais. Em contrapartida, também se destaca o clone 33 que demonstrou densidade básica média inferior aos demais clones em todos os locais de plantio.

Ainda se percebe que o local de plantio instalado no município de Cristal apresentou uma tendência geral de densidade básica média inferior quando comparado com os demais locais, enquanto o município São Jerônimo demonstrou o comportamento inverso. Isto pode ser explicado devido aos materiais clonais implantados em cada local serem distintos entre si, porém pode indicar uma resposta fisiológica das árvores em relação a variáveis do local de plantio como clima e tipo de solo. Portanto, indica-se realizar posteriormente uma análise detalhada da adaptação dos materiais em diferentes locais.

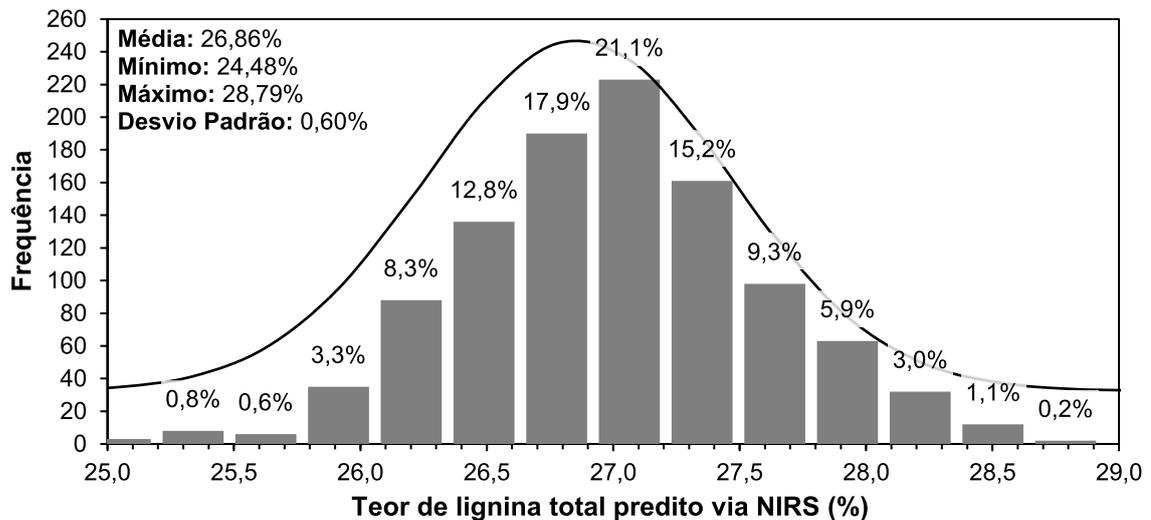
Figura 22 – Gráfico demonstrando a densidade básica (DB) média predita via NIRS, para os 34 clones em estudo, visualizando de modo geral e específico para cada local de plantio. Em que: Médias seguidas pela mesma letra em um mesmo gráfico não diferem estatisticamente entre si, de acordo com o teste de média Scott-Knott com 95% de confiança.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A estimativa do teor de lignina total das 1059 árvores de híbridos de *Corymbia* spp. foi conduzida por meio do modelo preditivo desenvolvido. Conforme evidenciado na Figura 23, os resultados preditos indicaram um teor médio de lignina de 26,86%, com uma variação entre 24,48% e 28,79%. Além disso, uma análise de frequência revelou que cerca de 55% das árvores demonstraram um teor de lignina total superior a 27%.

Figura 23 – Gráfico de distribuição de resultados preditos via NIRS para teor de lignina total da madeira de híbridos de *Corymbia* spp.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O teor médio de lignina de 26,86% nas árvores de híbridos de *Corymbia* spp. está em concordância com resultados de outras pesquisas. Loureiro (2016), Fernandes (2022) e Costa *et al.* (2022), ao analisarem a composição química da madeira de *C. citriodora* x *C. torelliana* com 6 anos de idade, identificaram teores de lignina total variando de 23,61% a 27,69%. Na análise da madeira de *C. torelliana* x *C. citriodora*, Loureiro (2016) e Fernandes (2022) encontraram teores entre 28,01% e 28,42%. Nota-se uma certa variabilidade nos teores de lignina que é esperada devido a diferentes condições de crescimento entre as árvores.

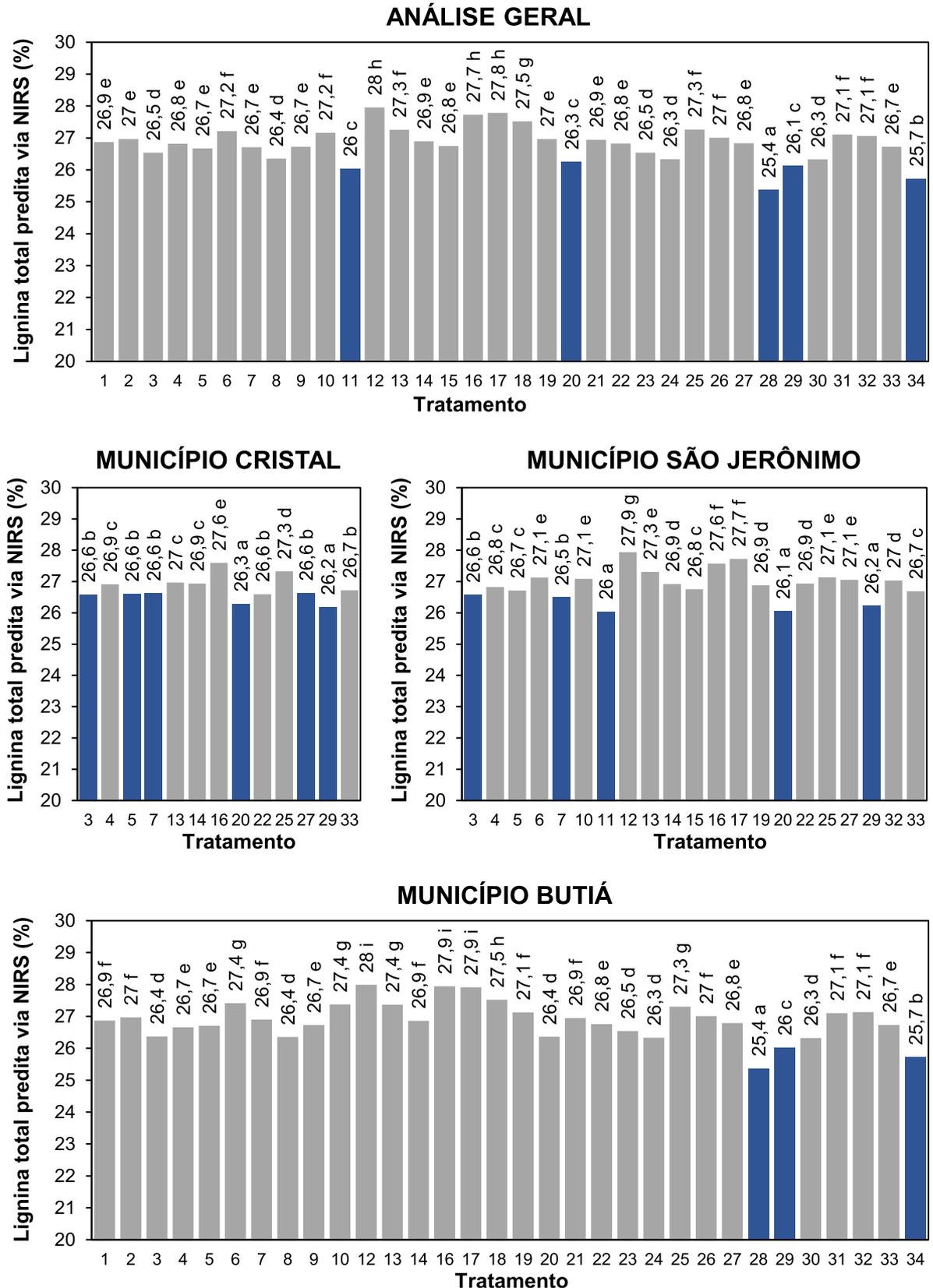
É relevante destacar que, segundo Gomide *et al.* (2010), o teor de lignina total em madeiras de *Eucalyptus* spp. na idade comercial de corte para celulose pode variar de 23,3% a 30,9%. Os resultados do presente estudo se enquadram nessa faixa, apresentando um limite superior de 28,79%, inferior ao limite de 30,9% observado na madeira de eucalipto. Essa observação ressalta a qualidade da madeira de híbridos

de *Corymbia* spp., que podem oferecer uma alternativa promissora para aplicações celulósicas.

A remoção eficiente da lignina representa o principal objetivo no processo de polpação, sendo assim, um baixo teor de lignina na madeira proporciona vantagens ao desempenho da polpação, resultando em economia de produtos químicos (COSTA *et al.*, 2022). Em contrapartida, em outras indústrias madeireiras, como na produção de carvão, um maior teor de lignina é desejado por impactar positivamente no desempenho do processo industrial (LOUREIRO *et al.*, 2022).

Comparando os 34 materiais clonais (Figura 24), a análise geral demonstra que os clones 11, 20, 28, 29 e 34 revelam teores de lignina total abaixo de 27%, variando entre 25,4% e 26,1%, enquanto os clones 12, 16, 17 e 18 registram teores superiores a 27,5%, variando de 27,5% a 28%. Ao examinar o desempenho dos materiais em cada local de plantio, nota-se uma consistência no comportamento observado na análise geral, destacando-se o clone 29 que foi implantado nos três locais e demonstrou consistentemente um baixo teor de lignina em comparação com os demais materiais. Em contrapartida, o clone 16 se destaca por exibir um elevado teor de lignina total em comparação com os demais clones em todos os locais de plantio.

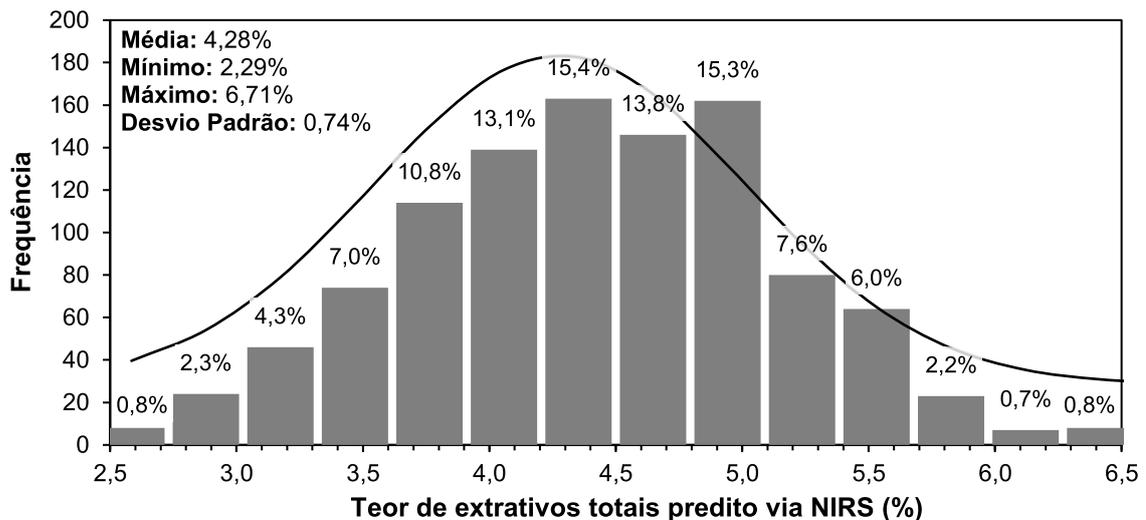
Figura 24 – Gráfico demonstrando o teor de lignina total predito via NIRS, para os 34 clones em estudo, visualizando de modo geral e específico para cada local de plantio. Em que: Médias seguidas pela mesma letra em um mesmo gráfico não diferem estatisticamente entre si, de acordo com o teste de média Scott-Knott com 95% de confiança.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O modelo desenvolvido foi utilizado para estimar o teor de extrativos totais das 1059 árvores de híbridos de *Corymbia* spp., onde as predições indicaram um teor médio de 4,28%, com uma variação entre 2,29% e 6,71%. A distribuição de frequência dos resultados, exposta na Figura 25, mostrou que aproximadamente 65% das árvores apresentaram teor de extrativos totais inferior a 4,50%.

Figura 25 – Gráfico de distribuição de resultados preditos via NIRS para o teor de extrativos totais da madeira de híbridos de *Corymbia* spp.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O teor médio de extrativos totais de 4,28%, observado nas árvores de híbridos de *Corymbia* spp., se situa próximo da faixa observada por Loureiro (2016) e Fernandes (2022) de teores variando de 4,72% a 5,11% para a madeira de *C. torelliana* x *C. citriodora* com 6 anos de idade. Ainda, o resultado se mostra acima dos valores encontrados para a madeira de *C. citriodora* x *C. torelliana* com 6 anos de idade, onde Loureiro (2016), Fernandes (2022) e Costa *et al.* (2022) visualizaram teores variando de 1,24% a 2,75%, diferença que pode ser atribuída à composição genética distinta entre as espécies.

É relevante destacar que, segundo Gomide *et al.* (2010), o teor de extrativos na madeira de *Eucalyptus* spp. em idade comercial de corte para celulose varia de 1,24% a 7,29%, com uma média de 3,08%. Os resultados deste estudo se situam acima da faixa média, apresentando um limite superior de 6,71%, ainda abaixo do limite de 7,29% observado na madeira de eucalipto.

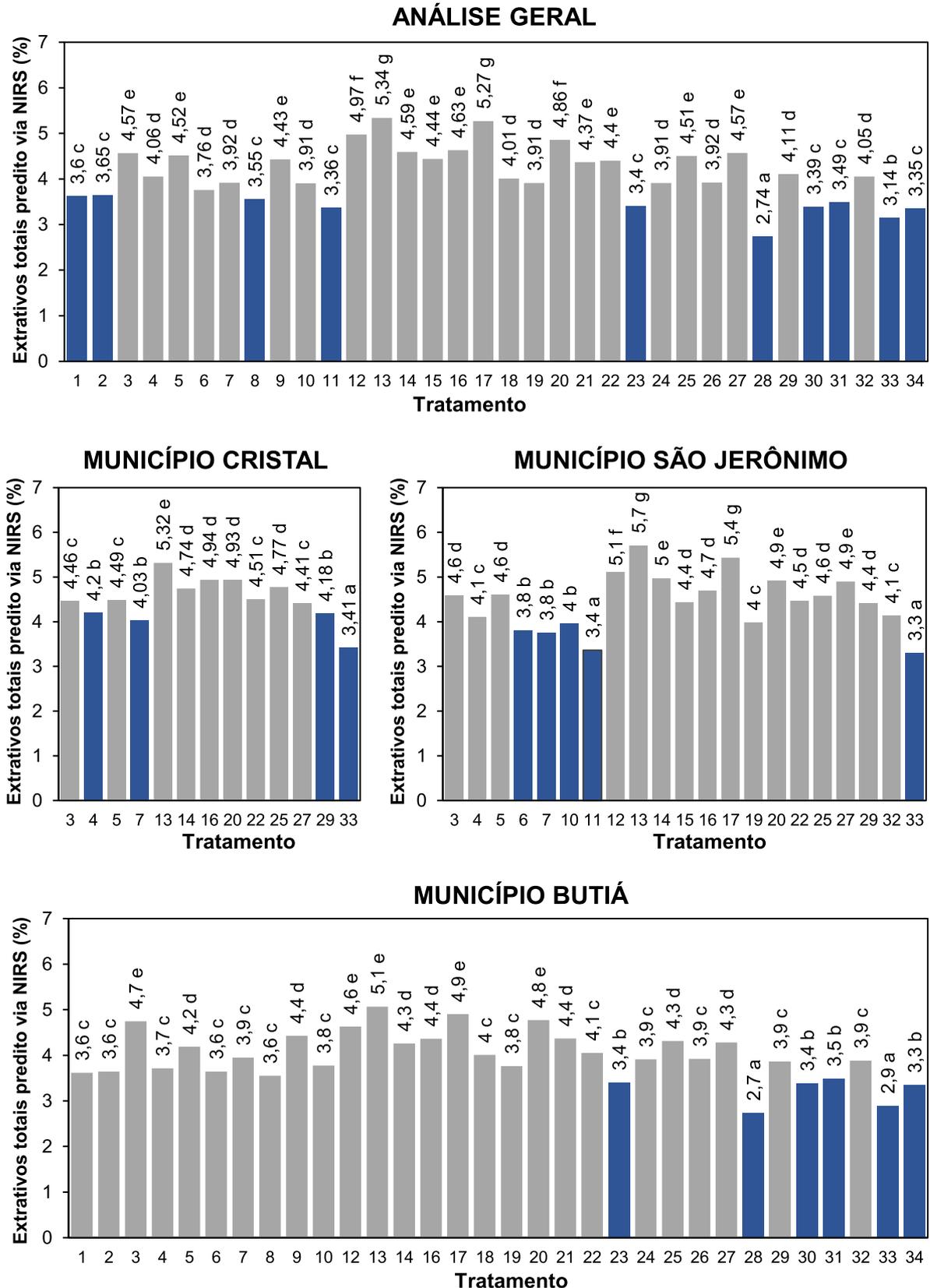
Os extrativos são compostos químicos presentes na madeira que podem comprometer a eficiência da polpação por causar incrustações nos equipamentos e

tanques, resultando na formação de *pitch*, um material sólido e pegajoso que pode reduzir a qualidade do processo de polpação. Além disso, elevados níveis de extrativos podem ter impactos adversos na impregnação dos cavacos de madeira, aumentando o consumo de produtos químicos durante a polpação e reduzindo o rendimento do processo (COSTA *et al.*, 2022).

Miranda *et al.* (2023) investigaram a composição da madeira de *C. torelliana* x *C. citriodora* entre 4 e 6 anos e identificaram teores de extrativos variando de 3,1% a 7,7%. Os autores afirmam que, de modo geral, as espécies de *Corymbia* apresentam níveis mais elevados de extrativos do que as espécies de *Eucalyptus*. No entanto, eles ainda ressaltam que essa propensão pode ser reduzida por meio da seleção genética de clones com teores de extrativos reduzidos, ou que níveis elevados de extrativos podem ser benéficos, dependendo dos produtos ou subprodutos extraídos da madeira.

Ao comparar os 34 materiais clonais (Figura 26), a análise geral indica que os clones 1, 2, 8, 11, 23, 28, 30, 31 e 34 apresentam teores de extrativos totais abaixo de 3,70%, variando entre 2,74% e 3,65%, ao passo que os clones 12, 13, 17 e 20 exibem teores superiores a 4,80%, variando entre 4,86% e 5,34%. Ao examinar o desempenho em cada local de plantio, observa-se uma inconsistência no comportamento em relação à análise geral, indicando que variáveis do sítio de plantio, como clima e solo, podem exercer influência direta nos teores de extrativos da madeira de *Corymbia* spp. Em termos gerais, o clone 33 demonstra baixo conteúdo de extrativos nos três locais analisados, enquanto o clone 13 se destaca negativamente, exibindo um teor elevado de extrativos.

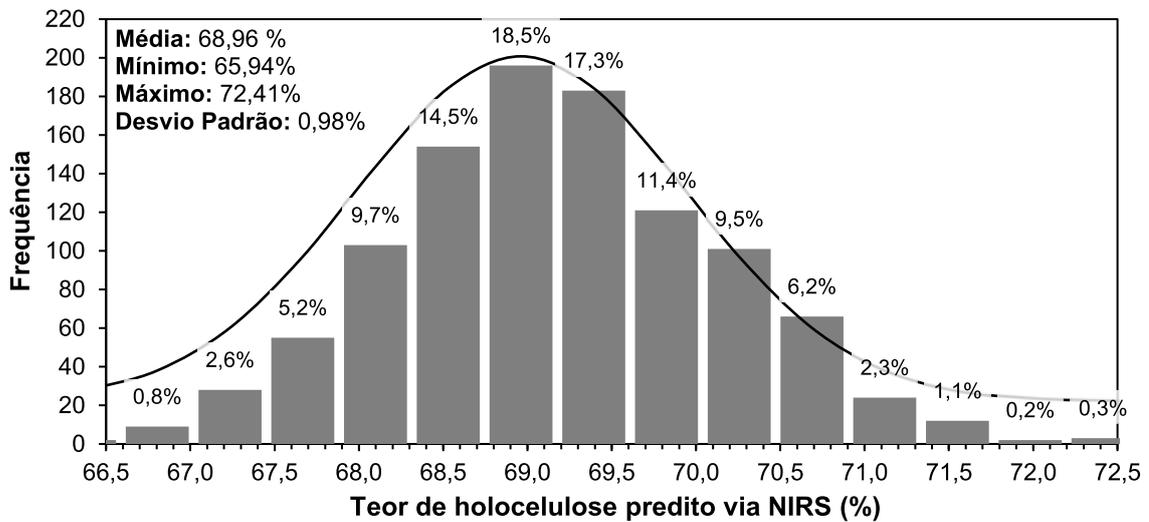
Figura 26 – Gráfico demonstrando o teor de extrativos totais predito via NIRS, para os 34 clones em estudo, visualizando de modo geral e específico para cada local de plantio. Em que: Médias seguidas pela mesma letra em um mesmo gráfico não diferem estatisticamente entre si, de acordo com o teste de média Scott-Knott com 95% de confiança.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A estimativa do teor de holocelulose da madeira de 1059 árvores de híbridos de *Corymbia* spp. foi realizada por meio do modelo preditivo construído. Os resultados preditos indicaram que o teor médio de holocelulose nas árvores analisadas foi de 68,96%, com uma variação entre 65,94% e 72,41% (Figura 27). Ainda, a análise de frequência dos resultados mostrou que aproximadamente 65% das árvores apresentaram teor de holocelulose superior a 69%.

Figura 27 – Gráfico de distribuição de resultados preditos via NIRS para o teor de holocelulose da madeira de híbridos de *Corymbia* spp.



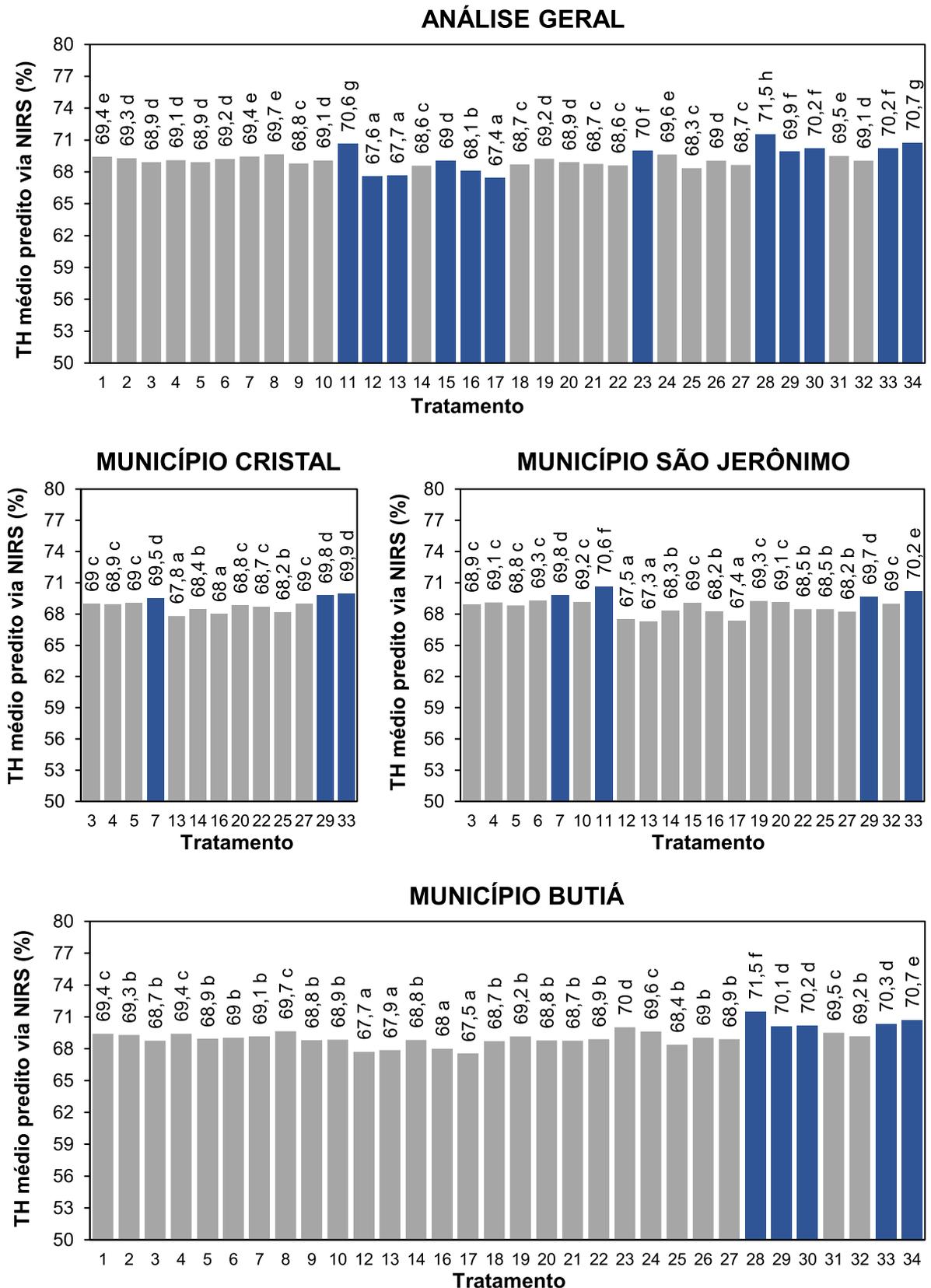
Fonte: Elaborada pelo autor.

O teor médio de holocelulose de 68,96%, nas árvores de híbridos de *Corymbia* spp., alinha-se com resultados previamente documentados em pesquisas conduzidas por Loureiro (2016), Fernandes (2022) e Costa *et al.* (2022), que analisaram a composição química da madeira de *C. citriodora* x *C. torelliana* com 6 anos de idade, e encontraram teores de holocelulose variando de 69,20% a 75,15%. Em contraste, a análise da madeira de *C. torelliana* x *C. citriodora* da mesma idade, realizada por Loureiro (2016) e Fernandes (2022), revelou teores em torno de 66,5%.

Destaca-se que, de acordo com Coelho (2017) e Silva (2011), na produção de polpa a ênfase se encontra na preservação da holocelulose, que é caracterizada como a soma de celulose e hemicelulose na madeira, uma vez que a maior proporção de holocelulose se correlaciona diretamente com o rendimento desse processo. Ainda, Fernandes (2022) reforça que madeiras com teores reduzidos de lignina e extrativos exibem maiores quantidades de holocelulose, sendo isso desejável na produção de celulose e papel devido à maior disponibilidade de carboidratos.

A análise comparativa geral entre os 34 materiais clonais investigados (Figura 28) revelou que os clones 11, 23, 28, 29, 30, 33 e 34 apresentaram teores de holocelulose superiores a 70%, variando de 70% a 71,5%, enquanto os clones 12, 13 e 17 apresentaram teores inferiores a 68%, variando de 67,4% a 67,7%. A análise por local de plantio confirmou a tendência observada na análise geral, destacando positivamente os clones 29 e 33, que foram implantados nos três locais e consistentemente demonstraram alto teor de holocelulose em comparação com os demais materiais. Em contrapartida, o clone 13 se destaca por exibir consistentemente um baixo teor de holocelulose em todos os locais de plantio.

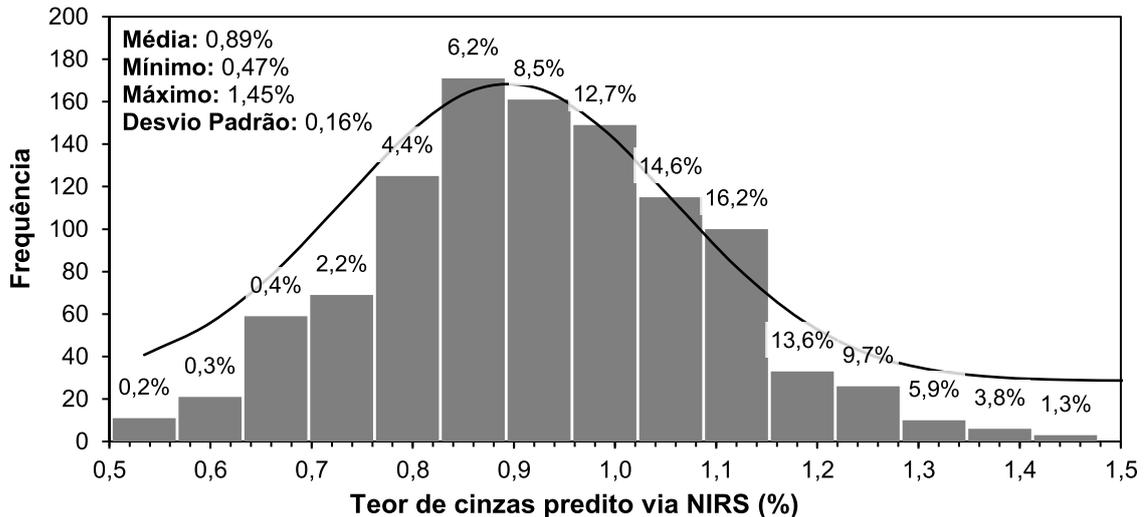
Figura 28 – Gráfico demonstrando o teor de holocelulose predito via NIRS, para os 34 clones em estudo, visualizando de modo geral e específico para cada local de plantio. Em que: Médias seguidas pela mesma letra em um mesmo gráfico não diferem estatisticamente entre si, de acordo com o teste de média Scott-Knott com 95% de confiança.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A predição do teor de cinzas foi conduzida por meio do modelo preditivo desenvolvido e as estimativas (Figura 29) indicaram um teor médio de 0,89%, variando de 0,47% a 1,45%, onde 80% das árvores apresentaram teor inferior a 1%.

Figura 29 – Gráfico de distribuição de resultados preditos via NIRS para o teor de cinzas da madeira de híbridos de *Corymbia* spp.

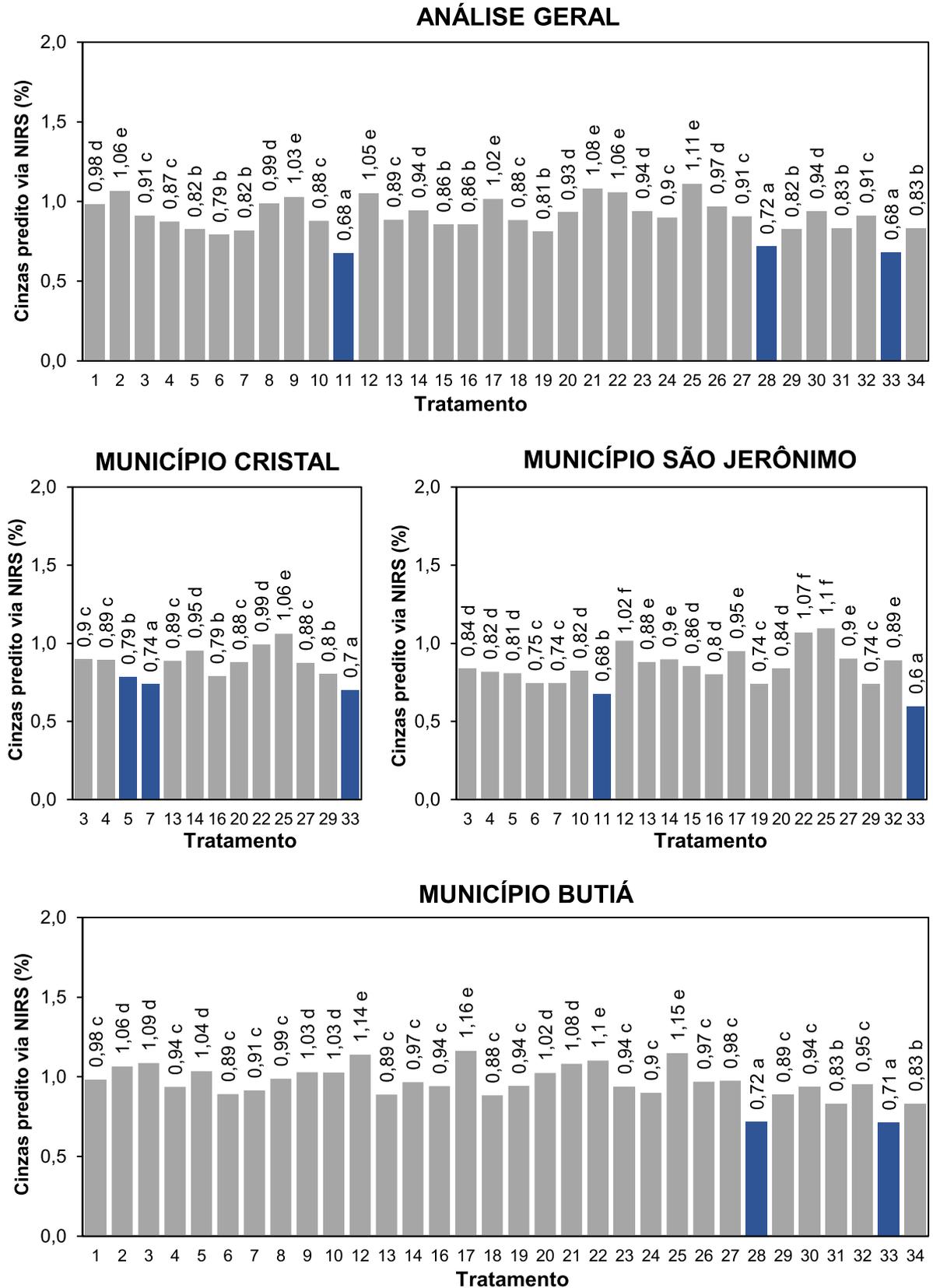


Fonte: Elaborada pelo autor.

O teor médio de cinzas de 0,89%, observado nas árvores de híbridos de *Corymbia* spp., se mostra relativamente mais alto do que o observado por Loureiro (2016) e Fernandes (2022) que estudando madeiras com 6 anos de idade de *C. torelliana* x *C. citriodora* e *C. citriodora* x *C. torelliana* encontraram teores variando, respectivamente, de 0,36% a 0,50% e de 0,45% a 0,73%. Loureiro *et al.* (2022) relataram que o teor de cinzas está relacionado ao teor de extrativos e à densidade básica da madeira, e que esse material mineral é prejudicial do ponto de vista bioenergético, pois pode causar incrustações em equipamentos e tubulações durante a combustão da biomassa, além de reduzir o poder calorífico do combustível.

Conforme evidenciado na Figura 30, a análise geral comparativa dos 34 materiais clonais investigados revela que os clones 11, 28 e 33 exibem teores de cinzas inferiores a 0,8%, variando de 0,68% a 0,72%, enquanto os clones 2, 9, 12, 17, 21, 22 e 25 registram teores superiores a 1%, variando de 1,02% a 1,11%. A avaliação por local de plantio ratificou a tendência observada na análise geral, destacando positivamente o clone 33, que foi implantado nos três locais e consistentemente demonstrou baixo teor de cinzas. Em contrapartida, o clone 25 se destaca por apresentar consistentemente um alto teor de cinzas em todos os locais de plantio em comparação com os demais materiais.

Figura 30 – Gráfico demonstrando o teor de cinzas predito via NIRS, para os 34 clones em estudo, visualizando de modo geral e específico para cada local de plantio. Em que: Médias seguidas pela mesma letra em um mesmo gráfico não diferem estatisticamente entre si, de acordo com o teste de média Scott-Knott com 95% de confiança.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise dos resultados preditos de todas as características da madeira pode ser observada na Tabela 10, onde uma escala de cores foi empregada para categorizar os resultados em quatro classes de valores: alto, médio a alto, médio a baixo e baixo. Essa análise, desenvolvida em virtude do número significativo de materiais clonais, visou facilitar a visualização das diferenças estatísticas evidenciadas nos testes de média.

A partir dessa análise, observa-se que os clones 12, 15, 16 e 17, que exibem os valores mais elevados de densidade básica, também demonstram índices elevados de lignina e extrativos. Considerando que o processo de produção de carvão é impactado positivamente com o uso de madeiras mais densas (LOUREIRO *et al.*, 2019) e com maior teor de lignina (LOUREIRO *et al.*, 2022), os clones citados são potencialmente indicados para a indústria de carvão.

Por outro lado, os materiais clonais 28 e 34, que apresentam simultaneamente baixos teores de lignina e extrativos, e elevado teor de holocelulose, também demonstraram valores de densidade básica inferiores. O processo de produção de celulose apresenta um melhor desempenho ao utilizar madeiras de baixo teor de lignina e extrativos (COSTA *et al.*, 2022) e, conseqüentemente, alto teor de holocelulose por aumentar a disponibilidade dos carboidratos (FERNANDES, 2022). Entretanto, a densidade básica da madeira elevada garante que o consumo específico em madeira do processo de polpação seja reduzido (GOMIDE *et al.*, 2010). Considerando essas características, os materiais clonais 11 e 23 destacam-se como os clones com maior potencial de aplicação na indústria de polpação, já que eles apresentam valores de médio a baixo de teores de lignina, extrativos e cinzas, alto teor de holocelulose, e densidade básica da madeira média a alta.

Tabela 10 – Resultados preditos para as características físico-químicas da madeira de híbridos de *Corymbia* spp.

Tratamento	DB ± DP (kg/m ³)	LT ± DP (%)	ET ± DP (%)	TH ± DP (%)	TC ± DP (%)	*Escala de cores			
						Valor alto	Valor médio a alto	Valor médio a baixo	Valor baixo
1	529 ± 14 b*	26,87 ± 0,35 e	3,62 ± 0,41 c	69,42 ± 0,65 e	0,98 ± 0,15 d				
2	518 ± 16 b	26,97 ± 0,40 e	3,65 ± 0,48 c	69,29 ± 0,57 d	1,06 ± 0,07 e				
3	519 ± 20 b	26,54 ± 0,34 d	4,57 ± 0,58 e	68,91 ± 0,51 d	0,91 ± 0,13 c				
4	520 ± 25 b	26,82 ± 0,36 e	4,06 ± 0,48 d	69,11 ± 0,70 d	0,87 ± 0,15 c				
5	542 ± 23 c	26,67 ± 0,42 e	4,52 ± 0,62 e	68,91 ± 0,81 d	0,82 ± 0,16 b				
6	539 ± 11 c	27,21 ± 0,29 f	3,76 ± 0,30 d	69,22 ± 0,47 d	0,79 ± 0,11 b				
7	549 ± 15 c	26,71 ± 0,33 e	3,92 ± 0,42 d	69,44 ± 0,57 e	0,82 ± 0,13 b				
8	525 ± 34 b	26,35 ± 0,45 d	3,55 ± 0,24 c	69,65 ± 0,45 e	0,99 ± 0,07 d				
9	527 ± 10 b	26,73 ± 0,42 e	4,43 ± 0,56 e	68,80 ± 0,76 c	1,03 ± 0,12 e				
10	546 ± 13 c	27,16 ± 0,24 f	3,91 ± 0,45 d	69,09 ± 0,47 d	0,88 ± 0,14 c				
11	534 ± 13 c	26,03 ± 0,50 c	3,36 ± 0,75 c	70,61 ± 1,10 g	0,68 ± 0,15 a				
12	564 ± 13 d	27,95 ± 0,35 h	4,97 ± 0,38 f	67,57 ± 0,50 a	1,05 ± 0,11 e				
13	535 ± 25 c	27,26 ± 0,41 f	5,34 ± 0,52 g	67,66 ± 0,62 a	0,89 ± 0,10 c				
14	542 ± 18 c	26,90 ± 0,31 e	4,59 ± 0,50 e	68,57 ± 0,57 c	0,94 ± 0,09 d				
15	560 ± 17 d	26,75 ± 0,60 e	4,44 ± 0,68 e	69,05 ± 1,02 d	0,86 ± 0,13 b				
16	556 ± 19 d	27,73 ± 0,40 h	4,63 ± 0,42 e	68,06 ± 0,51 b	0,86 ± 0,12 b				
17	563 ± 16 d	27,78 ± 0,29 h	5,27 ± 0,48 g	67,42 ± 0,53 a	1,02 ± 0,16 e				
18	540 ± 18 c	27,52 ± 0,42 g	4,01 ± 0,26 d	68,71 ± 0,52 c	0,88 ± 0,10 c				
19	534 ± 15 c	26,96 ± 0,31 e	3,91 ± 0,35 d	69,23 ± 0,47 d	0,81 ± 0,15 b				
20	519 ± 18 b	26,25 ± 0,37 c	4,86 ± 0,43 f	68,88 ± 0,57 d	0,93 ± 0,13 d				
21	541 ± 15 c	26,95 ± 0,40 e	4,37 ± 0,81 e	68,75 ± 0,92 c	1,08 ± 0,16 e				
22	515 ± 20 b	26,83 ± 0,30 e	4,40 ± 0,47 e	68,61 ± 0,54 c	1,06 ± 0,12 e				
23	535 ± 18 c	26,54 ± 0,34 d	3,40 ± 0,38 c	70,01 ± 0,71 f	0,94 ± 0,11 d				
24	512 ± 14 a	26,33 ± 0,28 d	3,91 ± 0,48 d	69,63 ± 0,55 e	0,90 ± 0,12 c				
25	523 ± 19 b	27,26 ± 0,32 f	4,51 ± 0,35 e	68,35 ± 0,49 c	1,11 ± 0,11 e				
26	542 ± 15 c	27,01 ± 0,40 f	3,92 ± 0,76 d	69,04 ± 0,96 d	0,97 ± 0,15 d				
27	534 ± 20 c	26,83 ± 0,29 e	4,57 ± 0,45 e	68,66 ± 0,53 c	0,91 ± 0,10 c				
28	499 ± 17 a	25,37 ± 0,54 a	2,74 ± 0,36 a	71,52 ± 0,72 h	0,72 ± 0,11 a				
29	519 ± 19 b	26,12 ± 0,31 c	4,11 ± 0,45 d	69,87 ± 0,54 f	0,82 ± 0,13 b				
30	534 ± 15 c	26,32 ± 0,49 d	3,39 ± 0,32 c	70,18 ± 0,69 f	0,94 ± 0,14 d				
31	528 ± 13 b	27,10 ± 0,35 f	3,49 ± 0,37 c	69,51 ± 0,64 e	0,83 ± 0,12 b				
32	541 ± 09 c	27,06 ± 0,26 f	4,05 ± 0,31 d	69,05 ± 0,41 d	0,91 ± 0,09 c				
33	502 ± 17 a	26,72 ± 0,27 e	3,14 ± 0,40 b	70,17 ± 0,50 f	0,68 ± 0,12 a				
34	517 ± 05 b	25,72 ± 0,38 b	3,35 ± 0,41 c	70,72 ± 0,49 g	0,83 ± 0,08 b				

Em que: DP – Desvio padrão; DB – Densidade básica; LT – Teor de lignina total; ET – Teor de extrativos totais; TH – Teor de holocelulose; TC – Teor de cinzas; e médias seguidas pela mesma letra em uma mesma coluna não diferem estatisticamente entre si, de acordo com o teste de média Scott-Knott com 95% de confiança.

6 Conclusão

A partir da metodologia empregada se pôde construir modelos de predição via espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS), com capacidade de estimar características física e químicas da madeira de híbridos de *Corymbia* spp. com 3 anos de idade, por meio da amostragem destrutiva de menos de 10% da população total de árvores presentes nos três plantios experimentais analisados.

Os modelos construídos com base na análise de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS-R) atingiram parâmetros de qualidade dentro do esperado. O modelo para predição de densidade básica da madeira alcançou um coeficiente de determinação da validação cruzada (R^2_{cv}) de 0,71 e raiz quadrado do erro médio da validação cruzada (RMSE_{cv}) de 19 kg/m³, com um erro relativo médio de predição (ER) estimado em 3,01%.

Quanto aos modelos preditivos de características químicas, para o teor de lignina total se atingiu um R^2_{cv} de 0,63, RMSECV de 0,58% e ER de 2,85%. O modelo para o teor de extrativos totais demonstrou R^2_{cv} de 0,72, RMSECV de 0,60% e ER de 14,12%, e o modelo para teor de holocelulose apresentou R^2_{cv} de 0,61, RMSECV de 1,05 e ER de 1,09%. Já o modelo para predição do teor de cinzas indicou parâmetros ligeiramente mais pobres que os demais, alcançando R^2_{cv} de 0,42, RMSECV 0,22 e ER 18,56%.

Por meio dos modelos construídos foi possível realizar a predição das propriedades da madeira das 1059 árvores de híbridos de *Corymbia*, onde os 34 materiais clonais analisados demonstraram características distintas. Os clones 11 e 23 apresentaram o melhor potencial para a indústria de produção de celulose, motivado pelo baixo teor de lignina e extrativos em comparação aos demais clones, bem como pela densidade básica caracterizada como média a alta. Já os clones 12, 15, 16 e 17 demonstraram potencial de aplicação na indústria de produção de carvão, devido à alta densidade básica da madeira e ao alto teor de lignina apresentado por esses materiais clonais.

Referências

- ABASOLO, M. *et al.* Deviant near-infrared spectra identifies *Corymbia* hybrids. **Forest Ecology and Management**, v. 304, p. 121-131, 2013.
- ALVES, I. C. N. *et al.* Caracterização tecnológica da madeira de *Eucalyptus benthamii* para produção de celulose kraft. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, p. 167-174, jan. - mar. 2011.
- ANTUNES, F. S. **Avaliação da qualidade da madeira das espécies *Acacia crassicarpa*, *Acacia mangium*, *Eucalyptus nitens*, *Eucalyptus globulus* e *Populus tremuloides***. 2009. 83 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais), Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2009.
- ARRIEL, T. G. *et al.* Developing near infrared spectroscopic models for predicting density of *Eucalyptus* wood based on indirect measurement. **Cerne**, v. 25, n. 3, 2019.
- ASSIS, T. F. Melhoria genética de *Eucalyptus*: desafios e perspectivas. In: Encontro Brasileiro de Silvicultura, 3., 2014, Campinas. **Anais [...]**. Curitiba: Malinovski, 2016. p. 113-133.
- BALDIN, T. **Avaliação da madeira de *Eucalyptus benthamii* Maiden & Cambage por espectroscopia no infravermelho próximo, com vistas à produção de celulose**. 2018. 78 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal), Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, 2018.
- BALDIN, T. *et al.* Modelos NIRS para as características químicas da madeira de *Eucalyptus benthamii* Maiden & Cambage. **Caderno de Ciências agrárias**, v. 12, p. 1-9, 2020.
- BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J.O. Potencialidade de espécies tropicais de eucalipto para a produção de celulose sulfato branqueada. **IPEF**, Piracicaba, n. 3, p. 9-36, 1976.
- BOSCHETTI, W. T. N. *et al.* Densidade e sua variação na madeira de eucalipto. In: Vidaurre, G. B. *et al.* **Qualidade da madeira de eucalipto provenientes de plantações do Brasil**, Vitória: EDUFES, 2020. p. 132-170.
- COELHO, M. U. **Avaliação tecnológica da madeira de *Pinus maximinoi* visando sua utilização industrial na produção de celulose kraft**. 2017. 92 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais), Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2017.
- COSTA, M. M. *et al.* Assessment of industrial performance for market pulp production between eucalypt and *Corymbia* hybrids clones. **Revista árvore**, v. 46, p. 1-8, 2022.
- COSTA, M. M. *et al.* Technical Evaluation of Hybrid Clones of *Corymbia* spp. to Produce Market Pulp. **Paper and Biomaterials**, v. 7, n. 3, p. 1-6, 2022. DOI: 10.1213/j.issn.2096-2355.2022.03.001

DOWNES, G. M. *et al.* Developing and evaluating a multisite and multispecies NIR calibration for the prediction of Kraft pulp yield in eucalypts. **Southern Forests**, v. 71, p. 155–164, 2009.

ESBENSEN, K. H.; SWARBRICK, B. **Multivariate Data Analysis**. Magnolia, Norway: CAMO Software AS, 2018.

ESTOPA, R. A. *et al.* Caracterização química da madeira de *Eucalyptus benthamii* por meio de espectroscopia NIR. **O papel**, v. 79, p. 75-81, 2017.

FERNANDES, M. A. M. **Análise da qualidade da madeira de híbridos de Corymbia para a produção de celulose kraft**. 2022. 66 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas. Pelotas. 2022.

FOELKEL, C. Os eucaliptos e os elementos não processuais na fabricação de celulose kraft. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**, 2011. Disponível em: <http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT24_ElementosNproces.pdf>. Acesso em: 13 Abril 2022.

FOELKEL, C. Qualidade da madeira do Eucalipto: Reflexões acerca da utilização da densidade básica como indicador de qualidade da madeira no setor de base florestal. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**, 2015. Disponível em: <http://eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT41_Densidade_Basica_Madeira.pdf>. Acesso em: 13 Abril 2022.

FOELKEL, C.; MORA, E.; MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. **6º Congresso Florestal Brasileiro**, Campos do Jordão, 22 a 27 setembro 1990. 21.

GOMIDE, J. L. *et al.* Análise de critérios de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose kraft. **Revista árvore**, Viçosa, v. 34, n. 2, 2010.

HILL, K.D., JOHNSON, L. A. S. Systematic studies in the Eucalyptus 7. A revision of the bloodwoods, genus *Corymbia* (Myrtaceae). **Telopea**, Sydney, v. 6, n. 3, p. 185-504, 1995.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). Relatório Anual 2023. São Paulo: **IBÁ**, 2023. Disponível em: <<https://www.iba.org/datafiles/publicacoes/relatorios/relatorio-anual-iba2023-r.pdf>>. Acesso em: 20 Dezembro 2023.

KENNARD, R. W.; STONE, L. A. Computer aided design of experiments. **Technometrics**, v. 11, n. 1, p.137-148, 1969.

LOPES, E. D. *et al.* Energy potential of wood from clones of *Eucalyptus* and *Corymbia* in different spacings. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 17, n. 3, p. 1-9, 2022. DOI: 10.5039/agraria.v17i3a1278

LOUREIRO, B. A. **Análise energética da madeira e do carvão de híbridos entre *Corymbia citriodora* (Hook.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson e *Corymbia torelliana* (F. Muell.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson**. 2016. 88 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira), Universidade Federal de Lavras. Lavras, 2016.

LOUREIRO, B. A. *et al.* Composição química estrutural da madeira do cruzamento entre *Corymbia citriodora* e *Corymbia torelliana*. *In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia da Madeira*, 3., 2017, Florianópolis. **Anais** [...] p. 1-7.

LOUREIRO, B. A. *et al.* NIR-based models for estimating selected physical and chemical wood properties from fast-growing plantations. **iForest**, v. 15, p. 372-380, 2022.

LOUREIRO, B. A. *et al.* Selection of superior clones of *Corymbia* hybrids based on wood and charcoal properties. **Maderas, Cienc. Tecnol.**, v. 21, n. 4, p. 619-630, 2019.

MARCHESAN, R. *et al.* Quality of charcoal from three species of the *Eucalyptus* and the *Corymbia citriodora* species planted in the south of Tocantins. **Floresta**, v. 50, n. 3, p. 1643-1652, 2020.

MEDEIROS, B. L. M. A. *et al.* 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.

MILAGRES, F. R. **Avaliação da madeira de híbridos de *Eucalyptus globulus* com *E. grandis* e *E. urophylla*, para produção de celulose, utilizando espectroscopia NIR**. 2009. 142 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2009.

MILAGRES, F. R. *et al.* Influência da idade na geração de modelos de espectroscopia NIR, para predição de propriedades da madeira de *Eucalyptus* spp. **Revista Árvore**, v. 37, n. 6, p. 1165-1173, 2013.

MIRANDA, L. *et al.* Phenotyping wood properties of *Corymbia torelliana* x *Corymbia citriodora* and *Eucalyptus dunnii* based on NIR spectra. **Wood Material Science & Engineering**, p. 1-10, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1080/17480272.2023.2228266>

MOUTINHO, V. H. P. **Influência da variabilidade dimensional e da densidade da madeira de *Eucalyptus* sp. e *Corymbia* sp. na qualidade do carvão**. 2013. 164 p. Tese (Doutorado em Recursos Florestais), Escola Superior de Agricultura "Luiz Queiroz", Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2013.

NETO, R. A. *et al.* Estimating hardness and density of wood and charcoal by near-infrared spectroscopy. **Wood Science and Technology**, v. 55, p. 215-230, 2021.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: A mature analytical technique with new perspectives – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1026, p. 8-36, 2018.

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.

OZAKI, Y. *et al.* Chapter 4: Spectral Analysis in the NIR Spectroscopy. *In*: OZAKI, Y. *et al.* **Near-Infrared Spectroscopy: Theory, Spectral Analysis, Instrumentation and Applications**. Singapore: Springer, 2021. p. 62-82.

OZAKI, Y.; HUCK, C. Chapter 1: Introduction. *In*: OZAKI, Y. *et al.* **Near-Infrared Spectroscopy: Theory, Spectral Analysis, Instrumentation and Applications**. Singapore: Springer, 2021. p. 3-10.

OZAKI, Y.; MORISAWA, Y. Chapter 2: Principles and Characteristics of NIR Spectroscopy. *In*: OZAKI, Y. *et al.* **Near-Infrared Spectroscopy: Theory, Spectral Analysis, Instrumentation and Applications**. Singapore: Springer, 2021. p. 11-35.

PEREIRA, A. K. S. *et al.* Determinação da composição química e potencial de polpação da madeira *Pterogyne nitens* Tul. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 29, p. 1490-1500, out./dez. 2019.

PERES, L. C. *et al.* Clonal Selection of *Corymbia* for energy and charcoal production. **Advances in Forestry Science**, v. 6, n. 3, p. 749-753, 2019. DOI: 10.34062/afs.v6i3.8293

SCANDINAVIAN PULP, PAPER AND BOARD. **SCAN-CM 43:95: Wood chips for pulp production**. Estocolmo: SCAN, 1995.

SEGURA, T. E. S. **Avaliação das madeiras de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Acacia mearnsii* para a produção de celulose kraft pelos processos convencional e Lo-Solids®**. 2012. 100 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais), Escola Superior de Agronomia "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. Piracicaba. 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 Recursos Florestais), Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2015.

SILVA, M. G. D. **Produtividade, idade e qualidade da madeira de *Eucalyptus* destinada à produção de polpa celulósica branqueada**. 2011. 94 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais), Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. Piracicaba. 2011.

SORENSEN, K. M. *et al.* Chapter 7: NIR Data Exploration and Regression by Chemometrics – A Primer. *In*: OZAKI, Y. *et al.* **Near-Infrared Spectroscopy: Theory, Spectral Analysis, Instrumentation and Applications**. Singapore: Springer, 2021. p. 127-189.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 204 cm-07: Solvent extractives of wood and Pulp**. Atlanta: Tappi Technology Park, 2007.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 207 cm-08**: Water solubility of wood and Pulp. Atlanta: Tappi Technology Park, 2008.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 211 om-12**: Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C. Atlanta: Tappi Technology Park, 2012.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 222 om-11**: Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Atlanta: Tappi Technology Park, 2011.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. **TAPPI T 264 cm-07**: Preparation of wood for chemical analysis. Atlanta: Tappi Technology Park, 2007.

TSUCHIKAWA, S.; KOBORI, H. A review of recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology. **Journal of Wood Science**, v. 61, p. 213-220, 2015.

TRAN, D. H. **NIR for Combined Selection in Hardwoods for Both Growth and Wood Properties**. 2014. 155 p. Tese (Doutorado), Escola de Agricultura e Ciências Alimentares, The University of Queensland. 2014.

VALENTE, B. M. D. R. T. A tendência das tecnologias florestais: clones de eucalipto. **Revista Opiniões**, v. 12, p. 31, 2015.

VALENTE, B. M. D. R. T. **Avaliação de clones híbridos de *Corymbia* para crescimento, qualidade da madeira e carvão vegetal na região do Rio Doce**. 2017. 95 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal), Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 2017.

WANG, Y. *et al.* A review of the application of near-infrared spectroscopy (NIRS) in forestry. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 57, n. 4, p. 300-317, 2021.