

FLAVIANA REIS MILAGRES

**ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA  
PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DA MADEIRA DE HÍBRIDOS DE  
*Eucalyptus* spp.**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2013

**Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e  
Classificação da Biblioteca Central da UFV**

T

M637e  
2013

Milagres, Flaviana Reis, 1982-

Espectroscopia de infravermelho próximo para predição de  
propriedades da madeira de híbridos de *Eucalyptus* spp. /

Flaviana Reis Milagres. – Viçosa, MG, 2013.

xi, 83 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Texto em português e inglês.

Orientador: José Lívio Gomide.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Madeira - Qualidade. 2. Espectroscopia de infravermelho.  
3. *Eucalyptus*. 4. Calibração. 5. Madeira – Química.

I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de  
Engenharia Florestal. Programa de Pós-Graduação em Ciência  
Florestal. II. Título.

CDD 22. ed. 634.9851

FLAVIANA REIS MILAGRES

**ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA  
PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DA MADEIRA DE HÍBRIDOS DE  
*Eucalyptus* spp.**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 15 de março de 2013.

---

Prof.<sup>a</sup>. Ana Márcia Ladeira de Carvalho

---

Prof. Humberto Fantuzzi Neto

---

Prof. Claudio Mudado Silva

---

Prof.<sup>a</sup>. Andreia da Silva Magaton

---

Prof. José Lívio Gomide  
(Orientador)

A **Deus**  
À minha Mãe, **Maria Aparecida**  
À minha Irmã, **Marina**  
Ao **Adham**  
À minha **família**  
Aos **amigos**  
**Dedico.**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, pela existência.

A minha mãe, irmã e todos os meus familiares que de uma forma ou de outra, sempre me apoiaram.

Agradeço aos mestres, com os quais eu muito aprendi.

Ao professor Jorge Luiz Colodette pela amizade e orientações.

Ao Professor José Lívio Gomide pela confiança e pela orientação durante o mestrado e doutorado.

Aos professores do laboratório de Celulose e Papel: Rubens Chaves de Oliveira e Cláudio Mudado, pelos ensinamentos.

Ao Professor Humberto Fantuzzi Neto pela amizade e discussões sobre NIRS.

Aos membros da banca pela colaboração com este trabalho.

A Universidade Federal de Viçosa, funcionários e amigos do Laboratório de Celulose e Papel.

A University of Georgia – EUA, e aos seus colaboradores: Professor Laurence Schimleck, Doctor Finto Antony e Professor Jorge Luiz Matos.

Ao Departamento de Engenharia Florestal, onde passei 11 anos matriculada.

Ao Adham pelo carinho e companheirismo.

Aos velhos e novos amigos que compartilharam comigo os momentos de alegrias e tristezas, e também aqueles que estiveram presentes durante minha estadia na UGA.

Ao conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela concessão das bolsas de estudo.

À todos, que de alguma forma me apoiaram, o meu muito obrigada.

## SUMÁRIO

RESUMO .....	vii
ABSTRACT .....	x
INTRODUÇÃO GERAL .....	1
<i>CAPÍTULO I</i> .....	5
USING NEAR INFRARED SPECTROSCOPY FOR THE PREDICTION OF WOOD QUALITY OF <i>EUCALYPTUS</i> HYBRIDS FROM THREE SITES IN BRAZIL .....	5
ABSTRACT .....	5
INTRODUCTION .....	6
MATERIAL AND METHODS .....	9
Sample selectionSample preparation .....	9
Wood physical-chemical analyses .....	9
Kraft pulping .....	10
Collection of NIR Spectra .....	11
NIRS calibration and validation .....	11
Assessment of calibration performance .....	12
RESULTS AND DISCUSSION .....	13
Calibration .....	15
Validation .....	17
CONCLUSIONS .....	23
ACKNOWLEDGEMENTS .....	23
REFERENCES .....	24
<i>CAPÍTULO II</i> .....	30
ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA PREDIÇÃO DA QUALIDADE DA MADEIRA DE <i>EUCALYPTUS</i> SPP. NA REGIÃO DO DAP E DA ÁVORE INTEIRA .....	30
RESUMO .....	30

NEAR INFRARED SPECTROSCOPY FOR PREDITION OF EUCALYPTUS WOOD QUALITY USING INCREMENT CORE AND WHOLE TREE SAMPLING .....	32
ABSTRACT .....	32
INTRODUÇÃO .....	33
MATERIAL E MÉTODOS .....	35
Material.....	35
Preparação das amostras para leituras no espectrofotômetro NIR .....	35
Análises físico-químicas das madeiras .....	36
Polpação kraft .....	37
Análises de Componentes Principais (PCA) .....	37
Desenvolvimento, seleção e validação dos modelos NIRS .....	38
RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
Caracterização da madeira dos híbridos de eucaliptos .....	40
Espectros NIR.....	41
Análise de componentes principais (PCA).....	42
Calibrações NIRS .....	43
Predições NIRS.....	44
CONCLUSÕES.....	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48
<i>CAPÍTULO III</i> .....	51
SAMPLES SELECTION FOR NEAR INFRARED SPECTROSCOPY CALIBRATION MODELS FOR PREDICTION OF <i>EUCALYPTUS HYBRIDS</i> WOOD PROPERTIES.....	51
Abstract .....	51
MATERIAL AND METHODS .....	54
Samples Origin .....	54
Chemical analysis and pulping yield determination .....	54
Near-infrared spectroscopy .....	55
NIRS calibrations and validations.....	55
RESULTS AND DISCUSSION .....	56
CONCLUSIONS .....	64
REFERENCES .....	65
<i>CAPÍTULO IV</i> .....	66

INFLUÊNCIA DA IDADE NA GERAÇÃO DE MODELOS DE ESPECTROSCOPIA NIR PARA PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DA MADEIRA DE <i>EUCALYPTUS</i> SPP. ....	66
THE INFLUENCE OF AGE ON NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY MODELS FOR THE PREDICTION OF <i>EUCALYPTUS</i> SPP. WOOD PROPERTIES .....	67
1. INTRODUÇÃO.....	68
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	70
2.1 Material .....	70
2.2 Preparo de amostras para leituras no espectrofotômetro NIR.....	70
2.3 Calibrações e validações NIRS .....	71
2.4 Seleção das calibrações .....	72
3. RESULTADOS .....	73
3.1 Calibrações NIRS .....	73
3.2 Predições NIRS .....	76
4. DISCUSSÃO .....	77
5. CONCLUSÃO.....	79
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	79
CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	83



## RESUMO

MILAGRES, Flaviana Reis, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2013. **Espectroscopia de infravermelho próximo para predição de propriedades da madeira de híbridos de *Eucalyptus* spp.** Orientador: José Lívio Gomide. Coorientadores: Jorge Luiz Colodette e Rubens Chaves de Oliveira.

A madeira é mundialmente considerada uma importante matéria prima, principalmente para as indústrias de celulose e papel. As indústrias nacionais produtoras de polpa celulósica e papel buscam cada vez mais ampliar a produção, e conseqüentemente, aumentando a demanda por madeira. Em resposta à essa pressão, as indústrias buscam identificar as melhores árvores e otimizar a produtividade com a qualidade da madeira. Para tanto, informações de determinadas propriedades da madeira devem ser obtidas de forma rápida para auxiliar nas seleções de árvores para plantios florestais comerciais. Comtemplando esse propósito, algumas técnicas de seleções de árvores tem sido utilizadas, sendo que uma das mais promissoras é a espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS). A técnica NIRS nos últimos anos tem despertado crescente interesse nas pesquisas, principalmente depois que surgiram melhorias na instrumentação e análise de dados. Dentre as vantagens oferecidas podem ser mencionadas, a rapidez e simplicidade no preparo de amostras, baixo custo e não uso de reagentes químicos. Este estudo foi dividido em 4 capítulos, onde foram avaliadas as caracterizações e predições das madeira de *Eucalyptus* spp. via espectroscopia NIR. Capítulo I – “Using near infrared spectroscopy for the prediction of *Eucalyptus* hybrids wood quality from three sites in Brazil”, teve como objetivo o desenvolvimento de modelos para predizer as propriedades químicas, física e de polpação da madeira de híbridos de *Eucalyptus* spp. do projeto Genolyptus. Foram utilizadas 193 amostras provenientes de três locais (Rio Grande do Sul, Minas Gerais e São Paulo) divididas entre grupos de calibração e predição, e assim, foram gerados modelos para cada local separadamente e também modelos gerais. Os melhores modelos foram selecionados com base no coeficiente de determinação, relação de desempenho do desvio (RPD) e erro padrão da predição (SEP). A regressão de mínimos quadrados parciais (PLS) foi utilizada para correlacionar dados provenientes de laboratório com dados espectrais coletados de amostras de cavacos da árvore inteira. Os modelos para rendimento, lignina S/G e

extrativos mostraram altas correlações para os modelos individuais por local e também para os modelos globais. Os modelos para densidade básica, lignina e carboidratos mostraram altos coeficientes de determinação para os modelos globais, e para alguns dos modelos locais. Em geral, os modelos desenvolvidos com todos os dados podem ser utilizados para predizerem as características da madeira, e alguns modelos específicos também podem ser utilizados quando uma maior precisão é requerida nos programas de melhoramento. No Capítulo II – “Espectroscopia de infravermelho próximo para predição da qualidade da madeira de *Eucalyptus* spp. utilizando espectros na região do DAP”, o objetivo foi a utilização da NIRS para desenvolvimento de modelos de predição para características físicas, químicas e de polpação da madeira, e para isso, foram utilizados dois métodos de amostragem: destrutivo (amostragem de cavacos da árvore inteira) e não destrutivo (amostragem de baguetas no DAP). Os resultados dos coeficientes de determinação para amostragens no DAP foram inferiores aos valores dos modelos desenvolvidos com espectros da árvore inteira, porém, algumas propriedades, tais como densidade básica, lignina total e relação S/G podem ser utilizadas na seleção dos híbridos de *Eucalyptus* spp.. O Capítulo III – “Sample selection for near infrared spectroscopy calibration models for prediction of *Eucalyptus* hybrids wood properties” teve o objetivo de avaliar técnicas de amostragens espectrais para modelagem usando três algoritmos: Cadex, Duplex e também método de seleção baseado em análises de laboratório (Ranking). Foram utilizados diferentes tamanhos de grupos para calibração e validação dos modelos para o teor de lignina, relação S/G e rendimento em polpa da madeira. Os resultados estatísticos mostraram que 75% dos dados utilizados para o grupo de calibração foram suficientes para desenvolvimento dos modelos. As técnicas de Ranking e Duplex mostraram similaridades nos modelos NIRS desenvolvidos, sendo possível reduzir custos e tempo na seleção de espectros para as análises NIRS. Capítulo IV – “Influência da idade na geração de modelos de espectroscopia NIR para predição de propriedades da madeira de *Eucalyptus* spp.”. Foram desenvolvidos modelos NIRS para as propriedades de densidade básica, teor de lignina e extrativos da madeira, em 136 amostras com idade de 3 a 7 anos, onde foram feitas análises químicas, física e coleta de espectros NIRS de cavacos moídos da madeira. Os modelos foram desenvolvidos por regressão de mínimos quadrados parciais e testados por validações externas com indivíduos de diferentes idades. Os resultados

dos coeficientes de determinação da calibração foram de 0,84 a 0,89 para densidade básica, 0,72 a 0,88 para lignina e 0,92 a 0,98 para extrativos da madeira. Os valores do desempenho do desvio (RPD) mostraram que predições de amostras com idades diferentes das amostras que participaram no desenvolvimento do modelo não apresentaram consideráveis predições, exceto para modelos de densidade básica com idades de 3 e 7 anos com capacidade para prever amostras entre 4 e 6 anos.

## ABSTRACT

MILAGRES, Flaviana Reis, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2013. **Near infrared spectroscopy for prediction of Eucalyptus spp. hybrids wood properties.** Adviser: José Lívio Gomide. Co-advisers: Jorge Luiz Colodette and Rubens Chaves de Oliveira.

Wood is considered the most important raw material for the pulp and paper industry. Brazilian pulp and paper mills are continuously seeking production increases due to increasing demand for wood. The mills seek to identify the best trees and to optimize productivity and wood quality. Rapid acquisition of information about wood properties is required for decisions to be taken in the selection of trees for forest plantations. Some tree selection techniques have been used for this purpose, among which near-infrared spectroscopy (NIRS) is one of the most promising. The NIRS technique has been of increasing interest in research, especially since improvements in instrumentation and data analysis have emerged. Among the advantages that may be mentioned are speed and simplicity of sample preparation, low cost, and non-use of chemical reagents. This study is divided into four papers for characterization and prediction of Eucalyptus spp. by NIRS. Chapter I, "Using Near-Infrared Spectroscopy for the Prediction of Wood Quality of Eucalyptus Hybrids from Three Sites in Brazil", aims at the development of models to predict the physical-chemical and pulping properties of the Eucalyptus spp. hybrids from the Genolyptus project. A total of 193 samples from three locations (Rio Grande do Sul, Minas Gerais, and São Paulo) were divided between calibration and prediction groups, and thus global models were generated as well as models for each site separately. The best models were selected based on the coefficient of determination, the ratio of performance to deviation (RPD), and the standard error of prediction (SEP). Partial least squares (PLS) regression was used to correlate laboratory data with spectral data collected from samples of whole tree chips. Among the models of yield, S/G ratio, and extractives, the individual models for each location and the global models showed high correlations. Among the models of basic density, lignin, and carbohydrates, the global models and some of the local models showed high coefficients of determination. In general, the joint dataset provided good predictions of the wood's chemical, physical,

and pulping properties with sufficient accuracy, and some specific models may be used when precision is required for breeding programs. In Chapter II, "Near-Infrared Spectroscopy for Prediction of Eucalyptus Spp. Wood Quality Using Increment Core Sampling", the goal was to use NIRS to develop predictive models of the physical, chemical, and pulp properties of the wood. For this, two sampling methods were used: destructive (whole-tree chip sampling) and nondestructive (increment core sampling). The coefficient of determination for the increment core samples was lower than those of models developed with spectra of the whole tree, but some properties, such as density, total lignin, and S/G ratio can be used in the selection of Eucalyptus spp. hybrids using increment core spectra. Chapter III, "Samples Selection for Near-Infrared Spectroscopy Calibration Models for Prediction of Eucalyptus Hybrids' Wood Properties", aimed to evaluate spectra sampling techniques using three algorithms: CADEX, DUPLEX, and a selection method based on laboratory analysis (Ranking). Different sizes of groups were used for calibration models and validation of lignin content, S/G ratio, and pulp yield. The statistical results showed that the use of 75% of the data for the calibration group was sufficient to develop the models. The Ranking and DUPLEX techniques showed similarities in the NIRS models developed and it is possible to reduce costs and time in the selection of NIRS spectra for analysis. The purpose of Chapter IV, "The Influence of Age on Near-Infrared Spectroscopy Models for Prediction of Wood Physical and Chemical Properties of Eucalyptus Spp.", was the development of NIRS models for the basic density, lignin, and extractives content of the wood of different age groups. A total of 136 samples aged 3–7 years were used to analyze basic density, total lignin, and extractives contents and NIRS spectra collection of milled wood chips. The models were developed by PLS regression and tested by external validations with individuals of different ages. The results for the coefficient of determination of calibrations were 0.84 to 0.89 for basic density, 0.72 to 0.88 for lignin total, and 0.92 to 0.98 for wood extractives. The values of ratio of performance to deviation (RPD) did not show significant predictions when the models had different ages from the samples used in the prediction, except for basic density models with ages of 3 and 7 years, which had the ability to predict properties of samples aged 4 and 6 years.

## INTRODUÇÃO GERAL

As indústrias de polpa celulósica e papel, em parceria com instituições de pesquisa, vem concentrando atenção no controle da qualidade da madeira e da polpa celulósica obtida. O processo kraft de polpação é, atualmente, responsável por mais de 95% de toda a produção mundial de polpa celulósica. A busca por redução no consumo específico da madeira, pelas indústrias de celulose, segue a linha de plantios clonais cada vez mais produtivos e com alta uniformidade das florestas (Gomide et al., 2005).

O Brasil possui apenas 0,3% do seu território ocupado por florestas plantadas, sendo que 81,2% destes plantios são provenientes de espécies do gênero *Eucalyptus*, devido à sua adaptabilidade de se desenvolver em diferentes condições edafoclimáticas, facilidade de propagação vegetativa e também rápido crescimento; e 14,4% provenientes de espécies do gênero pinus (Bracelpa, 2010).

A produtividade média florestal para as espécies de eucaliptos subiu de 24 para 44 m<sup>3</sup>/ha/ano e para o gênero pinus subiu de 19 para 38 m<sup>3</sup>/ha/ano entre os anos de 1980 até 2011, o equivalente à 83 e 100% de crescimento, respectivamente (Bracelpa, 2010).

Os avanços tecnológicos, tais como os programas de seleção e melhoramento florestal, buscam não só aumentar a produtividade florestal, referentes aos parâmetros silviculturais, mas também avaliar várias propriedades de qualidade da madeira, tais como parâmetros físicos, químicos, anatômicos e da polpa celulósica. Assim surge a expectativa de se produzir cada vez mais polpa celulósica sem aumentar as áreas de plantio.

Na busca por um maior patamar de produtividade e qualidade da madeira, os híbridos de eucaliptos vem adquirindo grande importância. Diferentes espécies possibilitam a associação de características diferenciadas que demonstram rapidez no crescimento e excelentes parâmetros no processo de produção de celulose e papel.

No ano de 2002 foi estabelecido no Brasil, com apoio do Ministério de Ciência e Tecnologia, 12 empresas nacionais de celulose e sete universidades, o Projeto Genolyptus. O objetivo básico deste projeto foi realizar o sequenciamento do genoma do *Eucalyptus*, visando desenvolver conhecimentos necessários de melhoria da qualidade da madeira, para produção de polpa celulósica e papel. Foram realizados cruzamentos entre diferentes espécies de *Eucalyptus* e um total de 18000 mudas foram plantadas em diferentes regiões do país.

Com o grande número de indivíduos gerados, surgiu a dificuldade de se analisar a qualidade da madeira de todos os indivíduos. Sendo assim, dentre as técnicas existentes, foi selecionada a técnica de Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIRS - Near Infrared Spectroscopy), com análises rápidas e suficientemente precisas para o objetivo almejado.

A espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) é a medição da intensidade da absorção/reflexão de luz infravermelha próxima, que vai de 780 à 2500 nm no espectro eletromagnético. A alta intensidade das bandas de absorção no infravermelho próximo pode ser encontrado em moléculas com bandas X-H, onde X pode ser igual à C, O, N e  $-C=O$ . Normalmente todos os componentes orgânicos e alguns inorgânicos podem ser analisados usando a NIRS (Pasquini, 2003).

A espectroscopia NIR é um método rápido de análises para uma vasta gama de materiais ou número de parâmetros físicos e químicos. Assim, por ser um método rápido e preciso, não requer utilização de reagentes químicos e preparação simples das amostras, a técnica NIRS tem se tornado atrativo entre os métodos instrumentais.

Na área florestal, as pesquisas com espectroscopia NIR se iniciaram na década de 1990, impulsionadas pela revolução digital da época, com os trabalhos de Birkett e Gambino (1998). A técnica NIRS tornou-se uma ferramenta de análises secundárias rápidas para os componentes lignocelulósicos da madeira (considerando que as análises primárias eram provenientes de métodos laboratoriais tradicionais). Mais tarde, foi difundida para as características físicas de densidade e resistência à compressão, teor de umidade, e degradação química (Hoffmeyer & Pedersen, 1995).

O objetivo deste trabalho foi a avaliação das características física, químicas e de polpação da madeira dos híbridos de *Eucalyptus* do projeto Genolyptus, e em decorrência do grande número de amostras foi empregada a técnica NIRS. O trabalho foi dividido em 4 capítulos: **Capítulo I**, intitulado “**Using near-infrared spectroscopy for the prediction of wood quality of *Eucalyptus* hybrids from three sites in Brazil**”, mostrou os resultados de calibrações NIRS e de suas predições utilizando espectros coletados de cavacos de madeira da árvore inteira.

**Capítulo II**, intitulado “**Espectroscopia de infravermelho próximo para predição da qualidade da madeira de *Eucalyptus* spp. na região do DAP e da árvore inteira**” foram comparados modelos de predições NIRS com espectros coletados de baguetas na região do DAP, e espectros coletados de cavacos da árvore inteira para os parâmetros de lignina total, lignina S/G, extrativos, glicanas, xilanas, densidade básica, álcali ativo e rendimento depurado da madeira dos híbridos.

Um grande desafio se constitui o problema da escolha aleatória e o tamanho do conjunto de dados para desenvolvimento de modelos de calibração NIRS, e assim, representar toda a variabilidade dos parâmetros à serem estudados. O **Capítulo III**, intitulado “**Samples selection for near infrared spectroscopy calibration models for prediction of Eucalyptus hybrids wood properties**” estudou métodos de seleção para diferentes tamanhos de grupos para calibração e validação NIRS. Os indivíduos com valores extremos seriam os desejados no caso do melhoramento florestal, que busca por indivíduos com valores fora do padrão de distribuição normal.

No **Capítulo IV**, intitulado “**Influência da idade na geração de modelos de espectroscopia NIR para predição de propriedades da madeira de *Eucalyptus* spp.**” foram desenvolvidos modelos NIRS com clones de diferentes idades e feitas validações externas dos modelos.



## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL- BRACELPA. Disponível em: [www.bracelpa.org.br](http://www.bracelpa.org.br), **Relatório Estatístico**, 2010-2011. Acesso em janeiro de 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL- BRACELPA. Disponível em [www.bracelpa.org.br](http://www.bracelpa.org.br), **Dados do Setor**, Outubro 2011. Acesso em janeiro de 2013.

BIRKETT, M. D., GAMBINO, M. J. T. Estimation of pulp kappa number with near infrared spectroscopy. **Tappi Journal**, v. 72, p. 193–197, 1998.

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

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

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.

HOFFMEYER, P. PEDERSEN, J.G. Evaluation of density and strength of Norway spruce wood by near-infrared reflectance spectroscopy. **Holz als Rohund Werkstoff**, 53: 165–170, 1995.

**USING NEAR INFRARED SPECTROSCOPY FOR THE PREDICTION OF WOOD QUALITY OF *Eucalyptus* HYBRIDS FROM THREE SITES IN BRAZIL**

**ABSTRACT**

Recent developments in near-infrared spectroscopy (NIRS) techniques have shown that important physical, chemical, and pulp properties of wood can be estimated rapidly without any destructive sampling of trees. The objective of this study was to develop multivariate calibration models using NIRS to predict pulping, chemical, and physical properties of *Eucalyptus* hybrids developed through the Genolyptus program. Around 193 trees aged 5 years were collected from three experimental plantations located in Rio Grande do Sul State (67 trees from Fibria), Minas Gerais State (62 trees from Cenibra), and Sao Paulo State (64 trees from Lwarcel) in Brazil. Partial least squares (PLS) regression models (using full cross-validation and a maximum of 15 factors) were developed for total lignin, syringyl/guaiacyl (S/G) ratio, extractives content, carbohydrates, basic density, and kraft pulping properties of the wood using the lab data and spectral information collected from the sawdust samples, which represent the whole tree. Both site-specific calibrations and a global calibration were developed for each of the properties analyzed. The best models were selected based on the coefficient of determination, ratio of performance to deviation, and standard error of validation. The performance of the models was also assessed using a validation dataset. Both site-specific and global models performed better for pulp yield, S/G ratio, and extractives. However, only global models were found to be better for properties such as basic density, lignin content, and carbohydrates, except that some site-specific models performed better for some properties. In general, the joint dataset provided good predictions of the wood's chemical, physical, and pulping properties with sufficient accuracy and some specific models may be used when precision is required for breeding programs.

Key words: Genolyptus project; *Eucalyptus*; pulp; NIRS; calibration; prediction

## INTRODUCTION

Brazil is the largest producer of bleached *Eucalyptus* pulp in the world, with an annual pulp production of 11.8 million tons and it ranks fourth globally in terms of all pulp products. Demand for pulp and its related products has been increasing at over 7.2% per year recently and it is essential to have sufficient raw material to meet demand (Bracelapa, 2011). Increasing the productivity of existing *Eucalyptus* plantations through using genetically improved planting material and intensive silvicultural practices is one strategy to meet future needs. To this end, tree breeding programs have been established in Brazil with the objective of developing genetically improved trees having more rapid growth rate and an increased pulp yield. Genolyptus is a Brazilian network for *Eucalyptus* genome research established with the objective of sequencing the *Eucalyptus* genome facilitating the development of better progenies for the future. This project involves a nationwide network of universities and forest industries, with the aim of developing fast growing, highly productive hybrid Eucalypts through an integrated molecular breeding approach (Grattapaglia, 2003) which includes genome sequencing, molecular mapping and use of advanced data analysis techniques. These technologies, along with classical genetics, open a range of opportunities to accelerate breeding programs and are expected to have a direct impact on productivity and wood quality.

An understanding of wood properties (physical, chemical and anatomical) important for pulping and pulp quality is essential to identify the best hybrids developed through the Genolyptus program. In addition, information on wood characteristics helps manufacturers to make better decisions on the quantity of chemical reagents to be used, required cooking time, expected pulp yield and the solids content of the residual liquor (Wehr, 1991), which collectively improves pulp production. For example, lignin in wood negatively affects the pulping process and more lignin results in a decreased pulp yield and quality (Chang and Sarkanen, 1973). One option to overcome this problem is to develop *Eucalyptus* clones having wood with low lignin and extractives contents or high S/G ratio. In *Eucalyptus*, lignin is composed of syringyl (S) and guaiacyl (G) units derived from sinapyl alcohol and coniferyl alcohol, respectively. The S units help the chemical delignification during pulping, thus wood with higher S/G ratio can be more easily delignified giving an increase in pulp yield (Collins et al. 1990; Wallis et al. 1996; González-villa et al. 1999; Del Rio et al. 2005; Sixta, 2006). Therefore, S/G ratio is considered as an important characteristic for the selection of *Eucalyptus* clones.

Extractives are present in the wood as non-structural components and are typically lipophilic in nature, but can be removed almost entirely during kraft pulping; decreasing from 4% in wood to less than 0.5% in unbleached kraft pulp (Laine and Stenius, 1994). Extractives can be released at different stages of the pulping process and results in "pitch" formation, which are deposits of extractives in the pulp machinery. Extractives lower pulp yield and lead to an increased consumption of reagents. Given the negative impact of extractives in the pulping process and their impact on pulp quality, development of clones with low extractive content should be a priority of breeding programs (Almeida and Silva, 2001; Barbosa et al., 2005; Gomide et al., 2005).

Hemicelluloses; polymers of D-glucose, D-galactose, D-xylose, D-mannose, and L-arabinose, D-glucuronic acid, D-galacturonic and 4-O-metilglicurônico (Sjöström, 1993; Burnes 2000), are highly important components of the wood and drive the chemical interactions among fibers, water, lignin and chemical reagents during pulp production (Salmen et al., 1999). Hemicelluloses affect cellulose yield during pulping and have an important role in properties of the pulp and paper produced (Britt, 1970; Colodette, 2005). One of the most desired effects of retaining hemicellulose in the pulp is the increased resistance of the paper to printing and writing. However, the proportion of hemicelluloses retained in the pulp depends on the pulping process (Danielsson and Lindstrom, 2005) and also the species used in the cooking process.

Evaluation for wood characteristics of large number of *Eucalyptus* hybrids requires appropriate sampling protocols and cheap, fast and accurate estimation techniques. Recent development has shown that most of the mechanical, physical and chemical properties of wood can be estimated using near infrared (NIR) spectroscopy (Schimleck and Evans 2004; Schimleck et al. 2005a; Schimleck et al. 2005b; Schimleck et al. 2006b). NIR spectroscopy is inexpensive and rapid and can be used to analyze a large number of wood samples with minimal sample preparation (Pasquini, 2003), but the technique relies on good calibration models. Examples of wood property calibrations based on *Eucalyptus* grown in Brazil have been reported. For example, Tyson et al. (2009) reported calibration models for density, lignin content and pentosan content having  $R^2$  values greater than 0.75 for *Eucalyptus* spp.. Calibrations for S/G ratio have not been reported for eucalyptus from Brazil; however, Baillères et al. (2002) used NIR spectroscopy to evaluate the extractive content and S/G of *Eucalyptus* hybrid progeny and observed that NIR spectroscopy can be used effectively to predict characteristics linked with S/G ratio. Alves et al. (2006) analyzed the H/G (p-

Hydroxyphenyl/Guaiacyl) ratio in wood of gymnosperms and developed models based on NIR spectra to predict this property.

It is essential to have an understanding of variation of all the above wood properties in *Eucalyptus* hybrids for a successful breeding program (for proper selection of clones) and to increase the pulp yield and quality. The primary objective of this study was to use NIR spectroscopy to estimate the pulp yield, active alkali, lignin content, extractive content, S/G ratio, carbohydrates and basic density of *Eucalyptus* hybrids developed by the Genolyptus program. The effectiveness of NIR spectroscopy to predict pulp yield and physical-chemical properties was tested by developing site specific models and a global model combining data from all sites.

## **MATERIAL AND METHODS**

### **Sample selectionSample preparation**

A total of 193 *Eucalyptus* hybrid trees were destructively sampled from experimental plantations in Rio Grande do Sul State (67 trees), Minas Gerais State (62 trees) and São Paulo State (64 trees), Brazil, after their 5<sup>th</sup> growing season. These three plantations represented the Fibria, Cenibra and Lwarcel pulp mills in each region and are referred to by these mill names for the remainder of the manuscript. The plantations were established using hybrids developed by crossing elite genetic material from *Eucalyptus grandis*, *E. urophylla*, *E. globulus* and *E. dunnii* as part of the Genolyptus project. Each experimental plantation was approximately 18.5 hectares in size and trees were planted at a spacing of 3 by 3 meters.

Bolts 0.50 m in length were sampled at 0, 25, 50, 75 and 100 percent of commercial height (which is height to a top diameter of 7 cm) from each sampled tree. The bolts were chipped using a laboratory chipper having two classifying screens (40 by 40 and 5 by 5 mm) and chips from each tree were mixed using a rotating homogenizer with 260 liter capacity for at least 10 minutes. The chips were then graded using a 16 by 16 mm sieve to homogenize chip size. Chips with knots and defects were removed during grading. The chips were air dried and stored in polyethylene bags to minimize moisture absorption from the atmosphere.

### **Wood physical-chemical analyses**

Mixed chip samples from each tree were converted into sawdust using a Willey mill and graded using 40 and 60 mesh screens. Sawdust was stored in a controlled chamber (25°C and 50 percent humidity) and all the chemical analysis; total lignin, Syringyl/Guaiacyl ratio, extractives content and carbohydrates were performed on subsamples collected from this sawdust.

Wood extractives content in acetone was measured following TAPPI standard (T 280 pm-99). Lignin content was measured following two procedures. The amount of acid insoluble lignin (Klason lignin) was measured following the procedure explained by Gomide and Demuner (1986), while acid soluble lignin was measured using a UV/Visible spectrophotometer following the procedure of Goldschimid (1971). Total lignin content was estimated by adding soluble and insoluble lignin content.

S/G ratio was determined using oxidation of the extractives-free sawdust with nitrobenzene following the procedure of Lin and Dance (1992). The extracts obtained after oxidation were analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) using a solvent system consisting of a mixture of acetonitrile:water (1:6 v/v) at pH 2.6, adjusted using a solution of trifluoroacetic. The column temperature used was 40 °C at a mobile phase flow rate of 1.0 mL/minute. For quantification of derivatives of syringyl and guaiacyl units, vanillin and syringaldehyde standards were used.

Carbohydrate content was determined using liquid chromatography (HPLC) following the procedure of Wallis et al. (1996). SCR-101P column was used; mobile phase: ultrapure water; flow: 0.6 mL/min; cell temperature: 60 °C; and detector RID (refractive index).

Wood basic density was determined directly on the chips following the procedure explained by the Brazilian Association of Technical Standards (NBR 11941).

### **Kraft pulping**

Kraft cooking was carried out in a rotary batch digester equipped with four individual reactors, having a two liter capacity each, permitting four cooks per batch. These digesters were electrically heated and equipped with thermometer and pressure gauge. Cooking time and temperature in the digester were monitored by an electronic controller coupled to computer. The temperature sensor was a PT100 and was kept in direct contact with the chips and cooking liquor. Different charges of active alkali (about 16, 18, 20 and 22 percent), expressed as NaOH, were used in order to develop wood delignification curves. These alkali charges were selected based on a preliminary study and aimed to achieve a kappa number close to 17 in the middle part of the delignification curve. The parameters used for all Kraft pulping in this study are in Table 1.

Table 1. Parameters used for kraft pulping to achieve kappa number close to 17

Parameters	
Chips (dry weight basis)	250 g
Sulfidity	25%
Liquor/wood ratio	4/1
Maximum pulping temperature	170 °C
Time to reach the maximum temperature	90 minutes
Time at maximum temperature	60 minutes

The screened pulp was centrifuged to a pulp consistency of approximately 30 percent and pulp yield was estimated based on dry weight of wood used for pulping and final pulp derived.

Screened pulps were analyzed according to the Tappi standard for kappa number determination (T236 cm-85) and the concentration of reagents in the residual liquor were determined using the ABC technique of Grace et al. (1989).

### **Collection of NIR Spectra**

The sawdust samples were later milled in a cyclone mill to achieve uniform particle size. After milling, the sawdust samples were conditioned to 26<sup>0</sup>C temperature and 50 percent humidity for 48 hours for NIR analysis. NIR diffuse reflectance spectra were collected from the milled wood samples using a Foss NIRSystems 5000 spectrophotometer fitted with a spinning sample module. Two spectra were collected from each sample and the spectra averaged. Resolution was 2 nm over the wavelength range 1100-2500 nm.

### **NIRS calibration and validation**

Spectral data were exported from WinISI<sup>®</sup> software to The Unscrambler<sup>®</sup> software 9.6, to develop calibration models for each individual property. Calibrations were developed using non-transformed spectral data and spectral data pre-processed using one of the following methods: 1) Savitzky and Golay (1964) filtering 2) first derivative and 3) second derivative. The spectral data collected from 193 samples were divided randomly into calibration (75%) and external validation (25%) sets using ranking. The lab measured data along with corresponding spectra were used to develop Partial Least Squares (PLS) regression calibrations. The validation data was used to evaluate the performance of the calibrations (Burns and Ciurczak, 2008). A general frame work used for the calibration and validation is presented in Figure 1.



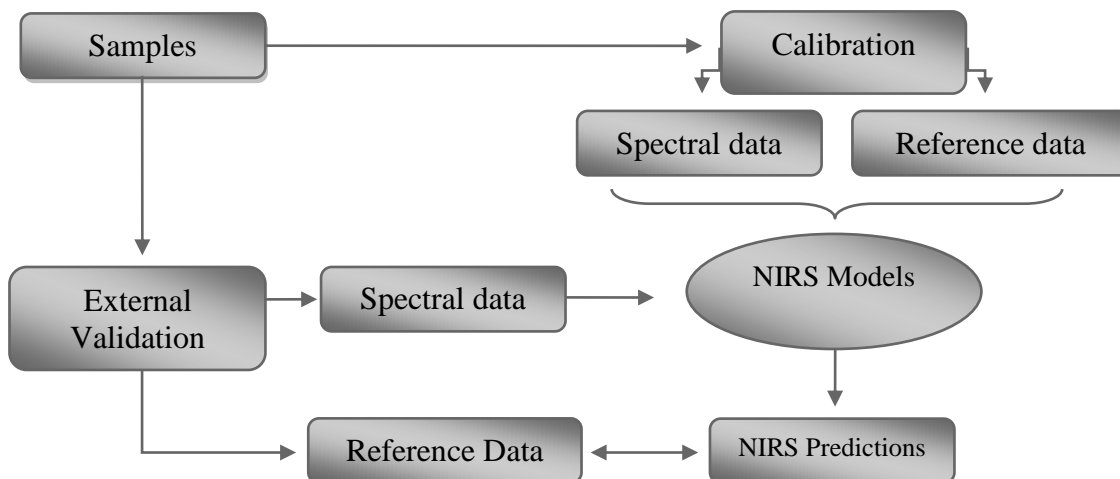


Figure 1: General procedure used for calibration development and model validation.

Calibrations were developed using full cross-validation and a maximum of 15 factors (Latent Variable). An optimum number of factors was selected for each property based on the root mean square error of prediction (RMSEP) and the coefficient of determination ( $R_{cv}^2$ ) from the cross-validation. Samples with high leverage and high residual variance compared to rest of the samples were removed if necessary and models refitted.

### Assessment of calibration performance

Fit statistics used to assess the calibrations were coefficient of determination of calibration ( $R_c^2$ ) and cross-validation ( $R_{cv}^2$ ), standard error of calibration (SEC) and cross validation (SECV), and the ratio of performance to deviation (RPD). In accordance with Williams and Sobering (1993), RPD was used to assess calibration performance and calculated as the ratio of the standard deviation of the reference data to the SECV. Thus, the higher the RPD, the better the fitted model (Fujimoto et al., 2008). Similar statistics were used to assess the model based on validation data.

## RESULTS AND DISCUSSION

A summary of measured variables for both the calibration and validation data sets are presented in Table 1. Large variability was observed for acetone extractives (Coefficient of Variation, CV = 47.1 %) and S/G ratio (CV = 14.9 %); however, CV was much lower for the other properties especially glucans content (3.1%) and pulp yield (4.0%).

Table 1: Summary statistics of the calibration and external validation data sets for wood physical-chemical and pulping properties from all three sites combined.

Samples	Parameter	N	Minimum	Maximum	Average	CV
Calibration	Basic Density (kg/m <sup>3</sup> )	141	359	563	453	8.8
	Pulping Yield (%)	138	43.6	55.6	50.3	4.0
	Active Alkali (%)	138	13.8	21.4	17.0	8.8
	Total Lignin (%)	141	24.8	34.4	30.0	6.3
	S/G Ratio	139	2.24	4.55	3.22	14.9
	Acetone Extractives (%)	140	0.25	3.64	1.55	47.1
	Glucans (%)	135	41.8	47.9	44.8	3.1
	Xylans (%)	135	11.0	14.8	12.5	7.2
Validation	Basic Density (kg/m <sup>3</sup> )	46	375	532	456	8.6
	Pulping Yield (%)	46	46.0	55.2	50.3	4.0
	Active Alkali (%)	46	14.2	20.2	17.0	8.2
	Total Lignin (%)	47	25.8	33.5	29.6	6.4
	S/G Ratio	46	2.39	4.35	3.26	14.1
	Acetone Extractives (%)	46	0.41	3.26	1.56	44.9
	Glucans (%)	44	41.9	47.8	44.9	3.6
	Xylans (%)	44	11.3	14.5	12.7	7.1

N: number of samples; CV: Coefficient of variation.

The observed range for physical, chemical and pulp properties generally agrees with that reported by Gomide et al. (2005) for *Eucalyptus* clones sampled from pulp mills across Brazil. They found that basic density of *Eucalyptus* clones ranged from 465 to 510 kg/m<sup>3</sup>, total lignin from 27.5 to 31.0%, S/G ratio from 2.0 to 2.8, ethanol-toluene extractives from 1.76 to 4.13%, glucans from 44.5 to 50%, xylans from 10.8 to 13.2%, pulp yield from 49.3 to 57.6% and active alkali from 13.7 to 19.0%. There were some notable differences, however, with the most notable being the maximums observed for basic density (563 kg/m<sup>3</sup>), S/G ratio (4.6), xylans (14.8%) and the minimums observed for lignin content (24.8%), extractives (0.3%) and active alkali (13.8%). All properties are desirable for pulp production and are consistent with the goals of the Genolyptus program, i.e. to produce superior *Eucalyptus* progeny for pulp production.

Summary statistics of measured variables from both the calibration and validation data sets separated by pulp mill are presented in Tables 2, 3 and 4. The most significant observation is the average for S/G ratio which is more than 2 times higher for the *Eucalyptus* hybrids used in this study compared to that has been observed which is typically around two (Gomide et al., 2005). The larger S/G ratio in this study explains the effectiveness of *E. globulus*, which has a S/G ratio of up to 4.7 (Mokfienski et al., 2003) and was used in some of the crosses.

Table 2: Wood property summary statistics for the calibration and external validation data sets for samples from the Fibria site.

Company	Samples	Parameter	N	Minimum	Maximum	Average	CV
Fibria	Calibration	Basic Density (kg/m <sup>3</sup> )	46	365	522	440	8.4
		Pulping Yield (%)	48	43.6	55.6	50.0	4.4
		Active Alkali (%)	46	14.4	20.0	17.0	7.6
		Total Lignin (%)	46	25.8	33.7	30.2	6.0
		S/G Ratio	47	2.33	4.55	3.28	15.5
		Acetone Extractives (%)	46	0.25	1.89	0.98	42.9
		Glucans (%)	45	41.8	48.4	45.0	3.8
		Xylans (%)	45	11.1	14.8	12.6	7.1
	External Validation	Basic Density (kg/m <sup>3</sup> )	15	375	494	444	7.7
		Pulping Yield (%)	16	46.5	55.3	50.7	4.3
		Active Alkali (%)	15	14.8	18.2	16.6	6.0
		Total Lignin (%)	15	28.3	33.5	30.4	5.3
		S/G Ratio	15	2.50	4.28	3.26	16.0
		Acetone Extractives (%)	15	0.40	2.18	0.98	57.1
		Glucans (%)	15	42.1	47.8	45.4	3.5
		Xylans (%)	15	11.3	14.0	12.6	6.3

N: number of samples; SD: Standard deviation; CV: Coefficient of Variation.

Table 3: Wood property summary statistics for the calibration and external validation data sets for samples from the Cenibra site.

Company	Samples	Parameter	N	Minimum	Maximum	Average	CV
Cenibra	Calibration	Basic Density (kg/m <sup>3</sup> )	43	395	563	468	8.3
		Pulping Yield (%)	45	39.7	54.2	49.9	4.8
		Active Alkali (%)	43	14.2	23.6	17.7	10.2
		Total Lignin (%)	42	26.6	33.9	30.6	5.2
		S/G Ratio	42	2.24	4.35	3.12	15.7
		Acetone Extractives (%)	42	0.59	3.59	1.84	39.7
		Glucans (%)	42	41.9	45.9	43.7	2.5
		Xylans (%)	42	11.0	14.2	12.4	7.3
	External Validation	Basic Density (kg/m <sup>3</sup> )	14	420	525	459	7.2
		Pulping Yield (%)	14	47.0	53.3	49.8	3.6
		Active Alkali (%)	14	15.5	19.5	17.2	7.0
		Total Lignin (%)	14	27.4	32.7	30.7	4.9
		S/G Ratio	14	2.50	4.13	3.14	14.6
		Acetone Extractives (%)	14	0.79	3.41	1.78	42.7
Glucans (%)		13	42.0	45.7	43.8	2.7	
Xylans (%)		14	11.3	14.1	12.5	6.4	

N: number of samples; SD: Standard deviation; CV: Coefficient of Variation.

Table 4: Wood property summary statistics for the calibration and external validation data sets for samples from the Lwarcel site.

Company	Samples	Parameter	N	Minimum	Maximum	Average	CV
Lwarcel	Calibration	Basic Density (kg/m <sup>3</sup> )	44	380	532	452	8.2
		Pulping Yield (%)	48	43.1	55.2	50.5	4.2
		Active Alkali (%)	45	13.8	20.2	16.7	7.8
		Total Lignin (%)	45	24.1	32.7	28.8	6.3
		S/G Ratio	45	2.45	4.39	3.27	13.5
		Acetone Extractives (%)	47	0.85	3.64	1.86	31.2
		Glucans (%)	43	42.6	47.4	45.4	2.4
		Xylans (%)	45	11.2	14.6	12.5	7.2
	External Validation	Basic Density (kg/m <sup>3</sup> )	14	394	522	459	8.1
		Pulping Yield (%)	16	47.7	54.2	50.9	3.7
		Active Alkali (%)	15	14.8	18.9	16.7	7.2
		Total Lignin (%)	15	25.7	31.4	28.7	5.6
		S/G Ratio	15	2.73	4.05	3.29	10.6
		Acetone Extractives (%)	15	1.09	3.04	1.86	28.5
Glucans (%)		14	44.0	47.3	45.6	2.0	
Xylans (%)		14	11.4	14.5	12.7	7.9	

N: number of samples; SD: Standard deviation; CV: Coefficient of Variation.

## Calibration

Calibrations for all wood properties based on samples from the three sites combined and for each individual site are presented in Table 5.

Table 5: Summary statistics for wood property calibrations obtained using samples from all three sites combined and individually for each site.

Fibria (Fb)	Factors	R <sup>2</sup>	SEC	RPD
Density (kg/m <sup>3</sup> )	3	0.81	16.15	2.27
Pulping Yield (%)	4	0.84	0.88	2.50
Active Alkali (%)	3	0.75	0.67	2.00
Total Lignin (%)	4	0.90	0.57	3.23
Lignin S/G Ratio	7	0.91	0.15	3.34
Acetone Extractives (%)	7	0.83	0.17	2.43
Glucans (%)	4	0.76	0.82	2.03
Xylans (%)	3	0.37	0.74	1.26
<b>Cenibra (Ce)</b>				
Basic Density (kg/m <sup>3</sup> )	6	0.85	15.36	2.55
Pulping Yield (%)	3	0.88	0.83	2.91
Active Alkali (%)	5	0.78	0.83	2.14
Total Lignin (%)	3	0.72	0.86	1.90
Lignin S/G Ratio	5	0.89	0.16	3.01
Acetone Extractives (%)	4	0.82	0.31	2.38
Glucans (%)	3	0.50	0.78	1.42
Xylans (%)	6	0.60	0.54	1.58
<b>Lwarcel (Lw)</b>				
Basic Density (kg/m <sup>3</sup> )	4	0.73	19.07	1.93
Pulping Yield (%)	7	0.91	0.65	3.26
Active Alkali (%)	6	0.90	0.40	3.17
Total Lignin (%)	4	0.77	0.88	2.08
Lignin S/G Ratio	6	0.95	0.10	4.39
Acetone Extractives (%)	6	0.89	0.20	2.95
Glucans (%)	2	0.42	0.80	1.32
Xylans (%)	6	0.70	0.49	1.82
<b>(Fb+Ce+Lw)</b>				
Basic Density (kg/m <sup>3</sup> )	6	0.73	20.63	1.93
Pulping Yield (%)	5	0.81	0.84	2.32
Active Alkali (%)	10	0.82	0.63	2.33
Total Lignin (%)	3	0.77	0.91	2.08
Lignin S/G Ratio	10	0.89	0.16	2.97
Acetone Extractives (%)	6	0.83	0.30	2.45
Glucans (%)	4	0.58	0.95	1.52
Xylans (%)	6	0.55	0.59	1.49

Calibrations for basic density had  $R_c^2$  and RPD values that ranged from 0.73 to 0.85 and 1.9 to 2.6, respectively. The calibrations based on the 3 sites combined and Lwarcel had the lowest  $R_c^2$  and RPD values while Cenibra had the highest. Schimleck et al. (2006), in comparison, reported a  $R_c^2$  of 0.76 for basic density using whole tree spectra and RPD less than 2.0.

Calibrations for pulp yield were all good with  $R_c^2$  and RPD values ranging from 0.81 to 0.91 and 2.3 to 3.3, respectively. The Fibria pulp yield calibration had the highest  $R_c^2$  and RPD values and the three site calibration the lowest. This is in contrast to a previous study by Tyson et al. (2009) who found moderate  $R_c^2$  and RPD values (0.63 and 1.3, respectively), for *Eucalyptus* hybrids from Brazil. For active alkali the calibrations were strong,  $R_c^2$  ranged from 0.75 (Fibria) to 0.90 (Lwarcel) and RPD values from 2.0 (Fibria) to 3.2 (Lwarcel).

A strong correlation between lignin content and the spectral data was observed in this study.  $R_c^2$  values ranged from 0.77 to 0.90 and followed the order: Cenibra < Combined < Lwarcel < Fibria. RPD values ranged from 1.9 (Cenibra) to 3.2 (Fibria). Other studies reported  $R_c^2$  and RPD values of 0.87 and 2.3 (Bailleres et al., 2002), 0.76 and 1.9 (Tyson et al., 2009) and 0.88 and 2.6 (Hein et al, 2010) for lignin content. The S/G ratio calibrations, had  $R_c^2$  values ranging of 0.89 (for combined and Cenibra) to 0.95 (Lwarcel), while RPD values ranged from 3.0 (combined) to 4.4 (Lwarcel). Baillères et al. (2002) reported  $R_c^2$  (0.90) and RPD (2.4) for S/G ratios that were similar. In another study, Hein et al. (2010) obtained good calibrations for S/G ratio with  $R_c^2$  of 0.92 and RPD of 2.7.

For extractives content,  $R_c^2$  ranged from 0.82 to 0.89 and RPD from 2.4 to 3.0, with Lwarcel having the highest values. These results are similar to those reported by Viana et al. (2010), who reported  $R_c^2$  and RPD values for acetone extractives of 0.72 and 1.8, respectively.

However, calibrations for wood carbohydrates (glucans and xylans) were weaker, with  $R_c^2$  of 0.76 and 0.7 and RPD's of 2.0 and 1.8 for glucans and xylans respectively. Fibria had the highest  $R_c^2$  and RPD values for glucans and Lwarcel had the highest  $R_c^2$  and RPD values for xylans.

## **Validation**

The NIR models reported in Table 5 were used to predict the wood properties of the validation set and their performance evaluated. Plots of predicted versus observed pulp yield and S/G ratio are presented in Figures 2 and 3. In general, the plots show that the samples were well distributed over the prediction range for both properties. The coefficient of determination ( $R_p^2$ ) for predicted pulp yield ranged from 0.75 (for the

three sites) to 0.93 (Lwarcel) and the  $RPD_p$  values ranged from 1.7 to 3.8. For S/G ratio,  $R_p^2$  and  $RPD_p$  values ranged from 0.78 (combined) to 0.88 (Fibria) and 2.00 to 2.7. These results indicate that NIR based calibrations would be satisfactory for screening eucalyptus hybrids for both pulp yield and S/G ratio and that individual site calibrations provide better results. Other studies have reported  $R_p^2$  and  $RPD_p$  values that agree with this study for pulp yield and S/G ratio predictions (Wright and Birkett, 1990; Michell, 1995; Olsson et al., 1995 and Schimleck et al., 2006; Bailleres et al., 2002; Alves et al., 2006; Alves et al., 2011).

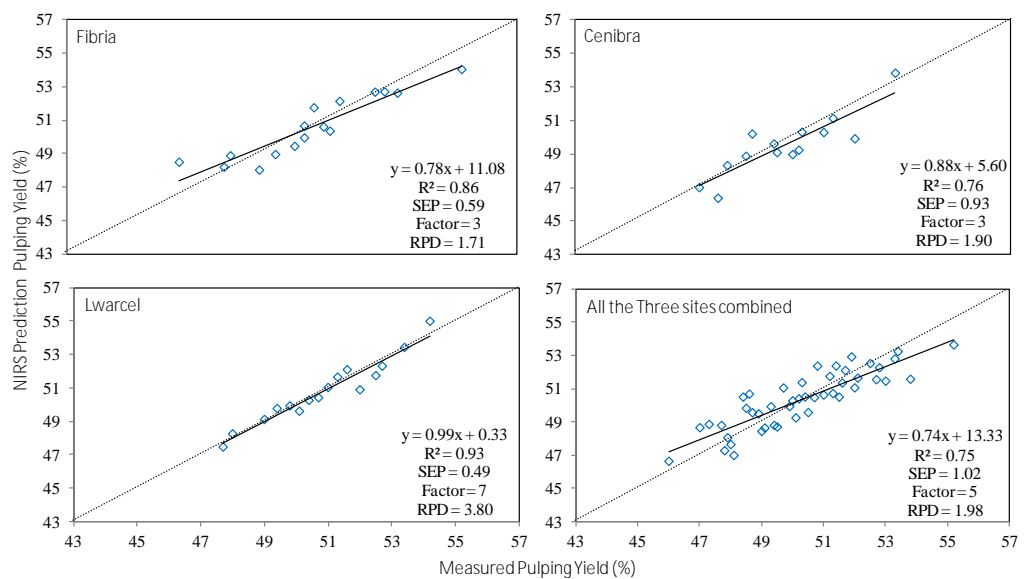


Figure 2: Relationships between measured versus NIR-predicted pulp yield for Fibria, Cenibra, Lwarcel and all sites combined.

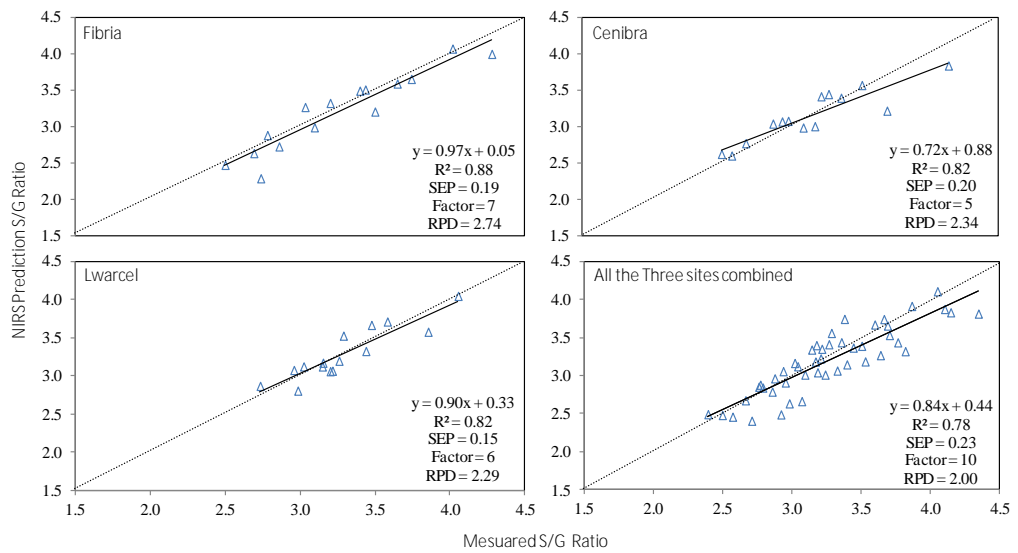


Figure 3: Relationships between measured versus NIR-predicted S/G ratio for Fibria, Cenibra, Lwarcel and all sites combined.

For extractive contents  $R_p^2$  values ranged from 0.65 (Lwarcel) to 0.79 (for all the three sites), while  $RPD_p$  values ranged from 1.4 to 2.2 (Figure 4), these values are similar to those reported by Baillères et al. (2002) and Viana et al. (2010).

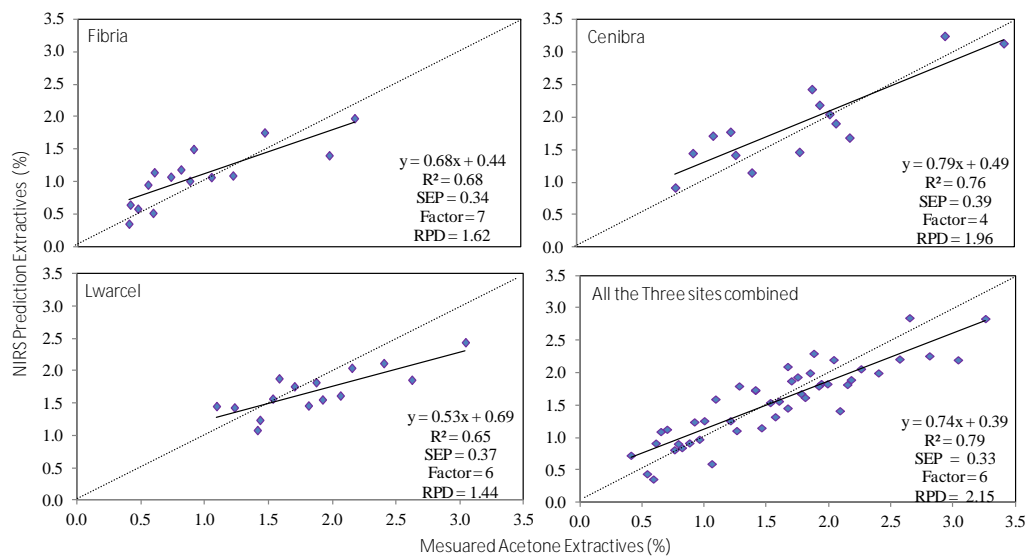


Figure 4: Relationships between measured versus NIR-predicted extractives content for Fibria, Cenibra, Lwarcel and all sites combined.

$R_p^2$  values for basic density ranged from 0.57 to 0.81 (Figure 5) with the best predictions obtained using the combined data and data from Cenibra. Errors (estimated by the SEP) ranged from 15 kg/m<sup>3</sup> (Cenibra) to 27 kg/m<sup>3</sup> (Lwarcel) and these errors



could be acceptable as they approach the repeatability and reproducibility errors found in laboratory methods. The wide range of data from Cenibra could explain the good performance of the predictions from this site. Hein et al. (2009) found  $R_p^2$  and SEP values of 0.77 to 0.87 and 24 to 34 kg/m<sup>3</sup>, respectively for *E. urophylla* and *E. grandis* which are similar with the results from this study.

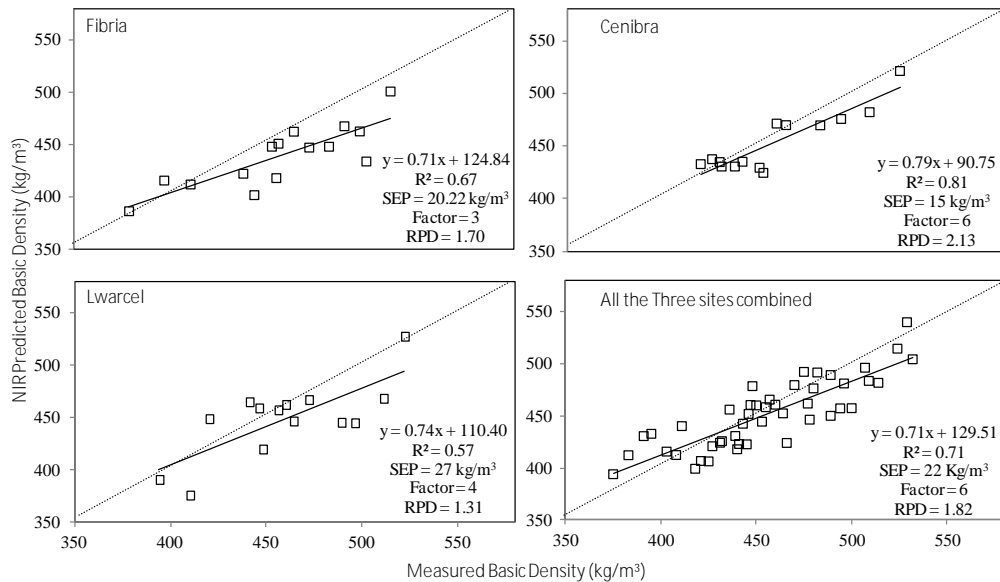


Figure 5: Relationships between measured versus NIR-predicted basic density for Fibria, Cenibra, Lwarcel and all sites combined.

The active alkali predictions were poor (Figure 6) with  $R_p^2$  and RPD<sub>p</sub> values ranging from 0.50 to 0.59 and 1.2 to 1.7, respectively. For the model based on samples from all sites an  $R_p^2$  of 0.75 and RPD<sub>p</sub> of 2.0 was obtained indicating that for active alkali combining samples from the different sites provided the best results. Schimleck et al. (2006) reported weak predictability of alkali content for *Eucalyptus* hybrids.

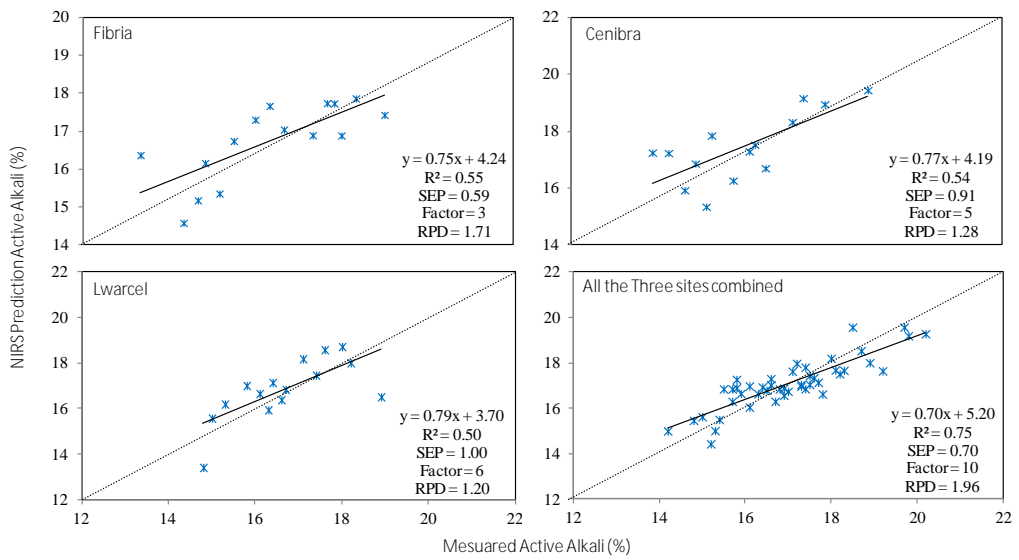


Figure 6: Relationships between measured versus NIR-predicted active alkali for Fibria, Cenibra, Lwarcel and all sites combined.

Predictions of lignin content had  $R_p^2$  and  $RPD_p$  values that ranged from 0.54 (Cenibra) to 0.75 (Fibria and Lwarcel) and 1.4 to 1.9 (Figure 7). These are weaker relationships compared to those reported by Poke et al. (2004) for example ( $R_p^2 = 0.99$ ) using *E. globulus* from Tasmania, while Schimleck et al. (2006) had similar  $R_p^2$  (0.70) and  $RPD_p$  (2.0) values for *Eucalyptus* hybrids. Recently Sousa et al. (2011) reported  $R_p^2$  and  $RPD_p$  values of 0.72 and 3.0 respectively for *Eucalyptus* clones.

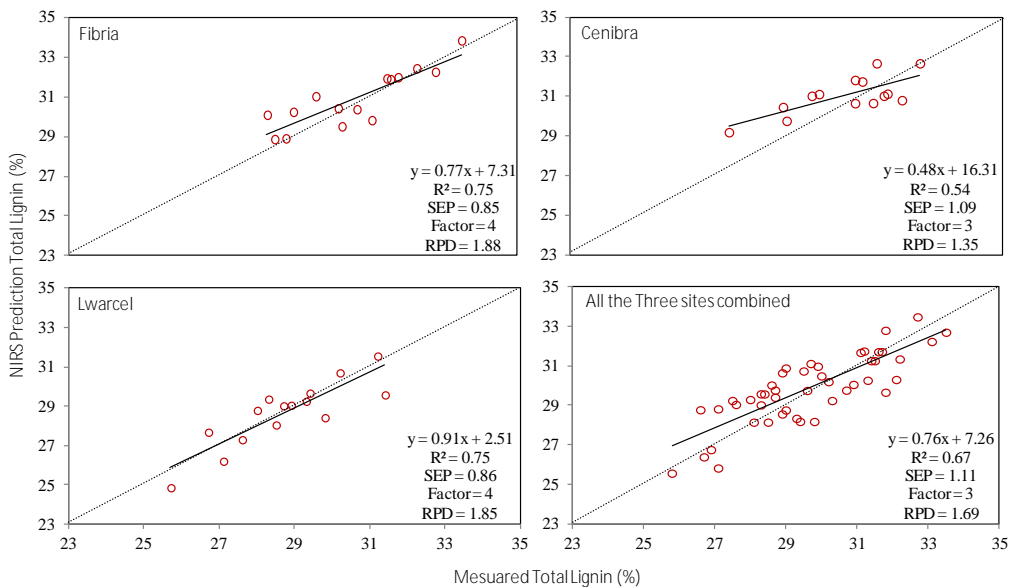


Figure 7: Relationships between measured versus NIR-predicted lignin content for Fibria, Cenibra, Lwarcel and all sites combined.

The predictions of glucans and xylans were generally poor (Figure 8), with  $R_p^2$  values less than 0.60 for most validation sets. The exception was for samples from Lwarcel where  $R_p^2$  of 0.85 (glucans) and 0.80 (xylans) were obtained. Different studies have successfully developed calibrations for glucans (Wallbacks et al., 1991; Monrroy et al., 2009) and xylans (Wallbacks et al., 1991; Fardim et al., 2002; Monrroy et al., 2009; Tyson et al., 2009). Fardim et al. (2002) obtained RMSEP value for xylans from 0.87, nearly 10-39% higher than that was found here for SEC.

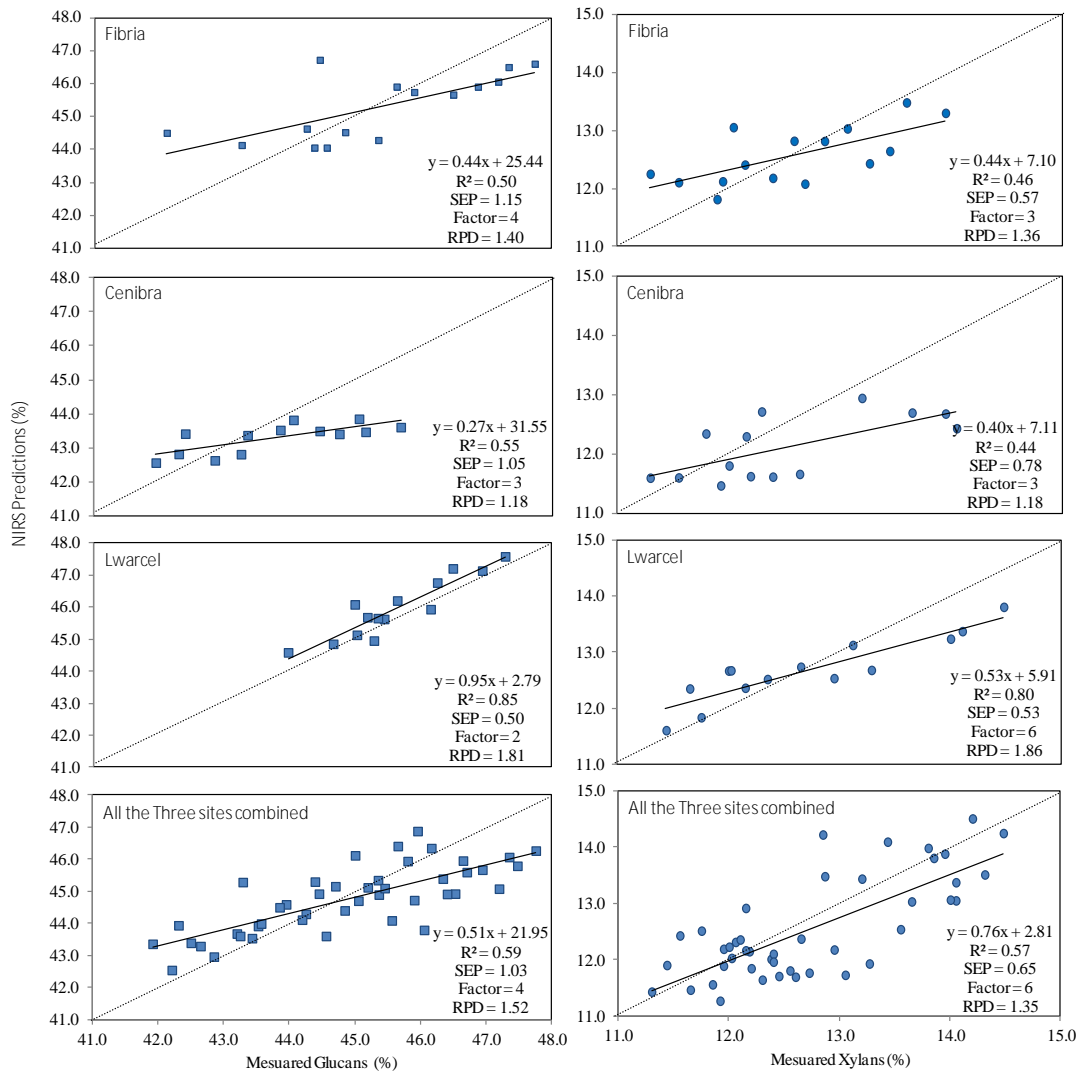


Figure 8: Relationships between measured and NIR-predicted glucans and xylans for Fibria, Cenibra, Lwarcel and all sites combined.

## **CONCLUSIONS**

In general, the calibrations models could be used for predicting chemical, physical and pulping properties of the wood produced by *Eucalyptus* hybrids. The predictions for all the three sites combined were consistently better than that from individual sites. However, site specific models were found better than combined site models in some cases. The models developed in this study may be used for breeding programs to select and rank best *Eucalyptus* hybrids based on their chemical and physical and pulp yield characteristics.

## **ACKNOWLEDGEMENTS**

The authors would like to thank the Brazilian government funding FAPEMIG and CNPq for their financial support.

## REFERENCES

- ALENCAR, G.S.B. **Estudo da qualidade da madeira para produção de polpa celulósica relacionada à precocidade na seleção de um Híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla***. 2002. 73 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.
- ALMEIDA, J. M.; SILVA, D. J. Effect of extractives amount and liquor accessibility on *Eucalyptus* kraft pulping. **Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel – ABTCP**. São Paulo – Brasil, 22 a 25 de out. 2001.
- ALVES, A.; SCHWANNINGER, M.; PEREIRA, H.; RODRIGUES, J. Calibration of NIR to assess lignin composition (H/G ratio) in maritime pine wood using analytical pyrolysis as the reference method. **Holzforschung**, Berlin, v. 60, p. 29–31, 2006.
- ALVES, A.; SIMÕES, R.; STACKPOLE, D. J.; VAILLANCOURT, R. E.; POTTS, B. M. SCHWANNINGER, M.; RODRIGUES, J. Determination of the syringyl/guaiacyl ratio of *Eucalyptus globulus* wood lignin by near infrared-based partial least squares regression models using analytical pyrolysis as the reference method. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 19, p. 343-348, 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL- BRACELPA. Disponível em: [www.bracelpa.org.br](http://www.bracelpa.org.br), **Relatório Florestal**, 2010-2011. Acesso em novembro de 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS-ABNT. Rio de Janeiro. Norma NBR n° 11941. Março 2003.
- BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVANT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program. **Annals of Forest Science**, v. 59, n. 5-6, p. 479-490, oct. 2002.
- BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; CRUZ, M. P.; BELINELO, V. J.; MILANEZ, A. F.; O uso da espectroscopia no infravermelho na caracterização de depósitos de pitch e outros resíduos na indústria de celulose e papel. **O papel**, São Paulo-SP, v. 10, p. 72-82, 2005.
- BARBOSA, L. C. A.; MALTHA, C. R. A.; CRUZ, M. P. Composição química de extrativos lipofílicos e polares de madeira de *Eucalyptus grandis*. **Revista Ciência and Engenharia**, v. 15, n. 2, p. 13-20, 2005.
- BRITT, K. W. Handbook of pulp and paper technology. 2. ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 723 p. 1970.
- BURNES, T. A.; BLANCHETTE, R. A.; FARRELL, R. L. Bacterial biodegradation of extractives and patterns of bordered pit membrane attack in pine wood. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 66, n. 12, p. 5201-5205, 2000.
- BURNS, D.A.; CIURCZAK, E.W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3rded. Boca Raton: CRC, 2008. 808p.

CHANG, H.; SARKANEN, K.V. Species variation in lignin. Effect of species on the rate of kraft delignification. **Tappi Journal**, v. 56, p. 132–134, 1973.

COLLINS, D. J., Pilotti, C. A. (1990). Correlation of chemical composition and kraft pulping properties of some Papua New Guinea reforestation wood. **Appita Journal**, v. 23, n. 3, p. 193-198, 1990.

COLODETTE, J. L. Wood chemistry course. Viçosa, MG, UFV, 2005. 230p. Apostila.

DANIELSSON, S.; LINDSTRÖM, E. M. Influence of birch xylan adsorption during kraft cooking on softwood pulp strength. **Nordic Pulp and Paper Research Journal**, v. 20, p. 4, 2005.

DEL RIO, J. C.; GUTIÉRREZ, A.; HERNANDO, M.; LANDÍN, P.; ROMERO, J.; MATÍNEZ, A. T. Determining the influence of eucalypt lignin composition in paper pulp yield using Py-GC/MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 74, p. 110-115, 2005.

FARDIM, P.; FERREIRA, M.; DURAN, N. (2002). Multivariate calibration for quantitative analysis of eucalypt kraft pulp by NIR spectrometry. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 22, n. 1, p. 67-81, 2002.

FERREIRA, C. R.; FANTINI JUNIOR, M.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, A. M. M. L. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 1 - qualidade da madeira para produção de celulose Kraft. **Scientia Forestalis**, n. 70, p. 161-170, abril 2006.

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

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra, In: Lignins: occurrence, formation, structure and reactions, K. V. Sarkanen, & C. H. Ludwig. New York, John Wiley & Sons. p.241-266, 1971.

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

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

GONZÁLEZ-VILA, F. J.; ALMENDROS, G.; DEL RIO, J. C.; MATIN, F.; GUTIÉRREZ, A.; ROMERO, J. Ease of delignification assessment of Wood from different Eucalyptus species by pyrolysis (TMAG)-GG/MS and CP/MAS 13C-NMR spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 49, p. 295-305, 1999.

GRACE, T. M., LEOPOLD, B., MALCOLM, E. W. Chemical reactions of wood constituents. In: GRACE, T. M. LEOPOLD, B., MALCOLM, E. W. (Ed). Pulp and paper manufacture. 3. ed. Atlanta: TAPPI, CPPA, v. 5, p. 23-44, 1989.

GRATTAPAGLIA, D. Projeto Genolyptus - Rede Brasileira de Pesquisa do Genoma de Eucalyptus. Disponível em <  
[http://www.inmetro.gov.br/painelsetorial/palestras/Genolyptus\\_DarioGrattapaglia.pdf](http://www.inmetro.gov.br/painelsetorial/palestras/Genolyptus_DarioGrattapaglia.pdf)>  
acesso em 09 de dez. 2012.

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

JONES, P. D.; SCHIMLECK, L. R.; PETER, G. F.; DANIELS, R. F.; CLARK III, A. Nondestructive estimation of wood chemical composition of sections of radial wood strips by diffuse reflectance near infrared spectroscopy **Wood Science Technology**, v. 40, p. 709–720, 2006.

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

LAINE, J.; STENIUS P. Surface characterization of unbleached Kraft pulps by means of ESCA. **Cellulose**, v. 1, n. 2, p. 145-160, 1994.

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

MOKFIENSKI, A.; GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C. Importância da densidade e do teor de carboidratos totais da madeira de eucalipto no desempenho da linha de fibra. In: COLÓQUIO INTERNACIONAL SOBRE CELULOSE KRAFT DE EUCALIPTO, Viçosa, 2003. **Anais...** Viçosa: UFV, 2003. p.15-38.

MONRROY, M; MENDONÇA, R.T.; RUIZ, J.; BAEZA, J.; FREER, J. Estimating glucan, xylan, and methylglucuronic acids in kraft pulps of *Eucalyptus globulus* using FT- NIR spectroscopy and multivariate analysis. **Journal Wood Chemistry Technology**, v. 29, n. 2, p. 150-163, 2009.

NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de Pinus taeda L.** 2005. 173 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

OLSSON R.J.O.; TOMANI P.; KARLSSON K.; JOSEFFSON T.; SJÖBERG K.; BJÖRKLUND C. im Multivariate characterisation of chemical and physical descriptors in pulp using NIR. **Tappi Journal** v. 78, n. 10, p. 158-166, 1995.

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

POKE, F. S.; WRIGHT J. K.; RAYMOND, C. A. Predicting Extractives and Lignin Contents in *Eucalyptus globulus* Using Near Infrared Reflectance Analysis. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. Vol. 24, No. 1, p. 55–67, 2004

RAYMOND, C. A. Genetics of *Eucalyptus* wood properties. In: BIOTECHNOLOGY AND INDUSTRIAL EXPECTATIONS CONFERENCE, 2002, Australia.

**Proceedings...** CSIRO Forestry and Forest Products and Cooperative Research Centre for Sustainable Production Forestry: Australia, 2002. v. 59, n. 5-6, p. 525-531.

RODRIGUES, J.; ALVES, A.; PEREIRA, H.; PEREZ, D. S.; CHANTRE, G.; SCHWANNINGER, M. NIR PLSR results obtained by calibration with noisy, low-precision reference values: Are the results acceptable? **Holzforschung**, Berlin, V. 60, p. 402–408, 2006.

SALMÉN L., LUCANDER M., HÄRKÖNEN E., SUNDHOLM J. Fundamentals of mechanical pulping, Fapet Oy, Jyväskylä, Finland, p. 34, 1999.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. **Analytical Chemistry**, v. 36, p. 1627-1639, 1964.

SCHIMLECK, L. R.; MORAS, C.; DANIELS, R. F. Rapid estimation of tracheid morphological characteristics of green and dry wood by near infrared spectroscopy. In:\_\_\_\_\_ . **Characterization of the Cellulosic Cell Wall**. USA: Blackwell publishing, 2006a. Cap. 8, p. 95-109.

SCHIMLECK, L.R.; REZENDE, G.D.S.P.; DEMUNER, B.J.; DOWNES, G.M. Estimation of whole-tree wood quality traits using near infrared spectra collected from increment cores. **Appita Journal**, v. 59, p. 231-236, may 2006.

SCHIMLECK, L. R.; PAYNE. P.; WEARNE, R. H. Determination of important pulp properties of hybrid Poplar by near infrared spectroscopy. **Wood and Fiber Science**, v. 37, n. 3, p. 462-471, jul. 2005.

SCHIMLECK, L.R., KUBE, P.D., RAYMOND, C.A., MICHELL, A.J., AND FRENCH, J. Estimation of whole-tree kraft pulp yield of *Eucalyptus nitens* using near-infrared spectra collected from increment cores. *Can. J. For. Res.* 35: 2797-2805. 2005b.

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

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

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

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

SCHULTZ, T. P.; BURNS, D. A. Rapid secondary analysis of lignocellulose: comparison of near infrared (NIR) and fourier transform infrared (FTIR). **Tappi Journal**, Amsterdam, v. 73, n. 5, p. 209-212, May 1990.



SILVA JÚNIOR, F. G.; BRAGA, E. P.; Potencialidade da seleção precoce de *Eucalyptus urophylla* em função da qualidade da madeira destinada à produção de celulose. . **Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel – ABTCP**. São Paulo – Brasil. Outubro, 1997.

SILVÉRIO, F. O.; BARBOSA, L. C. A.; GOMIDE, J. L.; REIS, F. P.; PILÓ-VELOSO, D. Metodologia de extração e determinação do teor de extrativos em madeiras de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v.30, n.6, p.1009-1016, 2006.

SIXTA, H. **Handbook of pulp**. Austria: Wiley–VCH, 2006. v. 1, 608p.

SJÖSTRÖM, E. Wood chemistry: Fundamentals and applications. 2 ed. San Diego: Academic Press, 293 p., 1993.

SOUSA, L. C.; GOMIDE, J. L.; MILAGRES, F. R.; ALMEIDA, D. P. Desenvolvimento de modelos de calibração NIRS para minimização das análises de madeiras de *Eucalyptus* spp. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, n. 3, p. 589-597, 2011.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. Standard methods of technical association of the pulp and paper industry. Atlanta, 2002.

TSUCHIKAWA, S.; YAMATO, K. Discriminant analysis of wood-based materials with weathering damage by near infrared spectroscopy. **Journal Near Infrared Spectroscopy**, Chichester, v. 11, p. 391–399 2003.

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

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

WALLIS, A. F. A., WEARNE, R. H., WRIGHT, P. J. Analytical characteristics of plantation eucalypt woods relating to kraft pulp yields. **Appita Journal**, v. 49, p. 427-432, 1996.

WALLBACKS, L.; EDLUND, U.; NORDEN, B.; BERGLUND, I. Multivariate characterization of pulp using <sup>13</sup>C NMR, FTIR and NIR. **Tappi Journal**, Atlanta, v. 74, n. 10, p. 201-206, Oct. 1991

WEHR, T. R. **Variações nas características da madeira de *Eucalyptus grandis* HILL Ex Maiden e suas influências na qualidade de cavacos em cozimentos kraft**. 1991. 84f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais)-Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz-Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1991.

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

WRIGHT, J.A.; BIRKETT, M.D.; GAMBINO, M.J.T. Prediction of pulp yield and cellulose content from wood samples using Near Infrared Reflectance Spectroscopy. *Tappi Journal*, v.73, n.8, p.164-166, 1990.

YEH, T.-F., CHANG, H.-M., KADLA, J.F. Rapid prediction of solid wood lignin content using transmittance near-infrared spectroscopy. **Journal Agriculture and Food Chemistry**, USA, v. 52, p. 1435–1439, 2004.

**ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA PREDIÇÃO  
DA QUALIDADE DA MADEIRA DE *Eucalyptus* spp. NA REGIÃO DO DAP E  
DA ÁVORE INTEIRA**

**RESUMO**

Os Métodos tradicionais para determinação das propriedades da madeira são caros, consomem tempo e são obtidos de árvores amostradas por métodos destrutivos. Isso faz com que o número de análises seja minimizado para análise da qualidade de madeira de uma determinada população. Muitos estudos sobre espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS) mostram que muitas propriedades da madeira podem ser estimadas utilizando amostragens destrutivas das árvores, mas outros relatam amostragens não destrutivas. O objetivo deste estudo foi desenvolver modelos de calibrações NIRS para características químicas, de polpação e de densidade básica da madeira, com o propósito de comparar predições de modelos desenvolvidos com espectros coletados na região do DAP (diâmetro à altura do peito = 1,30 m) e espectros coletados ao longo do fuste das árvores. Cento e noventa e três amostras de híbridos de *Eucalyptus* spp., aos 5 anos de idade, coletadas nos Estados do Rio Grande do Sul, São Paulo e Minas Gerais foram utilizadas para este estudo. Foram realizadas análises laboratoriais dos teores de lignina, razão S/G, extrativos em acetona, glicanas, xilanas, rendimento depurado, álcali ativo para cozimento kraft e densidade básica. Amostras na região do DAP das árvores e amostras provenientes de serragem de cavacos, representando a árvore inteira foram coletadas para análises de espectroscopia NIR. Foram testados os espectros sem e com transformações matemáticas, tais como primeira e segunda derivadas. A regressão PLS foi utilizada com um máximo de 15 fatores. As amostras foram separadas em dois grupos (calibração e validação) e foram testadas as capacidades preditivas dos modelos. Os resultados das análises laboratoriais apresentaram alta variabilidade dos parâmetros analisados, o que beneficiou no desenvolvimento dos modelos. Os resultados dos coeficientes de determinação dos modelos para árvore inteira e DAP variaram de 0,89 (relação S/G) a 0,55 (xilanas) e 0,82 (relação S/G) a 0,58 (álcali ativo). A capacidade preditiva dos modelos para S/G apresentaram os melhores resultados para ambas as amostragens. Apesar dos modelos desenvolvidos com espectros coletados no DAP das árvores terem apresentado, em geral, menor capacidade preditiva que os modelos de

espectros da árvore inteira, os modelos desenvolvidos para o DAP apresentaram precisão suficiente para serem utilizados, num programa de melhoramento florestal, para predição das propriedades de densidade básica, lignina total e a relação S/G.

Palavras chaves: Espectroscopia NIR, qualidade da madeira, amostragem DAP, calibração, validação.

# **NEAR INFRARED SPECTROSCOPY FOR PREDITION OF EUCALYPTUS WOOD QUALITY USING INCREMENT CORE AND WHOLE TREE SAMPLING**

## **ABSTRACT**

Traditional methods of determining wood properties are expensive and time consuming, and they are done using trees that have been sampled by destructive methods. In this way, the number of analyses is restricted to a few samples of the population. Studies using near-infrared spectroscopy (NIRS) show that many properties of wood can be estimated using destructive sampling of trees, and some others report only on non-destructive sampling. The aim of this study was to develop models of NIRS calibrations for physical-chemical and pulping properties, in order to compare models developed with NIR spectra from 5 mm increment cores collected at DBH (diameter at breast height = 1.30 m) and NIR spectra collected from milled whole trees. One hundred and ninety-three samples of Eucalyptus spp. hybrids aged 5 years from Rio Grande do Sul, Sao Paulo, and Minas Gerais States were used. Laboratory methods were used to determine lignin, S/G ratio, extractives, glucans, xylans, pulp yield, active alkali, and basic density. NIR spectra were collected from DBH increment cores and from milled whole trees using a Foss NIRSystem spectrophotometer. Mathematical transformations were tested on NIR spectra, such as first and second derivatives. Partial least squares (PLS) regression was used with a maximum of 15 factors. The samples were separated into two groups (calibration and validation), and the predictive ability of the models was tested. The laboratory tests showed high variability of the analyzed parameters, which benefited the development of the models. The coefficient of determination of models for whole tree and DBH ranged from 0.89 (S/G ratio) to 0.55 (xylans) and 0.82 (S/G ratio) to 0.58 (active alkali). The predictive ability of the models for S/G ratio had the best results for both samplings. The models developed with NIR spectra from increment cores showed lower predictive ability compared to models developed with NIR spectra from the whole tree, but the wood properties of basic density, total lignin, and S/G ratio can be used for tree breeding.

Key words: NIR spectroscopy, wood quality, sampling, calibration, validation.

## INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa o 4º lugar entre os maiores produtores de polpa celulósica do mundo, com perspectivas de subir ao terceiro lugar, ultrapassando o Canadá nos próximos seis anos, segundo o plano de ampliação da produção no país (Bracelpa 2012).

Com o intuito de alcançar um patamar ainda mais promissor na produção de polpa celulósica, o projeto Genolyptus (Rede Brasileira de Pesquisa do Genoma do *Eucalyptus*) foi criado para construir recursos genômicos para o melhoramento genético do eucalipto em uma parceria público-privada (Grattapaglia, 2003).

Um dos objetivos do projeto foi o estabelecimento de uma rede de populações experimentais para pesquisa genômica, resultantes de cruzamentos entre materiais genéticos elite de diferentes empresas. A hibridização de espécies de *Eucalyptus* é utilizada nos programas de melhoramento como uma forma de unir características de adaptação e crescimento de espécies em diferentes locais, e também, favorecer propriedades superiores de qualidade da madeira e polpa, beneficiando o processo de produção de polpa celulósica.

Para a avaliação de características fenotípicas de um grande número de híbridos de *Eucalyptus* é necessário o uso de técnicas apropriadas de amostragem. O desenvolvimento de recentes técnicas não destrutivas tem demonstrado que propriedades físico-químicas e de polpação da madeira podem ser estimadas usando espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS), que correlaciona dados laboratoriais com espectros NIR, coletados de amostras representativas da árvore. Alguns estudos mostram modelos de calibrações NIRS desenvolvidos com espectros provenientes de amostragem de discos da árvore (VIANA et al., 2010; HEIN et al., 2009; ALVES et al., 2006; GIERLINGER et al., 2002), técnica que realiza amostragem destrutiva da árvore, tornando bastante oneroso o processo de melhoramento florestal. O ideal seria utilização de métodos de amostragem mais rápidos, práticos, econômicos e sem necessidade de amostragem destrutiva da árvore.

Apesar da técnica NIRS ter sido descoberta no ano de 1800, pelo músico e astrônomo Frederick William Herschel, o interesse nas pesquisas se intensificaram na década de 1980, quando surgiram melhorias na instrumentação e análises de dados, possibilitando avaliações rápidas e de baixo custo. A técnica NIRS tem sido uma ferramenta bastante utilizada para pesquisas nas áreas agrícola, alimentícia, farmacêutica, química e petrolífera (BAILLÈRES et al. 2002).

Os pesquisadores pioneiros nos estudos de NIRS para madeira foram Birkett e Gambino (1988), Easty et al. (1990) e Wright et al. (1990). A maioria dos trabalhos relacionaram NIRS com as propriedades químicas da madeira, e o foco principal tem sido o teor de lignina, número kappa e teor de celulose. Alguns trabalhos foram relacionados com polpação e carboidratos da madeira (glicose, xilose, manose, galactose, arabinose e raminose), como os realizados por Wallbacks et al. (1991a; 1991b), Schimleck, et al. (1997), Fardim et al. (2002), Kelley et al. (2004) e mais recentemente por Monrroy et al. (2009) e Tynson et al. (2009). Estudos para predição da densidade básica da madeira foram realizados por Thygesen (1994), Hoffmeyer e Pedersen (1995) e Schimleck et al. (1999), utilizando madeira sólida e serragem para estimar a densidade básica.

O objetivo deste estudo foi utilização da espectroscopia NIR na construção de modelos de calibração multivariada para predizer teores de lignina, extrativos, S/G, carboidratos, densidade básica, rendimento de polpação e álcali ativo para polpação, utilizando métodos de amostragem não destrutiva (serragem retiradas no DAP) e destrutiva (serragens de cavacos representando a árvore inteira).

## **MATERIAL E MÉTODOS**

### **Material**

Foram selecionados 193 híbridos de *Eucalyptus* spp., aos 5 anos de idade, provenientes de três experimentos localizados nas seguintes empresas: Fibria - Rio Grande do Sul (64 amostras), Cenibra - Minas Gerais (62 amostras) e Lwarcel - São Paulo (67 amostras). Os híbridos resultaram do cruzamento entre materiais genéticos elite das diferentes empresas participantes do projeto Genolyptus.

### **Preparação das amostras para leituras no espectrofotômetro NIR**

Pelo método não destrutivo foram coletadas baguetas a altura de 1,30 m do solo com o auxílio de uma furadeira elétrica, com broca de 5 mm.

Para o método destrutivo foram retirados toretes de 0.50 m na base, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial das árvores (diâmetro mínimo de 7 cm). Estes toretes foram picados, em picador laboratorial de discos, e os cavacos foram misturados em um homogeneizador rotativo de 260 litros, classificados em peneira de 16x16 mm e removidos, manualmente, cavacos com defeitos de corte e cavacos com nós. Após classificação, os cavacos foram secos ao ar e armazenados em sacos de polietileno para uniformização e conservação do teor de umidade. Amostras de cavacos foram processadas em moinho Willey e as serragens que ficaram retidas entre as peneiras com malhas de 40 e 60 mesh foram selecionadas.

As baguetas e parte das serragens foram moídas em moinho, tipo ciclone, para uniformização da granulometria, e posteriormente, foram armazenadas em local com umidade e temperatura controladas. Após 24 horas de armazenamento, a madeira moída foi compactada manualmente na unidade de leitura do espectrofotômetro (*spinning*), e assim, foram coletados os espectros NIR de cada amostra, em duplicata. A leitura dos espectros foram feitas em um equipamento NirSystem 5000 da Foss (acoplado ao software WinISI<sup>®</sup>), composto por uma fonte luminosa, um monocromador, que contém um seletor de comprimentos de onda do tipo de grupos funcionais orgânicos, uma rede de difração, um receptáculo para amostras, um fotodetector e um computador, onde são armazenados os espectros (Figura 1). O aparelho faz 32 varreduras por leitura e o espectrofotômetro envia o valor médio de  $\log(1/R)$  para o computador, gerando assim o espectro (Nisgoski, 2005). As coletas de espectros foram realizadas a cada 2 nm de comprimentos de onda no intervalo de 1100 a 2500 nm, medindo-se a reflectância para



700 valores de comprimento de onda. Assim obteve-se espectros representando a região do DAP, e também espectros representando a árvore inteira para desenvolvimento dos modelos NIRS.

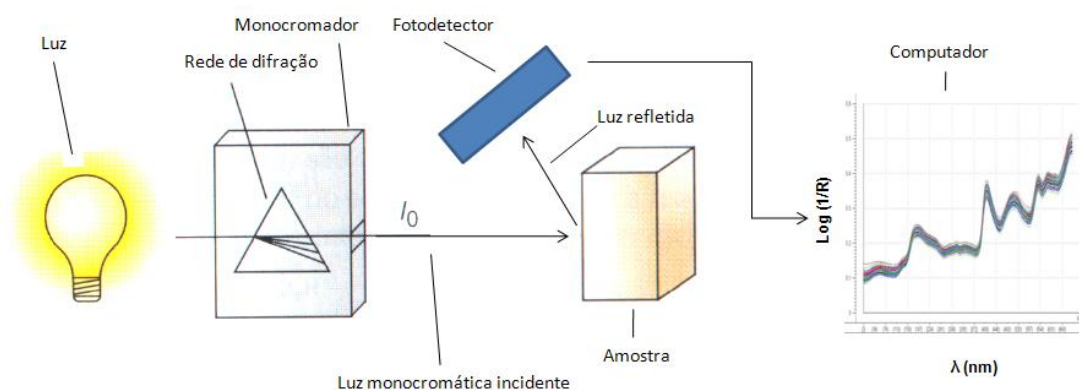


Figura 1: Espectrofotômetro de reflectância NIR.

### Análises físico-químicas das madeiras

Partes das serragens retidas na peneira de 60 mesh foram acondicionadas em sala com umidade relativa e temperatura controladas, de aproximadamente 50% e 25 °C, respectivamente, para as análises químicas da madeira.

Foram realizadas análises do teor de extrativos da madeira em acetona determinado conforme norma TAPPI (T 280 pm-99) e o teor de lignina do material lenhoso foi calculado como lignina Klason insolúvel em ácido conforme Gomide e Demuner (1986). No filtrado mediu-se a lignina (solúvel) em espectrofotômetro UV/Visível, conforme Goldschimid (1971). A lignina total foi calculada como a soma das ligninas solúvel e insolúvel.

No caso da relação S/G, esta foi determinada pela oxidação da serragem livre de extrativos com nitrobenzeno de acordo com procedimento descrito por Lin & Dence (1992). O extrato obtido após oxidação foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A separação dos produtos da oxidação por nitrobenzeno foi alcançada utilizando-se coluna LC-18. O sistema de solventes utilizado consistiu em uma mistura de acetonitrila:água (1:6 v/v), pH 2,6, ajustado com solução de trifluoroacético (TFA) e detecção: UV, 280 nm. A temperatura da coluna foi de 40 °C, fluxo da fase móvel de 1,0 mL/minuto e padrão cromatográfico com vanilina para guaiacil e siringaldeído para siringil.

As análises de carboidratos foram determinados por cromatografia líquida (HPLC), em duplicata, segundo metodologia proposta por Wallis et al. (1996). Foi utilizada coluna SCR-101P; fase móvel: água ultrapura; fluxo: 0.6 mL/min; temperatura da célula: 60 °C; e detector RID (índice de refração). Utilizou-se padrões externos na análise como referência, e a concentração dos vários açúcares foi obtida pela integração de área.

A densidade básica foi determinada segundo norma da ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 11941), pela relação entre o peso absolutamente seco e o volume saturado dos cavacos.

### **Polpação kraft**

Os cozimentos kraft foram realizados em digestor rotativo, com 4 reatores individuais de 2 litros cada um, sendo possível realizar numa única batelada quatro cozimentos simultaneamente, conforme descrito em Gomide et al (2004). O tempo e a temperatura de cozimento foram monitorados por meio de controlador eletrônico acoplado a um computador. O sensor de temperatura foi um PT100, em contato direto com os cavacos e o licor de cozimento. Para cada batelada de quatro cozimentos foram utilizadas cargas diferentes de álcali ativo (16, 18, 20 e 22%), expressas como NaOH, para estabelecer a curva de deslignificação da madeira. Estas cargas de álcali foram selecionadas após realização de cozimentos exploratórios, objetivando obtenção de número kappa próximo a 17 na parte mediana da curva de deslignificação. Os outros parâmetros utilizados para a polpação kraft foram os seguintes, mantidos constantes para todos os cozimentos: cavacos = 250 gramas a.s., sulfidez = 25%, relação licor/madeira = 4/1, temperatura máxima = 170 °C, tempo até temperatura máxima = 90 minutos, tempo à temperatura máxima = 60 minutos.

Foram utilizadas normas Tappi para determinação do número kappa (Tappi T236 cm-85) e viscosidade (Tappi T230 om-94) e as concentrações de reagentes nos licores residuais foram determinadas pela técnica ABC, segundo Grace (1989).

### **Análises de Componentes Principais (PCA)**

A PCA é uma ferramenta que permite a visualização gráfica de todo o conjunto de dados, mesmo quando o número de amostras e variáveis é elevado. A sua utilização permite reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados original, preservando a maior quantidade possível de informação, ou seja, a variância, sendo esta obtida por meio do

estabelecimento de novas variáveis ortogonais entre si, denominadas componentes principais (PCs). Estas são organizadas em ordem decrescente de importância e são combinações lineares das variáveis originais (Correia e Ferreira, 2007). A análise de componentes principais foi feita utilizando o programa The Unscrambler® 9.6 da CAMO.

### **Desenvolvimento, seleção e validação dos modelos NIRS**

As análises tradicionais de laboratório juntamente com os espectros NIRS foram usados para desenvolvimento dos modelos multivariados de calibração. Foi utilizada a regressão de mínimos quadrados parciais (PLS) com o uso do software The Unscrambler 9.6 da CAMO. Para avaliar as informações espectrais NIR, a regressão PLS é capaz de analisar os dados das muitas variáveis espectrais NIR, extremamente correlacionados com ruídos, com os dados das variáveis respostas que, neste estudo, foram as feitas pelos métodos laboratoriais (Wold et al. 2001). Transformações matemáticas, tais como primeira e segunda derivadas, foram testadas nos dados espectrais NIR. As calibrações NIRS foram desenvolvidas em calibração cruzada completa com um máximo de 15 variáveis latentes (VL). O número final de variáveis latentes adotado correspondeu, para cada modelo, à variância residual mínima. Para seleção dos modelos de calibração e validação foram avaliadas as seguintes características estatísticas: coeficiente de determinação da calibração ( $R^2c$ ) e da validação ( $R^2p$ ); erros padrões da calibração (SEC) e da validação (SEP); razão de desempenho do desvio (RPD); e número de variáveis latentes (VL). Os valores de SEC, SEP e RPD foram calculados de acordo com as equações 1, 2 e 3.

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

Onde:  $\hat{y}_i$  é a característica de interesse para a amostra de validação  $i$ , estimada pelo modelo de calibração,  $y_i$  é o valor conhecido do constituinte de interesse da amostra  $i$ , NC é o número de amostras usadas no grupo de calibração e K é o número de fatores para a calibração (Workman, 2007).

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

Onde:  $\hat{y}_i$  é a característica de interesse para a amostra de validação  $i$ , predita pelo modelo de calibração,  $y_i$  é o valor conhecido do constituinte de interesse da amostra  $i$ , NP é o número de amostras usadas no grupo de validação (Workman, 2007).

$$RPD = \frac{SD}{SEC} \quad (3)$$

Onde: SD é o desvio padrão das amostras do grupo de validação ou calibração dividido pelo valor do SEC ou SEP. Esta estatística permite a comparação entre diferentes parâmetros de calibração, tais como diferentes informações espectrais extraídas de diferentes amostras de madeiras. Quanto maior o valor de RPD mais confiável é o modelo (Fujimoto et al., 2008).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Caracterização da madeira dos híbridos de eucaliptos

O resumo das estatísticas das análises físico-químicas e de polpação das madeiras dos 193 híbridos de *Eucalyptus* spp. pode ser encontrado na Tabela 1. Para modelos de predição é necessário incluir as mais variadas fontes de variações possíveis, pois o objetivo do modelo é prever as características de novas amostras de madeira.

Tabela 1: Estatística descritiva das características físico-químicas e de polpação das madeiras de híbridos de *Eucalyptus* spp.

Parâmetro	Mínimo	Máximo	Média	DP	CV (%)
Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	359	563	455	39	8,7
Rendimento depurado (%)	39,7	55,6	50,2	2,2	4,3
Álcali Ativo (%)	13,8	32,4	17,2	1,9	11,3
Lignina Total (%)	24,1	34,4	29,9	1,9	6,4
Relação S/G	2,2	4,6	3,2	0,5	14,7
Extrativos em Acetona (%)	0,3	7,3	1,6	0,9	54,3
Glicanas (%)	40,2	44,8	44,8	1,5	3,5
Xilanas (%)	11,0	12,6	12,6	0,9	7,3

DP: Desvio padrão; CV: Coeficiente de determinação.

Na seleção de clones, para produção de polpa celulósica, o melhoramento florestal objetiva madeira com densidade de, aproximadamente, 500 kg/m<sup>3</sup> (Gomide et al., 2005), alto rendimento depurado, baixo consumo de reagentes químicos, baixos teores de lignina total, alta relação S/G, baixos teores de extrativos, e altos teores de carboidratos.

As densidades básicas determinadas neste estudo variaram de 359 à 563 kg/m<sup>3</sup>, demonstrando grande variabilidade dos híbridos de *Eucalyptus* spp.. O rendimento depurado e o consumo de álcali ativo variaram de 39,7 a 55,6% e 13,8 a 32,4%, respectivamente. Segundo Magaton (2008), rendimento de até 53,8% foram determinados para espécies de *E. grandis*, aos 7 anos de idade, com consumo de carga de álcali de 17,6%, para número kappa 17, sendo clara a relação de maior rendimento para menor consumo de carga de álcali.

O teor de lignina total, que variou em média de 24,1 à 34,4%, apresentou alguns valores inferiores às espécies de *E. globulus* (26,7%), *E. nitens* (25,3%) e *E. dunnii* (24,6%) caracterizadas por Magaton (2008). A relação S/G demonstrou valores acima

dos normalmente determinados para espécies de eucaliptos plantados no Brasil. Foram determinados valores de S/G variando de 2,2 a 4,6, sendo que, em geral híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis* no Brasil alcançam valores de 2,0 a 2,5 (Gomide et al., 2005; Magaton, 2008).

Os extrativos determinados neste estudo apresentaram alta variabilidade, desde 0,3 até 7,3%. A constituição da fração de carboidratos apresentaram glicanas e xilanas com teores de 40,2 a 44,8% e 11,0 a 12,6%, respectivamente. Estes teores de carboidratos foram abaixo dos normalmente encontrados em clones de eucaliptos nacionais que, em geral, apresentam teores máximos de 46,6% para glicanas e 13,2% para xilanas.

### Espectros NIR

A espectroscopia NIR caracteriza a energia absorvida pelos diferentes componentes químicos que, por sua vez caracterizam as diferentes ligações químicas envolvidas na estrutura da madeira. Na Figura 2 são apresentados os espectros das madeiras das diferentes amostras, abrangendo os espectros de baguetas no DAP e dos espectros de serragens de cavacos da árvore inteira. Os espectros apresentaram a mesma tendência no gráfico, mas com diferenças nas intensidades de absorbância.

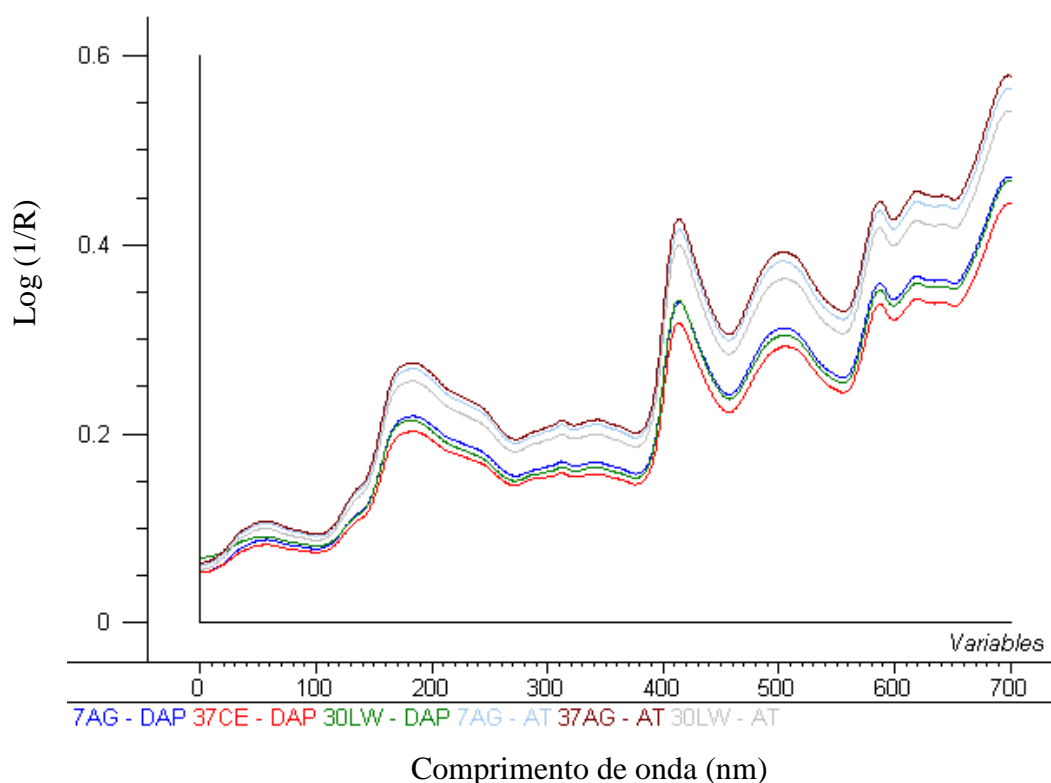


Figura 2: Espectros NIR de amostras representando o DAP e a árvore inteira (AT).

## Análise de componentes principais (PCA)

Os resultados das análises de componentes principais (PCA) encontram-se na Figura 3, sendo que na Figura 3A estão os resultados referentes aos espectros das serragens da árvore inteira e a Figura 3B os espectros referentes às serragens de baguetas no DAP das árvores.

Como pode ser observado no PCA da Figura 3A, os espectros foram muito bem explicados pela componente principal 1 (PC1), onde 98% da variação dos dados foram explicados por esta componente principal e apenas 1% foi explicada pela PC2. Para os espectros retirados de baguetas no DAP (Figura 3B) a CP1 explicou 90% da variação dos dados e a CP2 explicou 6% da variação. As duas amostragens não demonstraram tendências nos gráficos de *scores*, mas visualmente nota-se uma maior homogeneidade dos espectros obtidos das amostras da árvore inteira, que se concentraram em um intervalo, de aproximadamente, +0,05 à -0,05 na PC2. Os *scores* dos espectros de amostras retiradas no DAP das árvores foram mais distribuídos, concentrando-se entre +0,1 e, aproximadamente, -0,1 na PC2.

De um modo geral, o PCA forneceu informações sobre a distribuição dos espectros das diferentes amostragens, sendo que ambas obtiveram mais de 90% da variação explicada pelas duas primeiras componentes principais.

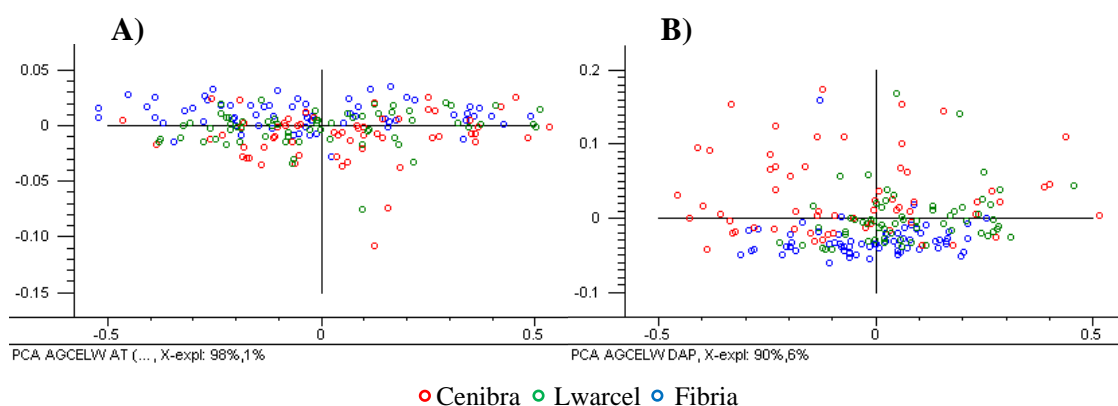


Figura 3: Análises de componentes principais dos espectros das amostras de serragens representando a árvore inteira (A) e amostras de serragens no DAP das árvores (B).

## Calibrações NIRS

Na Tabela 2 são apresentados os resultados das calibrações NIRS dos espectros adquiridos de cavacos moídos, representando a árvore inteira, e de espectros adquiridos da serragem de baguetas retiradas no DAP das árvores, onde foram avaliados o coeficiente de determinação da calibração ( $R^2$ ) e erro padrão da calibração (SEC) e a relação de desempenho do desvio (RPD).

Tabela 2: Características dos modelos de calibração NIRS

Espectros DAP	VL	$R^2$	SEC	RPD
Densidade básica ( $\text{kg/m}^3$ )	15	0,80	18	2,2
Rendimento depurado (%)	4	0,66	1,14	1,7
Álcali Ativo (%)	6	0,58	0,91	1,5
Lignina Total (%)	4	0,65	1,11	1,7
Relação S/G	11	0,82	0,20	2,3
Extrativos em Acetona (%)	2	0,63	0,47	1,7
Glicanas (%)	3	0,64	0,92	1,8
Xilanas (%)	8	0,59	0,58	1,6
<b>Espectros Árvore Inteira</b>				
Densidade básica ( $\text{kg/m}^3$ )	6	0,73	21	1,9
Rendimento depurado (%)	5	0,81	0,84	2,3
Álcali Ativo (%)	10	0,82	0,63	2,3
Lignina Total (%)	3	0,77	0,91	2,1
Relação S/G	10	0,89	0,16	3,0
Extrativos em Acetona (%)	6	0,83	0,30	2,5
Glicanas (%)	4	0,58	0,95	1,5
Xilanas (%)	6	0,55	0,59	1,5

Como observado, os modelos desenvolvidos para rendimento, álcali ativo, lignina total, relação S/G e extrativos, com a aquisição de espectros da árvore inteira, mostraram, respectivamente, coeficientes de determinação da calibração com valores de 19, 29, 16, 8 e 24% superiores em relação ao modelo utilizando espectros adquiridos no DAP e menores valores de SEC. Os valores de RPD calculados também mostraram que os modelos para espectros adquiridos da árvore inteira obtiveram melhores desempenhos, com valores acima de 2,0, porém, de maneira geral, todos os modelos apresentaram valores de RPD iguais ou superiores à 1,5. Segundo Schimleck et al. (2003), valores de RPD acima de 2,5 seriam satisfatórios para serem usados em seleções de amostras, porém, tem sido demonstrado que calibrações com valores de RPD de aproximadamente 1,5 podem ser utilizados nas seleções iniciais de indivíduos para melhoramento (Baillères et al., 2002).



A densidade básica da madeira para os modelos desenvolvidos com espectros do DAP e da árvore inteira mostraram consideráveis coeficientes de determinação de 0,80 e 0,73, com valores de SEC de 18 e 21 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente, apesar do número de variáveis latentes do modelo para árvore inteira ter sido inferior. Similares resultados foram encontrados por Hein et al. (2009) que obtiveram valores para o coeficiente de determinação da calibração de 0,76 à 0,87 para a densidade básica de *Eucalyptus* e valores de SEC de 23 a 24 kg/m<sup>3</sup>. Schimleck et al. (1999) encontraram valores de coeficiente de determinação bem inferiores, variando de 0,58 a 0,59 e valores de SEC de 29 à 33 kg/m<sup>3</sup> para modelos de *Eucalyptus globulus*.

Glicanas e xilanas apresentaram valores ligeiramente superiores para calibrações com espectros coletados de baguetas no DAP, com coeficientes de determinação de 0,64 e 0,59 e erros padrões de calibração de 0,92 e 0,58%.

### **Predições NIRS**

Foram realizadas análises de validação externa dos modelos desenvolvidos, utilizando amostras selecionadas aleatoriamente e que não participaram das calibrações dos modelos, mas que apresentavam variabilidade dentro dos limites utilizados na fase de calibração. Os resultados das validações para espectros de cavacos da árvore inteira e de baguetas coletadas no DAP e as análises determinadas em laboratório podem ser observados na Figura 4.

O coeficiente de determinação da predição, que define a proporção da variação de predição explicada pelo modelo de calibração, demonstra que as predições para os modelos utilizando espectros de cavacos da árvore inteira foram superiores para todas as características estudadas. Dentre as características analisadas, a relação S/G apresentou alto R<sup>2</sup> da predição (0,81) para os modelos desenvolvidos com espectros de baguetas do DAP, seguidos pelos modelos para densidade básica e lignina total, com valores de R<sup>2</sup> de 0,63. Os valores de SEP determinados para densidade básica e xilanas também apresentaram resultados satisfatórios para os modelos de DAP.

Os modelos de predições desenvolvidos para rendimento depurado, álcali ativo, extrativos e glicanas não foram satisfatórios para predizer estas características da madeira utilizando espectros de baguetas do DAP. Em trabalho publicado por Schimleck et al. (2006), para desenvolvimento de modelos com espectros da árvore inteira, retirados no DAP e a 0,65 metros de altura do fuste das árvores, para pentosanas, lignina total, rendimento de polpação, densidade básica, consumo específico e carga de álcali para polpação, não demonstraram grandes diferenças entre o

local de retirada dos espectros, porém o DAP se mostrou mais adequado para amostragem.

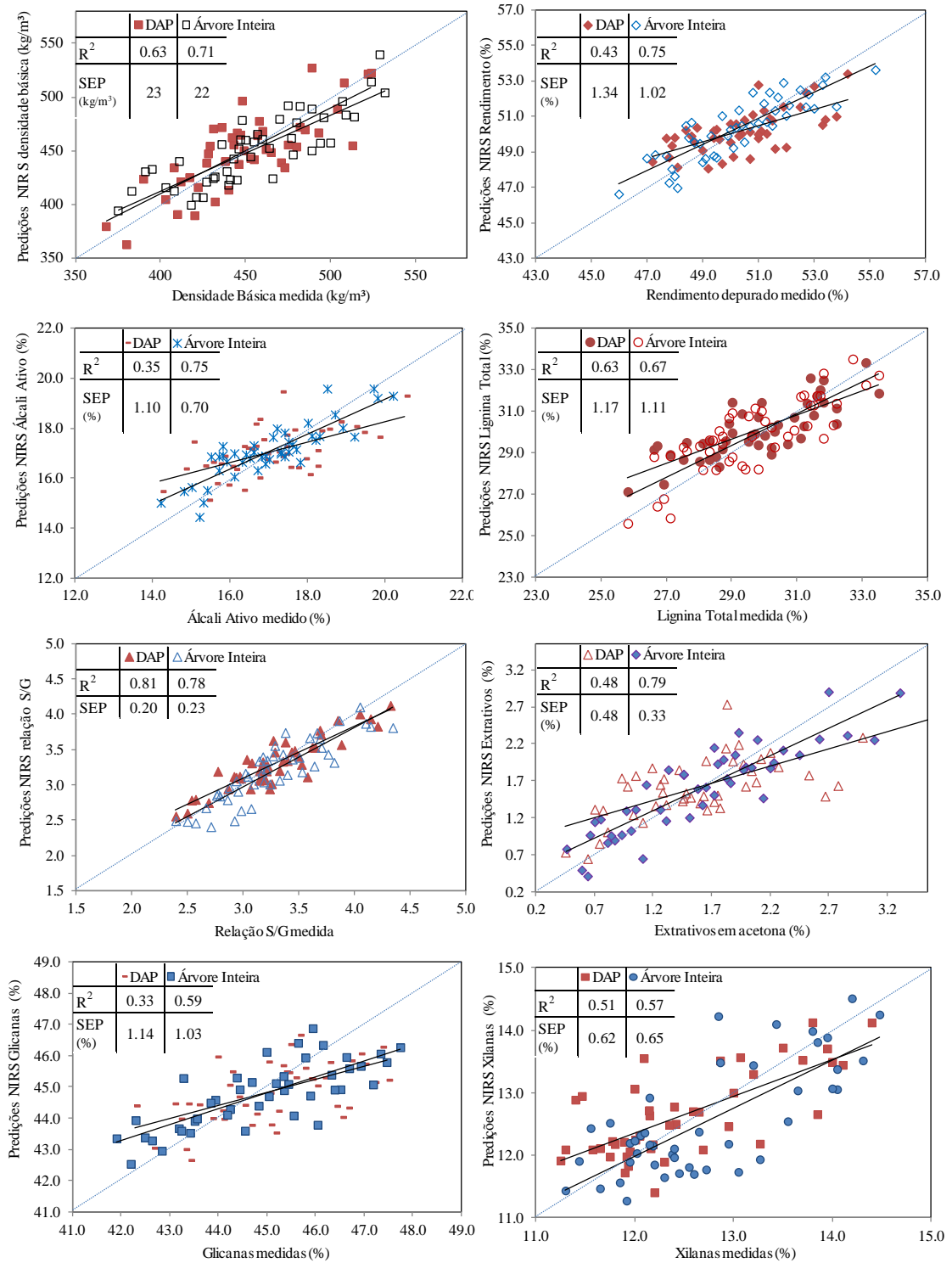


Figura 4: Predições NIRS para espectros extraídos da árvore inteira e DAP.

Como os modelos da relação S/G apresentaram as mais altas correlações, foram selecionadas 14 amostras externas, que não participaram no desenvolvimento dos modelos, para serem preditas pelos modelos desenvolvidos com espectros da árvore inteira e modelos de espectros de baguetas no DAP.

A Figura 5 tem o resultado das predições para a relação S/G para ambos os modelos, onde pode ser observada a correlação existente entre as predições das mesmas amostras para a relação S/G. De acordo com as predições realizadas, foi confirmado pelo valor do coeficiente de determinação (0,90), que os modelos desenvolvidos com os espectros retirados no DAP podem ser utilizados na seleção de amostras em programas de melhoramento florestal.

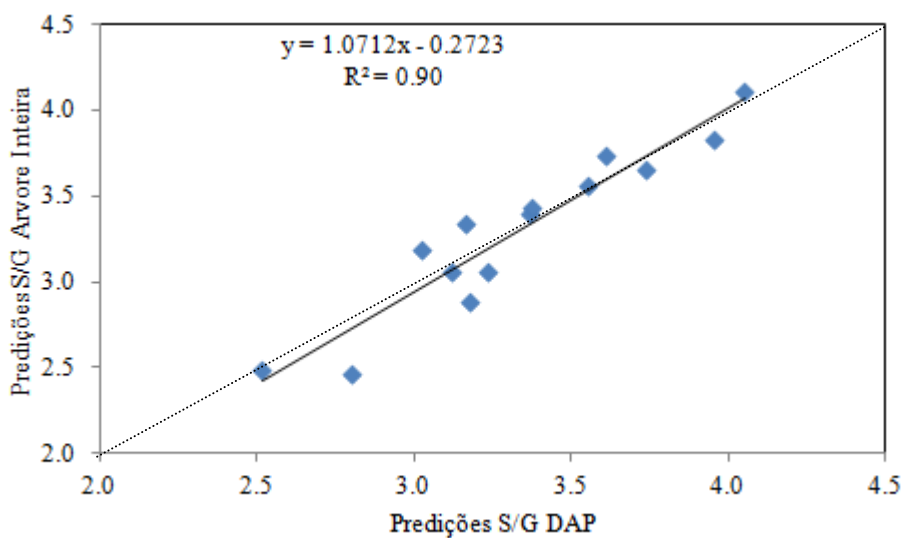


Figura 5: Correlação entre predições de espectros no DAP com espectros coletados da árvore inteira.

## CONCLUSÕES

A amostragem é de fundamental importância na coleta dos espectros NIR, pois amostragens em diferentes posições na árvore geram modelos de calibrações diferentes.

Os modelos gerados para espectros de cavacos da árvore inteira foram estatisticamente superiores aos modelos desenvolvidos para rendimento de polpação, álcali ativo, lignina total, relação S/G e extrativos da madeira, sendo que o modelo para relação S/G apresentou melhor correlação de predição.

Do ponto de vista da facilidade e da rapidez de análises, os modelos desenvolvidos com espectros de baguetas coletadas no DAP, apesar de estatisticamente inferiores aos modelos da árvore inteira, podem ser utilizados na predição de características da madeira para fins de seleção de indivíduos em programas de melhoramento florestal.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, A.; SCHWANNINGER, M.; PEREIRA, H.; RODRIGUES, J. Calibration of NIR to assess lignin composition (H/G ratio) in maritime pine wood using analytical pyrolysis as the reference method. **Holzforschung**, Berlin, v. 60, p. 29–31, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL- BRACELPA. Disponível em [www.bracelpa.org.br](http://www.bracelpa.org.br), **Dados do Setor**, Novembro 2012. Acesso em novembro de 2012.

BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHA VANT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program. **Annals of Forest Science**, v. 59, n. 5-6, p. 479-490, oct. 2002.

BIRKETT, M.D., GAMBINO, M.J.T. Estimation of pulp kappa number with near infrared spectroscopy. **Tappi Journal**, v.72, n. 9, p.193–197, 1988.

CORREIA, P. R. M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, p. 481-487, 2007.

EASTY, D.B., BERBEN, S.A., DETHOMAS, F.A., BRIMMER, P.J. Near-infrared spectroscopy for the analysis of wood pulp: quantifying hardwood-softwood mixtures and estimating lignin content. **Tappi Journal**, v. 73, n. 10, p. 257–261, 1990.

FARDIM, P.; FERREIRA, M.M.C.; DURÁN, N. Multivariate calibration for quantitative analysis of eucalypt kraft pulp by NIR spectrometry. **Journal Wood Chemistry Technology**, New York, v. 22, n.1, p. 67-81, 2002.

FOELKEL, C. O processo de Impregnação dos Cavacos de Madeira de Eucalipto pelo Licor Kraft de Cozimento. 2009. Disponível em <[http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT15\\_ImpregnacaoCavacos.pdf](http://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT15_ImpregnacaoCavacos.pdf) > Acesso em 08 de jan. 2013.

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

GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins**: occurrence, formation, structure and reactions. New York: John Wiley & Sons, p. 241-266, 1971.

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

GOMIDE, J. L.; NETO, H. F.; LEITE, H. G. Estratégia de análise da qualidade de madeira de Eucalyptus sp. para produção de celulose. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.28, n.3, p.443-455, 2004.

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

GRACE, T. M.; MALCOLM, E. W. Kraft liquors. In: Pulp and paper manufacture. v. 5, Alkaline pulping. Atlanta: **Tappi**, 1989. p. 15 - 22.

GRATTAPAGLIA D. Projeto Genolyptus – Rede Brasileira de Pesquisa do Genoma do *Eucalyptus*. 2003. Disponível em  
<[http://www.inmetro.gov.br/painelsetorial/palestras/Genolyptus\\_DarioGrattapaglia.pdf](http://www.inmetro.gov.br/painelsetorial/palestras/Genolyptus_DarioGrattapaglia.pdf)>  
> Acesso em 08 de dez. 2012.

GIERLINGER, N.; SCHWANNINGER, M.; HINTERSTOISSER, B.; WIMMER, R. Rapid determination of heartwood extractives in *Larix* sp. by means of Fourier transform near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 10, p. 203-214, 2002.

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

HOFFMEYER, P.; PEDERSEN, J. G. Evaluation of density and strength of Norway spruce wood by near infrared reflectance spectroscopy. **Holz als Roh-und Werkstoff**, Berlin, v. 53, n. 3, p. 165-170, 1995.

KELLEY, S. S.; RIALS, T. G.; SNELL, R.; GROOM, L. H.; SLUITER, A. Use of near infrared spectroscopy to measure the chemical and mechanical properties of solid wood. **Wood Science Technology**, v. 38, p. 257–276, 2004.

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

MAGATON, A. S.; OLIVEIRA, R.; LOPES, O. R.; MILAGRES, F. R.; PILÓ-VELOSO, D.; COLODETTE, J. L. Composição química das espécies de Eucaliptos. Sociedade Brasileira de Química. 2006. Disponível em  
:<<https://sec.s bq.org.br/cd29ra/resumos/T1908-1.pdf>> Acesso em 09 de out. 2012.

MONRROY, M; MENDONÇA, R.T.; RUIZ, J.; BAEZA, J.; FREER, J. Estimating glucan, xylan, and methylglucuronic acids in kraft pulps of *Eucalyptus globulus* using FT- NIR spectroscopy and multivariate analysis. **Journal Wood Chemistry Technology**, v. 29, n. 2, p. 150-163, 2009.

NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** 2005. 173 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

SCHIMLECK, L.; WRIGHT, P.; MICHELL, A.; WALLIS, A. Near Infrared spectra and chemical compositions of *E. globules* and *E nitens* plantation woods. **Appita Journal**, v. 50, n. 1, p. 40–46, 1997.

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

SCHIMLECK, L.R.; REZENDE, G.D.S.P.; DEMUNER, B.J.; DOWNES, G.M. Estimation of whole-tree wood quality traits using near infrared spectra collected from increment cores. **Appita Journal**, v. 59, p. 231-236, may 2006.

TAPPI TECHNICAL DIVISIONS AND COMMITTEES. **TAPPI Test Methods**, Atlanta: Tappi Press, 1998.

THYGESSEN, L. G. Determination of dry matter content and basic density of Norway spruce by near infrared reflectance and transmission spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 2, p. 127-135, 1994.

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

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

WALLBÄCKS, L.; EDLUND, U.; NORDÉN, B; IVERSEN, T. Multivariate characterization of pulp, Part 1. Spectroscopic characterization of physical and chemical differences between pulps using C-CP/MAS-NMR, FT-IR, NIR and multivariate data analysis. **Nordic Pulp Paper Research Journal**, v. 6, n. 2, p. 74-80, 1991a.

WALLBÄCKS, L.; EDLUND, U.; NORDÉN, B.; BURGLAND, I. Multivariate characterization of pulp using solid-state C NMR, FTIR, and NIR. **Tappi Journal**, v. 74, n.10, p. 201-206, 1991b.

WALLIS, A. F. A.; WEARNE, R. H.; WRIGHT, P. J. Chemical analysis of polysaccharides in plantation eucalypt woods and pulps. **Appita Journal**, v. 49, n.4, p. 258-262, 1996.

WOLD, S.; SJOSTROM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 58, p. 109-130, 2001.

WORKMAN, J.; WEYER, L. **Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy**. New York: CRC Press, 2007, 307 p.

WRIGHT, J., BIRKETT, M., GAMBINO, M. Prediction of pulp yield and cellulose content from wood using near infrared reflectance spectroscopy. **Tappi Journal**, v.73, n. 8, p.164–166, 1990.

**SAMPLES SELECTION FOR NEAR INFRARED SPECTROSCOPY  
CALIBRATION MODELS FOR PREDICTION OF *EUCALYPTUS HYBRIDS*  
WOOD PROPERTIES**

**Abstract**

Proper sampling to represent the population for routine analysis is a critical step in calibration of Near-Infrared Spectroscopy (NIRS). A large number of spectra may be available, but carrying out laboratory analysis for all samples could be very expensive. However, population sampling costs can be minimized by collecting extremely comprehensive datasets and then reducing them via subset-selection algorithms. Spectral sample selection could provide the best calibration for a given constituent based solely on spectral variance. The objective of this work was to evaluate spectral selection techniques to establish NIRS models using Euclidian distance, like the CADEX and DUPLEX algorithms, and a method based on laboratory analysis (Ranking). Different sizes of calibration samples were tested to predict the lignin content, S/G ratio, and pulping yield of Eucalyptus wood. A hundred and ninety-three samples from Eucalyptus hybrids were used and, from this total amount, 50, 75 and 90% were selected by each algorithm to develop calibration models. Analysis of the models' statistical parameters showed that 75% of the total samples could be selected for development of prediction models. In general, the Ranking and DUPLEX algorithms showed similarity for the development of NIRS calibrations, demonstrating the possibility of reducing time and costs in NIRS analysis.

Key words: Selection, Calibration, Prediction, NIR spectroscopy, Wood properties



## INTRODUCTION

In Brazil, an estimated area of 5.4 million hectares, or 0.5% of the total area of the nation, is planted with Eucalyptus and pine forests. The pulp and paper industry accounts for 33% of the total, representing an important contribution to the national economy by generating jobs, paying taxes, and increasing Brazil's trade balance surplus (Bracelpa 2010).

Infrared spectroscopy moved away from being a scientific curiosity during the first half of the twentieth century. It had very little use before then because suitable spectrophotometers did not exist and few chemists had access to this analysis technique.

Important aspects of calibration techniques for near-infrared (NIR) spectroscopy are: (i) diverse population set; (ii) spectra measured for entire set; (iii) calibration and validation sets selection; (iv) laboratory analysis for all samples; (v) fitting calibration models using multivariate analysis and; (vi) validation testing performed for calibration models. For the NIRS technique to be successful, an official standard method must be used for calibration. Several error sources may be introduced into the calibration data produced by primary analytical methods (Burns & Ciurczak, 2008).

Sampling methods can be subdivided into three types: (i) automatic, (ii) manual, and (iii) no sampling at all with (a) the entire population being used or (b) the NIR reading the sample directly as in online systems (Conway et al., 1984).

Conventional methods of sample selection involve identification of all sources of variance likely to be encountered in future analysis including sample source (location, season, age, species) and the range of constituent contents or characteristics to be tested.

The proper collection of samples to represent the population for routine analysis is the critical step in calibration. Often, a large number of spectra are available, but obtaining laboratory reference values for all samples could be very expensive.

However, population sampling costs can be minimized by collecting extremely comprehensive datasets and then reducing them via subset-selection algorithms. The philosophy is that when samples have reference data or spectra that are very closely similar, only one of them is needed.

In the case of spectral selection, it is necessary to select the samples likely to provide the best calibration for a given constituent based solely on spectral variance. The selected samples are then submitted to reference analysis. This method significantly

reduces the number of samples and, therefore, the expense of analyzing all samples by standard laboratory methods.

Some algorithms are used for selection of representative samples of the population. The most popular method of minimizing the number of samples is the Kennard-Stone algorithm (1969). It is a computer-aided design of experiments (CADEX). This method uses the Euclidian distance or another distance measure to select the samples. The Euclidian distance between each pair of samples (p, q) is calculated by Equation 1:

$$D_{x(p,q)} = \sqrt{\sum_{j=1}^J (x_{p(j)} - x_{q(j)})^2} \quad p, q \in [1, N]$$

Let J be the number of wavelength values, and let spectral data  $x_p(j)$  and  $x_q(j)$  be the instrumental responses in the j-th wavelength for samples p and q, respectively. The selection starts with the two candidate samples (p1,p2) that are furthest apart from each other  $D_{x(p1, p2)}$ . The remaining calibration samples are selected from the candidate objects furthest from the points already selected . The algorithm continues until it reaches the desired number of samples for calibration.

The DUPLEX algorithm also uses the Euclidian distance (Equation 1) like the CADEX algorithm (Snee, 1977). The difference between CADEX and DUPLEX is that DUPLEX splits the samples into calibration and validation sets with similar statistical properties. The first two samples that are farthest apart are assigned to the calibration set and the next two samples that are farthest apart among the remaining candidates are assigned to the validation set. The algorithm continues with alternation between calibration and validation sets until all the samples have been assigned to one of the two data sets.

Another way to select samples for the calibration set is by using Ranking. Based on some given laboratory data or property value, all the samples are ranked in ascending order and separated into two sets (calibration and validation) by the user.

The objectives of this work were to evaluate some spectral selection techniques for NIRS models using Euclidian distance (CADEX and DUPLEX algorithms) and laboratory analysis (Ranking) and also to evaluate different calibration set sizes for prediction of lignin content, S/G ratio, and pulping yield.

## **MATERIAL AND METHODS**

### **Samples Origin**

A total of 193 Eucalyptus hybrid trees were used in this work. The hybrids were crossed between elite genetic materials sampled from industrial partners of the Genolyptus project. The Genolyptus project involved seven universities, three research centers of Embrapa (Brazilian Agricultural Research Corporation), and 14 pulp mills (13 from Brazil and one from Portugal). Trees aged 5 years from three sites of Brazilian pulp companies, Rio Grande do Sul State (67 samples), Minas Gerais State (62 samples), and São Paulo State (64 samples), were destructively sampled.

Each tree was felled and cut into bolts 0.50 m in length from heights of 0, 25, 50, 75, and 100% of merchantable height (height to a top diameter of 7 cm). The five bolts from each tree were mixed together and chipped to represent the whole tree. After chipping, the wood chips were mixed in a rotating homogenization device with a capacity of 260 liters for at least 10 minutes. The chips were air dried and stored in polyethylene bags to maintain an uniform moisture content.

Chip samples were collected from each tree for NIRS analysis. The samples were ground into wood meal (cyclone mill) and then stored in a chamber under controlled conditions (50% relative humidity and 26<sup>0</sup>C for at least 48 hours).

### **Chemical analysis and pulping yield determination**

For lignin and S/G ratio, the chips were converted into sawdust using a Wiley mill and graded using 40 and 60 mesh screens.

The total lignin content was estimated by adding soluble and insoluble lignin content. The acid insoluble lignin (Klason lignin) was determined following the procedure explained by Gomide and Demuner (1986). The soluble acid was measured by a UV/Visible spectrophotometer following the procedure by Goldschimid (1971).

The S/G ratio was determined by nitrobenzene oxidation of the extractives-free sawdust according to Lin and Dence (1992). The extract obtained after oxidation was analyzed by high performance liquid chromatography (HPLC) using as solvent a mixture of acetonitrile/water (1:6 v/v) at pH 2.6 adjusted by using a solution of trifluoroacetic. The column temperature used was 40 °C at a mobile phase flow rate of 1.0 mL/minute. Vanillin and syringaldehyde standards were used for quantification of derivatives of syringyl and guaiacyl units.

The kraft cooking was done in a rotating batch digester equipped with four individual reactors, each with two liters' capacity, permitting four samples to be cooked simultaneously as described by Gomide et al. (2004). For each reactor a different charge of active alkali (16, 18, 20, or 22%), expressed as NaOH, was used in order to establish wood delignification curves. These alkali charges were selected based on a preliminary study and aimed at achieving a kappa number close to 17 in the middle part of the delignification curve. Table 1 shows the parameters used for kraft pulping.

Table 1. Parameters used for kraft pulping to achieve kappa number close to 17

Parameters	
Chips (dry weight basis)	250 g
Sulfidity	25%
Liquor/wood ratio	4/1
Maximum pulping temperature	170 °C
Time to reach the maximum temperature	90 minutes
Time at maximum temperature	60 minutes

### Near-infrared spectroscopy

A FOSS NIRSystems Model 5000 scanning spectrophotometer was used to collect spectra. The NIR spectra were collected from each milled wood sample in the wavelength range of 1100–2498 nm at 2 nm intervals. The data were imported into Unscrambler 9.6 software (Camo).

The second derivative was used for the NIR data with Savitzky-Golay filter (Savitzky and Golay 1964) with left and right gaps to 8 nm and second order degree polynomial.

The Principal Components Analysis (PCA) was used to perform the spectra and outlier detection. For outlier detection in PCA,  $Q$  statistic and Hotelling's  $T^2$  statistic of each sample was calculated (Mora & Schimleck, 2008) using the *R software*.

### NIRS calibrations and validations

The calibration sets were developed for each sample and Ranking, CADEX, and DUPLEX algorithms were tested in subsets of samples corresponding to 50, 75, and 90% of the total number of samples using *R software*. For each wood parameter, ten calibration sets were created (nine calibration sets with the sample selection algorithms and one with the total number of samples).

Partial Least Square (PLS) regressions were developed in order to describe the relationship between the NIR spectra and the lignin content, S/G ratio, and pulping yield. PLS models were created in full cross-validation mode with a maximum of 10 factors.

To evaluate the calibrations for each analyzed parameter, the following statistics were used: the coefficient of determination ( $R^2$ ) from the calibration and the root mean of standard error of calibration (RMSEC). To evaluate the model prediction performances, the samples not included in the calibration set, corresponding to 50, 25, and 10% of the remaining samples, were validated. The coefficient of determination of the prediction ( $R^2$ ) and the root mean square error of prediction (RMSEP) were used to assess the predictions.

## **RESULTS AND DISCUSSION**

Figure 1 shows the  $Q$  statistics and Hotelling's  $T^2$  with 95% confidence limits (broken line). Nine PCA components were used to obtain  $Q$  and  $T^2$  plots. The  $Q$  and  $T^2$  statistics presented values well beyond the confidence limit for samples 103 and 133. Because of this, sample 103 was removed from the data group and sample 133 was assigned to the validation set.

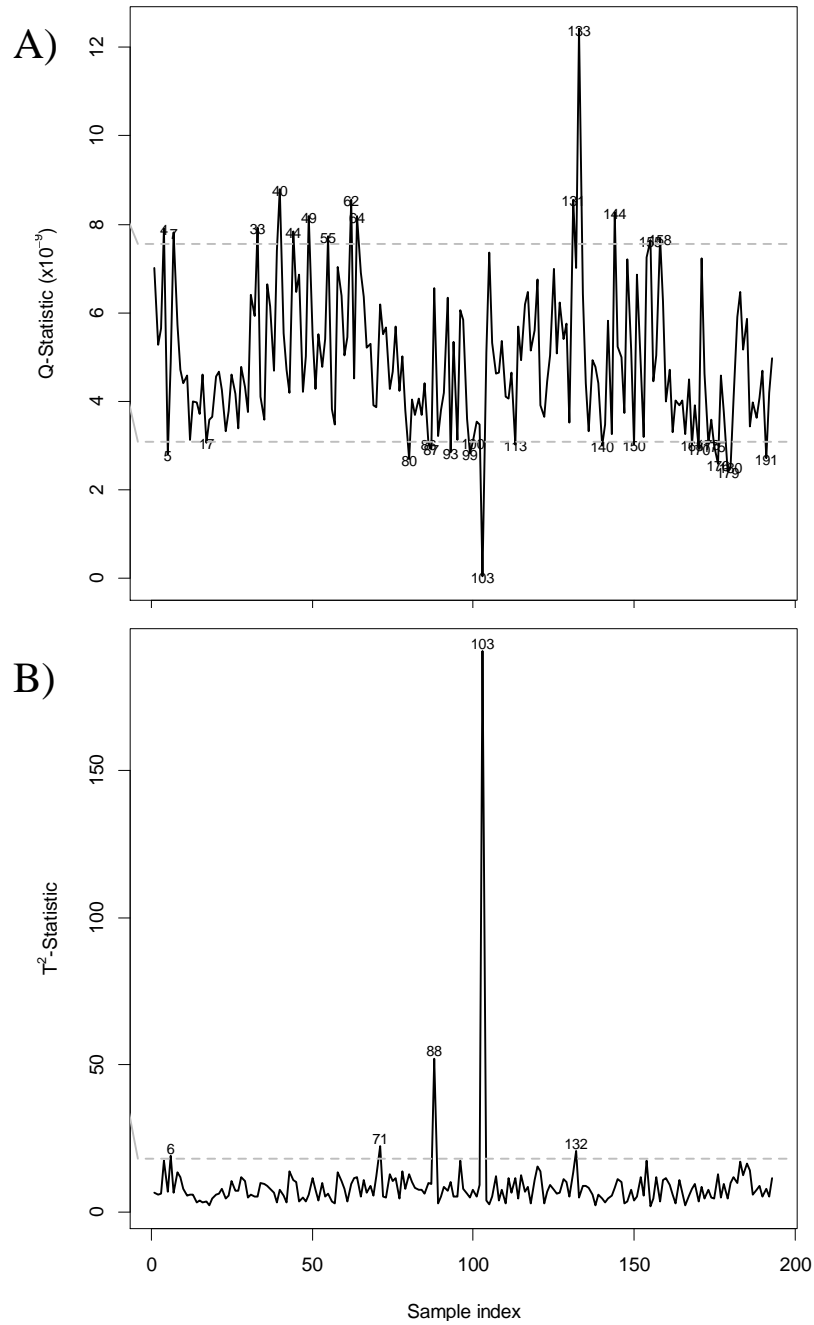


Figure 1: A) Samples with  $Q$  statistic and B) Hotelling's  $T^2$  are identified with their sample numbers and corresponding 95% confidence limits.

The detection and removal of outliers is very important, because the algorithms are based on distances; that is, the algorithms select the most extreme samples first for the calibration set, and if the samples which present great distances are anomalous and are not removed they will be the first to be selected, thereby impairing the efficacy of the selection technique (Honorato et al. 2007).

The 192 remaining samples were analyzed for lignin content, S/G ratio, and pulping yield. Minimum and maximum lignin content ranged from 24.1 to 34.4%, with an average of 29.9% and standard deviation of 1.9%. For the S/G ratio, the minimum and maximum ranged from 2.2 to 4.6, with an average of 3.2 and standard deviation of 0.5. Pulp yields presented a minimum and maximum of 39.7 and 55.6%, respectively, with an average of 50.2% and standard deviation of 2.2%. These results showed higher variability than the results of other authors (Gomide et al., 2005; Ferreira et al., 2006).

Figure 2 shows the histograms for Ranking selection with 50, 75, and 90% of the samples for calibration of lignin content, S/G ratio, and pulp yield.

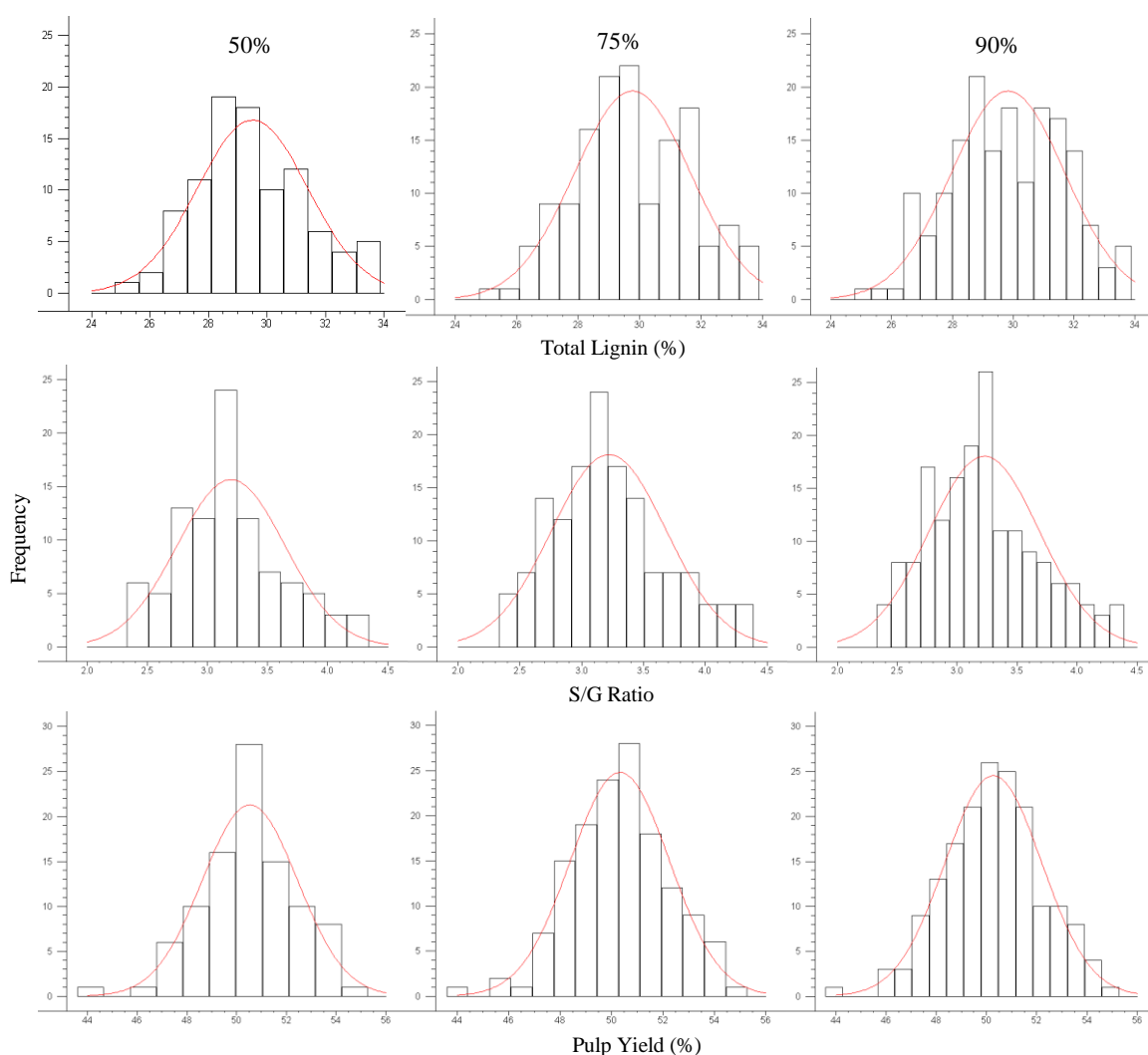


Figure 2: Distribution histogram of the Ranking selection for total lignin, S/G lignin and pulping yield using 50, 75 and 90% of the total data.

The histograms above clearly show that the concentration of all parameters around the mean was very large; that is, many redundant values occurred around the mean. This indicates that, for the development of prediction models, many samples could be discarded and the model would provide similar accuracy. Use of a smaller number of samples to establish models would save a large amount of chemical analyses, which are expensive and require long processing times.

Another way to select samples for NIRS calibration models is to use methods based on choice of spectra. Samples corresponding to the spectra were selected by the CADEX and DUPLEX algorithms. The distributions of samples defined by one, two, and three principal components for the calibration and validation sets are shown in Figure 3. The CADEX and DUPLEX algorithms were used to select 50, 75, and 90% of the samples from the data set. By visual inspection it can be observed that the DUPLEX algorithm selected points for calibration and validation sets distributed throughout the principal components space.



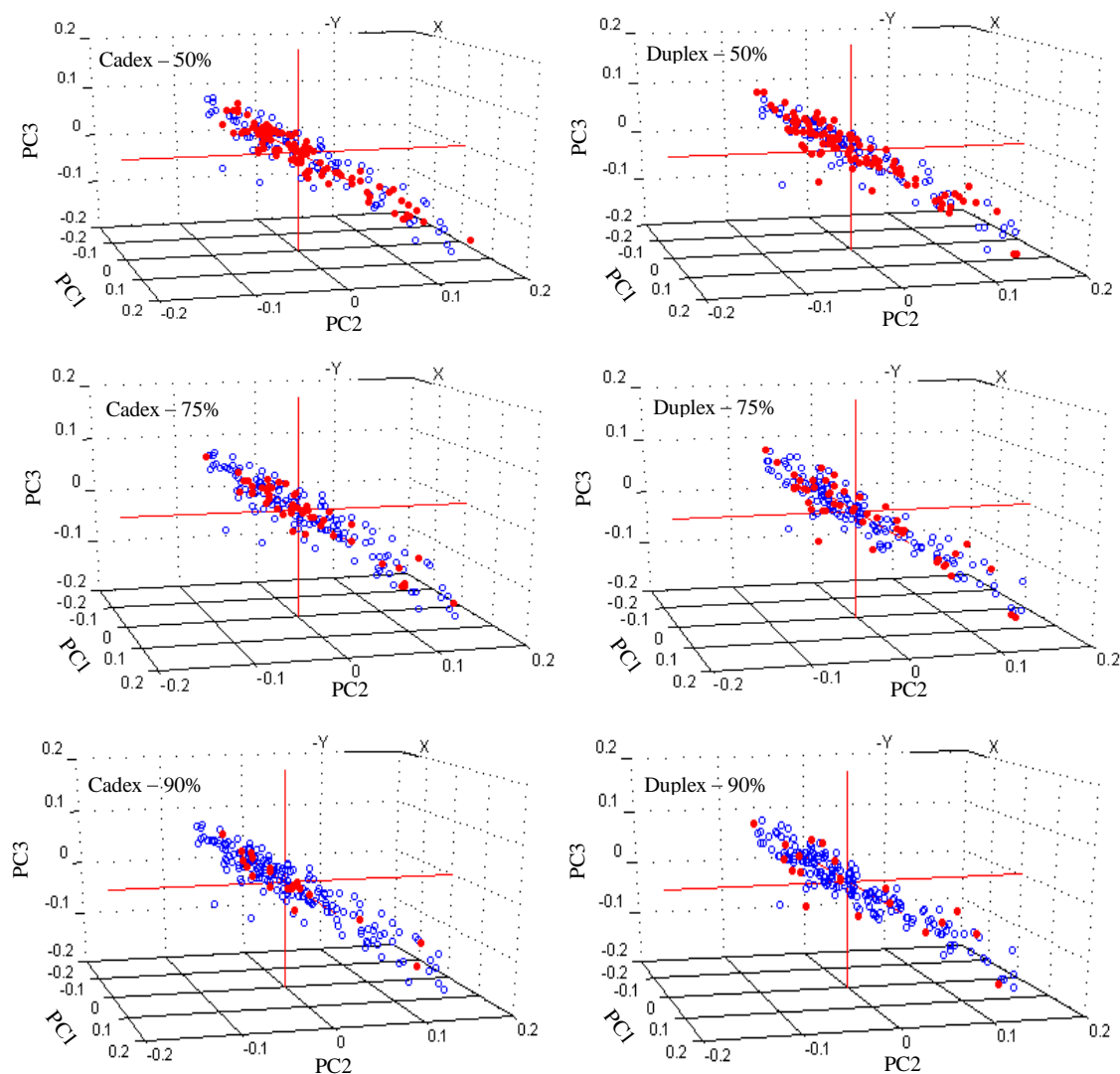


Figure 3: Distribution of samples defined by principal components 1, 2 and 3 for CADEX and DUPLEX with 50, 75 and 90% of the data selected for calibration. Red circles are the samples selected for prediction and blue circles are the samples selected for calibration.

Table 2 lists the statistics of PLS calibrations for lignin content, S/G ratio, and pulp yield. For lignin content, the  $R^2$  values ranged from 0.70 (using the Ranking and DUPLEX algorithms with 90 and 75% of the data for calibration, respectively) to 0.85 (using DUPLEX and 50% of the data set). The calibration  $R^2$  presented the highest values when 50% of the data sets were used for Ranking, CADEX, and DUPLEX selections. The RMSEC values were higher when 90% of the data were selected for calibration. The lowest RMSEC value was given by the Ranking and CADEX

algorithms and the lowest variation in RMSEC in relation to the number of samples used for calibration was presented by the DUPLEX algorithm.

For the S/G ratio, the  $R^2$  values ranged from 0.86 (using Ranking and CADEX with 75 and 50% of the dataset for calibration, respectively) to 0.93 (using DUPLEX with 50% of the dataset used for calibration). In general, except for the CADEX algorithm, the  $R^2$  values decreased when the number of samples increased. The RMSEC values were lower than 0.20, except for the CADEX algorithm.

The  $R^2$  values for pulping yield ranged from 0.77 (using the Ranking algorithm with 75 and 90% of the data for calibration) to 0.86 (using CADEX with 50% of the data for calibration). The CADEX algorithm showed the lowest  $R^2$  values when the number of samples was increased for calibration.

Table 2: Use of different sample selection algorithms and three different calibration set sizes

		$R^2_c$				RMSEC			
		50% (96)	75% (143)	90% (172)	100% (192)	50% (96)	75% (143)	90% (172)	100% (192)
Lignin (%)	Ranking	0.75	0.73	0.70		0.93	0.99	1.02	
	Cadex	0.79	0.75	0.73	0.72	0.93	0.99	1.01	1.02
	Duplex	0.85	0.70	0.71		0.97	0.98	1.01	
S/G Ratio	Ranking	0.89	0.86	0.85		0.15	0.17	0.18	
	Cadex	0.86	0.91	0.89	0.87	0.20	0.15	0.16	0.17
	Duplex	0.93	0.89	0.88		0.13	0.16	0.17	
Pulp Yield (%)	Ranking	0.79	0.77	0.77		0.87	0.91	0.91	
	Cadex	0.86	0.83	0.81	0.79	0.95	0.96	0.95	0.98
	Duplex	0.83	0.80	0.80		0.89	0.90	0.90	

Figures 4, 5, and 6 show the NIR-predicted and laboratory-determined values for lignin content, S/G ratio, and pulping yield, respectively. The remaining samples from the calibration selected by the Ranking, CADEX, and DUPLEX algorithms were used for validation.

For predictions of lignin content, the coefficient of determination ( $R^2$ ) ranged from 0.61 (using the CADEX algorithm with 90% of the data selected) to 0.84 (using Ranking with 90% of the data selected). The prediction statistics showed an increase in  $R^2$  values, while the RMSEP decreased when the number of samples selected by the Ranking and DUPLEX algorithms increased. In contrast, the CADEX algorithm showed a decrease as the number of samples increased (Figure 4).

In general the Ranking and DUPLEX algorithms yielded the best predictions statistics for the S/G ratio (Figure 5) as it had the highest R2 values (using 50 and 90% of the data). Selection using the CADEX algorithm gave a poor prediction when using 90% of the data selected, in contrast with a high R2 for calibration. The reason for this could be attributed to the fact that the selected samples had low prediction accuracy.

Pulp yield models showed the best predictions for the Ranking and DUPLEX algorithms. The calibration R2 showed a different value from the validation R2 but since that for calibration statistics, the best R2 values were obtained using the CADEX algorithm.

The RMSEP values were very close to the laboratory methods' precision for lignin (1%), S/G ratio (0.5), and pulping yield (1%).

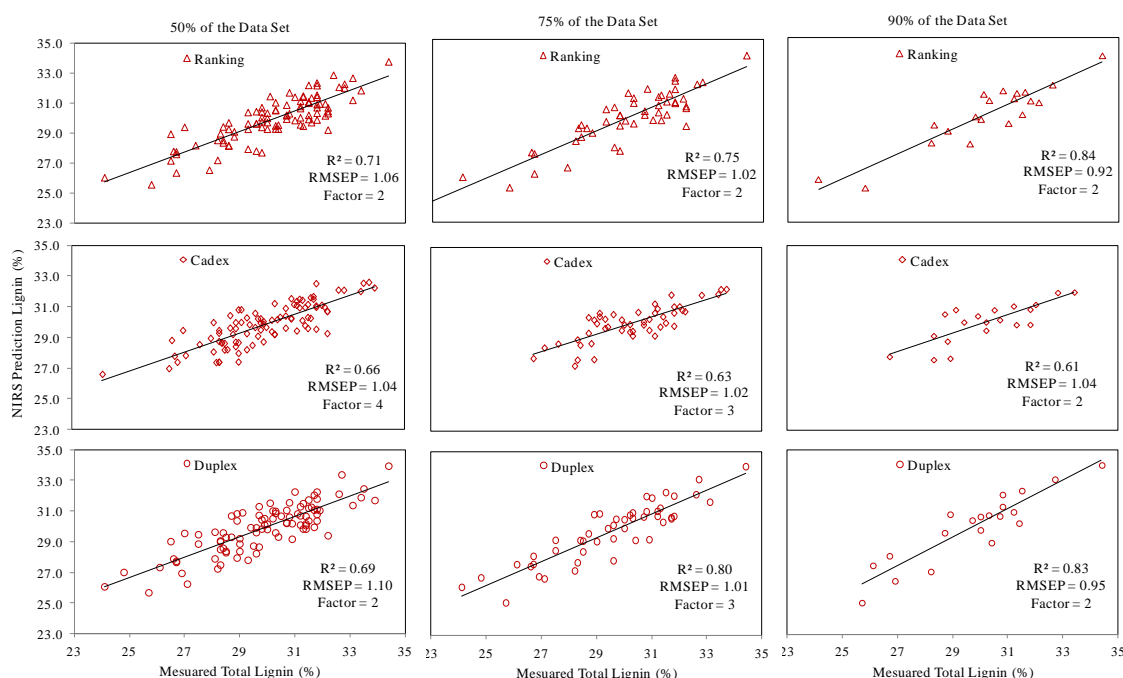


Figure 4: Predictions of total lignin for 96, 49 and 20 samples selected for validation by different sample algorithms.

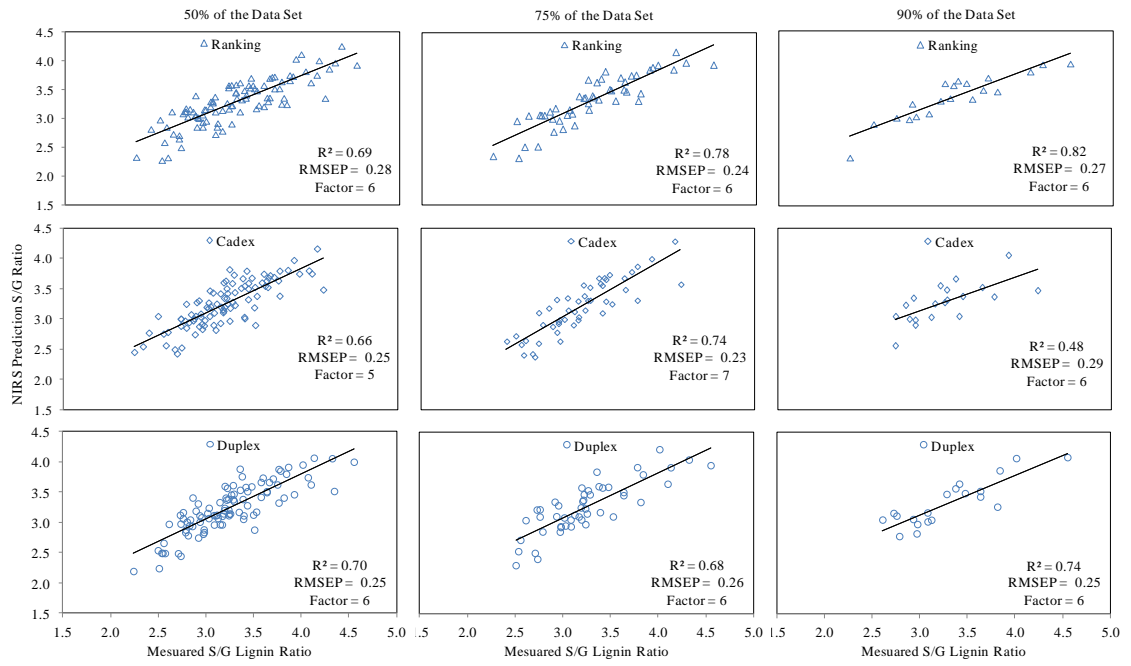


Figure 5: Predictions of S/G ratio for 96, 49 and 20 samples selected for validation by different sample algorithms.

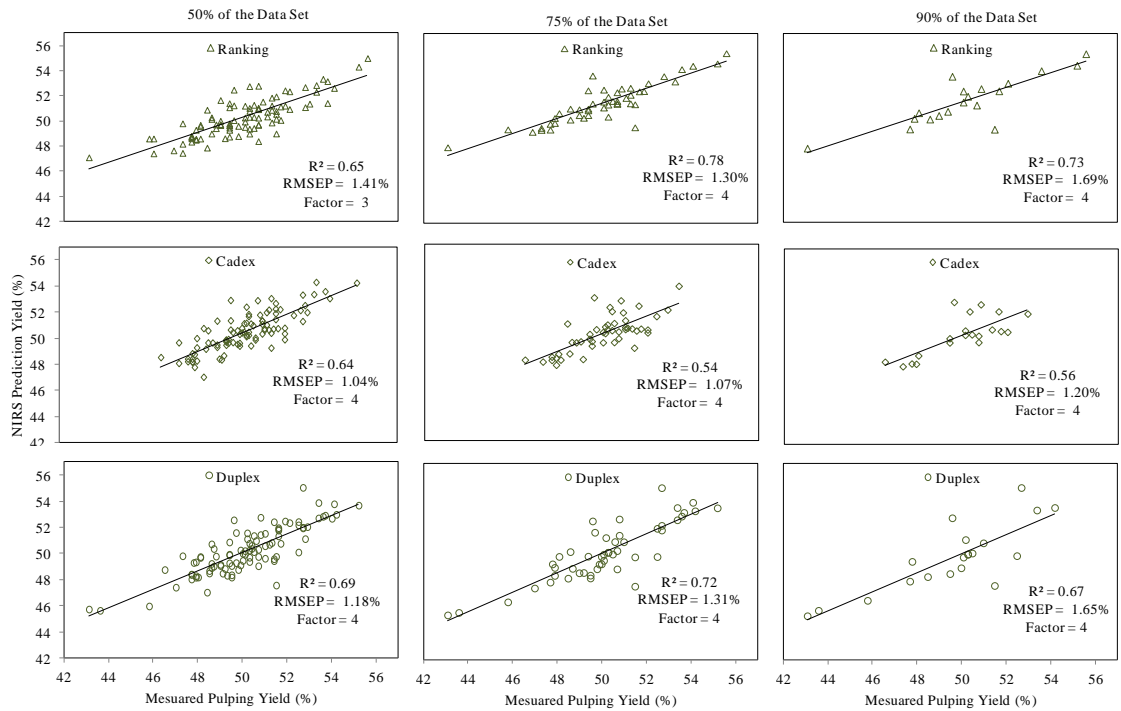


Figure 6: Predictions of pulping yield for 96, 49 and 20 samples selected for validation by different sample algorithms.

## CONCLUSIONS

Among the sample selection techniques, the Ranking and DUPLEX algorithms resulted in the best models as demonstrated by the coefficients of determination of prediction. However, CADEX resulted in lower RMSEP values for pulp yield and for some calibrations for lignin and S/G ratio.

The Ranking and DUPLEX algorithms had a larger number of extreme values for validation in their selected samples, which may have influenced their RMSEP values.

The statistical parameters demonstrated that use of 75% of the samples for calibration was sufficient to develop good NIRS models for total lignin content S/G ratio, and pulp yield. A smaller number of samples would lead to important savings in the time and costs of analysis.

## REFERENCES

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL- BRACELPA. Disponível em: [www.bracelpa.org.br](http://www.bracelpa.org.br), **Relatório Florestal**, 2010-2011. Acesso em novembro de 2011.
- BURNS, D.A.; CIURCZAK, E.W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3rded. Boca Raton: CRC, p. 808, 2008.
- CONWAY, J.M.; NORRIS, K. H.; BODWELL, C. E. A new approach for the estimation of body composition: infrared interactance. **The American Journal of Clinical Nutrition**, 40:1123–1130, 1984.
- FERREIRA, C. R.; JUNIOR, F. M.; COLODETTE, J. L.; GOMIDE, L. J.; CARVALHO, A. M. L. Avaliação tecnológica de clones de eucalipto: parte 1 – qualidade da madeira para produção de celulose kraft. **Scientia Florestalis**. 70, p. 161-170, abril 2006.
- GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. **O Papel** 47 (8): 36-38 (1986).
- GOMIDE, J. L.; NETO, H. F.; LEITE, H. G. Estratégia de análise da qualidade de madeira de *Eucalyptus* sp. para produção de celulose. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.28, n.3, p.443-455, 2004.
- GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA, R. C.; SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.29, n.1, p.129-137, 2005.
- GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: Sarkanen, K.V. e Ludwig, C.H. Ed. **Lignins**. New York, Wiley-Interscience, 1971. p.241-266.
- HONORATO, F. A.; BARROS NETO, B.; MARTINS, M. N.; GALVÃO, R. K. H.; PIMENTEL, M. F. Transferência de calibração em métodos multivariados. **Química Nova**. 30: 1301, 2007.
- KENNARD, R.W., STONE, L.A., **Computer Aided Design of Experiments, Technometrics**, (11), 1969, 137 - 148.
- LIN, S.Y.; DENCE, C.W. **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. 578p.
- MORA, C. R.; SCHIMLECK, L. R. On the selection of samples for multivariate regression analysis: application to near-infrared (NIR) calibration models for the prediction of pulp yield in *Eucalyptus nitens*. **Canadian Journal of Research**. 38: 2626-2634, 2008.
- SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. **Analytical Chemistry**, v. 36, p. 1627-1639, 1964.
- SNEE, R. D. Validation of Regression Models: Methods and Examples. **Technometrics**, Vol. 19, N. 4, pp. 415-428, nov. (1977).

**INFLUÊNCIA DA IDADE NA GERAÇÃO DE MODELOS DE ESPECTROSCOPIA NIR PARA PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DA MADEIRA DE *Eucalyptus* spp.**

RESUMO- O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de modelos NIRS para prever as propriedades físicas e químicas de madeiras de *Eucalyptus* com idades variando de 3 a 7 anos. Foram utilizadas 136 amostras e realizadas análises laboratoriais de densidade básica, teores de lignina e extrativos. Amostras de cavacos foram moídas em moinho tipo ciclone para coleta de espectros NIR. Os modelos foram desenvolvidos por regressão de mínimos quadrados parciais (PLS) e testadas transformações matemáticas. Para validação dos modelos foram utilizados grupos de amostras externas com diferentes idades, que não participaram no desenvolvimento do modelo. Os modelos desenvolvidos resultaram em consideráveis coeficientes de determinação para densidade básica ( $R^2$  0,84 a 0,89) e lignina ( $R^2$  0,72 a 0,88), mas os melhores valores foram encontrados para o teor de extrativos ( $R^2$  0,92 a 0,98). Pelos valores de relação de desempenho de desvio (RPD) foi verificado que amostras com idades diferentes das utilizadas no desenvolvimento dos modelos não apresentaram boas predições, exceto para densidade básica cujos modelos desenvolvidos especificamente para as idades de 3 e 7 anos predisseram satisfatoriamente amostras com idades de 4 a 6 anos.

**Palavras-chave:** Espectroscopia de infravermelho próximo, densidade básica, qualidade da madeira, idade.

## THE INFLUENCE OF AGE ON NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY MODELS FOR THE PREDICTION OF *Eucalyptus* spp. WOOD PROPERTIES

**ABSTRACT-** The objective of this work was the development of near-infrared spectroscopy (NIRS) models for prediction of the physical and chemical properties of *Eucalyptus* spp. wood aged 3–7 years. A total of 136 samples were collected for laboratory analyses of basic density, lignin, and extractives. Chip samples were ground in a cyclone mill to collect NIR spectra. The models were developed by partial least squares (PLS) regression and tested mathematical transformations. External samples of different ages were used for model validation. The developed models resulted in significant coefficients of determination ( $R^2$ ) for basic density (from 0.84 to 0.89) and lignin (from 0.72 to 0.88), but the best  $R^2$  values were found for the extractives content (from 0.92 to 0.98). From the values of RPD (ratio of performance to deviation) it was found that samples of different ages used in the development of the models did not show good predictions. But basic density models specifically designed for the ages of 3 and 7 years were able to provide satisfactory predictions for samples aged 4–6 years.

**Keywords:** Near infrared spectroscopy, basic density, wood quality, age.



## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é hoje uma das grandes potências na produção de celulose e papel, destacando-se como o maior produtor de fibra curta branqueada do mundo. Atualmente, na produção mundial de celulose, o Brasil ocupa o 4º lugar, com 13,9 milhões de toneladas produzidas e passou de 11º lugar para o 9º maior produtor de papel do mundo, com 10,2 milhões de toneladas (BRACELPA, 2011). A manutenção e o crescimento da competitividade do setor de celulose e papel brasileiro se baseiam na biomassa de *Eucalyptus*, que depende de um trabalho estratégico entre os setores privados, científicos e governamentais.

Os programas de melhoramento florestal utilizam da alta variabilidade do *Eucalyptus*, principal matéria-prima para a produção de celulose, como fonte constante para seleção de árvores com qualidades de madeiras superiores à média da população. No entanto, para avaliação da qualidade da madeira faz-se necessário que a mesma esteja em idade de corte apropriada, o que leva de 5 a 7 anos para o corte. A necessidade de tempo, para incorporação de características de grande interesse na produção de celulose, obriga os programas de melhoramento florestal a procurarem soluções para diminuir o tempo de espera na seleção de amostras e também os custos para analisar milhares de árvores. Uma das alternativas seria a redução da idade da madeira destinada à avaliação de características tecnológicas, ou seja, a seleção precoce, que representa uma solução na economia de tempo para seleção de características da madeira (SILVA JÚNIOR; BRAGA, 1997). Outra alternativa complementar seria o uso de técnicas de baixo custo e rapidez para avaliar as características da madeira, como a espectroscopia de infravermelho próximo (NIRS –Near Infrared Spectroscopy). A técnica NIRS, nos últimos 15 a 25 anos, tem despertado crescente interesse nas pesquisas, provando ser uma ferramenta útil nas pesquisas para agricultura, indústria alimentícia, farmacêutica, química, polímeros e petrolífera. Segundo Bokobza (1998) o “despertar deste gigante” tem surgido de melhorias na instrumentação e nas análises de dados. Entre as vantagens oferecidas pelo NIRS, a velocidade, simplicidade de preparação das amostras e baixo custo da técnica podem ser mencionados.

A técnica NIRS tem provado ser uma ferramenta útil nos programas de melhoramento para seleção de espécies envolvendo grande número de árvores (SCHIMLECK et al. 2004) e os pesquisadores pioneiros desta técnica em madeira foram Birkett e Gambino (1998), Easty et al. (1990) e Wright et al. (1990). Muitos trabalhos relacionam a utilização de NIRS para análises de propriedades químicas da

madeira, como lignina e extrativos (BRINKMANN et al., 2002; GIERLINGER et al., 2002; BOERIU et al., 2004; ALVES et al., 2006) e de propriedades físicas como a densidade básica (HOFFMEYER; PEDERSEN, 1995; SCHIMLECK et al., 1999; SCHIMLECK et al., 2004; HEIN et al., 2009).

A variabilidade das características físico-químicas da madeira depende do gênero, espécie, procedência, condições edafoclimáticas, posição na árvore e, também, da idade. Em estudos sobre idade, Vital et al. (1984), Trugilho et al. (1996) e Silva et al. (2005) analisaram o efeito desta variável nas características físico-químicas e anatômicas da madeira. A densidade tende a aumentar com a idade, como consequência do aumento da espessura da parede celular e diminuição da largura das células. Em estudos com árvores de até 7 anos de idade, o teor da lignina tende a diminuir com a idade, pois espécies mais jovens tendem a possuir maior proporção de madeira juvenil, mais rica em lignina que a madeira madura. A mesma tendência ocorre também para o teor de extrativos, que tende a diminuir até certa idade, estabiliza e, mais tarde, tendem a aumentar com o avanço da idade (MORAES, 2008; TRUGILHO et al., 1996).

O objetivo deste estudo foi o desenvolvimento de modelos de calibração multivariada NIRS para amostras de *Eucalyptus* em idades de 3 a 7 anos, para densidade básica, teores de lignina e de extrativos em acetona e, também, averiguar a capacidade preditiva de cada modelo, por meio de validação externa com amostras diferentes das utilizadas na calibração.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Material**

Foram utilizadas 136 árvores clonais de *Eucalyptus* spp., sendo 21 árvores com idade de 3 anos, 40 árvores com idades entre 4 a 6 anos e 75 árvores com idade de 7 anos provenientes de um mesmo local de plantio no Estado de São Paulo.

Três árvores de cada clone, com altura e DAP (diâmetro à altura do peito) representando a média do povoamento, foram abatidas e cortadas em toretes de 50 cm cada, na base, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial. Esses toretes foram transformados em cavacos, por meio de um picador laboratorial, classificados em peneiras de 16 x 16 mm e realizada uma classificação manual para retirada de nós da madeira e cavacos mal dimensionados. Depois de selecionados, os cavacos foram secos ao ar e em seguida misturados em um homogeneizador rotatório. Depois de misturados, foram colocados em sacos de polietileno hermeticamente fechados para conservação e uniformização do teor de umidade.

Partes das amostras de cavacos, de cada clone, foram selecionadas para determinação da densidade básica, segundo norma da ABNT (NBR 11941). Outro grupo de amostras foi selecionado para serem transformadas em serragens, com uso de um moinho willey. As serragens foram classificadas em peneiras de 40 e 60 mesh, e usadas na determinação dos teores de lignina total (GOMIDE; DEMUNER, 1986; GOLDSCHMID, 1971) e extrativos (TAPPI T264 om-82).

### **2.2 Preparo de amostras para leituras no espectrofotômetro NIR**

As serragens que passaram pela peneira de 40 mesh e ficaram retidas na peneira de 60 mesh foram novamente moídas em moinho, tipo ciclone, para uniformização da granulometria, e, a seguir, foram acondicionadas em local com umidade e temperatura controladas (50% e 24°C). Após 24 horas de acondicionamento, a serragem foi compactada manualmente na unidade de leitura do espectrofotômetro e foram coletados os espectros NIR, tendo sido realizadas duas leituras para cada amostra. O espectrofotômetro utilizado foi o NirSystem 5000 da Foss com o auxílio do software WinISI<sup>®</sup>, que obtém espectros a cada 2 nm de comprimentos de onda, no intervalo de 1100 a 2500 nm, determinando a refletância para 700 valores de comprimento de onda. O espectrofotômetro realiza 32 varreduras por leitura e envia o valor médio de log (1/R) para o computador, gerando, assim, o espectro da amostra (NISGOSKI, 2005).

### 2.3 Calibrações e validações NIRS

Os dados espectrais foram exportados do programa WinISI<sup>®</sup> 1.5 para o The Unscrambler<sup>®</sup> 9.6 (CAMO S.A.) onde foram determinadas as médias das leituras dos espectros duplicados e realizadas as análises estatísticas. As calibrações foram desenvolvidas utilizando regressões de mínimos quadrados parciais (PLS), com validação cruzada completa com um máximo de 15 fatores. O número de fatores adotado para cada modelo foi o valor que minimizou o erro padrão médio ( $RMSECV$ ) e maximizou o coeficiente de determinação da validação cruzada ( $R_{cv}^2$ ). Foram também testadas transformações matemáticas espectrais propostas por Savitzky e Golay (1964). Amostras anômalas, com alto “leverage” e alta variância residual, visivelmente diferentes do restante das amostras, foram detectadas em análises gráficas como “outliers” e foram excluídas dos modelos.

Foram desenvolvidos 3 tipos de calibrações NIRS separadas por idade das amostras: (i) idade de 7 anos; (ii) idade de 3 e 7 anos; e (iii) idades de 3 a 7 anos (Tabela 1). Os modelos gerados somente com amostras de 7 anos de idade foram utilizados para validar a densidade básica, teores de lignina e extrativos da madeira das amostras de 3 anos de idade e amostras com idades de 4 a 6 anos. Modelos NIRS gerados com amostras de 3 e 7 anos foram utilizados para validar amostras de 3, 7 e 4 a 6 anos de idade, e por fim, os modelos desenvolvidos com amostras de todas as idades, foram usados na predição de amostras de 3 a 7 anos.

Tabela 1: Calibrações NIRS

Calibrações	Grupo de Validação
Amostras de 7 anos	Amostras de 3 anos
	Amostras de 4 a 6 anos
Amostras de 3 e 7 anos	Amostras de 3 e 7 anos
	Amostras de 4 a 6 anos
Amostras de 3 a 7 anos	Amostras de 3 a 7 anos

Para a predição foram utilizados grupos de amostras que não fizeram parte das calibrações dos modelos NIRS, sendo assim conhecido como validação externa (BURNS; CIURCZAK, 2008). As amostras da validação externa tiveram suas características determinadas em laboratório e comparadas com as predições via NIRS.

## 2.4 Seleção das calibrações

Análises estatísticas foram utilizadas para seleção das calibrações NIRS. Foram utilizados os coeficientes de determinação da calibração ( $R_c^2$ ) e da validação cruzada ( $R_{cv}^2$ ), os erros padrões da calibração ( $SEC$ ) e da calibração cruzada ( $SECV$ ) e a relação de desempenho do desvio ( $RPD$ ). Segundo Williams e Sobering (1993), o  $RPD$  é uma técnica utilizada para verificar a precisão de calibração de um modelo, sendo calculado como a razão entre o desvio padrão dos valores de referência e o  $SECV$  ou o erro padrão da validação externa ( $SEP$ ). Assim, quanto maior o valor de  $RPD$ , melhor é o ajuste do modelo (FUJIMOTO et al., 2008).

Análises estatísticas similares foram usadas para a validação externa, utilizando o coeficiente de determinação da predição ( $R_p^2$ ) e o  $RPD_p$ , que é a razão entre o desvio padrão dos valores de referência e o erro padrão da predição.

### 3. RESULTADOS

Para melhor visualização dos espectros das 136 amostras de madeira, na Figura 1 pode ser observado o gráfico de “scores” da análise de componentes principais. Como pode ser visto, houve separação dos grupos, tendo as amostras de 4 a 6 anos se localizado em um nível mais alto do eixo PC2, as amostras de 7 anos se localizaram num nível mais baixo e entre estes dois grupos localizaram-se as amostras com idades de 3 anos.

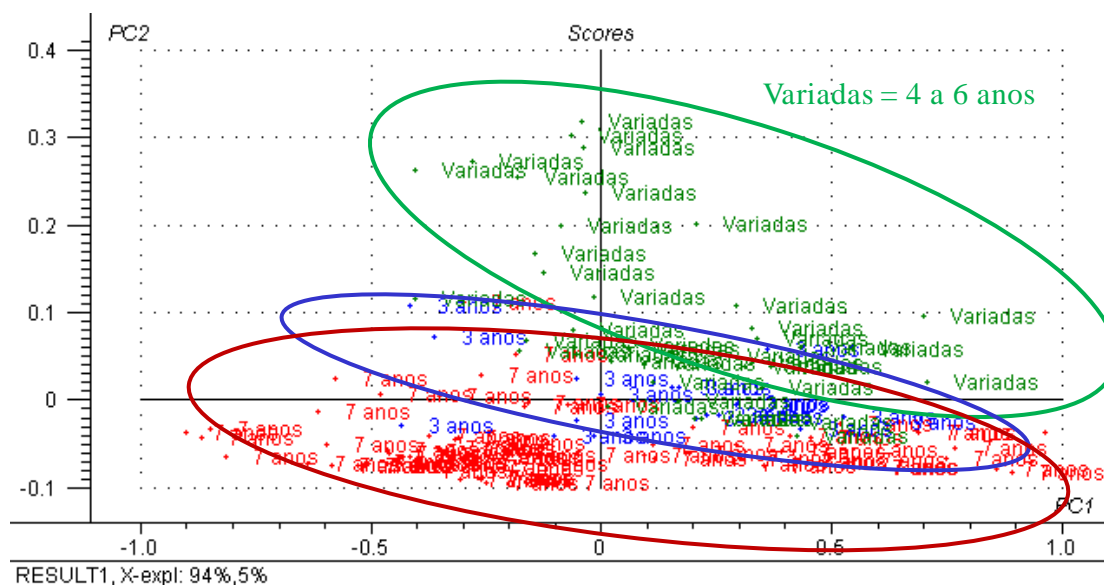


Figura 1: Análise de componentes principais das amostras de 3, 7 e 4-6 anos de idade.

#### 3.1 Calibrações NIRS

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados das análises estatísticas descritivas das 136 amostras.

Tabela 2: Análises estatísticas, abrangendo valores máximo, mínimo, média, desvio padrão (DP) e coeficientes de variação (CV), dos parâmetros estudados

Amostras (idade)	Número	Parâmetros	Máximo	Mínimo	Média	DP	CV (%)
3 anos	21	Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	483	367	432	32	7
		Lignina total (%)	30,2	26,2	28,2	1,1	3,9
		Extrativos (%)	3,4	1,4	2,7	0,6	23,7
4 a 6 anos	40	Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	519	353	435	42	10
		Lignina total (%)	29,6	25,2	27,9	1,0	3,7
		Extrativos (%)	2,4	0,9	1,5	0,4	22,8
7 anos	75	Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	555	429	493	26	5
		Lignina total (%)	30,9	23,3	27,3	1,8	6,5
		Extrativos (%)	7,3	1,2	3,1	1,3	41,2
Total	136	Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	555	353	466	44	9
		Lignina total (%)	30,9	23,3	27,6	1,5	5,5
		Extrativos (%)	7,3	0,9	2,6	1,2	46,7

Como pode ser observado na Tabela 2, em média, as madeiras de 3 anos de idade apresentaram, quando comparadas com as de 4 a 6 anos e de 7 anos, densidade básica mais baixa, maior teor de lignina e teor de extrativos intermediários.

Os parâmetros estatísticos dos modelos NIRS estabelecidos neste estudo para as diferentes idades das madeiras estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros estatísticos dos modelos NIRS desenvolvidos para as diferentes idades

Idade	Características químicas	Número de amostras	“Outlier”	VL	$R^2_c$	$R^2_{cv}$	SEC	SECV	RPDc
7 anos	Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	72	3	7	0,84	0,76	10	13	2,04
	Lignina total (%)	72	3	5	0,80	0,71	0,8	0,9	1,97
	Extrativos (%)	75	-	6	0,92	0,90	0,4	0,4	3,10
3 e 7 anos	Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	68	3	7	0,87	0,80	13	16	2,24
	Lignina total (%)	67	4	8	0,88	0,56	0,6	1,1	1,48
	Extrativos (%)	71	-	8	0,98	0,92	0,2	0,3	3,95
3 a 7 anos	Densidade básica (kg/m <sup>3</sup> )	104	2	7	0,89	0,83	14	18	2,41
	Lignina total (%)	100	6	7	0,72	0,55	0,8	1,0	1,45
	Extrativos (%)	104	2	9	0,95	0,86	0,3	0,4	2,97

Os resultados das calibrações, para os três grupos de idades, mostraram que os modelos para densidade básica alcançaram elevado  $R^2$ . A qualidade dos modelos é demonstrada pelos altos  $R^2_c$ , pelos valores de  $RPD$ , superior a 2, pelos coeficientes de determinação da  $R^2_{cv}$ , pelos baixos erros de  $SEC$  e erros de  $SECV$ , com valores mínimos de 10 e máximos de 18 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente.

Os modelos para o teor de lignina apresentaram parâmetros mais baixos, em relação ao  $R^2_{cv}$  (0,71 a 0,55) e ao  $RPD$  (1,97 a 1,45). Nestes modelos o  $SEC$  foi inferior a 1,0% e o  $SECV$  apresentou erro máximo de 1,1%.

Em relação aos teores de extrativos das madeiras, os  $R^2_c$  foram os melhores dentre os modelos dos outros dois parâmetros analisados e variaram de um máximo de 0,98, para as idades de 3 e 7 anos, a um mínimo de 0,92 para a idade de 7 anos. O  $R^2_{cv}$  alcançou maior valor para o modelo com amostras de 3 e 7 anos de idade e menor para o modelo com idade de 3 a 7 anos



### 3.2 Predições NIRS

Os modelos desenvolvidos foram utilizados para predições e foram testados os desempenhos preditivos das calibrações para amostras de diferentes idades, os resultados são mostrados nas Figuras 2.

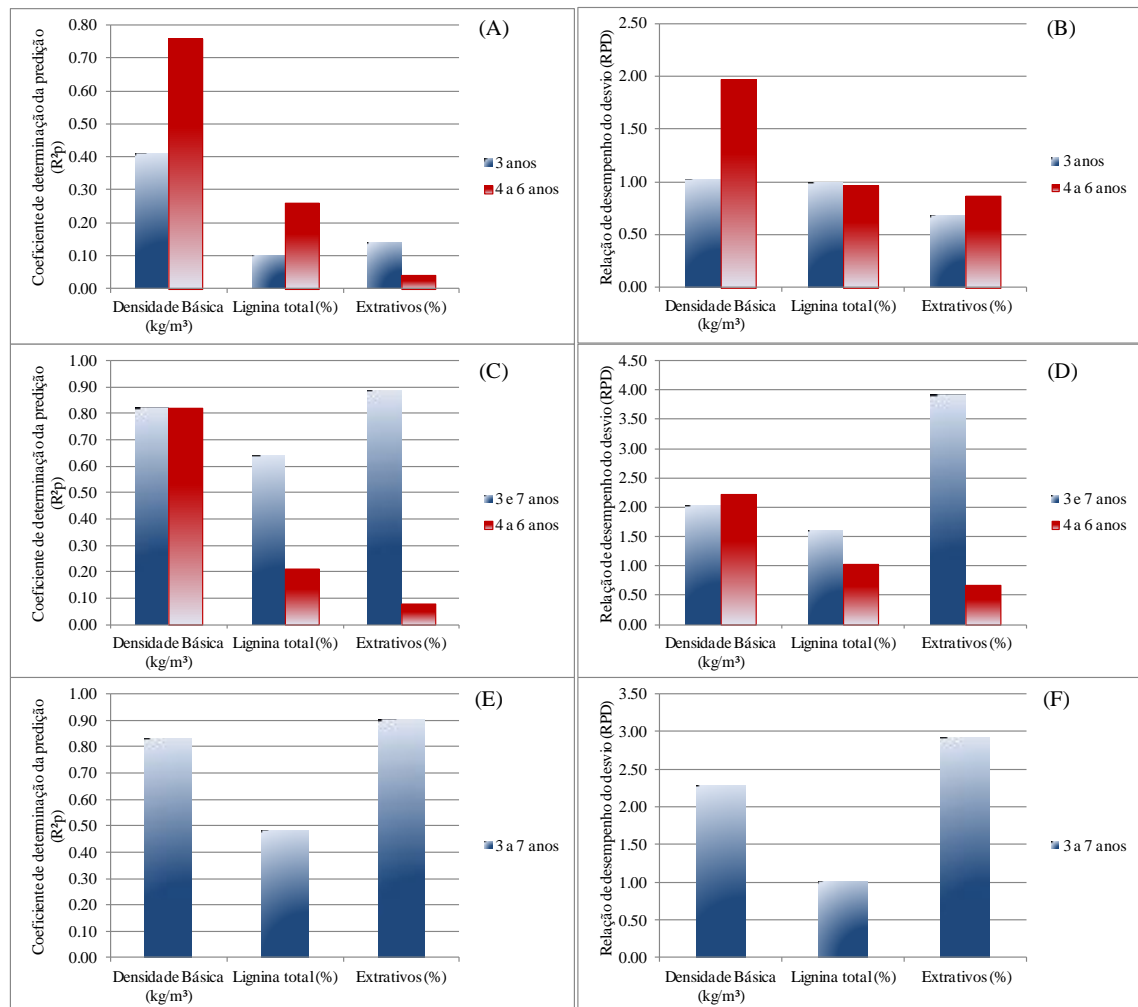


Figura 2: Coeficiente de determinação da predição ( $R^2_p$ ) e relação de desempenho de desvio (RPD<sub>p</sub>), para os modelos desenvolvidos com amostras de: (A e B) 7 anos de idade, (C e D) 3 e 7 anos de idade e (E e F) 3 a 7 anos de idade.

O modelo desenvolvido para a idade de 7 anos foi testado para prever as amostras de 3 anos e também o grupo de amostras de 4 a 6 anos. Na Figura 2(A) são mostrados os coeficientes de determinação da predição ( $R^2_p$ ) para estes dois grupos e na

Figura 2(B) são apresentadas as comparações das relações de desempenho do desvio ( $RPD_p$ ) para cada grupo de predição.

O modelo desenvolvido com amostras de 3 e 7 anos de idade foi utilizado para prever amostras com idades de 3 e 7 anos e, também para prever amostras com idades de 4 a 6 anos, como mostrado nas Figuras 2(C) e 2(D) onde são mostradas comparações de  $R_p^2$  e  $RPD_p$ . Todas as três características analisadas para as madeiras de 3 e 7 anos apresentaram valores de  $R_p^2$  acima de 0,60, sendo 0,82 para densidade básica e 0,89 para o teor de extrativos. Para o grupo de madeiras com idades de 4 a 6 anos os valores de  $R_p^2$  foram baixos, exceto a densidade básica que demonstrou um elevado valor de  $R_p^2$  (0,82).

Nas Figuras 2(E) e 2(F) são mostrados os  $R_p^2$  e os  $RPD_p$ , respectivamente, para predição das amostras de 3 a 7 anos de idade, utilizando o modelo desenvolvido especificamente com amostras de madeiras com as mesmas idades. O  $R_p^2$  dos extrativos foi muito preciso, com valor de 0,90, a densidade básica alcançou valor de 0,83 e a lignina atingiu o menor valor, com 0,48. O  $RPD_p$  apresentou a mesma tendência do  $R_p^2$  mas o modelo usado para a predição de lignina com idade de 3 a 7 anos não foi satisfatório, apresentando um  $RPD_p$  igual a 1,00.

#### 4. DISCUSSÃO

Segundo Trugilho et al. (1996), após os 3 anos de idade existe uma tendência de estabilização de algumas características físico-químicas da madeira de *Eucalyptus*, como a densidade básica e os teores de lignina e de extrativos, o que sugere o início da formação da madeira adulta. Estudos têm demonstrado que o teor de extrativos tendem a diminuir até os 4 anos de idade (TRUGILHO et al., 1996) e após 5 anos tendem a aumentar (MORAES, 2008; SILVA et al., 2005) devido ao processo de cernificação da madeira.

Os resultados dos parâmetros estatísticos dos modelos para a densidade básica, certamente, possibilitarão adequada predição para estudos de melhoramento florestal. Schimleck et al. (2006) encontraram valores de  $R_c^2$  para densidade básica variando de 0,76 a 0,64 e Tyson et al. (2009) encontraram valores de  $R_c^2$  igual a 0,75 e  $RPD_c$  de 1,71, inferiores aos encontrados neste trabalho, e erros mais elevados, com  $SEC$  de 27

kg/m<sup>3</sup> e *SECV* de 32 kg/m<sup>3</sup>. Outros resultados para densidade básica também foram determinados por Cogdill et al. (2004), com  $R_c^2$  de 0,81 e erros de *SEC* e *SECV* de 35 e 39 kg/m<sup>3</sup>, respectivamente.

Em relação ao teor de lignina total, Tyson et al. (2009) em seus estudos com 140 árvores de *Eucalyptus*, encontraram valores intermediários aos deste estudo com  $R_c^2$  de 0,76 e erro *SEC* e *SECV* de 0,7 e 0,8%, respectivamente, sendo assim considerados pelos autores como resultados satisfatórios. O que confirma ainda a qualidade dos parâmetros dos modelos para lignina, neste estudo, foram as correlações encontradas no trabalho de Schimleck et al. (2006), com  $R_c^2$  de 0,79, erros *SEC* e *SECV* de 0,8 e 0,9% e  $RPD_c$  de 1,90.

O desempenho dos modelos desenvolvidos com amostras de 7 anos de idade para predição de amostras com 3 anos não apresentou precisão aceitável, uma vez que as predições apresentaram  $R_p^2$  de 0,41 para a densidade básica, 0,10 para lignina e de 0,14 para os extrativos. Para as madeiras com idades de 4 a 6 anos o modelo também não mostrou alto desempenho de predição para as características de lignina e extrativos, tendo apresentado  $R_p^2$  abaixo de 0,30 e somente para densidade básica o modelo alcançou  $R_p^2$  de 0,76, sendo este considerável. O  $RPD_p$  para densidade básica apresentou o maior valor, próximo a 2, indicando que o modelo estabelecido para esta propriedade seria suficientemente preciso na seleção de amostras, desde que as madeiras tenham idades de 4 a 6 anos. De acordo com alguns autores (TRUGILHO et al., 1996; ALENCAR et al., 2002; MORAES, 2008), ocorre nas madeiras de *Eucalyptus* uma tendência de redução da taxa de incremento da densidade básica com o aumento da idade e este fenômeno pode ter contribuído para uma melhor predição das amostras com idades de 4 a 6 anos. As amostras com idades de 3 anos não foram bem preditas com o modelo de 7 anos para nenhuma das características analisadas, uma vez que todos os  $RPD_p$  foram iguais ou menores do que 1.

Para predição das amostras de madeira com idade de 3 e 7 anos, foi alcançado  $RPD_p$  de 3,93 para o teor de extrativos, considerado muito satisfatório para predição em melhoramento florestal, mas a lignina e a densidade básica apresentaram valores bem inferiores de 1,60 e 2,03, respectivamente. A utilização do modelo com amostras de 3 e 7 anos para predizer amostras com idades de 4 a 6 anos não demonstrou bom desempenho, tendo apresentado  $RPD_p$  para os teores de lignina e extrativos de 1,03 e

0,67, respectivamente, e no caso da densidade básica, esta apresentou o melhor valor de  $RPD_p$  (2,22). Os fatos dos extrativos não terem apresentado precisão suficiente ao utilizar um modelo de 3 e 7 anos para predizer amostras de 4 a 6 anos pode ser explicado pela queda do incremento do teor de extrativos até cerca de 5 anos de idade e após esta idade ocorrer elevação do teor de extrativos novamente (MORAES, 2008).

## 5. CONCLUSÃO

Pela análise de componentes principais as madeiras analisadas apresentaram diferenças espectrais entre as idades.

Os resultados obtidos neste estudo indicaram boas correlações dos modelos desenvolvidos para cada grupo de amostras, separadas por idade, exceto para o teor de lignina. A escolha do modelo para predição de amostras deve ser de acordo com as características das amostras a serem preditas, ou seja, amostras com idades diferentes das utilizadas no desenvolvimento do modelo não proporcionarão boas predições. Neste estudo, entretanto, apenas para densidade básica, os modelos desenvolvidos para a idade de 7 anos e modelos desenvolvidos para idades de 3 e 7 anos, predisseram com precisão suficiente as amostras com idades de 4 a 6 anos.

A incorporação de amostras de várias idades (3 a 7 anos), representativas de cada grupo, permitiu o desenvolvimento de modelos capazes de predizerem amostras em diferentes idades com melhorias no desempenho das predições.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Norma NBR 11941**: Madeira: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003, 6p.

ALENCAR, G. S. B. **Estudo da qualidade da madeira para produção de polpa celulósica relacionada à precocidade na seleção de um Híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla***. 2002. 73 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

- ALVES, A.; SCHWANNINGER, M.; PEREIRA, H.; RODRIGUES, J. Calibration of NIR to assess lignin composition (H/G ratio) in maritime pine wood using analytical pyrolysis as the reference method. **Holzforschung**, Berlin, v. 60, n. 1, p. 29–31, 2006.
- BIRKETT, M. D.; GAMBINO, M. J. T. Estimation of pulp kappa number with near infrared spectroscopy. **Tappi Journal**, v. 72, n. 9, p. 193–197, 1998.
- BOERIU, C. G.; BRAVO, D.; GOSSELINK, R. J. A.; VAN DAM, J. E. G. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 205–218, 2004.
- BOKOBZA, L. Near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 6, n. 1, p. 3–17, 1998.
- BRACELPA - Associação Brasileira de Celulose e Papel. Panorama do Setor, 2012. Disponível em: <http://www.bracelpa.org.br/bra2/> Acesso em 18 de mar. 2013.
- BRINKMANN, K.; BLASCHKE, L.; POLLE, A. Comparison of different methods for lignin determination as a basis for calibration of near-infrared reflectance spectroscopy and implications of lignoproteins. **Journal of Chemical Ecology**, v. 28, n. 12, p. 2483–2501, 2002.
- BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3<sup>rd</sup> ed. Boca Raton: CRC, 2008. 808p.
- COGDILL, R. P.; SCHIMLECK, L. R.; JONES, P. D.; PETER, G. F.; DANIELS, R. F.; CLARK, A. Estimation of the physical wood properties of *Pinus taeda* L. radial strips using least squares support vector machines. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 12, n. 4, p. 263–269, 2004.
- EASTY, D. B.; BERBEN, S. A.; DETHOMAS, F. A.; BRIMMER, P. J. Near-infrared spectroscopy for the analysis of wood pulp: quantifying hardwood-softwood mixtures and estimating lignin content. **Tappi Journal**, v. 73, n. 10, p. 257–261, 1990.
- FUJIMOTO, T.; KURATA, Y.; MATSUMOTO, K.; TSUCHIKAWA, S. Application of near infrared spectroscopy for estimating wood mechanical properties of small clear and full length lumber specimens. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.16, n. 6, p.529-537, 2008.

- GIERLINGER, N.; SCHWANNINGER, M.; HINTERSTOISSER, B.; WIMMER, R. Rapid determination of heartwood extractives in *Larix* sp. by means of Fourier transform near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 10, n. 3, p. 203-214, 2002.
- GOLDSCHIMID, O. Ultravioleta Spectra. In: K. SARKANEM, K.; LUDWING, C. H. **Lignins: occurrence, formation, structure and reactions**. New York, John Wiley & Sons, 1971, p. 241-298.
- GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina na madeira: método Klason modificado. **O Papel**, v. 47, n.8, p. 36- 38, 1986.
- HEIN, P. R. G.; CAMPOS, A. C. M.; TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; CHAIX, G. Near infrared spectroscopy for estimating wood basic density in *Eucalyptus urophylla* and *Eucalyptus grandis*. **Revista Cerne**, v. 15, n. 2, p. 133-141, 2009.
- HOFFMEYER, P.; PEDERSEN, J. G. Evaluation of density and strength of *Norway spruce* by near infrared reflectance spectroscopy. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 53, n. 3, p. 165-170, 1995.
- MORAES, P.H. D. **Efeito da idade da madeira de eucalipto na sua química e polpabilidade, e branqueabilidade e propriedades físicas da polpa**. 2008. 79 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.
- NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** 2005. 173 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.
- SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1627-1639, 1964.
- SCHIMLECK, L. R.; REZENDE, G. D. S. P.; DEMUNER, B. J.; DOWNES, G. M. Estimation of whole-tree wood quality traits using near infrared spectra collected from increment cores. **Appita Journal**, v. 59, n. 3, p. 231-236, 2006.
- SCHIMLECK, L. R.; STÜRZENBECHER, R.; JONES, P. D.; EVANS, R. Development of wood property calibrations using near infrared spectra having different spectral resolutions. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 12, n. 1, p. 55–61, 2004.

- SCHIMLECK, L. R.; MICHELL, A. J.; RAYMOND, C. A.; MUNERI, A. Estimation of basic density of *Eucalyptus globulus* using near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 29, n. 2, p. 194–201, 1999.
- SILVA, J. C.; MATOS, J. L. M.; OLIVEIRA, J. T. S.; EVANGELISTA, W. V. Influência da idade e da posição ao longo do tronco na composição química da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 455-460, 2005.
- SILVA JÚNIOR, F. G.; BRAGA, E. P.; Potencialidade da seleção precoce de *Eucalyptus urophylla* em função da qualidade da madeira destinada à produção de celulose. **Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel – ABTCP**. São Paulo – Brasil. Out. 1997.
- TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. **Standard Methods of Technical Association of the Pulp and Paper Industry**. Atlanta, 2002.
- TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Revista Cerne**, v. 2, n. 1, p. 94-111, 1996.
- TYSON, J. A.; SCHIMLECK, L. R.; AGUIAR, A. M.; ABAD, J. I. M.; REZENDE, G. D. S. P. Adjusting near infrared wood property calibrations for central Brazil to predict the wood properties of samples from southern Brazil. **Journal Appita**, v. 62, n. 1, p.46-51, 2009.
- VITAL, B. R.; PEREIRA, A. R.; DELLA LUCIA, R. M. **Efeito da idade da árvore na densidade da madeira de *Eucalyptus grandis* cultivado na região de serrado de Minas Gerais**. Brasília. Brasília/DF, IBDF, ag., 1984, p. 41-52.
- WILLIAMS, P. C.; SOBERING, D. C. Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.1, n.1, p.25-33, 1993.
- WRIGHT, J.; BIRKETT, M.; GAMBINO, M. Prediction of pulp yield and cellulose content from wood using near infrared reflectance spectroscopy. **Tappi Journal**, v. 73, n. 8, p. 164–166, 1990.

## CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como conclusões e considerações finais, referentes aos quatro capítulos apresentados nesta tese, sobre o uso da espectroscopia de infravermelho próximo para predição de propriedades da madeira, podemos dizer que:

- )} Modelos para sites e materiais genéticos diferentes devem ser levados em consideração na construção dos modelos NIRS. Uma precisão maior é obtida, quanto mais próximo são os indivíduos de uma população amostrada, porém a variabilidade pode ser contemplada em um único modelo para uma maior rapidez na seleção de amostras para melhoramento florestal;
- )} A amostragem é de fundamental importância na coleta dos espectros NIR, pois amostragens em diferentes posições na árvore geram modelos de calibrações diferentes. Sendo assim é importante estabelecer um padrão de amostragem;
- )} A amostragem no DAP das árvores podem ser utilizados para predição de características da madeira para fins de seleção de indivíduos e ranqueamento;
- )} A eficiência e rapidez na seleção de amostras, utilizando algoritmos, se torna necessário quando um grande número de indivíduos deve ser analisado para construção de modelos NIR. Na seleção via algoritmos foram consideradas as variabilidades espectrais (Cadex e Duplex) e de dados laboratoriais (Ranking) da população, demonstrando que o uso de dados espectrais podem ser utilizados para seleção;
- )} Modelos contemplando amostras com idades diferentes das amostras à serem preditas, não devem ser utilizados. Como exemplo, modelos com amostras de 7 anos de idade não são capazes de predizer indivíduos com idades inferiores para seleção precoce.