

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO  
PRÓXIMO PARA PREDIZER  
PROPRIEDADES DA MADEIRA E DO  
CARVÃO DE PLANTIO CLONAL DE  
*Eucalyptus* sp.**

**CARLOS ROGÉRIO ANDRADE**

**2009**

**CARLOS ROGÉRIO ANDRADE**

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA  
PREDIZER PROPRIEDADES DA MADEIRA E DO CARVÃO DE  
PLANTIO CLONAL DE *Eucalyptus* sp.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em A Madeira como Matéria-Prima, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador  
Prof. Paulo Fernando Trugilho

LAVRAS  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2009

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca Central da UFLA**

Andrade, Carlos Rogério.

Espectroscopia no infravermelho próximo para predizer  
propriedades da madeira e do carvão de plantio clonal de *Eucalyptus*  
sp / Carlos Rogério Andrade. – Lavras : UFLA, 2009.

107 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2009.

Orientador: Paulo Fernando Trugilho.

Bibliografia.

1. NIRS. 2. Carvão vegetal. 3. Qualidade. 4. Clone de Eucalipto.  
I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 674.1

**CARLOS ROGÉRIO ANDRADE**

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA  
PREDIZER PROPRIEDADES DA MADEIRA E DO CARVÃO DE  
PLANTIO CLONAL DE *Eucalyptus* sp.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em A Madeira como Matéria-Prima, para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 16 de setembro de 2009.

Prof. Paulo Fernando Trugilho	UFLA
Prof. José Tarcísio Lima	UFLA
Alfredo Napoli	CIRAD/França
Tulio Jardim Raad	V&M Florestal

Prof. Paulo Fernando Trugilho  
UFLA  
(Orientador)

LAVRAS  
MINAS GERAIS - BRASIL

## ***DEDICO***

A Deus Pai, amigo, confidente, protetor e razão da minha existência.

Aos meus pais, Sebastião Emílio Andrade e Maria Helena Andrade e aos meus irmãos, Reginaldo, Rejane, Ronaldo e Regina, pelo apoio incondicional em todos os momentos de minha vida.

A minha namorada, Camila, por todo o apoio incentivo e momentos de felicidade que vivemos juntos.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras, por ter proporcionado toda a infraestrutura física não só neste mestrado, mas em toda a minha graduação. Ao professor e amigo Paulo Fernando Trugilho, pelos ensinamentos e apoio durante os quase 6 anos de orientação. Aos professores José Tarcísio e José Reinaldo e também ao pesquisador Alfredo Napoli, pela co-orientação e ensinamentos ao longo de todo o trabalho. Aos professores Lourival, Fábio Akira e Rosado, pelos ensinamentos em Ciência e Tecnologia da Madeira.

À empresa V&M Florestal, pela oportunidade de parceria, apoio técnico-financeiro e pelo fornecimento de bolsa e auxílio financeiro. Na pessoa do pesquisador Túlio Jardim Raad agradeço a todos os membros da banca de defesa que contribuíram de forma decisiva nos resultados finais deste trabalho. Ao pesquisador e amigo Leonardo Chagas, pela ajuda no processamento dos dados e pela paciência. Aos funcionários da empresa da V&M Florestal, com os quais tive o prazer de conviver nos últimos meses, em especial aos amigos Hélder Vaz, Regiane, Bruna, Melissa e Zé Luiz.

Aos amigos Érica, Raphael, Renato e Rogério, por terem compartilhado resultados, ideias e pela amizade. Aos amigos de república: Ivan, Virgílio, Edson, Burti, Cabelo e Carol, pelos bons momentos de descontração. Ao Paulo Hein, pela amizade e também por ter tirado muitas dúvidas em relação ao NIRS. Aos amigos de Lavras: Tião, Allan, Thaisa, Júlio, Juliano, Nathália, Rafa, Meire, Edyr, Selma, Vanessa e Lívia. Aos amigos do DCF/UFLA: Zé Fazenda, Carlos, “Seu” Vico, Chica, Cris, Rose, Marluce, Claré, Meire, Hernani e Gilson.

É provável que pessoas importantes tenham ficado de fora desta enxuta lista, mas gostaria de agradecer profundamente àqueles que, por falta de memória, tenham sido omitidos.

## APRESENTAÇÃO GERAL

Este trabalho faz parte de um acordo de cooperação técnico e científico firmado entre a Universidade Federal de Lavras, o Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agronômica para o Desenvolvimento – CIRAD/França e a empresa V&M Florestal Ltda., pertencente ao grupo Vallourec & Mannesmann Tubes.

O objetivo principal desse acordo foi estudar a otimização da produção de carvão vegetal em todas as suas variáveis, processo, qualidade da madeira e controle de qualidade da matéria-prima e desenvolver técnicas de avaliação do carvão vegetal confiáveis para aplicações na indústria siderúrgica.

Em um primeiro momento, este acordo de cooperação contou com a participação de dois estudantes de doutorado, três de mestrado e cinco de iniciação científica, coordenados por professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira da UFLA e por um pesquisador do CIRAD/França.

Esse acordo de cooperação internacional entre universidade brasileira, centro de pesquisa internacional e empresa franco-brasileira resultou no desenvolvimento de cinco subprojetos que são relacionados a seguir:

. Subprojeto 1: Estudo da relação entre as propriedades mecânicas da madeira e do carvão vegetal. ;

. Subprojeto 2: Estudo das propriedades químicas da madeira e seu impacto na qualidade do carvão vegetal;

. Subprojeto 3: Estudos para otimização de corte de madeira de eucalipto para produção de carvão vegetal;

. Subprojeto 4: Estudo da avaliação da secagem de madeira no campo para a carbonização;

. Subprojeto 5: Aplicação do NIRS para avaliação das propriedades da madeira e do carvão vegetal.

Esta dissertação trata especificamente do subprojeto 5, cujo objetivo inicial foi a aplicação do NIRS para avaliação das propriedades da madeira e do carvão vegetal e está diretamente interligada aos subprojetos 1 e 2.

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT .....	v
1 INTRODUÇÃO GERAL.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo geral .....	3
2.2 Objetivos específicos .....	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO.....	4
3.1 Avaliação das propriedades da madeira e do carvão .....	4
3.2 Espectroscopia no infravermelho próximo .....	5
3.2.1 Princípios da técnica.....	6
3.2.2 Relação entre os espectros NIRS e propriedades da madeira.....	8
3.2.3 Relação entre os espectros NIRS e propriedades do carvão vegetal.....	10
3.2.4 Principais vantagens e limitações da técnica .....	10
3.2.5 Estatística multivariada.....	11
3.2.6 Análise dos componentes principais (PCA) .....	12
3.2.7 Calibração e validação do modelo .....	14
3.2.8 Pré-tratamento espectral .....	15
3.2.9 Número de variáveis latentes .....	16
3.2.10 Identificação de <i>outlier</i> .....	16
3.2.11 Parâmetros de calibração, validação e seleção dos modelos .....	17
3.3 Propriedades avaliadas na madeira.....	18
3.3.1 Composição química.....	18
3.3.2 Característica mecânica .....	20
3.4 Propriedades do carvão vegetal .....	22
3.4.1 Composição química.....	22
3.4.2 Rendimento gravimétrico .....	23
3.4.3 Resistência mecânica .....	24
4 MATERIAL E MÉTODOS .....	25
4.1 Material biológico e amostragem .....	25
4.2 Análises de referência.....	28
4.2.1 Ensaio mecânicos .....	28
4.2.2 Análise química da madeira.....	29
4.2.3 Carbonizações e análise imediata .....	30

4.3 Aquisição dos espectros no NIR.....	31
4.3.1 Aquisição dos espectros na madeira .....	32
4.3.2 Aquisição dos espectros no carvão .....	33
4.4 Parâmetros de calibração, validação e seleção dos modelos .....	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 Análises de referência.....	36
5.1.1 Ensaaios mecânicos e análise química da madeira.....	36
5.1.2 Resultados das análises da carvão vegetal.....	39
5.2 Informação espectral.....	41
5.3 Análise dos componentes principais.....	42
5.4 Calibrações para propriedades da madeira e do carvão.....	45
5.4.1 Calibração para propriedades da madeira.....	46
5.4.1.1 Propriedades mecânicas.....	46
5.4.1.1 Propriedades químicas.....	51
5.4.2 Calibração para propriedades do carvão.....	59
5.4.2.1 Propriedades mecânicas.....	59
5.4.3 Calibração para propriedades do carvão a partir dos espectros adquiridos na madeira sólida .....	67
6 CONCLUSÕES .....	72
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	76
ANEXOS .....	86

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 Modos de reflexão e transmissão de luz. ....	7
FIGURA 2 Esquema de amostragem no sentido longitudinal da tora. ....	26
FIGURA 3 Esquema de amostragem no sentido radial da tora, sendo 1 = externo, 2 = intermediário e 3 = central. ....	27
FIGURA 4 Esquema de marcação dos corpos-de-prova. ....	27
FIGURA 5 Espectrômetro Bruker utilizados. ....	31
FIGURA 6 Esquema seguido para a aquisição de espectros no NIRS para o estudo da madeira e do carvão, no material sólido e moído. ....	32
FIGURA 7 Pontos de leitura para a aquisição espectral na madeira e no carvão e regiões utilizadas para a obtenção do material moído. ....	34
FIGURA 8 Alguns espectros originais da madeira moída. ....	42
FIGURA 9 Alguns espectros originais da carvão moído. ....	42
FIGURA 10 Gráfico de <i>scores</i> da PCA para toda a gama espectral do carvão vegetal moído. ....	43
FIGURA 11 Gráfico de <i>scores</i> da PCA para toda a gama espectral do carvão vegetal sólido e moído. ....	44
FIGURA 12 Gráfico de <i>scores</i> da PCA para toda a gama espectral da madeira sólida e moída. ....	45
FIGURA 13 Gráfico da regressão para a propriedade módulo de elasticidade, determinado no ensaio de compressão paralela às fibras, para o clone MN 463. ....	49
FIGURA 14 Gráfico da regressão para a propriedade teor de carbono fixo, obtido a partir dos espectros adquiridos no carvão sólido para o clone MN 463. ....	61

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Dimensão dos corpos-de-prova e velocidade utilizados nos ensaios de resistência da madeira.....	28
TABELA 2	Dimensão do corpo-de-prova para o ensaio mecânico de compressão no carvão vegetal.....	29
TABELA 3	Resumo do ensaio mecânico de compressão paralela às fibras e flexão estática para a madeira.....	36
TABELA 4	Resumo da análise química da madeira do lote de calibração. ....	38
TABELA 5	Resumo do ensaio de compressão para o carvão vegetal.....	39
TABELA 6	Resumo da química imediata do carvão vegetal, juntamente com o rendimento gravimétrico e rendimento em carbono fixo. ....	40
TABELA 7	Resumo das calibrações NIRS para as propriedades mecânicas da madeira sólida do clone MN 463.....	47
TABELA 8	Resumo das calibrações NIRS para as propriedades mecânicas da madeira moída do clone MN 463.....	50
TABELA 9	Resumo das calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira sólida do clone MN 463.....	51
TABELA 10	Resumo das calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira moída do clone MN 463. ....	52
TABELA 11	Resumo das calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira sólida do clone VM 01.....	54
TABELA 12	Resumo das calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira moída do clone VM 01. ....	55
TABELA 13	Resumo das calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira sólida dos clone MN 463 e VM 01 (juntos). ....	57
TABELA 14	Resumo das calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira moída dos clone MN 463 e VM 01 (juntos).....	58
TABELA 15	Resumo das calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão sólido do clone MN 463. ....	59

TABELA 16	Resumo das calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão moído do clone MN 463.....	62
TABELA 17	Resumo das calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão sólido do clone VM 01.....	63
TABELA 18	Resumo das calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão moído do clone VM 01.....	64
TABELA 19	Resumo das calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão sólido dos clones MN 463 e VM 01 (juntos).....	66
TABELA 20	Resumo das calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão moído dos clones MN 463 e VM 01 juntos. ....	67
TABELA 21	Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão moído a partir das espectros da madeira sólida do clone MN 463.....	68
TABELA 22	Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão moído a partir das espectros da madeira sólida do clone VM 01.....	70

## RESUMO

ANDRADE, Carlos Rogério. **Espectroscopia no infravermelho próximo para prever propriedades da madeira e do carvão de plantio clonal de *Eucalyptus* sp.** 2009. 107p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.\*

O carvão vegetal produzido a partir da madeira de florestas plantadas é uma importante fonte de energia utilizada pelo setor siderúrgico para a redução de minério de ferro. Avaliar a qualidade desse carvão e da madeira que lhe deu origem é fundamental quando se pensa em qualidade da matéria-prima e melhoria de processos. Este trabalho foi realizado com o objetivo de utilizar a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) para obter calibrações para as propriedades da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus* sp. Foram utilizados dois clones de *Eucalyptus* sp. da empresa V&M Florestal e empregadas quatro temperaturas finais de carbonização: 350°C, 450°C, 550°C e 900°C. Os espectros no infravermelho foram medidos diretamente sobre as amostras sólida e moída da madeira e do carvão, no modo de reflexão difusa, utilizando-se um espectrômetro *Bruker* na gama de 800 a 1500 nm. A técnica NIRS se mostrou adequada para estimar o teor de carbono fixo do carvão com  $r = 0,98$  e RPD = 5,0 para o clone VM01 e de  $r = 0,96$  e RPD = 3,4 para o clone MN463. O módulo de elasticidade apresentou  $r = 0,91$  e RPD de 2,6, a partir da madeira sólida, no ensaio de compressão paralela. O módulo de ruptura e a resistência a compressão apresentaram correlação de menor magnitude. As propriedades mecânicas e rendimento em carbono fixo do carvão forneceram baixos valores de correlação. Calibrações para as propriedades do carvão a partir de espectros da madeira também forneceram valores de baixa magnitude. O pré-tratamento de primeira e segunda derivada forneceram as melhores calibrações para as propriedades da madeira. Para o carvão, o uso dos espectros originais foi suficiente para a obtenção das melhores correlações. Para o carvão sólido, calibrações a partir da média dos espectros forneceram os melhores resultados, enquanto que a madeira sólida e moída apresentaram valores de correlação semelhantes para todas as propriedades.

Palavras-chave: NIRS, carvão vegetal, Qualidade, Clone de Eucalipto.

---

\* Comitê Orientador: Paulo Fernando Trugilho-UFLA (orientador). Coorientadores: Alfredo Napoli - CIRAD/França, José Tarcísio Lima – UFLA, José Reinaldo Moreira da Silva – UFLA.

## ABSTRACT

ANDRADE, Carlos Rogério. **Near Infrared Spectroscopy to predict properties of wood and charcoal from of planting clonal *Eucalyptus* sp.** 2009. 107p. Dissertation (Master's Degree of Science and Technology of Wood) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.\*

Charcoal produced from the wood of planted forests it is an important source of energy used by the metallurgical sector for the iron ore reduction. To evaluate the quality of this charcoal and wood, that gave it origin, it is fundamental when if think in raw material quality and improvement of the processes. This work was realized with the objective of using the near infrared spectroscopy (NIRS) to get calibrations for the properties of the wood and charcoal of *Eucalyptus* sp. Two *Eucalyptus* sp. clones were used of the V&M Florestal Company and used four carbonization final temperatures in the 350°C, 450°C, 550°C and 900°C. The infrared spectra were directly measured on the solid samples and crushed of the wood and charcoal, in the way of diffuse reflection, being used a Bruker spectrometer in the range from 800 to 1500 nm. The technique NIRS was shown appropriate to esteem the charcoal fixed carbon content with  $r = 0,98$  and  $RPD = 5,0$  for the clone VM01 and with  $r = 0,96$  and  $RPD = 3,4$  for the clone MN463. The modulus of elasticity presented  $r = 0,91$  and  $RPD = 2,6$ , using the spectra get in the solid wood, for the parallel compression test. The modulus of rupture and the compression parallel resistance presented correlation of smaller magnitude. The mechanical properties and fixed carbon yield supplied low correlation values. Calibrations for the properties of the charcoal using of wood spectra supplied correlation values of low magnitude, too. The pre-treatments of first and second derivative they supplied the best calibrations for the wood properties. For the charcoal, the use of the original spectra was enough to the get the best correlations. For the solid charcoal, calibrations from the average values of the spectra supplied the best results, while the solid wood and crushed presented similar correlation values for all the properties.

Keywords: NIRS, charcoal, quality, *Eucalypts* clone.

---

\* Guidance Committee: Paulo Fernando Trugilho-UFLA (Advisor). Co-advisors: Alfredo Napoli - CIRAD / France, José Tarcisio Lima - UFLA, José Reinaldo Moreira da Silva – UFLA.

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

O carvão vegetal produzido a partir da madeira de florestas plantadas é uma importante fonte de energia utilizada pelo setor siderúrgico nacional para a redução do minério de ferro. Atualmente, o Brasil se destaca no mercado mundial como o maior produtor de aço produzido a partir do emprego do carvão vegetal como termoredutor de minérios de ferro em alto-fornos siderúrgicos.

Neste contexto, empresas siderúrgicas buscam cada vez mais a autossuficiência de matéria-prima em quantidade e qualidade, dando substancial importância ao desenvolvimento de novas tecnologias voltadas à produção e à melhoria da qualidade do carvão vegetal utilizado em seus altos-fornos.

A qualidade do carvão vegetal está diretamente relacionada à madeira que lhe deu origem, assim como suas propriedades físicas, mecânicas e químicas. Dentre as propriedades da madeira que mais interferem na produção de carvão vegetal estão o teor de umidade, densidade básica e lignina. Já no carvão vegetal, as propriedades de maior interesse para a siderurgia são a química, a densidade aparente, a umidade e a sua resistência mecânica.

Comumente, os métodos de avaliação da qualidade da madeira e do carvão envolvem uma ampla rotina de análises laboratoriais que, por sua vez, demandam um tempo relativamente grande de execução, podendo, ainda, ser nocivos à saúde de quem manipula certos produtos químicos, como, por exemplo, aqueles utilizados nas análises químicas da madeira.

Dessa forma, pesquisas relacionadas à avaliação das propriedades da madeira e do carvão vegetal representam um desenvolvimento com vistas à melhoria do produto final e à otimização de processos industriais. Nesse sentido, diversas empresas têm buscado parcerias com instituições de pesquisas nacionais e internacionais, visando obter o aperfeiçoamento das análises rotineiras de laboratório, além do desenvolvimento de novas técnicas mais

rápidas e seguras, como, por exemplo, a espectroscopia no infravermelho próximo.

A técnica de análise denominada espectroscopia no infravermelho próximo (*near infrared spectroscopy* ou NIRS) vem sendo utilizada para avaliar amostras que contenham ligações C-H, O-H, N-H, S-H ou C=O e pode apresentar vantagens em relação aos tradicionais, já que é rápida (um minuto ou menos na leitura por amostra), não-invasiva, adequada para uso em linha de produção e exige preparo mínimo da amostra (Pasquini, 2003). Baseia-se na interação da luz com um material, sendo determinada pela vibração das ligações químicas dos constituintes da amostra.

Basicamente, medem-se os espectros de absorvância na região do infravermelho próximo em todas as amostras. Posteriormente, esse material é analisado em laboratório pelo método tradicional. As informações obtidas nessas etapas são correlacionadas por meio de regressão, através de estatísticas multivariadas e univariadas, fornecendo como resultado a calibração.

A calibração poderá, então, ser capaz de estimar, com rapidez e precisão, os valores da propriedade pesquisada a partir das informações espectrais de amostras desconhecidas.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Obter calibrações por meio da técnica da espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) para prever propriedades da madeira e do carvão vegetal oriundo de plantio clonal de *Eucalyptus* sp.

### **2.2 Objetivos específicos**

Obter calibrações para propriedades mecânicas e químicas da madeira.

Obter calibrações para propriedades químicas e de rendimento do carvão vegetal.

Obter calibrações para propriedades da madeira e do carvão a partir de espectros adquiridos nas faces radial, tangencial e transversal de amostras sólidas.

Obter calibrações para amostras sólidas e moídas de madeira e carvão vegetal.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Avaliação das propriedades da madeira e do carvão

O estudo das propriedades da madeira e do carvão vegetal comumente é realizado por meio de uma avaliação “destrutiva” dos corpos-de-prova, que envolve extensas rotinas e protocolos de análises, amparados por normas específicas e que, se realizada por técnico treinado, fornece resultados confiáveis. Entretanto, a avaliação “destrutiva” demanda um tempo relativamente grande, que vai desde o preparo dos corpos-de-prova até a obtenção dos valores finais da propriedade investigada. Destaca-se também que a constante exposição a soluções químicas voláteis e corrosivas, como álcool tolueno e ácido sulfúrico, por exemplo, pode ser prejudicial à saúde de quem realiza as análises e também ao meio ambiente de maneira geral.

Uma alternativa à tradicional avaliação “destrutiva” seria o uso de métodos “não-destrutivos” para avaliar a propriedades da madeira e do carvão vegetal. Vale dizer que os métodos “não destrutivos” não devem substituir os tradicionais métodos de análise, mas, sim, torna-se uma ferramenta de suporte às demais técnicas já existentes.

Segundo Oliveira & Sales (2002), os métodos “não destrutivos” apresentam vantagens em relação aos métodos convencionais para a caracterização da madeira, como possibilidade de avaliar a integridade estrutural de uma peça sem a extração de corpos-de-prova, maior rapidez para analisar uma grande população e versatilidade para se adequar a uma rotina padronizada numa linha de produção.

A avaliação “não destrutiva” é uma importante ferramenta para a caracterização da madeira, podendo ser utilizada pelas indústrias para melhorar o controle de qualidade dos processos por meio de uma maior uniformidade na matéria-prima e em seus derivados (Erikson et al., 2000).

Existem diversas maneiras de se avaliar uma amostra de forma “não destrutiva”. Uma delas é a chamada técnica de espectroscopia no infravermelho próximo ou NIRS, que apresenta inúmeros benefícios relacionados à análises de compostos orgânicos e que tem ganhado cada vez mais espaço nos diversos ramos da ciência.

### **3.2 Espectroscopia no infravermelho próximo**

NIR são as iniciais do nome, em inglês, *near infrared reflectance*. No Brasil, a técnica é popularmente conhecida com espectroscopia no infravermelho próximo ou simplesmente NIRS.

Em 1800, Herschel, após descobrir o espectro infravermelho, verificou que algumas cores de luz conduziam calor em ondas mais longas do que as luzes visíveis e se apresentavam invisíveis aos olhos humanos, as quais denominou de raio infravermelho (Givens et al., 1997).

A espectroscopia no infravermelho próximo baseia-se na radiação eletromagnética que se estende de 750 nm a 2.500 nm (Sheppard et al., 1985). Segundo Davies (1990), essa faixa pode ser dividida em duas regiões: uma que vai de 780 nm a 1.200 nm, chamada de Herschel e outra que vai de 1.100 a 2.500 nm.

A região do infravermelho pode ser dividida em três regiões: infravermelho distante, infravermelho médio e infravermelho próximo. No infravermelho distante e médio estudam-se, respectivamente, os espectros de rotação das moléculas e os espectros de vibração molecular, enquanto no infravermelho próximo estudam-se os harmônicos das vibrações moleculares. No infravermelho próximo, o NIR, as vibrações moleculares que resultam em transições harmônicas (*overtones*) são responsáveis pela absorção nesta região (Burns & Ciurczak, 2008).

Segundo Baillères et al. (2002), a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) surgiu como uma técnica de avaliação não invasiva para materiais orgânicos, sendo largamente utilizada para o controle da qualidade e o monitoramento de processos em diversas indústrias, inclusive de base florestal.

O método pode apresentar vantagens em relação aos tradicionais, já que é rápido (um minuto ou menos na leitura por amostra), não-invasivo, adequado para uso em linha de produção, exige preparo mínimo da amostra e pode ser aplicado em qualquer material que contenha em suas moléculas, principalmente ligações de CH, O-H, N-H, S-H ou C=O (Pasquini, 2003).

A técnica da espectroscopia NIR, por fornecer medidas precisas e ainda possibilitar o monitoramento de processos, vem ganhando cada vez mais espaço nas diversas áreas de conhecimento.

### **3.2.1 Princípios da técnica**

Segundo Van Kempem & Jackson (1996) citado por Near Infrared Spectroscopy (2006), a base física de absorção de luz é relacionada à natureza das ligações moleculares que, por sua vez, são definidas pelos vínculos entre átomos dentro da molécula. Entretanto, essas ligações não são conexões estáticas, mas vibram o tempo todo, provocando estiramento e compressão das moléculas, resultando em um movimento de onda dos átomos, com frequência específica dependente dos elementos envolvidos.

Segundo Barbosa (2007), a radiação no infravermelho (IV) possui maior comprimento de onda, apresentando assim menor energia. Dessa forma, esse tipo de radiação, quando interage com moléculas orgânicas, é suficiente apenas para causar alterações em modos vibracionais e rotacionais das moléculas.

A técnica da espectroscopia NIR se baseia no fato de que as ligações covalentes das substâncias orgânicas absorvem essa energia, utilizando-se essa absorção para estimar o número e o tipo de ligações moleculares nas amostras.

Em outras palavras, o princípio mecânico seria o de iluminar uma amostra com luz de comprimento de onda específico e conhecido da região do infravermelho próximo. A absorção de luz é, então, medida por diferenças entre a quantidade de luz emitida pelo NIR e a quantidade de luz refletida pela amostra (Van Kempem & Jackson, 1996; Pasquini, 2003). Em virtude da constituição química da amostra, cada material (madeira, carvão vegetal) apresentará diferentes respostas ou absorção da luz.

A molécula pode absorver radiação quando as vibrações entre as suas ligações moleculares acontecem na frequência da onda de radiação. A frequência é caracterizada matematicamente como sendo:  $f = 1/\text{comprimento de onda}$  (Near Infrared Spectroscopy, 2006).

Quando uma molécula absorve radiação na região do infravermelho, alterações no estado energético de suas ligações acontecem. A energia de um raio luminoso é absorvida quando a frequência da luz é igual à frequência da ligação. Assim, o espectro é obtido por meio do registro da intensidade absorvida em função do comprimento de onda da luz incidente. O esquema de absorção de transmissão de luz de um material qualquer está ilustrado na Figura 1.

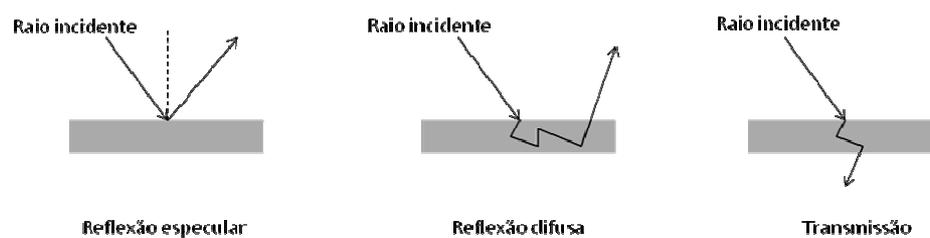


FIGURA 1 Modos de reflexão e transmissão de luz.

De acordo com Ferrão et al. (2004), a reflexão difusa é observada quando uma luz incide em uma matriz descontínua, penetra na amostra (tipo amostra em pó, papel) e reflete, contendo informações espectrais. Ainda

segundo os mesmos autores, o caminho percorrido pela luz no interior da matriz pode ser considerado aleatório, devido a múltiplas reflexões.

Obtidos os espectros NIR, estes são submetidos à análise de regressão pelo método dos mínimos quadrados parciais (PLS), o qual é o mais comum na calibração para a construção de modelos utilizando sinais de espectros (Geladi & Kowalski, 1986). Para a construção do modelo, faz-se necessária a determinação do número ideal de componentes (fatores) principais, que são estimados pelo método de validação cruzada. A validação cruzada, segundo Simas (2005), é baseada na avaliação da grandeza dos erros de previsão, comparando-se os valores das variáveis dependentes das amostras do conjunto de calibração com as respectivas previsões, quando as mesmas não participam da construção do modelo de regressão.

Uma vez que o modelo tenha sido calibrado e validado, um grande número de amostras de madeiras, ou qualquer outro material, pode ter suas propriedades preditas rapidamente, a partir da informação contida nos espectros medidos na espectroscopia NIR, sem a necessidade de medições padronizadas (Hein et al., 2009).

### **3.2.2 Relação entre os espectros NIRS e propriedades da madeira**

Os primeiros trabalhos nos quais foi utilizada a técnica NIRS foram realizados para investigar as propriedades químicas da madeira, como teor de celulose (Wright et al., 1990; Wallbacks et al., 1991).

Outros estudos demonstraram também a possibilidade de uso do espectros no infravermelho próximo para investigar diversas propriedades da madeira, como teor de lignina (Brinkman et al., 2002), resistência mecânica (Thumm & Meder, 2001), teor de celulose (Michell, 1995) e densidade básica (Via et al., 2003).

A técnica do infravermelho próximo para a separação em grupos de madeiras com propriedades distintas e a predição dos valores de propriedades físicas e mecânicas das madeiras de coníferas e folhosas foi utilizada por Ribeiro (2009), que constatou tratar-se de uma técnica muito eficaz, do ponto de vista econômico e prático.

Hein et al. (2009), avaliando a estimativa da resistência e da elasticidade à compressão paralela às fibras da madeira de *Eucalyptus grandis* e *E. urophylla*, utilizando a espectroscopia NIR, verificaram que a técnica apresentou resultados satisfatórios com coeficientes de determinação, na validação cruzada, de 0,78 e 0,75, respectivamente.

Viana (2008) verificou que a técnica NIRS mostrou-se eficiente para a predição da densidade básica e das propriedades químicas e anatômicas de seis diferentes clones de *Eucalyptus* aos seis anos de idade.

Hein (2008) verificou que a técnica NIRS se mostrou promissora para prever propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla* aos 14 anos de idade, tendo as calibrações ajustadas a partir dos espectros adquiridos no pó das madeiras fornecido modelos mais precisos para as propriedades químicas. No entanto, é possível utilizar a técnica NIRS em madeira sólida.

Em trabalhos de Kelley et al. (2004), Fujimoto et al. (2007) e Fujimoto et al. (2008) foi demonstrada a possibilidade de uso da técnica do NIRS para a predição de propriedades mecânicas de madeiras com confiabilidade.

Diante disso, pesquisas relacionadas às propriedades da madeira utilizando a técnica NIRS são pertinentes e vantajosas em vários aspectos, desde sua caracterização até a predição de propriedades mais aplicadas, como a resistência mecânica.

### **3.2.3 Relação entre os espectros NIRS e propriedades do carvão vegetal**

Em estudo realizado por Barcelos (2007) com *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus camaldulensis*, *Eucalyptus cloeziana* e um clone de *Eucalyptus urophylla*, foi possível verificar que os espectros realizados na região do infravermelho se mostraram adequados para prever os teores de carbono fixo, matérias voláteis e poder calorífico do carvão em todas as faixas estudadas. A faixa de 1.900-2.000 nm foi a que apresentou os maiores coeficientes de correlação com as propriedades do carvão, em todas as situações analisadas. Segundo o autor, não foi possível prever o teor de cinzas e a massa específica aparente do carvão por espectroscopia no infravermelho próximo.

Campos (2008), trabalhando com a espectroscopia no infravermelho próximo em conjunto com ferramentas multivariadas para avaliar híbridos de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla* aos 59 meses de idade, constatou que esta técnica é adequada para a predição dos teores de materiais voláteis e carbono fixo do carvão vegetal.

### **3.2.4 Principais vantagens e limitações da técnica**

Segundo Pasquini (2003), a técnica possui vantagens em relação aos tradicionais, já que é rápida (um minuto ou menos na leitura por amostra), não-invasiva, adequada para uso em linha de produção, exige preparo mínimo da amostra e pode ser aplicada em qualquer material que contenha em suas moléculas, principalmente, ligações CH, O-H, N-H, S-H ou C=O.

Outra vantagem é que a técnica NIRS, em conjunto com métodos quimiométricos, fornece calibrações robustas, ou seja, os parâmetros do modelo não se alteram de maneira significativa quando novas amostras são acrescentadas ou retiradas do conjunto de calibração (Geladi & Kowalski, 1986).

Anti (1999) descreve como vantagem o fato de a obtenção dos espectros depender pouco da habilidade do operador, sendo atraente por inúmeras razões,

como em casos nos quais a quantidade de amostras é limitada ou quando a amostra tem que ser utilizada em um tratamento adicional, por exemplo, em um processo corrente.

Contudo, muitas perguntas e dúvidas a respeito dessa técnica ainda precisam ser resolvidas para aumentar sua eficiência no controle de processos. Estes problemas ocorrem, principalmente, devido às perturbações ambientais e constituem a limitação principal para todos os tipos de modelagem com NIRS (Hein, 2008).

Para Oliveira et al. (2004), de forma geral, pode-se dizer que a precisão de uma medida espectroscópica é limitada pelas incertezas ou ruídos associados ao instrumento utilizado. Segundo Hein (2008), variações de temperatura, umidade, tamanho, heterogeneidade e impurezas podem constituir problemas ao aplicar a tecnologia em um processo.

O sucesso da calibração NIRS depende diretamente da precisão dos equipamentos utilizados nas obtenção das análises de referência, assim como da habilidade do técnico que executa as análises. O equipamento utilizado para a aquisição dos espectros NIRS também tem influência direta nos resultados das calibrações.

Embora possam existir outras limitações referentes à técnica NIRS, não se pode deixar de dar a devida importância aos inúmeros benefícios, que já foram e continuam sendo pesquisados, tanto para a área florestal como também na farmacêutica, alimentícia, química e agrônômica dentre outras.

### **3.2.5 Estatística multivariada**

A estatística multivariada é um ramo da estatística de fundamental importância na investigação científica de fenômenos que ocorrem em diversas áreas do conhecimento. As técnicas e os métodos científicos da estatística multivariada procuram contemplar todas as variáveis de forma integrada, na qual

as inter-relações são exploradas em sua máxima profundidade e as soluções para os problemas são mais consistentes e úteis (Ferreira, 2008).

Aplicação da técnica NIRS depende diretamente do desenvolvimento de métodos para manipular e interpretar os dados da análise. Para Pasquini (2003), existe forte simbiose entre a técnica de NIRS e a análise multivariada dos dados.

Os métodos estatísticos multivariados mais frequentemente utilizados para modelar a dependência entre variáveis espectroscópicas e as concentrações são: regressão linear múltipla (MLR), regressão dos componentes principais (PCR) e regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS). Segundo Pasquini (2003), esses métodos pressupõem uma relação linear entre os espectros e as concentrações ou o valor da propriedade a ser determinado.

Segundo Naes et al. (2002), a técnica mais empregada para análises qualitativas baseadas em espectros de infravermelho próximo é a análise de componentes principais, ou PCA.

### **3.2.6 Análise dos componentes principais (PCA)**

A análise de componentes principais (PCA) é uma técnica multivariada de modelagem da estrutura de covariância que foi introduzida por Karl Pearson, em 1901 (Ferreira, 2008).

Os principais objetivos da PCA são a obtenção de combinações interpretáveis das variáveis; a confirmação de grupos da análise de agrupamentos; a descrição e o entendimento da estrutura de correlação das variáveis e a redução da dimensionalidade dos dados.

A ideia básica é buscar variáveis latentes (aquelas que não são mensuradas a partir do experimento ou levantamento amostral) que representam combinações lineares de um grupo de variáveis sob estudo que são, por sua vez, relacionadas (Ferreira, 2008).

As  $p$  variáveis originais ( $X_1, \dots, X_p$ ) são convertidas em  $p$  variáveis ( $Y_1, \dots, Y_p$ ), denominadas componentes principais, sendo a componente  $Y_1$  a que explica a maior parcela da variabilidade total dos dados e a  $Y_2$  aquela que explica a segunda maior parcela e assim por diante.

Com base na proporção de explicação da variância total, que o modelo de  $K$  componentes principais é responsável, pode-se determinar o número de componentes que se deve reter. Em muitos casos, evidências empíricas e científicas conduzem a utilizar o critério de reter um número  $k > p$  de componentes principais que contemplem pelo menos 70% da variância total (Ferreira, 2008).

A ideia geométrica por trás dessa técnica é realizar uma rotação rígida no sistema de eixos coordenados, fazendo com que os novos eixos resultantes sejam posicionados no sentido de maior variabilidade. Em geral, a aplicação da técnica surtirá o efeito desejado quando se têm muitas variáveis ( $p > 2$ ) que sejam intrínseca e fortemente relacionadas (Ferreira, 2008).

Segundo Borin (2003), a análise dos componentes é uma das ferramentas que têm como objetivo projetar dados originais de grande dimensão espacial para menores dimensões, permitindo, dessa forma, que informações importantes possam ser extraídas.

A análise de componentes principais é um critério objetivo de redução de variáveis. Pearson, em 1901, descreveu que um grupo de componentes ou combinações era gerado de um conjunto de variáveis originais, possuindo variâncias mínimas não explicadas. Essas combinações lineares geram um plano no qual o ajuste da nuvem de pontos será, em consequência, o melhor, em função de ser mínima a soma das distâncias de cada ponto ao plano (Lopes, 2001).

Thomas (1994) relata que, quando um algoritmo de PCA é aplicado num conjunto de variáveis, como, por exemplo, espectros no infravermelho, o

conjunto original dessas variáveis é substituído por um novo conjunto, denominado de componentes principais.

A análise dos componentes principais permite a construção de gráficos bidimensionais contendo maior informação estatística, sendo possível também construir agrupamentos entre as amostras de acordo com suas similaridades, utilizando todas as variáveis disponíveis e representá-los de maneira bidimensional (Neto & Moita, 1998).

Para Hawkins (1974), a técnica de PCA permite detectar erros de forma eficiente, pois os vetores estarão expressando o comportamento conjunto das variáveis.

### **3.2.7 Calibração e validação do modelo**

O objetivo da calibração é produzir e encontrar um modelo que melhor represente ou relacione os dados espectrais com os dados obtidos pelo método de referência (Pantoja, 2006).

Para Pasquini (2003), é importante que a amostra em estudo represente todo o conjunto de variabilidade existente na população e que as medições de referência sejam realizadas com exatidão.

Num modelo de calibração, um grupo de variáveis dependentes (Y) se relaciona com outro grupo de variáveis independentes (X).

Após o modelo ser calibrado para uma determinada propriedade, a acurácia de calibração deve ser testada em um processo denominado validação. A validação do modelo pode ser realizada de duas maneiras, a saber: validação externa e validação cruzada (Martens & Naes, 1996).

Na validação externa, utiliza-se um conjunto de amostras diferente do conjunto de amostras da calibração. É o método mais simples, mas possui a desvantagem de exigir outro conjunto de amostras, que implica na medição de espectros e na realização de análises convencionais, aumentando o tempo gasto e

o custo no procedimento (Sotelo, 2006). Na validação cruzada, as amostras para validação são as mesmas utilizadas no teste de calibração. Algumas amostras são separadas, um modelo é construído com as amostras restantes e a previsão é feita em relação às amostras separadas inicialmente. O procedimento é realizado para cada amostra ou subconjunto de amostras, até que todo o conjunto de dados iniciais seja explorado.

A validação cruzada é recomendada quando se trabalha com um pequeno número de amostras. Quando se tem um número maior de amostras, é recomendado o método de validação externa ou independente.

### **3.2.8 Pré-tratamento espectral**

O pré-tratamento espectral consiste na utilização de técnicas que permitem reduzir, eliminar ou padronizar o impacto de fatores não desejáveis nos espectros, sem alterar a informação espectroscópica contida neles (Siesler et al., 2002).

São exemplos de pré-tratamentos: primeira e segunda derivada de Savitsky-Golay e correção do fator multiplicativo do sinal (MSC) (Pantoja, 2006).

Para Martens & Naes (1996), a derivada vem sendo utilizada para melhorar a definição de bandas que se encontram sobrepostas em uma mesma região espectral e para a correção de linha base. Assim, as informações contidas nos diferentes comprimentos de ondas são, geralmente, acentuadas. Como desvantagem da aplicação deste pré-tratamento, é que não só sinais espectrais, mas também os ruídos se tornam acentuados.

Dados espectrais sofrem inúmeras interferências, sendo parte delas causada por propriedades físicas da amostra, como tamanho de partícula, por exemplo. Todavia, esse tipo de interferência pode ser tratado por fórmulas

matemáticas, sendo a correção do fator multiplicativo do sinal (MSC) um pré-tratamento espectral bastante utilizado para diminuir esse tipo de interferência.

### **3.2.9 Número de variáveis latentes**

O número de variáveis latentes ou fatores PLS interfere nos valores nos resultados da calibração. Um baixo número de fatores PLS no modelo pode levar a resultados não satisfatórios, já que a informação disponível nos dados originais não estará sendo totalmente explorada. Se o número de fatores é alto, pode causar problemas no modelo por meio da modelagem de ruídos (Barthus, 1999).

### **3.2.10 Identificação de *outlier***

Naes & Isaksson (1994) definem *outliers* como sendo observações diferentes do resto do conjunto de dados. Podem ser irrelevantes, fortemente errôneos ou anormais em alguma forma, comparados à maioria dos dados. A eliminação deles pode melhorar, de forma significativa, os modelos na calibração.

Há dois tipos de situações em que valores podem ser considerados *outliers*. O primeiro está relacionado com a amostra utilizada para a obtenção dos espectros, que pode ter sofrido algum tipo de contaminação ou dano, por exemplo. O segundo tipo refere-se aos erros nos valores de referência que se encontram fora do intervalo previsto para os dados em questão.

Segundo Kowalski & Seasholtz (1991), o grau de *leverage*, que é uma medida de afastamento da amostra em relação ao centro ou média dos dados, pode fornecer condições para identificar possíveis *outliers*. Quando uma amostra tem um *leverage* próximo de 1, exerce forte influência no modelo. Entretanto, se a amostra possui este valor próximo de 0, esta pode ser descrita como uma combinação linear de outras amostras.

O gráfico de *scores*, cujo eixo são componentes principais nos quais os dados são projetados, também pode ser usado para indicar possíveis *outliers*”.

### 3.2.11 Parâmetros de calibração, validação e seleção dos modelos

O coeficiente de correlação (R) mede a intensidade com que se manifesta uma associação linear entre duas variáveis X e Y, sendo um número adimensional, que varia entre -1 e 1. Um valor de R próximo da unidade positiva ou negativa significa grande concentração dos pontos em torno de uma reta imaginária, considerado valor de forte correlação positiva ou negativa. Um valor de R próximo de zero significa maior dispersão dos pontos em relação a esta reta e a correlação é negativa. Valores positivos indicam a tendência de uma variável aumentar quando a outra aumenta (Ribeiro Júnior, 2004).

O SECV mede a eficiência do modelo de calibração na predição da propriedade de interesse em um lote de amostras desconhecidas (Schimleck et al., 2001). É dado pela fórmula:

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

em que

$y_i$  é o valor conhecido da propriedade analisada da amostra  $i$ ,

$\hat{y}_i$  é o valor estimado da propriedade analisada da amostra  $i$  e

$NP$  é o número de amostras do lote de validação cruzada.

No processo de obtenção do modelo PLS ocorrem pequenas distorções nas direções dos *loadings*, de modo que, rigorosamente, eles perdem a ortogonalidade, levando a pequenas redundâncias de informação. Essas pequenas redundâncias otimizam a relação linear entre os *scores* e as distorções

da ortogonalidade entre as componentes principais no PLS fazem com que os mesmos não sejam mais componentes principais (que são ortogonais) e, sim, variáveis latentes (Burns & Ciurczak, 2008).

A relação de desempenho do desvio (RPD) é uma forma de verificar a precisão de uma calibração, que é dada pela razão entre o desvio padrão dos valores de referência e o erro padrão da predição ou validação cruzada (SEP ou SECV) (Williams & Sobering, 1993).

Segundo Schimleck et al. (2003), para utilizações no campo das ciências florestais, um RPD maior que 1,5 é considerado satisfatório para leituras e predições preliminares (*screenings*) e para seleção de árvores em programas de melhoramento.

### **3.3 Propriedades avaliadas na madeira**

#### **3.3.1 Composição química**

Do ponto de vista químico, a madeira é composta, basicamente, por celulose, hemicelulose, lignina e extrativos.

O termo extrativo se refere a substâncias de baixa ou média massa molecular, consideradas constituintes químicos secundários da madeira, que podem ser extraídas em solventes orgânicos ou água. Representam em torno de 3% a 12% da massa seca total da madeira e sua composição química sofre grande variação entre as espécies que produzem madeira.

Os extrativos da madeira solúveis em água são, principalmente, alguns polissacarídeos, açúcares, sais ou minerais inorgânicos. Os compostos solúveis em solventes orgânicos pertencem às classes dos ácidos e ésteres graxos, alcoóis de cadeia longa, esteroides, compostos fenólicos e glicosídeos (Freire et al., 2002; Morais et al., 2005).

Para a produção de celulose, os extrativos são compostos indesejáveis, pois diminuem o rendimento e a qualidade da polpa. Entretanto, na produção de

energia, alguns extrativos contribuem para aumentar o poder calorífico da madeira (Philipp & D'Almeida, 1988).

A lignina é um heteropolímero aromático complexo, composto, principalmente, de três monômeros derivados do álcool hidroxicinâmico. Ela representa de 15% a 35% do peso seco da madeira e assume papel importante na estrutura da parede celular (Panshin & De Zeeuw, 1980).

De acordo com Oparina et al. (1971) citado por Brito & Barrichello, (1977), um alto teor de substâncias de natureza aromática, tais como extrativos e lignina, origina um carvão com maior densidade e maior resistência mecânica. Materiais orgânicos com maiores porções de compostos aromáticos, em geral, conferem maiores rendimentos em carvão (Brito & Barrichello, 1977; Martins, 1980).

A celulose é o polissacarídeo mais abundante da natureza e a molécula orgânica mais abundante da face da Terra (Rowell et al., 2005). Sua cadeia é formada por unidades de  $\beta$ -glicose, constituindo um polímero de alto peso molecular (300.000 a 500.000 g/mol).

Existem, ainda, as hemiceluloses que também são polissacarídeos, mas diferem da celulose por serem formadas por diversos tipos de unidades de açúcares, além de serem ramificadas, existindo na madeira em menor grau de polimerização (peso molecular entre 25.000 e 35.000 g/mol) envolvendo as fibras da celulose.

As celulosas, juntamente com as hemicelulosas, compõem a fração da madeira chamada holocelulose. A maior porção de carboidratos da madeira é composta por polímeros de celulose e hemicelulose, com menor quantidade de outros açúcares.

Tradicionalmente, a quantificação da composição química da madeira envolve um consumo considerável de solventes orgânicos ou não, que podem ser

prejudiciais à saúde humana, sendo também uma atividade que demanda um tempo relativamente grande para a execução das análises.

### **3.3.2 Característica mecânica**

As propriedades mecânicas da madeira são influenciadas por fatores diversos, como idade da árvore, ângulo da grã, teor de umidade, temperatura, constituintes químicos, fadiga, apodrecimento, massa específica, constituição anatômica, duração da tensão e da deformação, radiação nuclear, falhas na madeira, presença de nós e de outros defeitos (Kollmann & Côté, 1968).

As propriedades relacionadas à resistência da madeira são: resistência à flexão, que é também denominada módulo de ruptura, resistência à compressão, resistência à tração, cisalhamento e dureza, entre outras. Já as propriedades relacionadas com a elasticidade da madeira são módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson, plasticidade e resiliência (Kollmann & Côté, 1968).

O módulo de elasticidade expressa a carga necessária para distender um corpo de 1 cm<sup>2</sup> de área transversal, a uma distância igual ao seu próprio comprimento. Como é impossível distender a madeira nestas proporções, sem que antes ela chegue à ruptura, o módulo de elasticidade é uma constante elástica empregada para cálculos estruturais e com grande importância para o uso racional da madeira. Segundo Klock (2000), embora o módulo de elasticidade não ofereça informações completas e reais sobre o comportamento de determinado material, pode-se concluir que valores altos de dessa propriedade indicam alta resistência e baixa capacidade de deformação do material, qualificando-o para fins estruturais.

Segundo Tsoumis (1991), a massa específica, a retratibilidade e a resistência aos esforços de flexão estática são consideradas os mais importantes para a madeira sólida, dentre os parâmetros físico-mecânicos utilizados. Os seus

valores expressam a combinação de diversos fatores, incluindo a constituição morfológica, anatômica e química da madeira.

A resistência à compressão paralela às fibras é a tensão máxima sustentada por uma amostra que tem uma relação do comprimento para a dimensão mínima menor do que 1L (Kollmann et al., 1977).

O módulo de ruptura reflete a capacidade de carga máxima de uma peça em flexão e é proporcional ao momento máximo exibido pela amostra (Green et al., 1999).

Na execução de ensaios mecânicos, um dos fatores limitantes é o elevado custo de compra e conservação dos equipamentos necessários para a sua realização (Hein et al., 2009). Embora a execução dos ensaios de compressão paralela às fibras e flexão estática seja uma atividade relativamente rápida, gasta-se muito tempo no preparo de corpos-de-prova livres de defeitos e nas dimensões exigidas pelas normas.

Alguns autores têm demonstrado que propriedades como densidade e propriedades de resistência e rigidez também podem ser estimadas por espectroscopia no infravermelho próximo (Schimleck et al., 1999; Fujimoto et al., 2008). Hein et al. (2009) afirmam que o uso da espectroscopia no infravermelho próximo na avaliação de propriedades da madeira de *Eucalyptus grandis* e *E. urophylla* é possível devido ao fato de a expressão de todas as propriedades da madeira estar de alguma forma associada com sua constituição química. Dessa forma, pode-se utilizar a técnica NIRS para avaliar, as propriedades químicas, físicas, mecânicas e anatômicas da madeira.

### **3.4 Propriedades do carvão vegetal**

#### **3.4.1 Composição química**

O estudo da composição química do carvão vegetal é feito por meio da análise química imediata, em que são determinados os teores de umidade, materiais voláteis, cinzas e, por diferença, os de carbono fixo.

O teor de umidade do carvão depende, basicamente, da temperatura em que foi obtido e da umidade do ambiente ao qual está exposto. O teor de umidade reduz drasticamente a quantidade de energia do carvão ou em qualquer tipo de combustível. Quanto maior for o seu teor, maior será a quantidade de carvão necessária para a redução do ferro. Segundo Trugilho (1995), a umidade é uma característica muito importante, pois afeta negativamente todas as características físico-químicas do carvão vegetal.

Materiais voláteis consistem na matéria volátil residual do carvão. Os materiais voláteis são importantes, pois sua saída modifica a estrutura do carvão. Essa modificação estrutural acarreta uma mudança nas características físicas do carvão vegetal, como porosidade, diâmetro médio dos poros, densidade, etc.

Cinzas são resíduos dos óxidos minerais existentes na madeira, os quais são obtidos pela combustão completa do carvão. Em relação ao teor de cinzas do carvão vegetal, este é muito baixo, não representando um volume significativo.

O carbono fixo é responsável pela formação da massa amorfa do carvão e representa a quantidade de carbono presente no carvão. Segundo Trugilho (1995), o teor de carbono fixo exerce influência direta no poder calorífico do carvão, ou seja, carvões com altos teores de carbono possuem maior poder calorífico. Para Bataus et al. (1989), o teor de carbono fixo do carvão vegetal é uma das características mais importantes no procedimento de qualificação, uma vez que está diretamente correlacionado com o poder calorífico desse combustível.

O carbono fixo pode ser expresso também na forma de rendimento em carbono fixo (RCF), o qual é obtido com base no carbono que foi fixado no carvão. Para a determinação do RCF, utiliza-se a fórmula abaixo:

$$\text{RCF} = \frac{\text{RGC} \times \text{TCF}}{100}$$

em que, RCF = rendimento em carbono fixo, em %; RGC = rendimento gravimétrico da carbonização, em % e TCF = teor de carbono fixo, %.

### **3.4.2 Rendimento gravimétrico**

A avaliação dos rendimentos obtidos no processo de carbonização é de extrema importância quando o material estudado se destina à produção de carvão vegetal. Expressa a quantidade de carvão produzido por unidade de massa de madeira utilizada na sua produção, ou seja:

$$\text{RGC} = \frac{\text{MCS}}{\text{MMS}} \times 100$$

onde, RGC = rendimento gravimétrico da carbonização; MCS = massa do carvão seco e MMS = massa da madeira seca.

Os tradicionais métodos de produção de carvão alcançam rendimentos gravimétricos da ordem de 20% ou menos, enquanto as metodologias industriais modernas oferecem rendimento variando entre 25% e 37% (Peláez-Samaniego et al., 2008).

Maior rendimento gravimétrico da carbonização é desejado sob vários aspectos, como, por exemplo, um melhor aproveitamento do alto forno em termos de volume enornado de madeira por unidade carvão produzido.

### **3.4.3 Resistência mecânica**

A resistência mecânica do carvão é uma propriedade de altíssima importância para uso siderúrgico, pois afeta diretamente a capacidade de suporte de carga de minério de ferro dentro do alto-forno e contribui diretamente também com a maior ou a menor geração de finos de carvão.

As propriedades mecânica do carvão vegetal, geralmente retratadas como friabilidade e teste de queda, são, essencialmente, as características relacionadas a geração de finos de carvão, os quais acontecem desde a sua fabricação até a sua utilização final. Os fatores que explicam a maior ou a menor friabilidade podem estar relacionados com o processo de fabricação e a matéria-prima. Já as maiores perdas devido à baixa resistência mecânica podem ser observadas durante o processo de fabricação, estocagem, peneiramento, transporte e outros.

Segundo Campos (2008), a evolução da tecnologia siderúrgica preconiza a homogeneização das propriedades da madeira pelo plantio de espécies selecionadas e objetiva melhorar os rendimentos em carvão, o teor de carbono, a densidade do carvão e outras propriedades mecânicas almejadas na sua utilização dentro dos altos-fornos.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Material biológico e amostragem

O material biológico utilizado neste estudo foi o mesmo empregado nos subprojetos 1 e 2, relacionados na apresentação deste documento.

Foram utilizados dois clones de *Eucalyptus* sp., com 7 anos de idade, provenientes de plantio comercial da empresa V&M Florestal, localizada no município de Paraopeba, estado de Minas Gerais, Brasil. Os clones avaliados foram o VM-01 (híbrido de *Eucalyptus camaldulencis* com *Eucalyptus urophylla*) e MN-463 (híbrido natural de *Eucalyptus urophylla*), ambos plantados em espaçamento 3m x 3m.

A amostragem teve como objetivo principal o mapeamento de toda a árvore, tanto no sentido longitudinal como radial, obtendo os valores de referência para as diferentes propriedades químicas e mecânicas da madeira e do carvão vegetal. Foi utilizada uma árvore de cada clone amostrado. A seleção de uma árvore por clone partiu da hipótese de que a variação existente “dentro” de uma árvore seria semelhante à variação existente “entre” diferentes árvores.

Cada árvore de cada clone foi dividida em seções no sentido longitudinal e transversal do tronco, de forma a contemplar variações em ambas as direções. As duas árvores utilizadas foram escolhidas a partir de um lote inicial contendo 10 árvores (5 de cada clone). O critério para a escolha das duas árvores foi o de optar por aquelas que, após amostragem longitudinal e radial, fornecessem maior número de corpos-de-prova por análise.

As árvores escolhidas foram seccionadas em 5 toretes de aproximadamente 5 m cada, os quais foram seccionados em partes de 150 cm e de 20 cm de comprimento e em discos de 2,5 cm de espessura, conforme mostrado na Figura 2. Posteriormente, os toretes de 150 cm foram processados com auxílio de uma serra de fita, retirando-se costaneiras de dois lados do torete.

Essa primeira etapa foi realizada na Unidade Experimental de Desdobro da UFLA.

Em seguida, os toretes de 150 cm e de 20 cm seguiram para o Laboratório de Usinagem da Madeira, para dar sequência à retirada dos corpos-de-prova. Primeiramente, com auxílio de uma serra de fita, foram retiradas as duas costaneiras que restaram da operação inicial. Feito isso, iniciou-se a amostragem no sentido radial da tora. Foram retirados corpos-de-prova nas posições externa (1), intermediária (2) e central (3) do torete (Figura 3).

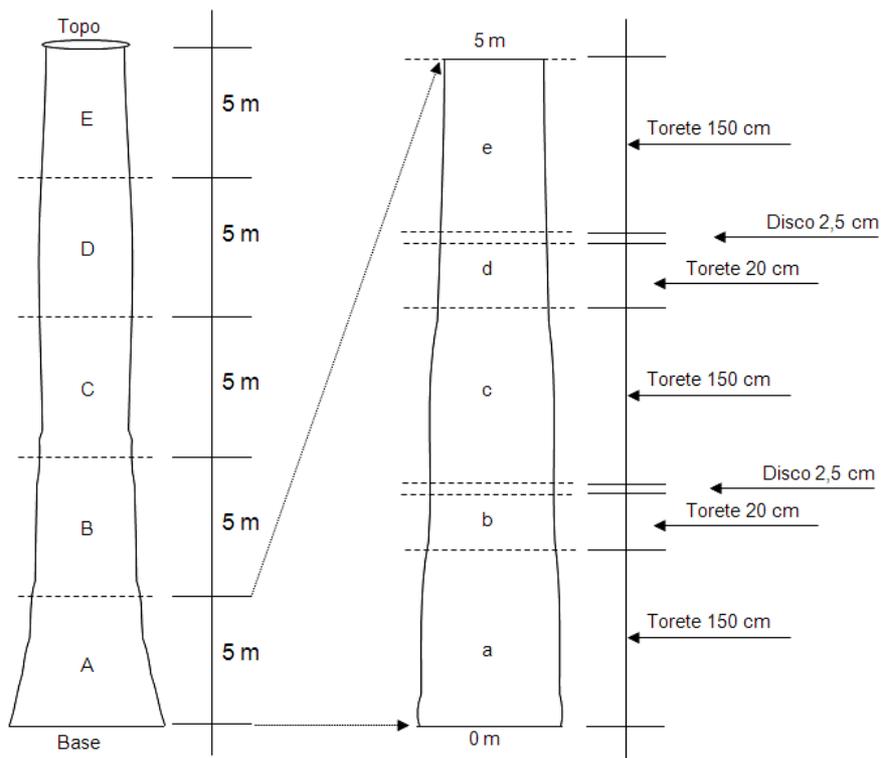


FIGURA 2 Esquema de amostragem no sentido longitudinal da tora.

Nos toretes de 150 cm, foram retirados corpos-de-prova para os ensaios de flexão estática, compressão paralela às fibras e também amostras para as carbonizações. Nos toretes de 20 cm, foram retiradas apenas amostras para as carbonizações. Os discos de 2,5 cm foram armazenados para trabalhos futuros.

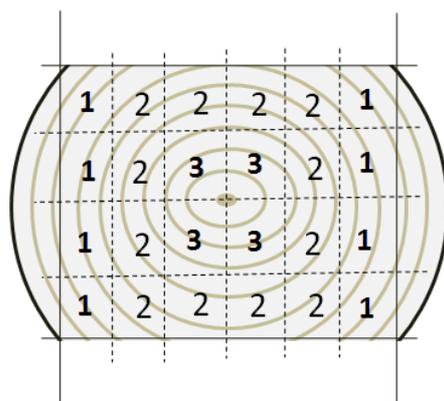


FIGURA 3 Esquema de amostragem no sentido radial da tora, sendo 1 = externo, 2 = intermediário e 3 = central.

Como já informado, foi selecionada uma árvore por clone, sendo o clone MN 463 representado pela árvore de número 2 e o clone VM 01, pela árvore de número 23. Tão logo os corpos-de-prova foram sendo produzidos, eles foram imediatamente identificados conforme a marcação ilustrada na Figura 4.

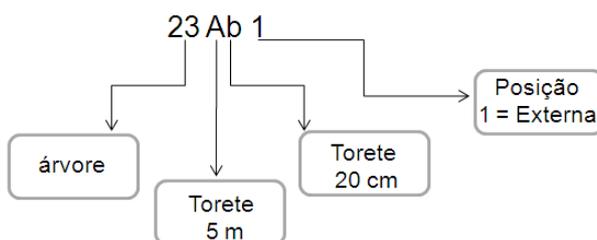


FIGURA 4 Esquema de marcação dos corpos-de-prova.

## 4.2 Análises de referência

Todas os ensaios mecânicos e análises químicas da madeira e do carvão vegetal, bem como as carbonizações dos corpos-de-prova, foram realizados nos Laboratórios de Tecnologia da Madeira da Universidade Federal de Lavras.

### 4.2.1 Ensaios mecânicos

Os ensaios mecânicos realizados na madeira foram os de compressão paralela às fibras e flexão estática, efetuados com auxílio de uma máquina universal de ensaios EMIC DL 30000.

Os testes foram realizados de acordo com a norma da American Society for Testing and Materials (1997) D 143 - 94. Na Tabela 1 são apresentadas as dimensões dos corpos-de-prova utilizados e a velocidade do ensaio.

TABELA 1 Dimensão dos corpos-de-prova e velocidade utilizados nos ensaios de resistência da madeira.

Ensaio da madeira	Dimensão do corpo-de-prova	Velocidade do ensaio
Compressão paralela às fibras	25 x 25 x 100 mm	0,566 mm/min
Flexão estática	25 x 25 x 410 mm	1,300 mm/min

O procedimento para o ensaio mecânico de compressão no carvão vegetal foi desenvolvido levando em conta as particularidades deste material. A rótula existente na máquina de ensaio universal (EMIC DL 30000), que normalmente é utilizada para testes em madeira, foi excluída do cutelo, pois seu peso próprio era suficiente para danificar parcialmente as amostras. A velocidade de aplicação de carga foi de 0,005 cm/min sendo que o ensaio era interrompido quando era atingida a perda de 20% da carga máxima. Esse ponto foi detectado quando não houve mais a possibilidade de ocorrer um

rearrançamento estrutural do corpo-de-prova. A dimensão do corpo-de-prova para ensaio de compressão está descrito na Tabela 2.

TABELA 2 Dimensão do corpo-de-prova para o ensaio mecânico de compressão no carvão vegetal.

Ensaio do carvão vegetal	Dimensão do corpo-de-prova	Velocidade do ensaio
Compressão perpendicular	16 x 16 x 25 mm	0,005 cm/min

Todo o procedimento descrito anteriormente para o ensaio mecânico da madeira e do carvão vegetal foi objetivo do subprojeto 1, descrito na apresentação deste documento. Informações mais detalhadas a respeito dos ensaios mecânicos da madeira e do carvão vegetal desses clones podem ser obtidas em Vieira (2009). Neste trabalho, que trata especificamente do uso da técnica NIRS, foram utilizados apenas os resultados dos ensaios mecânicos encontrados pelo referido autor, para, então, procederem-se as calibrações.

#### 4.2.2 Análise química da madeira

A análise química foi realizada na madeira para determinar os teores de extrativos totais, lignina insolúvel, lignina solúvel e holocelulose.

Para determinação do teor de extrativos totais foi utilizada a norma ABTCP M 3/69, para determinação dos teores de lignina Klason (Gomide e Demuner, 1986), sendo o teor de lignina solúvel em ácido sulfúrico determinado por meio da espectrofotometria, conforme a equação descrita por Golschimid (1971), e a holocelulose determinada pela equação abaixo:

$$\text{Holocelulose} = 100 - (\text{extrativos totais} - \text{lignina total})$$

As amostras utilizadas foram aquelas obtidas a partir dos corpos-de-prova de compressão paralela às fibras e flexão estática que, após a realização dos ensaios, foram moídas em moinho tipo Willey e passadas em peneira de 40 e 60 *mesh*. Utilizou-se, para a análise química, a serragem moída que ficou retida na peneira de 60 *mesh*.

#### **4.2.3 Carbonizações e análise imediata**

Antes do início das carbonizações, todos os corpos-de-prova de madeira foram levados à estufa aquecida, a  $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , onde permaneceram até atingir massa constante. Posteriormente a essa etapa, tomou-se massa de madeira seca de cada corpo-de-prova para que fosse possível, ao final das carbonizações, determinar o rendimento gravimétrico e, posteriormente, o rendimento em carbono fixo.

As carbonizações foram realizadas em forno elétrico tipo mufla. Foram utilizadas quatro diferentes temperaturas finais de carbonização:  $350^{\circ}\text{C}$ ,  $450^{\circ}\text{C}$ ,  $550^{\circ}\text{C}$  e  $900^{\circ}\text{C}$ , sendo que após chegar à temperatura final, o forno era automaticamente desligado, não existindo, assim, um patamar de temperatura final. A temperatura inicial pré-estabelecida dentro da mufla foi de  $60^{\circ}\text{C}$  e, a partir daí, o aquecimento foi de  $0,5^{\circ}\text{C}$  por minuto até atingir a temperatura final de carbonização.

Uma vez terminadas as carbonizações, cada corpo-de-prova de carvão sólido foi pesado para posterior cálculo do rendimento gravimétrico da carbonização.

Em seguida, todo o carvão sólido seguiu para a coleta de espectros no NIR da V&M. Terminada a aquisição de espectros no carvão sólido, este retornou aos laboratórios da UFLA, para a realização do ensaio mecânico de compressão. Após a realização do ensaio de compressão, o carvão foi moído e passado em peneiras de 40 e 60 *mesh*. O carvão moído que ficou retido na

peneira de 60 *mesh* foi utilizado para a coleta de espectros no NIR e também para a realização da análise química imediata. Antes da aquisição dos espectros no carvão moído, este foi homogeneizado e aclimatizado em uma câmara com controle de temperatura (20°C) e umidade relativa (65%), na câmara climática do laboratório da UFLA, para reduzir o efeito da umidade do material.

A análise química imediata foi realizada segundo a norma NBR 8112. Essa análise objetivou determinar os teores de umidade base seca, materiais voláteis, cinzas, e, por diferença, o teor de carbono fixo, todos na base seca.

#### 4.3 Aquisição dos espectros no NIR

O equipamento utilizado para a coleta dos espectros foi um espectrômetro da marca Bruker modelo MPA-R (Figura 5), com apoio do programa computacional Opus versão 5.5, pertencente à empresa V&M Florestal.

Este equipamento utiliza a transformada de Fourier e possui uma esfera de integração. A aquisição dos espectros foi realizada na gama de 800 a 1.500 nm, em modo de reflexão difusa, com resolução de 8 cm<sup>-1</sup> e 64 *scans* por leitura. Cada espectro representa uma média das 64 varreduras na amostra.

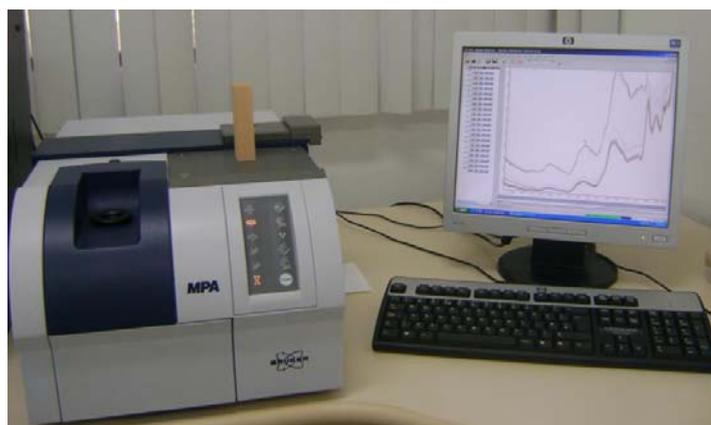


FIGURA 5 Espectrômetro Bruker utilizados.

A aquisição espectral foi realizada em sala climatizada, com temperatura média de 18°C e umidade relativa próxima de 57%, sala do NIR na V&M.

Todas as etapas para a aquisição dos espectros na madeira (sólida e moída) e no carvão (sólido e moído) estão ilustradas na Figura 6.

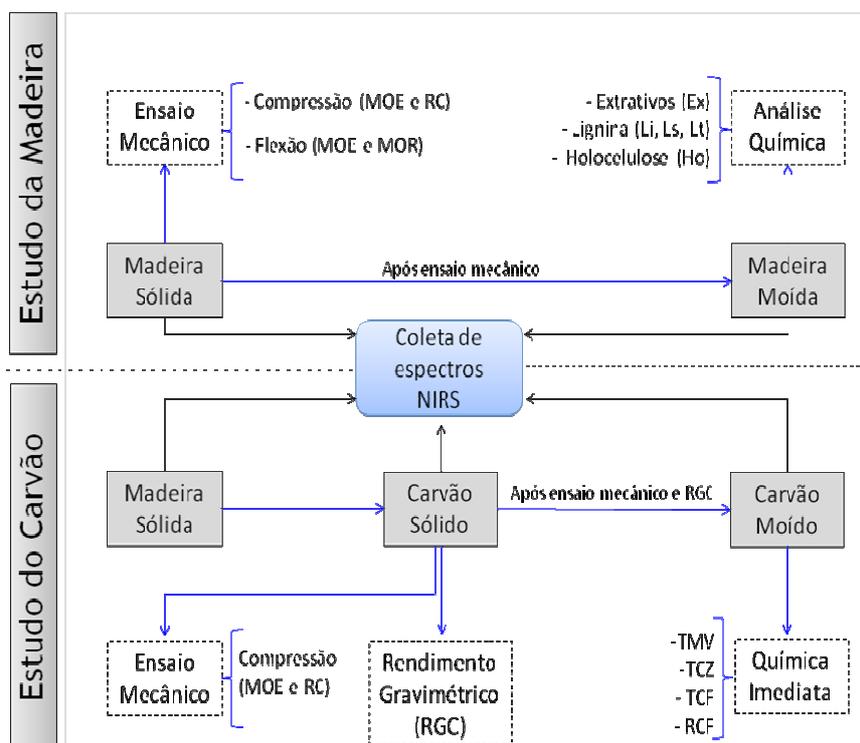


FIGURA 6 Esquema seguido para a aquisição de espectros no NIRS para o estudo da madeira e do carvão, no material sólido e moído.

#### 4.3.1 Aquisição dos espectros na madeira

A aquisição dos espectros na madeira sólida foi realizada nos corpos-de-prova destinados à realização dos ensaios mecânicos de compressão paralela às fibras e flexão estática. Foram adquiridos também os espectros na madeira sólida destinada às carbonizações.

Os corpos-de-prova foram mantidos em sala climatizada até a estabilização da umidade. O teor de umidade, base seca, médio dos corpos-de-prova antes da coleta dos espectros foi de aproximadamente 13%.

A aquisição espectral foi realizada em três diferentes pontos no corpo-de-prova, sendo uma leitura obtida na face radial (Rd), uma leitura na face tangencial (Tg) e uma leitura na face transversal (Tr). As leituras foram realizadas no centro de cada face do corpo-de-prova.

Após a realização dos ensaios de compressão paralela às fibras e flexão estática, os corpos-de-prova foram moídos e passados em peneiras de 40 e 60 *mesh*. Os corpos-de-prova de compressão paralela às fibras foram totalmente moídos e aproveitados para a análise química e a coleta de espectro no NIR na madeira moída. Nos corpos-de-prova de flexão estática, foi retirado o equivalente a 9 cm de comprimento na região de leitura Rd e Tg e 4 cm na região de leitura Tr. Este procedimento está ilustrado na Figura 7.

A madeira moída que ficou retida na peneira de 60 *mesh* foi homogeneizada e deixada em sala climatizada (temperatura de  $\pm 20^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de  $\pm 60\%$ ), até estabilização da umidade. Para a aquisição espectral foram utilizados 0,5 g desta madeira e o restante do material destinado à análise química da madeira. O teor de umidade, base seca, média da madeira moída no momento da coleta dos espectros foi de aproximadamente 12%.

#### **4.3.2 Aquisição dos espectros no carvão**

O procedimento para coleta de espectros no carvão sólido foi idêntico ao utilizado para a madeira, ou seja, coleta de espectros nas faces Tg, Rd e Tr.

Após determinação da massa de carvão sólido de cada corpo-de-prova para cálculo do rendimento gravimétrico, os corpos-de-prova foram submetidos ao ensaio mecânico de compressão para a determinação do seu módulo de elasticidade e da sua resistência à compressão. Posteriormente, as amostras

foram moídas em moinho e passadas nas peneira de 40 e 60 *mesh*. Utilizaram-se, para as coletas dos espectros no NIR, 0,5 g do carvão moído que ficou retido na peneira de 60 *mesh*.

Todo o procedimento para a aquisição de espectros na madeira e no carvão, sólido e moído, está ilustrado na Figura 7.

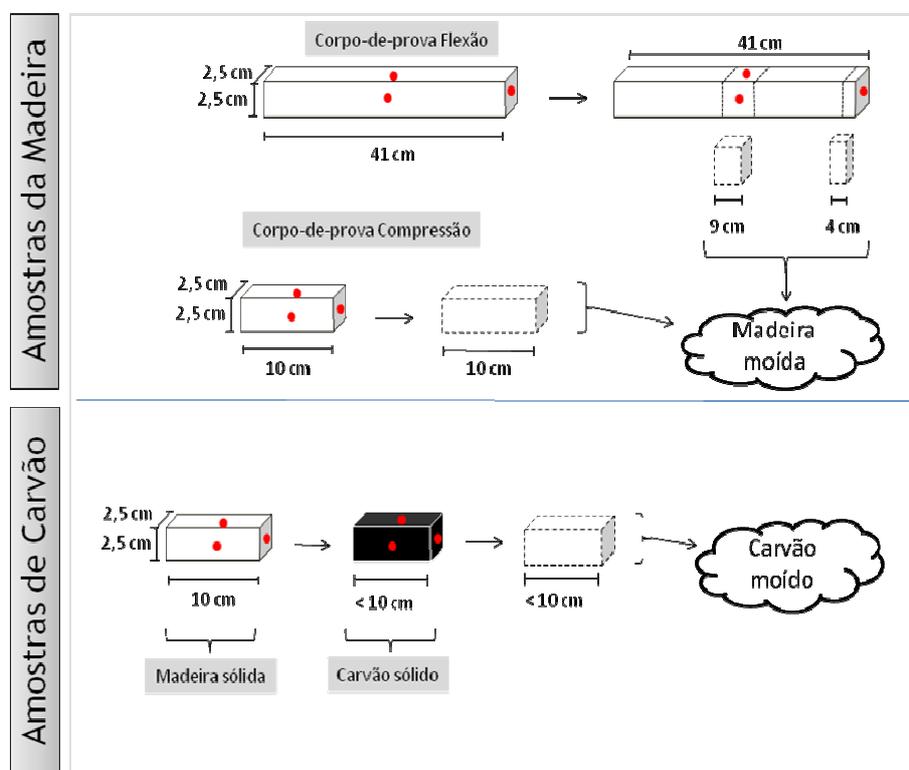


FIGURA 7 Pontos de leitura para a aquisição espectral na madeira e no carvão e regiões utilizadas para a obtenção do material moído.

#### 4.4 Parâmetros de calibração, validação e seleção dos modelos

Utilizou-se, como ferramenta para as calibrações, o programa “The Unscrambler®”, na versão 9.1. Os modelos foram ajustados pelo método PLS-1 regressão dos mínimos quadrados parciais, com um máximo de 10 variáveis

latentes, tendo o número adotado para cada modelo sido o valor sugerido pelo programa estatístico.

O método de validação utilizado neste trabalho foi a validação cruzada. Para eliminar parte do ruído e apurar a qualidade do sinal, foram aplicados pré-tratamentos de primeira e segunda derivada dos espectros, calculadas pelo próprio programa “The Unscrambler®”, utilizando o algoritmo proposto por Savitzky & Golay (1964). Foram adotados polinômios de segunda ordem com janela espectral de 7 variáveis. Adotou-se também, como terceiro pré-tratamento, correção do fator multiplicativo do sinal (MSC) para amenizar possíveis interferências nos dados espectrais dos corpos-de-prova sólidos (madeira e carvão).

A detecção de *outliers* foi feita tomando como parâmetro o gráfico de resíduos de *student*. Os *outliers* não foram incluídos na calibração dos modelos.

A escolha dos modelos seguiu os seguintes critérios: (1º) maior coeficiente de correlação do modelo na validação cruzada ( $r$ ); (2º) maior relação desempenho do desvio; (3º) menor número de variáveis latentes utilizadas na calibração e (4º) erro padrão da validação cruzada SECV.

O programa “The Unscrambler®” fornece, ao final das calibrações, os valores de correlação, de variáveis latentes e o erro padrão da validação cruzada. O valor de RPD foi calculado dividindo-se o desvio padrão dos valores de referência pelo erro padrão da validação cruzada.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análises de referência

#### 5.1.1 Ensaio mecânicos e análise química da madeira

Na Tabela 3 está apresentado o resumo dos resultados encontrados para os ensaios mecânicos de compressão paralela às fibras e flexão estática, por clone e por propriedade analisada. Estão também apresentados os valores médios, máximos, mínimos, coeficiente de variação e o número de amostras utilizadas em cada ensaio.

TABELA 3 Resumo do ensaio mecânico de compressão paralela às fibras e flexão estática para a madeira.

	Compressão paralela às fibras				Flexão estática			
	Clone MN463		Clone VM01		Clone MN463		Clone VM01	
	MOE	RC	MOE	RC	MOE	MOR	MOE	MOR
N	25	25	16	16	19	19	6	6
Média	7934	52	8006	52	15972	94,39	16568	107
CV (%)	18,5	13,2	21,9	15,9	17,2	16,4	18,2	17,4
Max.	10794	64	11522	67	20178	115,82	19428	128
Min.	5388	40	5411	39	11054	69,92	10964	81

MOE – módulo de elasticidade (MPa); RC – resistência à compressão paralela às fibras (MPa), MOR – módulo de ruptura (MPa), n – número de amostras, CV – coeficiente de variação, Max. – máximo, Min. – mínimo.

Observa-se, pela Tabela 3, que a propriedade módulo de elasticidade (MOE), independente do ensaio realizado, e o módulo de ruptura (MOR) foram, em média, sempre superior para o clone VM 01.. O clone MN 463 apresentou, de maneira geral, menores valores para quase todas as propriedades mecânicas analisadas, exceto para a resistência a compressão (RC) que apresentou, em média, valor de 52 MPa para os dois clones. O coeficiente de variação para o ensaio de compressão paralela às fibras variou de 13,2% a 21,9%; já no ensaio de flexão estática, este coeficiente ficou entre 17,2% e 18,2%. A resistência a

compressão paralela às fibras apresentou a menor variabilidade nos dois clones avaliados.

Hein et al. (2009) trabalharam com *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla* com 6,5 anos e encontraram valor médio para módulo de elasticidade em ensaio de compressão paralela às fibras de 7848 MPa. Os mesmos autores encontraram CV de 17,7% para o módulo de elasticidade no ensaio de compressão paralela às fibras. Ferreira (2007) trabalhou com clones de *Eucalyptus* spp. com dois anos de idade, ou seja, inferior à idade dos clones deste trabalho e encontrou, para o módulo de ruptura, valor médio de 72,0 MPa. Silva et al. (2005) trabalharam com *Eucalyptus grandis* em diferentes idades e encontraram valores médios para módulo de elasticidade em flexão estática de 129.230 kgf/cm<sup>2</sup> (equivalente a 12.673 MPa). Cruz et al. (2003) avaliaram clones de *Eucalyptus* com idades de 5,5 a 10,5 anos e encontraram valores médios para módulo de elasticidade em flexão estática de 15.044 MPa e, para módulo de elasticidade em compressão paralela às fibras, valor de 7.657 MPa.

Os valores de referência para os ensaios mecânicos obtidos neste trabalho foram semelhantes aos encontrados pelos autores anteriormente citados, que trabalharam com espécies similares às deste trabalho.

Na Tabela 4 apresenta-se o resumo dos valores encontrados para a análise química da madeira, por clone e propriedade analisada. Estão apresentados também os valores médios, máximos, mínimos, coeficiente de variação e o número de amostras utilizadas para cada clone.

TABELA 4 Resumo da análise química da madeira do lote de calibração.

	Clone MN 463					Clone VM 01				
	Ex	Li	Ls	Lt	Ho	Ex	Li	Ls	Lt	Ho
N	28	28	28	28	28	19	19	19	19	19
Média	5,2	24,5	3,7	28,2	66,6	6,0	24,9	3,8	28,7	65,3
CV(%)	14,6	7,9	11,3	6,3	3,2	14,4	5,5	13,4	5,12	3,1
Max.	6,6	27,4	4,5	31,0	70,4	6,9	28,2	4,6	32,1	68,8
Min.	4,1	20,4	3,0	24,5	62,9	4,2	22,5	2,8	26,8	61,1

Ex- teor de extrativos totais, Li – teor de lignina insolúvel, Ls – teor de lignina solúvel, Lt – lignina total, Ho – teor de holocelulose, n – número de amostras, CV – coeficiente de variação, Max. – máximo (%), Min. – mínimo (%).

Observa-se, pela Tabela 4, que os valores encontrados para o teor de extrativos, de lignina insolúvel e de lignina solúvel foram, em média, ligeiramente superiores para o clone VM 01. Verifica-se também que o coeficiente de variação (CV) para as propriedades analisadas foi ligeiramente superior para o MN 463, exceto para o teor de lignina solúvel, que obteve CV um pouco maior para o clone VM 01.

Os valores observados neste trabalho estão de acordo com os encontrados, por exemplo, por Hein (2008), que trabalhou com *Eucalyptus urophylla* com 14 anos de idade e encontrou, para o lote de calibração, valores máximos e médios para lignina total de 33,25% e 26,95% e extrativos variando entre 11,2% e 19,6%; o coeficiente de variação foi de 4,36%, para lignina total e de 14,75% para os extrativos. Viana (2008) trabalhou com clones de *Eucalyptus* com 3 anos de idade e encontrou valores médios de 30,46% e 1,10% para lignina total e extrativos, respectivamente. Bassa et al. (2007) trabalharam com clone híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* com 7 anos de idade e encontraram, para as propriedades teor de lignina total, extrativos e holocelulose, valores de 28,54%, 2,5% e 68,9%, respectivamente. Gomide et al. (2005) encontraram, para clones de *Eucalyptus*, teores de lignina total variando de

27,5% a 31,7% e de 64,5% a 70,2%, para holocelulose e de 1,76% a 4,13%, para teores de extrativos. Trugilho et al. (2001) trabalharam com *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*, com sete anos de idade e encontraram teores de extrativos variando de 4,9% a 7,8%, enquanto Vital et al. (1994), trabalhando com *Eucalyptus camaldulensis* com 33 meses de idade, encontraram teores de extrativos variando de 1,9% e 6,4%, respectivamente.

### 5.1.2 Resultados das análises da carvão vegetal

Na Tabela 5 está apresentado o resumo dos valores encontrados para o ensaio mecânico do carvão, no qual foram obtidos os valores de módulo de elasticidade e de resistência à compressão paralela às fibras. Estão apresentados também os valores médios, máximos, mínimos, coeficiente de variação e o número de amostras utilizadas para cada clone.

TABELA 5 Resumo do ensaio de compressão para o carvão vegetal.

	Clone MN 463		Clone VM 01	
	MOE	RC	MOE	RC
N	131	131	84	84
Média	590,7	108,9	735,3	149,2
CV(%)	45,1	95,7	43,1	79,8
Max.	1497,5	609,3	1798,3	568,9
Min.	201,2	2,6	253,3	4,6

MOE – módulo de elasticidade, RC – resistência a compressão, n – número de amostras, CV – Coeficiente de variação, Max – máximo (%); Min – mínimo (%).

Observa-se que os valores de módulo de elasticidade e de resistência à compressão paralela foram, em média, maiores quando obtidos no carvão do clone VM 01. Verifica-se também que os coeficientes de variação para a propriedade módulo de elasticidade, para os dois clones avaliados, foram similares, apresentando valores de 45,1% e 43,1%, respectivamente, para o MN 463 e o VM 01. A maior variabilidade ocorreu para a resistência a compressão paralela às fibras nos dois clones.

Na Tabela 6 encontra-se o resumo dos valores encontrados para a análise química imediata, rendimento gravimétrico e rendimento em carbono fixo, obtidos a partir de um lote de madeira carbonizada em quatro diferentes temperaturas (350°C, 450°C, 550°C e 900°C). Os valores independem das temperaturas, conforme descrito no item material e métodos. Os valores estão separados por clone, sendo apresentados os valores médios, máximos, mínimos, coeficiente de variação e o número de amostras utilizadas para cada clone.

TABELA 6 Resumo da química imediata do carvão vegetal, juntamente com o rendimento gravimétrico e rendimento em carbono fixo.

	Clone MN 463					Clone VM 01				
	TMV	TCZ	TCF	RGC	RCF	TMV	TCZ	TCF	RGC	RCF
N	131	131	131	131	131	84	84	84	84	84
Média	18,4	0,3	81,2	33,6	26,8	15,3	0,3	84,4	34,0	28,2
CV(%)	58,4	57,7	13,2	15,9	8,0	68,4	49,2	12,4	14,5	6,2
Max.	44,6	1,6	98,3	53,4	35,4	36,1	0,8	96,5	44,2	31,8
Min.	1,4	0,1	55,1	23,5	21,9	3,2	0,0	63,7	24,7	23,1

TMV – teor de materiais voláteis, TCZ – teor de cinzas, TCF – teor de carbono fixo, RGC – rendimento gravimétrico, RCF – rendimento em carbono fixo, n – número de amostras, CV – coeficiente de variação, Max – máximo (%); Min – mínimo (%).

Observa-se, pela Tabela 6, que o clone VM 01 apresentou, em média, maiores valores para o teor de carbono fixo, o rendimento gravimétrico e, conseqüentemente, rendimento em carbono fixo, quando comparados aos valores obtidos para o clone MN 463. Entretanto, os teores de materiais voláteis foram, em média, ligeiramente superiores para o clone MN 463, apresentando 18,4% contra 15,3%, para o clone VM 01. Os teores de cinzas apresentaram, em média, valores idênticos para os dois clones. O clone VM 01 apresentou os menores coeficientes de variação, exceto para o teor de materiais voláteis.

Os valores de referência encontrados para teor de materiais voláteis, teor de cinzas, de carbono fixo e de rendimento gravimétrico obtidos a partir de um lote com corpos-de-prova carbonizados em quatro diferentes temperaturas estão,

de maneira geral e dentro das suas peculiaridades, semelhantes aos encontrados, por exemplo, por Andrade et al. (2004), que carbonizaram lenho de *Eucalyptus urophylla* com sete anos de idade e obtiveram teor de carbono fixo de 76% para a temperatura de 350°C e de 81% para a temperatura de 450°C. Já Vital et al. (1994) trabalharam com *Eucalyptus camaldulensis*, com 33 meses de idade e temperatura máxima de carbonização de 450°C e encontraram teor de carbono fixo do carvão variando entre 74,9% e 77,4%. Brito & Barrichelo (1977) trabalharam com dez espécies de *Eucalyptus*, com diferentes idades e temperatura final de carbonização de 500°C e encontraram teor de carbono fixo variando entre 73,5% e 78,2%.

Em relação ao rendimento gravimétrico, Botrel et al. (2007) trabalharam com híbridos de *Eucalyptus* spp. carbonizados a 450°C e encontraram rendimento gravimétrico médio de 35,03%. Andrade et al. (2004), trabalhando com carvão de *Eucalyptus urophylla* nas temperaturas de 350°C e 450°C, encontraram rendimentos gravimétricos de 33,21% e 31,59%, respectivamente. Vital et al. (1994), trabalhando com *Eucalyptus camaldulensis*, com 33 meses de idade e temperatura máxima de 450°C, encontraram rendimento de carbonização variando de 30,1% a 33,2%. Já Vital et al. (1989), trabalhando com carvão produzido da madeira de *Eucalyptus grandis*, encontraram rendimento gravimétrico médio de 33,50%, a 450°C. Brito & Barrichelo (1977), trabalhando com 10 espécies de *Eucalyptus*, com diferentes idades e temperatura final de carbonização de 500°C, encontraram rendimento da carbonização variando de 25,9% a 31,3%.

## **5.2 Informação espectral**

Nas Figuras 8 e 9 observam-se gráficos típicos dos espectros, respectivamente, da madeira moída e do carvão moído para a gama espectral que foi utilizada (800 a 1.500 nm).

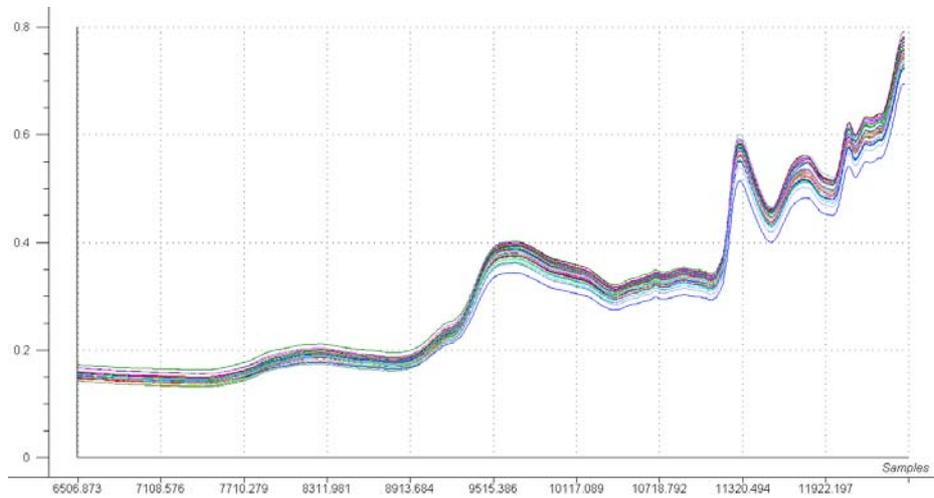


FIGURA 8 Alguns espectros originais da madeira moída.

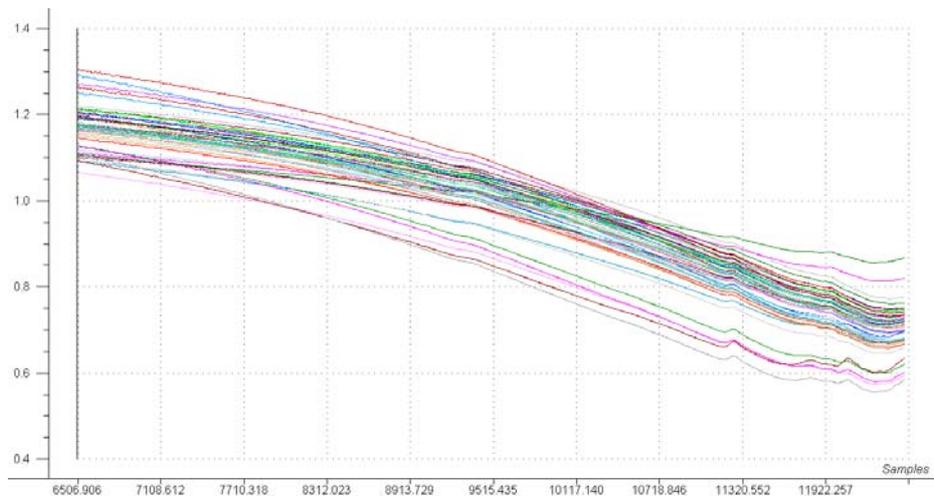


FIGURA 9 Alguns espectros originais da carvão moído.

### 5.3 Análise dos componentes principais

Na Figura 10 observa-se o gráfico de *scores* da PCA para os espectros obtidos das 215 amostras de carvão vegetal moído produzido nas temperaturas

finais de carbonização de 350°C, 450°C, 550°C e 900°C. As componentes principais *PC1* e *PC2* explicaram, juntas, 99% da variância.

A primeira componente principal (*PC1*) explicou 65% da variância total e pode ser interpretada como uma média entre as variáveis com maior coeficiente na combinação linear. A segunda componente principal (*PC2*) explicou 34% da variância.

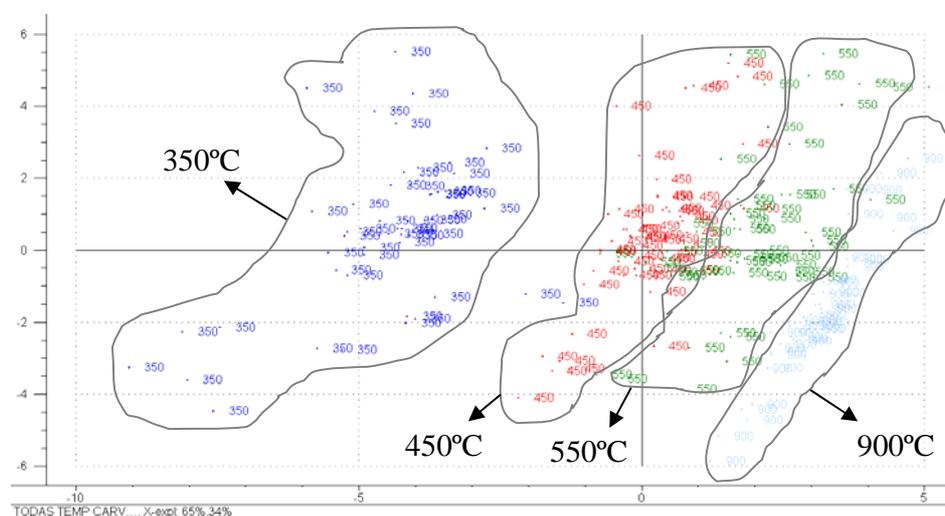


FIGURA 10 Gráfico de *scores* da PCA para toda a gama espectral do carvão vegetal moído.

Observa-se que o gráfico de *scores* das PCAs, ilustrado na Figura 10, permitiu um agrupamento e a separação das amostras de carvão segundo as suas temperaturas finais de carbonização, facilitando, juntamente com outras técnicas, a identificação de possíveis *outliers*.

Na Figura 11 observa-se o gráfico de *scores* da PCA para os espectros obtidos das 262 amostras de carvão vegetal sólido (média das três faces) e moído. As componentes principais *PC1* e *PC2* explicaram, juntas, 99% da variância.

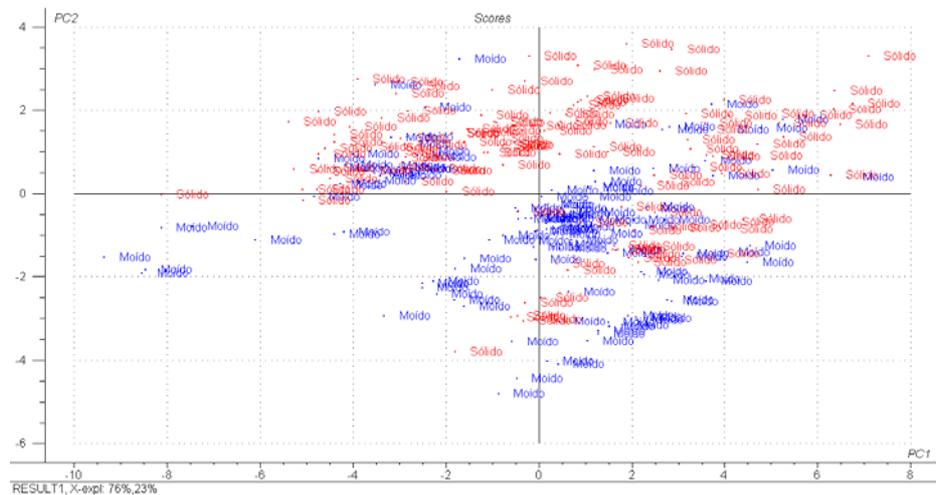


FIGURA 11 Gráfico de *scores* da PCA para toda a gama espectral do carvão vegetal sólido e moído.

A primeira componente principal (*PC1*) explicou 76% da variância total e pode ser interpretada como uma média entre as variáveis com maior coeficiente na combinação linear. A segunda componente principal (*PC2*) explicou 23% da variância. Pode-se dizer que os espectros adquiridos no carvão sólido e moído não foram distintos, mas bem semelhantes entre si, impossibilitando a separação dos espectros do carvão sólido e moído.

Na Figura 12 observa-se o gráfico de *scores* da PCA para os espectros obtidos das 66 amostras de madeira sólida (espectros com a média das três faces) e moída para os clones MN 462 e VM 01. As componentes principais *PC1* e *PC2* explicaram, juntas, 99% da variância.

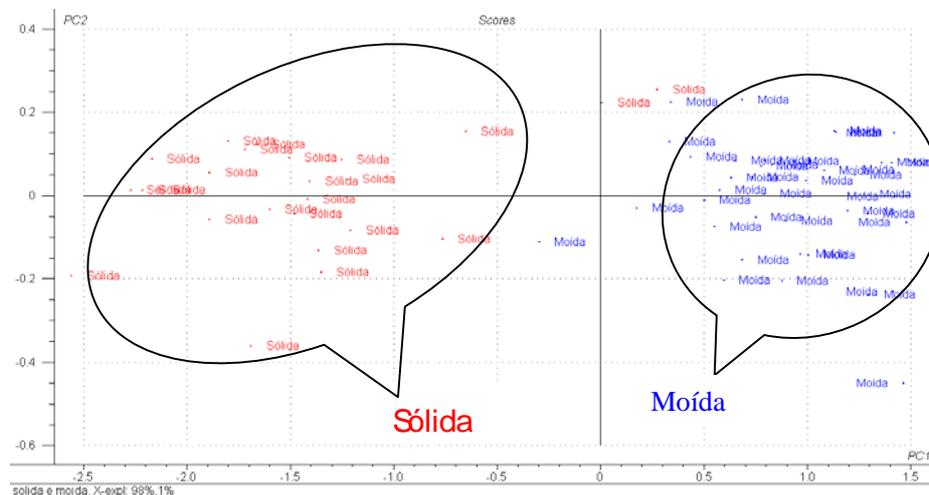


FIGURA 12 Gráfico de *scores* da PCA para toda a gama espectral da madeira sólida e moída.

A primeira componente principal (*PC1*) explicou 98% da variância total e pode ser interpretada como uma média entre as variáveis com maior coeficiente na combinação linear. A segunda componente principal (*PC2*) explicou apenas 1% da variância. Pode-se dizer que os espectros adquiridos na madeira sólida e moída foram bem distintos, o que levou a um agrupamento por madeira sólida e moída.

#### 5.4 Calibrações para propriedades da madeira e do carvão

Os resultados que serão apresentados a seguir representam um resumo das melhores correlações obtidas para todas as propriedades e pré-tratamentos avaliados, a partir dos espectros da madeira e do carvão, tanto no material sólido como no moído. As tabelas contendo os resultados completos das análises estão relacionadas no Anexo deste trabalho.

As tabelas que serão apresentadas a seguir estão apresentadas de forma separada para cada clone avaliado (clone MN 463 e VM 01) e também, ao final, estão apresentadas as calibrações para os dois clones juntos. O intuito, neste

caso, foi verificar se, após juntar as informações espectrais dos dois clones em um só arquivo e analisar, haveria ou não uma melhora nos valores das correlações obtidas a partir das análises que foram feitas de forma separada para clone.

A madeira apresenta diferentes exposições das células nas diferentes faces radial (Rd), tangencial (Tg) e transversal (Tr). Assim, espera-se, por exemplo, que uma maior exposição das células de parênquima na face Rd apresente diferentes informações espectrais que, por sua vez, possam se correlacionar de forma positiva ou negativa com as propriedades mecânicas da madeira (Hein et al., 2009). Partindo dessa informação, foram realizadas calibrações e validação pelo método *Full Cross Validation* para as três diferentes faces, radial (Rd), tangencial (Tg) e transversal (Tr), para os corpos-de-prova de madeira e carvão. Em seguida, foi feita uma média dos espectros para as três faces e novas calibrações foram obtidas.

#### **5.4.1 Calibração para propriedades da madeira**

##### **5.4.1.1 Propriedades mecânicas**

###### **Calibrações para o clone MN 463**

Na Tabela 7 é apresentado o resumo das melhores calibrações obtidas para as propriedades mecânicas da madeira do clone MN 463, a partir dos espectros adquiridos na madeira sólida.

TABELA 7 Resumo das calibrações NIRS para as propriedades mecânicas da madeira sólida do clone MN 463.

Madeira	Ensaio	Face	Prop	Trat	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Sólida	Comp.	Rd	MOE	2d	0,72	3	0	996,4	1,5	25
			RC	1d	0,74	5	0	4,5	1,5	25
		Tg	MOE	1d	0,74	6	0	962,9	1,5	25
			RC	1d	0,77	6	0	4,3	1,6	25
		Tr	MOE	osd	0,91	3	0	566,2	2,6	25
			RC	osd	0,89	5	0	3,1	2,2	25
	Média	MOE	osd	0,89	3	0	648,3	2,3	25	
		RC	MSC	0,90	10	0	2,8	2,5	25	
	Flexão	Rd	MOE	1d	0,71	1	0	1879,7	1,5	19
			MOR	osd	0,44	1	0	13,6	1,1	19
		Tg	MOE	osd	0,91	10	0	1099,9	2,5	19
			MOR	MSC	0,74	6	0	10,6	1,5	19
Tr		MOE	1d	0,77	6	0	1764,1	1,6	19	
		MOR	MSC	0,65	10	0	13,0	1,2	19	
Média	MOE	1d	0,78	6	0	1680,2	1,6	19		
	MOR	osd	0,75	6	0	10,4	1,5	19		

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Comp. – compressão paralela às fibras, Rd – radial, Tg – tangencial, Tr – transversal, Média – média dos espectros nas 3 faces, MOE – módulo de elasticidade, RC – resistência à compressão paralela às fibras, MOR – módulo de ruptura, .osd – dados espectrais originais, 1d – primeira derivada, 2d – segunda derivada, MSC – correção do fator multiplicativo do sinal.

Pela Tabela 7 observa-se que, para o ensaio de compressão paralela às fibras, a propriedade módulo de elasticidade foi, para a face Tr, a que apresentou os melhores valores de correlação  $r = 0,91$  e de  $RPD = 2,6$ . Já a resistência à compressão apresentou melhor valor a partir da média dos espectros adquiridos nas três faces da madeira, sendo o  $r = 0,90$  e o RPD de 2,8.

Hein et al. (2009), em trabalho com clones de *Eucalyptus grandis* e *E. urophylla* com idade de 6,5 anos, ajustaram, para o módulo de elasticidade (MOE) em ensaio de compressão paralela às fibras, um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,75 na validação cruzada. Para a resistência à compressão paralela (RCP), o modelo apresentou  $R^2$ , na validação cruzada, de 0,73.

Para o ensaio de flexão estática, os melhores valores observados para o módulo de elasticidade foram de  $r = 0,91$  e  $RPD = 2,5$ , obtidos a partir de espectros da face tangencial. Já para o módulo de ruptura, o melhor valor observado foi para a média dos espectros adquiridos nas três faces, com  $r = 0,75$  e  $RPD = 1,5$ . So et al. (2002) ajustaram boas calibrações para estimar o módulo de elasticidade ( $R^2=0,87$ ) em ensaio de flexão em madeiras de *Pinus taeda* L. com idade variando entre 15 e 55 anos.

Em relação aos pré-tratamentos, as melhores correlações foram obtidas a partir dos espectros originais, com exceção da resistência à compressão que apresentou seu melhor valor a partir da aplicação do pré-tratamento de correção do fator multiplicativo do sinal. De maneira geral, para o ensaio de compressão paralela às fibras, os melhores valores de correlação foram obtidos a partir da face Tr, seguido pela face Tg e, em seguida, pela face Rd. Já para o ensaio de flexão as melhores respostas foram observadas para a face Tg, seguida pela face Tr e Rd, respectivamente.

As diferenças nas informações espectrais medidas nas faces radial, tangencial e transversal da madeira ainda não estão bem estabelecidas (Hein et al., 2009). Fujimoto et al. (2008) utilizaram espectros medidos nas faces tangencial ( $R^2 = 0,61-0,84$ ) e radial ( $R^2 = 0,73-0,89$ ) para estimar propriedades mecânicas de duas espécies do gênero *Larix* e concluíram que as calibrações a partir dos dois tipos de espectros apresentam a mesma tendência geral. Importante ressaltar que as calibrações realizadas para as propriedades mecânicas, utilizadas neste trabalho, foram feitas com um número pequeno de corpos-de-prova ( $n$ ) e que novos estudos relacionados à influência dos espectros em relação à face de leitura precisam ser realizados, de preferência com um número maior de amostras e com a orientação dos elementos anatômicos das três faces dos corpos-de-prova bem definidas.

Na Figura 13, pode-se observar o gráfico da regressão para a propriedade módulo de elasticidade (MOE), determinado no ensaio de compressão paralela às fibras, utilizando-se os espectros originais obtidos na face transversal da madeira sólida.

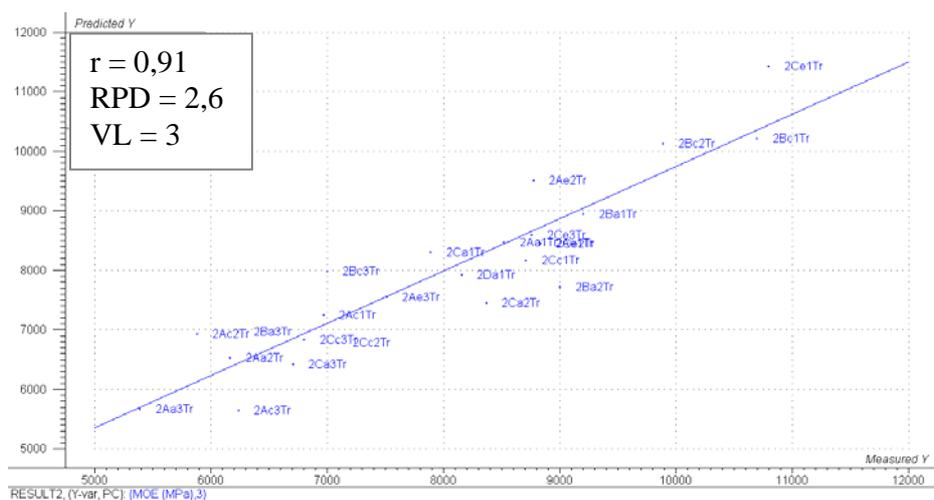


FIGURA 13 Gráfico da regressão para a propriedade módulo de elasticidade, determinado no ensaio de compressão paralela às fibras, para o clone MN 463.

Observa-se, pela Figura 13, uma forte associação entre os valores mensurados e preditos pelo modelo, indicando a possibilidade de uso da técnica NIRS para estimar o módulo de elasticidade a partir da madeira sólida.

Na Tabela 8 está apresentado o resumo das melhores calibrações obtidas para as propriedades mecânicas da madeira do clone MN 463 a partir dos espectros adquiridos na madeira moída.

TABELA 8 Resumo das calibrações NIRS para as propriedades mecânicas da madeira moída do clone MN 463.

Madeira	Ensaio	Prop	Trat	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Moída	Comp.	MOE	2d	0,82	3	1	866,3	1,7	25
		RC	1d	0,89	4	0	3,0	2,3	25
	Flexão	MOE	1d	0,87	3	1	1346,6	2,0	19
		MOR	1d	0,72	5	0	10,7	1,4	19

Prop – propriedade, Trat – TRATAMENTO, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Comp. – compressão paralela às fibras, MOE – módulo de elasticidade, RC – resistência à compressão paralela as fibras, MOR – módulo de ruptura, 1d – primeira derivada, 2d – segunda derivada.

Observa-se que o módulo de elasticidade tem seu melhor valor de correlação quando obtido a partir do ensaio de flexão estática com valor de  $r = 0,87$  e  $RPD = 2,0$ . O módulo de elasticidade apresentou, ainda, o mesmo número de variáveis latentes e de *outlier* para os dois ensaios, compressão e flexão, com valores de  $VL = 3$  e  $outlier = 1$ . Os pré-tratamentos de primeira e segunda derivada forneceram, de maneira geral, os melhores valores de correlação. Para Schimleck et al. (2003), um RPD maior que 1,5 é considerado satisfatório para leituras e previsões preliminares (*screenings*) e para a seleção de árvores em programas de melhoramento.

Pelos dados apresentados nas Tabelas 7 e 8, pode-se afirmar que as calibrações obtidas a partir da madeira sólida foram ligeiramente superiores às obtidas a partir da madeira moída, para os dois ensaios apresentados e também para as três propriedades analisadas MOE, RC e MOR.

As correlações obtidas para as propriedades mecânicas, tanto a partir da madeira sólida como da madeira moída, apresentaram, de maneira geral, valores positivos. Entretanto, os valores destas correlações podem ser melhorados se, em próximos trabalhos, considerarem um número maior de amostras para o lote de calibração.

### 5.4.1.1 Propriedades químicas

#### Calibrações para o clone MN 463

O resumo das melhores calibrações obtidas para as propriedades químicas da madeira do clone MN 463, a partir dos espectros adquiridos na madeira sólida, está apresentado na Tabela 9.

TABELA 9 Resumo das calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira sólida do clone MN 463.

Madeira	Face	Prop	Trat	r	VL	<i>Outlier</i>	SECV	RPD	n
Sólida	Rd	Ex	1d	0,47	2	0	0,6	1,3	28
		Lt	2d	0,64	2	0	1,3	1,4	28
		Li	2d	0,67	4	0	1,4	1,4	28
		Ls	2d	0,58	5	0	0,3	1,4	28
		Ho	2d	0,62	2	0	1,6	1,4	28
	Tg	Ex	2d	0,43	1	0	0,7	1,1	28
		Lt	2d	0,70	4	0	1,2	1,5	28
		Li	2d	0,68	4	0	1,4	1,4	28
		Ls	osd	0,52	7	1	0,3	1,4	28
		Ho	2d	0,60	2	0	1,7	1,3	28
	Tr	Ex	MSC	0,64	4	2	0,6	1,3	28
		Lt	2d	0,67	6	0	1,3	1,4	28
		Li	2d	0,58	3	0	1,5	1,3	28
		Ls	osd	0,15	1	0	0,4	1,0	28
		Ho	2d	0,60	6	0	1,7	1,3	28
	Média	Ex	osd	0,66	5	0	0,6	1,3	28
		Lt	2d	0,69	5	0	1,3	1,4	28
		Li	2d	0,70	5	0	1,4	1,4	28
		Ls	2d	0,42	5	0	0,4	1,0	28
		Ho	2d	0,66	5	0	1,6	1,4	28

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Rd – radial, Tg – tangencial, Tr – transversal, Média – média dos espectros nas 3 faces, Ex – extrativos, Lt - lignina total, Li – lignina insolúvel, Ls – lignina solúvel, Ho – holocelulose, osd – dados espectrais originais, 1d – primeira derivada, 2d – segunda derivada, MSC – correção do fator multiplicativo do sinal.

Observa-se, na Tabela 9, que as propriedades químicas analisadas apresentaram diferentes comportamentos em relação às faces de leitura. O teor de extrativos apresentou melhor valor de correlação quando os espectros foram obtidos na face Tr, com  $r = 0,64$  e  $RPD = 1,3$ . Já o teor de lignina total apresentou melhor valor de correlação a partir dos espectros obtidos na face Tg. O teor de lignina solúvel apresentou melhor valor para a face Rd e, enquanto que, o teor de lignina insolúvel e holocelulose apresentaram melhor valor de correlação e RPD para a média das três faces. Observa-se também que, de maneira geral, o pré-tratamento de segunda derivada foi o que proporcionou os melhores valores de correlação para a maioria das propriedades analisadas.

Hein (2008) aplicou a técnica NIRS para avaliar a densidade básica de madeira de *Eucalyptus* e verificou que as faces axiais e radiais da madeira forneceram calibrações precisas, tendo a face radial fornecido o modelo de melhor desempenho.

O resumo das melhores calibrações obtidas para as propriedades químicas da madeira do clone MN 463, a partir dos espectros adquiridos na madeira moída, encontra-se na Tabela 10.

TABELA 10 Resumo das calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira moída do clone MN 463.

Madeira	Prop	Trat	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Moída	Ex	2d	0,43	3	0	0,6	1,3	28
	Lt	1d	0,69	3	0	1,2	1,5	28
	Li	1d	0,61	3	0	1,5	1,3	28
	Ls	1d	0,39	4	0	0,4	1,0	28
	Ho	1d	0,59	3	0	1,7	1,3	28

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, Outlier – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Ex – extrativos, Lt - lignina total, Li – lignina insolúvel, Ls – lignina solúvel, Ho – holocelulose, 1d – primeira derivada, 2d – segunda derivada.

O melhor valor de correlação observado para a madeira moída foi para o teor de lignina total, com  $r = 0,69$  e  $RPD = 1,5$ . Pode-se dizer também que o pré-tratamento que proporcionou os melhores valores de correlação foi o de primeira derivada.

Comparando-se os resultados de madeira sólida e moída apresentados nas Tabelas 9 e 10, pode-se dizer que as melhores correlações foram obtidas a partir dos espectros da madeira sólida, tendo como melhor pré-tratamento o de segunda derivada. Nota-se também que as melhores correlações observadas, a partir da madeira sólida, foram acompanhadas por um ligeiro aumento no número de variáveis latentes.

Hein (2008) avaliou a madeira de *Eucalyptus urophylla* com 14 anos de idade e encontrou, para as calibrações a partir do pó fino da madeira, alto coeficiente de determinação da validação cruzada ( $R^2_{cv}$ ), 0,929 e relação desempenho do desvio, 1,9. O mesmo autor encontrou, para o teor de lignina total, um coeficiente de determinação da validação cruzada de (0,849) e  $RPD$  de 2,6.

Viana (2008) realizou um trabalho com seis clones de *Eucalyptus* com três anos de idade e encontrou, para a predição do teor de extrativos a partir da madeira moída, coeficientes de correlação na validação cruzada ( $R_{cv}$ ) variando de 0,61 a 0,90 e  $RPD$  entre 0,9 e 2,4. Para o teor de lignina total, o  $R_{cv}$  variou de 0,79 a 0,94 com  $RPD$  entre 1,6 a 3,1.

Os valores encontrados pelos autores acima são superiores aos encontrados neste trabalho. Uma explicação, seria o pequeno número de amostras e somente uma árvore representativa do clone, que foram utilizadas neste trabalho, resultando em baixos valores de correlação e  $RPD$ .

### Calibrações para o clone VM 01

O resumo das melhores calibrações obtidas para as propriedades químicas da madeira do clone VM 01, a partir dos espectros adquiridos na madeira sólida, encontra-se na Tabela 11.

TABELA 11 Resumo das calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira sólida do clone VM 01.

Madeira	Face	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	N
Sólida	Rd	Ex	2d	0,46	3	0	0,7	1,2	19
		Lt	MSC	0,17	2	0	1,5	1,0	19
		Li	2d	0,34	1	0	1,4	1,0	19
		Ls	MSC	0,86	5	0	0,2	2,5	19
		Ho	MSC	0,40	2	0	1,9	1,1	19
	Tg	Ex	2d	0,75	5	0	0,5	1,7	19
		Lt	MSC	0,00	1	0	1,5	1,0	19
		Li	2d	0,24	1	0	1,4	1,0	19
		Ls	2d	0,75	5	0	0,3	1,7	19
		Ho	1d	0,58	3	0	1,7	1,2	19
	Tr	Ex	osd	0,49	2	0	0,7	1,2	19
		Lt	1d	0,14	1	0	1,5	1,0	19
		Li	1d	0,06	1	0	1,4	1,0	19
		Ls	MSC	0,85	10	0	0,2	2,5	19
		Ho	MSC	0,45	3	0	1,8	1,1	19
Média	Ex	1d	0,57	3	1	0,7	1,2	19	
	Lt	1d	0,16	1	0	1,5	1,0	19	
	Li	MSC	0,33	1	0	1,4	1,0	19	
	Ls	osd	0,80	4	0	0,2	2,5	19	
	Ho	MSC	0,43	3	0	1,8	1,1	19	

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Rd – radial, Tg – tangencial, Tr – transversal, Média – média dos espectros nas 3 faces, Ex – extrativos, Lt - lignina total, Li – lignina insolúvel, Ls – lignina solúvel, Ho – holocelulose, osd – dados espectrais originais, 1d – primeira derivada, 2d – segunda derivada, MSC – correção do fator multiplicativo do sinal.

De maneira geral, os melhores valores de correlação entre as propriedades químicas da madeira e os espectros adquiridos na madeira sólida do clone VM 01 foram obtidos a partir das faces Rd e Tg, com valores de  $r = 0,86$  para lignina solúvel (face Rd) e de  $r = 0,75$  para teor de extrativos (face Tg). Diferentemente dos resultados observados para o clone MN 463, para o VM 01, a média dos espectros adquiridos nas três faces não possibilitou melhoria nos valores das correlações. Conclui-se ainda, pelo resumo das melhores correlações apresentado, que o emprego dos pré-tratamentos de primeira e segunda derivada e de correção do fato multiplicativo do sinal possibilita uma melhora nos valores de  $r$  e de RPD.

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

Na Tabela 12 observa-se o resumo das melhores calibrações obtidas para as propriedades químicas da madeira do clone VM 01, a partir dos espectros colhidos na madeira moída.

TABELA 12 Resumo das calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira moída do clone VM 01.

Madeira	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
	Ex	1d	0,60	3	0	0,7	1,2	19
	Lt	osd	0,49	5	2	1,1	1,4	19
Moída	Li	2d	0,34	1	1	1,0	1,4	19
	Ls	osd	0,81	9	0	0,3	1,7	19
	Ho	2d	0,69	3	1	1,2	1,7	19

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, Outlier – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Ex – extrativos, Lt - lignina total, Li – lignina insolúvel, Ls – lignina solúvel, Ho – holocelulose, osd – dados espectrais originais, 1d – primeira derivada, 2d – segunda derivada.

Nota-se, pelos dados da Tabela 12, que o melhor resultado de correlação entre as propriedades químicas e os espectros adquiridos a partir da madeira moída foi para determinar o teor de lignina solúvel com  $r = 0,81$  e RPD de 1,7. Entretanto, o número de variáveis latentes para este caso foi o maior VL = 9, comparado às demais propriedades. Destaca-se também que, para a madeira moída, não houve uma padrão definido de emprego dos pré-tratamentos. Outro ponto a destacar é que, para o clone VM 01, as melhores correlações ficaram divididas entre aquelas obtidas a partir da madeira sólida (Ex e Ls) e as obtidas a partir da madeira pó (Lt, Li e Ho).

Meder et al. (1999), estudando madeiras de *Pinus radiata*, calibraram modelos para prever o teor de extrativos com R de 0,85 e RMSEP de 0,59%. Resultados bem melhores aos encontrados no presente trabalho. As razões para este fato podem estar relacionadas a forma de amostragem adotada e a utilização de apenas uma árvore do clone, o que levaram a pequeno número de amostras a serem avaliadas.

#### **Calibrações para o clone MN 463 e VM 01 juntos**

Na Tabela 13 observa-se o resumo das melhores calibrações obtidas para as propriedades químicas da madeira, a partir dos espectros adquiridos na madeira sólida dos clones MN 463 e VM 01 de forma conjunta.

TABELA 13 Resumo das calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira sólida dos clone MN 463 e VM 01 (juntos).

Madeira	Face	Prop	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Sólida	Rd	Ex	MSC	0,53	9	0	1,9	0,5	47
		Lt	1d	0,58	5	0	1,4	1,2	47
		Li	2d	0,54	2	0	1,5	1,2	47
		Ls	2d	0,68	6	0	0,3	1,5	47
		Ho	1d	0,63	5	0	1,7	1,3	47
	Tg	Ex	2d	0,61	5	0	0,6	1,5	47
		Lt	2d	0,53	3	0	1,4	1,2	47
		Li	2d	0,51	4	0	1,5	1,2	47
		Ls	2d	0,49	5	0	0,3	1,5	47
		Ho	2d	0,63	4	0	1,7	1,3	47
	Tr	Ex	osd	0,54	4	0	0,7	1,2	47
		Lt	2d	0,56	3	0	1,4	1,2	47
		Li	2d	0,51	3	0	1,5	1,2	47
		Ls	2d	0,54	4	0	0,4	1,2	47
		Ho	2d	0,60	4	0	1,7	1,3	47
	Média	Ex	2d	0,60	4	0	0,7	1,2	47
		Lt	1d	0,58	6	0	1,4	1,2	47
		Li	2d	0,54	3	0	1,4	1,2	47
		Ls	2d	0,72	5	0	0,3	1,5	47
		Ho	2d	0,60	3	0	1,7	1,3	47

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Rd –radial, Tg – tangencial, Tr – transversal, Média – média dos espectros nas 3 faces, Ex – extrativos, Lt - lignina total, Li – lignina insolúvel, Ls – lignina solúvel, Ho – holocelulose, osd – dados espectrais originais, 1d – primeira derivada, 2d – segunda derivada, MSC – correção do fator multiplicativo do sinal.

Observa-se, na Tabela 13, que os valores de correlação e RPD observados foram similares aos valores de correlação quando se analisam os clones de forma separada. De maneira geral, os valores de correlação observados para os dois clones juntos foram ligeiramente inferiores quando comparados aos valores de correlação obtidos para o clone MN 463. Pode-se dizer que, para este caso específico, o aumento do número de amostras (n) proporcionado pela análise conjunta dos dois clones não resultou, de forma significativa, em um

maior ou menor ganho nos valores de correlação. Este fato pode estar relacionado com a pequena diferença observada entre os dois clones avaliados.

O resumo das melhores calibrações obtidas para as propriedades químicas da madeira, a partir dos espectros adquiridos na madeira moída dos clones MN 463 e VM 01 (juntos), encontra-se na Tabela 14 .

TABELA 14 Resumo das calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira moída dos clone MN 463 e VM 01 (juntos).

Madeira	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	N
Moída	Ex	2d	0,42	3	0	0,8	1,1	47
	Lt	2d	0,53	3	0	1,4	1,2	47
	Li	1d	0,50	6	0	1,6	1,1	47
	Ls	1d	0,58	6	0	0,4	1,1	47
	Ho	1d	0,55	3	0	1,8	1,2	47

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – NÚMERO de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Ex – extrativos, Lt - lignina total, Li – lignina insolúvel, Ls – lignina solúvel, Ho – holocelulose, 1d – primeira derivada, 2d – segunda derivada.

Comparando-se os resultados das melhores correlações entre a análise dos dois clones (juntos) e dos clones (separados), pode-se dizer que a união destes em um só arquivo, com aumento o número de amostras, proporcionou, de maneira geral, também uma ligeira queda nos valores de correlação.

As correlações obtidas neste trabalho para a madeira sólida e moída, independente do clone analisado, embora tenham apresentado valores positivos, foram consideradas não satisfatórias para a predição das propriedades químicas da madeira. Cabe destacar que o baixo número de amostras utilizadas, associado ao procedimento de amostragem considera, pode ter contribuído para os baixos valores de correlação encontrados.

## 5.4.2 Calibração para propriedades do carvão

### 5.4.2.1 Propriedades mecânicas

#### Calibrações para o clone MN 463

O resumo das melhores calibrações obtidas para as propriedades químicas, de rendimento e mecânicas, a partir dos espectros adquiridos no carvão sólido, para o clone MN 463, encontra-se na Tabela 15.

TABELA 15 Resumo das calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão sólido do clone MN 463.

Carvão	Face	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Sólido	Rd	TCF	Osd	0,95	6	0	3,3	3,2	131
		RGC	Osd	0,86	6	0	2,7	2,0	131
		RCF	Osd	0,33	5	0	2,0	1,1	131
		MOE	osd	0,70	5	0	189,6	1,4	131
		RC	osd	0,70	5	0	73,8	1,4	131
	Tg	TCF	osd	0,93	6	1	3,7	2,9	131
		RGC	osd	0,81	5	0	3,1	1,7	131
		RCF	MSC	0,33	1	2	1,8	1,2	131
		MOE	osd	0,66	3	0	198,2	1,3	131
		RC	osd	0,62	3	0	81,1	1,3	131
	Tr	TCF	osd	0,94	6	0	3,5	3,1	131
		RGC	osd	0,86	7	0	2,6	2,0	131
		RCF	osd	0,19	1	0	2,1	1,0	131
		MOE	osd	0,66	3	0	199,4	1,3	131
		RC	osd	0,69	4	0	75,2	1,4	131
	Média	TCF	osd	0,96	6	0	3,1	3,4	131
		RGC	osd	0,88	6	0	2,6	2,1	131
		RCF	osd	0,37	6	0	2,0	1,1	131
		MOE	osd	0,72	6	0	185,5	1,4	131
		RC	osd	0,70	6	0	73,8	1,4	131

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Rd – radial, Tg – tangencial, Tr – transversal, Média – média dos espectros nas 3 faces, TCF – teor de carbono fixo, RGC – rendimento gravimétrico, RCF – rendimento em carbono fixo, MOE – módulo de elasticidade, RC – resistência à compressão, osd – dados espectrais originais, MSC – correção do fator multiplicativo do sinal.

Pela Tabela 15 nota-se que os melhores valores de correlação e de RPD foram obtidos quando foi utilizada a média dos espectros nas três faces. A quase totalidade dos dados apresentou melhores valores de correlação a partir dos espectros originais do carvão, não sendo, portanto, necessário nenhum dos três pré-tratamentos testados para melhorar os valores das calibrações. Os melhores resultados foram observados para as propriedades químicas do carvão com  $r = 0,96$  e  $RPD = 3,4$  para o TCF e  $r = 0,88$  e  $RPD = 2,1$  para o RGC. As propriedades mecânicas apresentaram valores de correlações positivos, porém, de menor magnitude. Já o rendimento em carbono fixo apresentou valor de correlação muito baixo para todos os pré-tratamentos e faces avaliadas.

Analisando somente o efeito das leituras nas três faces sobre as calibrações, nota-se que, de maneira geral, as calibrações obtidas a partir da face radial foram ligeiramente superiores quando comparadas às faces Tg e Tr, tendo essa última apresentado uma pequena melhora no valores das calibrações comparados à leitura na face Tg.

Na Figura 14 é mostrado o gráfico da regressão para a propriedade TCF, determinado a partir da média dos espectros originais das três faces (Rd, Tg e Tr) obtidos no carvão sólido do clone MN 463.



TABELA 16 Resumo das calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão moído do clone MN 463.

Carvão	Prop.	Trat.	R	VL	Outlier	SECV	RPD	N
Moído	TCF	osd	0,95	2	0	3,2	3,4	131
	RGC	osd	0,85	5	0	2,8	1,9	131
	RCF	osd	-0,19	1	0	2,2	1,0	131
	MOE	osd	0,70	4	0	188,1	1,4	131
	RC	osd	0,80	3	2	50,7	2,1	131

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, Outlier – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, TCF – teor de carbono fixo, RGC – rendimento gravimétrico, RCF – rendimento em carbono fixo, MOE – módulo de elasticidade, RC – resistência à compressão, osd – dados espectrais originais.

Nota-se que os resultados das correlações para o carvão moído são bem semelhantes, quando comparados aos obtidos para o carvão sólido (Tabela 15). No caso do carvão moído, 100% dos dados com as melhores correlações foram obtidos por meio dos espectros originais, sem pré-tratamento. A maior diferença existente entre os resultados do carvão sólido e do carvão moído é que houve uma significativa melhora nos valores de correlação e RPD, passando de  $r = 0,70$  e  $RPD = 1,4$  (média das três faces no sólido) para  $r = 0,80$  e  $RPD = 2,1$  (para o carvão pó) na resistência a compressão paralela.

#### Calibrações para o clone VM 01

O resumo das melhores calibrações para as propriedades químicas, de rendimento e mecânicas, obtidas a partir dos espectros adquiridos no carvão sólido, para o clone VM 01, encontra-se na Tabela 17.

TABELA 17 Resumo das calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão sólido do clone VM 01.

Carvão	Face	Prop.	Trat.	R	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Sólido	Rd	TCF	osd	0,96	7	0	2,7	3,9	84
		RGC	osd	0,88	2	0	2,3	2,2	84
		RCF	osd	0,25	3	0	1,7	1,0	84
		MOE	osd	0,57	3	0	259,0	1,2	84
		RC	MSC	0,67	4	0	88,0	1,4	84
	Tg	TCF	osd	0,96	6	0	2,6	4,1	84
		RGC	osd	0,89	6	0	2,2	2,3	84
		RCF	osd	0,22	3	0	1,7	1,0	84
		MOE	osd	0,53	3	0	267,4	1,2	84
		RC	osd	0,63	5	0	91,9	1,3	84
Tr	TCF	osd	0,93	4	0	3,7	2,8	84	
	RGC	osd	0,88	4	0	2,3	2,2	84	
	RCF	osd	0,14	1	0	1,7	1,0	84	
	MOE	osd	0,56	3	0	259,7	1,2	84	
	RC	osd	0,69	5	0	85,1	1,4	84	
Média	TCF	osd	0,98	7	0	2,1	5,0	84	
	RGC	MSC	0,90	4	0	2,0	2,5	84	
	RCF	MSC	0,36	4	0	1,6	1,1	84	
	MOE	1d	0,58	2	0	255,4	1,2	84	
	RC	osd	0,68	5	0	86,3	1,4	84	

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Rd – radial, Tg – tangencial, Tr – transversal, Média – média dos espectros nas 3 faces, TCF – teor de carbono fixo, RGC – rendimento gravimétrico, RCF – rendimento em carbono fixo, MOE – módulo de elasticidade, RC – resistência a compressão, osd – dados espectrais originais, 1d – primeira derivada, MSC – correção do fator multiplicativo do sinal.

Verifica-se, na Tabela 17, que os resultados das calibrações para o clone VM 01 seguem a mesma tendência observada para o clone MN 463, descrito anteriormente. Prevalece o emprego dos dados originais, sendo as melhores correlações observadas a partir da média dos espectros adquiridos nas três faces. Em relação aos valores de correlação observados, percebe-se grande similaridade entre os resultados do clone MN 463 e VM 01, a exceção do valor de RPD, que foi para o TCF de 3,4, no clone MN 463, e, no clone VM 01, de 5,0. Em ambos os casos, foi utilizada a média dos espectros nas três faces.

Analisando-se somente o efeito das leituras nas três faces sobre as calibrações, nota-se que, de maneira geral, as calibrações obtidas a partir da face radial foram ligeiramente superiores quando comparadas às faces Tg e Tr, não tendo essas duas últimas apresentado nenhum padrão definido de resposta.

Segundo Williams & Soberings (1993), calibrações com valores de RPD entre 2 e 3 são classificadas como “suficientes para predições aproximadas” e relações entre 3 e 5 são consideradas “satisfatórias para predição”.

Na Tabela 18 apresenta-se o resumo das melhores calibrações para as propriedades químicas, de rendimento e mecânicas, obtidas a partir dos espectros adquiridos no carvão moído, para o clone VM 01.

TABELA 18 Resumo das calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão moído do clone VM 01.

Carvão	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Moído	TCF	osd	0,98	6	0	1,6	6,4	84
	RGC	osd	0,87	2	0	2,4	2,1	84
	RCF	osd	0,00	1	0	1,8	1,0	84
	MOE	osd	0,56	3	0	260,5	1,2	84
	RC	1d	0,72	1	0	81,4	1,5	84

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, Outlier – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, TCF – teor de carbono fixo, RGC – rendimento gravimétrico, RCF – rendimento em carbono fixo, MOE – módulo de elasticidade, RC – resistência à compressão, osd – dados espectrais originais, 1d – primeira derivada.

As calibrações para o teor de carbono fixo e rendimento gravimétrico observadas para o clone VM 01 foram as que apresentaram os melhores valores de correlação e RPD a partir do carvão moído. Nota-se também a mesma tendência para o clone MN 463, ou seja, um predomínio do emprego dos dados espectrais originais na obtenção dos melhores ajustes.

Barcelos (2007) encontrou altos coeficientes de correlação TCF (0,97) para carvão de *Eucalyptus urophylla*, no intervalo de 1.900 a 2.000 nm. Campos (2008) trabalhou com amostras de carvão provenientes da carbonização da

madeira (moída) de 168 híbridos de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*, com 59 meses de idade e encontrou, para a faixa de 800 a 2.860 nm, um coeficiente de determinação da calibração (validação cruzada) de  $R^2_{cv}$  0,89 e RPD = 2,16.

### **Calibrações conjuntas para o carvão sólido e moído**

Na Tabela 19 está apresentado o resumo das melhores calibrações para as propriedades químicas, de rendimento e mecânicas, obtidas a partir dos espectros adquiridos na análise conjunta para o carvão sólido.

Similarmente ao ocorrido para a madeira, a intenção em juntar as informações espectrais dos dois clones em um só arquivo, visando-se uma melhora nos valores das correlações anteriormente observadas para cada clone em separado, não proporcionou resultados satisfatórios.

TABELA 19 Resumo das calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão sólido dos clones MN 463 e VM 01 (juntos).

Carvão	Face	Prop	Trat	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Sólido	Rd	TCF	osd	0,95	6	0	3,3	3,2	215
		RGC	osd	0,86	6	0	2,7	1,9	215
		RCF	osd	0,33	5	0	2,0	1,1	215
		MOE	osd	0,70	5	0	189,5	1,6	215
		RC	osd	0,70	5	0	73,8	1,5	215
	Tg	TCF	osd	0,92	5	0	4,2	2,5	215
		RGC	osd	0,81	5	0	3,1	1,7	215
		RCF	MSC	0,27	3	0	2,0	1,1	215
		MOE	osd	0,66	3	0	198,1	1,5	215
		RC	osd	0,62	3	0	81,1	1,4	215
	Tr	TCF	osd	0,94	6	0	3,5	3,1	215
		RGC	osd	0,86	7	0	2,6	2,0	215
		RCF	osd	0,19	1	0	2,1	1,0	215
		MOE	osd	0,66	3	0	199,4	1,5	215
		RC	osd	0,69	4	0	75,8	1,5	215
Média	TCF	osd	0,96	6	0	3,0	3,6	215	
	RGC	osd	0,87	6	0	2,5	2,1	215	
	RCF	osd	0,26	4	0	2,0	1,1	215	
	MOE	osd	0,69	6	0	213,7	1,4	215	
	RC	osd	0,72	6	0	77,5	1,4	215	

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, Outlier – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Rd – radial, Tg – tangencial, Tr – transversal, Média – média dos espectros nas 3 faces, TCF – teor de carbono fixo, RGC – rendimento gravimétrico, RCF – rendimento em carbono fixo, MOE – módulo de elasticidade, RC – resistência à compressão, osd – dados espectrais originais, MSC – correção do fator multiplicativo do sinal.

Pela análise da Tabela 19 e comparar com os das Tabelas 15 e 17 dos clones MN 463 e VM 01 separadamente, pode-se dizer que a análise conjunta dos dois clones proporcionou pouquíssimas alterações nos valores de correlação e RPD anteriormente observados de forma separada. Nota-se que a semelhança é grande entre os valores das calibrações feitas de forma separada ou com os dois clones juntos. Este resultado é interessante, pois possibilita a análise de diferentes materiais de forma conjunta. Todavia, novos estudos relativos a esse

ponto especificamente precisam ser conduzidos, de forma a confirmar os resultados aqui encontrados.

Na Tabela 20 é apresentado o resumo das melhores calibrações para as propriedades químicas, de rendimento e mecânicas, obtidas a partir dos espectros adquiridos na análise conjunta no carvão moído.

TABELA 20 Resumo das calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão moído dos clones MN 463 e VM 01 juntos.

Carvão	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Moído	TCF	osd	0,96	2	0	3,0	3,6	215
	RGC	osd	0,84	5	0	2,8	1,9	215
	RCF	osd	0,06	1	0	2,1	1,0	215
	MOE	osd	0,68	4	0	215,0	1,4	215
	RC	osd	0,75	3	0	73,1	1,5	215

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, TCF – teor de carbono fixo, RGC – rendimento gravimétrico, RCF – rendimento em carbono fixo, MOE – módulo de elasticidade, RC – resistência à compressão, osd – dados espectrais originais.

Pela interpretação da Tabela 20, é possível perceber a forte tendência anteriormente observada do emprego de dados espectrais originais para a obtenção das melhores calibrações. Observa-se que os maiores valores de correlação e RPD foram observados para o teor de carbono fixo e rendimento gravimétrico, seguidos pelas correlações das propriedades mecânicas. O rendimento em carbono fixo não apresentou resultados satisfatórios.

#### 5.4.3 Calibração para propriedades do carvão a partir dos espectros adquiridos na madeira sólida

O objetivo foi avaliar a possibilidade de se estimar propriedades do carvão vegetal partir dos espectros obtidos diretamente na madeira. Os espectros foram adquiridos nas faces radial (Rd), tangencial (Tg) e transversal

(TR) da madeira. As calibrações foram feitas a partir da média dos espectros adquiridos nas três faces. Os resultados são apresentados de forma separada para cada clone.

### Calibrações para o clone MN 463

As calibrações obtidas para as propriedades teor de carbono fixo, rendimento gravimétrico, rendimento em carbono fixo, módulo de elasticidade e resistência à compressão paralela do carvão vegetal, obtidas a partir da média dos espectros da madeira sólida, estão apresentadas na Tabela 21.

TABELA 21 Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão moído a partir das espectros da madeira sólida do clone MN 463.

Madeira	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Sólida	TCF	osd	-0,10	1	0	10,8	1,0	131
		MSC	0,04	1	0	10,7	1,0	131
		1d	0,01	1	0	10,7	1,0	131
		2d	-0,21	1	0	10,9	1,0	131
	RGC	osd	0,28	4	0	5,1	1,0	131
		MSC	0,30	2	0	5,1	1,0	131
		1d	0,28	2	0	5,1	1,0	131
		2d	0,23	2	0	5,2	1,0	131
	RCF	osd	0,63	6	0	1,6	1,4	131
		MSC	0,63	4	0	1,6	1,4	131
		1d	0,61	4	0	1,6	1,4	131
		2d	0,56	3	0	1,8	1,2	131
	MOE	osd	0,32	3	0	252,8	1,1	131
		MSC	0,39	2	0	245,2	1,1	131
		1d	0,32	2	0	252,4	1,1	131
		2d	0,31	2	0	253,1	1,1	131
	RC	osd	0,19	2	0	102,1	1,0	131
		MSC	0,30	1	0	99,2	1,1	131
		1d	0,24	2	0	101,4	1,0	131
		2d	0,22	2	0	102,0	1,0	131

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Média – média dos espectros nas 3 faces, TCF – teor de carbono fixo, RGC – rendimento gravimétrico, RCF – rendimento em carbono fixo, MOE – módulo de elasticidade, RC – resistência à compressão, osd – dados espectrais originais, 1d – primeira derivada, 2d – segunda derivada, MSC – correção do fator multiplicativo do sinal.

Observando-se os valores da Tabela 21 pode-se perceber que, de maneira geral, as calibrações para as propriedades do carvão, feitas a partir dos espectros da madeira, apresentaram valores de correlação de baixa magnitude para quase todas as propriedades. Apenas o rendimento em carbono fixo ter apresentou correlação considerada de média magnitude, com  $r = 0,63\%$  e  $RPD = 1,6$ . Nota-se também que o pré-tratamento de correção do fator multiplicativo do sinal foi para todos os casos, o que apresentou os melhores resultados, aumentando de maneira muito discreta o valor de correlação e RPD.

#### **Calibrações para o clone VM 01**

Na Tabela 22 estão apresentados os valores das calibrações obtidas para as propriedades teor de carbono fixo, rendimento gravimétrico, rendimento em carbono fixo, módulo de elasticidade e resistência à compressão paralela do carvão vegetal, obtidas a partir da média dos espectros da madeira sólida.

TABELA 22 Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão moído a partir das espectros da madeira sólida do clone VM 01.

Madeira	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Sólida	TCF	osd	-0,24	1	0	10,8	1,0	84
		MSC	-0,18	1	0	10,6	1,0	84
		1d	-0,13	1	0	10,6	1,0	84
		2d	-0,11	1	0	10,6	1,0	84
	RGC	osd	-0,09	1	0	5,0	1,0	84
		MSC	-0,01	1	0	5,0	1,0	84
		1d	0,21	2	0	4,9	1,0	84
		2d	0,04	1	0	5,0	1,0	84
	RCF	osd	0,74	6	0	1,2	1,5	84
		MSC	0,73	4	0	1,2	1,5	84
		1d	0,74	3	0	1,2	1,5	84
		2d	0,72	3	0	1,2	1,5	84
	MOE	osd	-0,13	1	0	321,5	1,0	84
		MSC	-0,32	1	0	328,6	1,0	84
		1d	-0,07	1	0	326,2	1,0	84
		2d	-0,36	1	0	330,7	1,0	84
	RC	osd	-0,27	1	0	121,0	1,0	84
		MSC	-0,20	1	0	122,9	1,0	84
		1d	-0,14	1	0	126,5	0,9	84
		2d	-0,34	1	0	123,0	1,0	84

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, Outlier – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Média – média dos espectros nas 3 faces, TCF – teor de carbono fixo, RGC – rendimento gravimétrico, RCF – rendimento em carbono fixo, MOE – módulo de elasticidade, RC – resistência à compressão, osd – dados espectrais originais, 1d – primeira derivada, 2d – segunda derivada, MSC – correção do fator multiplicativo do sinal.

Observando-se as informações da Tabela 22 pode-se perceber que, de modo geral, as calibrações apresentaram valores de correlação de baixa magnitude, para quase todas as propriedades. A única propriedade que apresentou valor de correlação com valor acima de 0,70 foi o rendimento em carbono fixo, cujo RPD máximo foi de 1,5. Este resultado foi semelhante ao

observado para o clone MN 463. O pré-tratamento que apresentou os melhores resultados, aumentando o valor de correlação e RPD foi o de primeira derivada.

De maneira geral, tanto para o clone MN 463 como para o clone VM 01, as calibrações feitas para as propriedades do carvão vegetal, a partir dos espectros da madeira sólida, antes de serem carbonizadas, não geraram resultados satisfatórios. Contudo, destacam-se os resultados obtidos para o rendimento em carbono fixo, que apresentou valores de correlação de média magnitude ( $r = 0,74$ ).

Não foram encontrados, na literatura, trabalhos em que correlacionaram-se os espectros da madeira por meio da técnica NIRS com as propriedades do carvão. Todavia, Trugilho et al. (2001) relatam que a qualidade do carvão vegetal sofre grande influência da madeira que lhe deu origem e do sistema de produção. Segundo Oparina et al. (1971), citado por Brito & Barrichelo (1977), a presença de um mais alto teor de substâncias de natureza aromática, tais como extrativos e lignina na madeira, resulta em um carvão com maior densidade e maior resistência, em termos de propriedades físico-mecânicas. Já Collet (1955), estudando uma série de madeiras, demonstrou que a quantidade de carbono fixo, fornecida por unidade de madeira enforada, é função da porcentagem de lignina da madeira.

Diante dessa íntima relação entre propriedades da madeira e qualidade do carvão é que deseja poder estimar as propriedades do carvão vegetal por meio de uma leitura direta dos espectros da madeira, antes do processo de pirólise. É extremamente interessante que tal estudo seja abordado novamente em trabalhos futuros, ratificando os resultados aqui encontrados ou trazendo novos valores, que seriam muito úteis para toda a comunidade acadêmica e também para o setor de base florestal de maneira geral.

## 6 CONCLUSÕES

### **Para a madeira**

#### **Características de resistência mecânica**

As calibrações obtidas por meio dos espectros adquiridos na madeira sólida proporcionaram as melhores correlações, para o clone MN 463, quando comparadas aos espectros adquiridos na madeira moída.

A face transversal (Tr) da madeira sólida apresentou melhor resultado de correlação e RPD para o módulo de elasticidade determinado em compressão paralela às fibras, com valor de  $r = 0,91$  e RPD de 2,6.

A face tangencial (Tg) foi a que apresentou o maior valor de correlação para o MOE. com  $r = 0,91$  e RPD de 2,5 para o ensaio de flexão estática.

O estudo feito com a média dos espectros adquiridos nas três faces para a calibração das propriedades mecânicas não resultou em aumento significativo nos valores das correlações e RPD.

Para a madeira sólida, os melhores resultados foram observados a partir dos espectros originais. Já para a madeira moída, os pré-tratamentos de primeira e segunda derivada proporcionaram os melhores ajustes.

#### **Características químicas**

As melhores calibrações para as propriedades químicas foram obtidas quando se aplicou o pré-tratamento de segunda derivada.

As calibrações obtidas por meio dos espectros da madeira sólida resultaram nos melhores valores de correlação e RPD.

As calibrações feitas nas diferentes faces não apresentaram um padrão definido entre os clones analisados.

O melhor resultado encontrado foi para o teor de lignina solúvel, com  $r = 0,86$  e RPD = 2,5.

O pequeno número de amostras analisadas e a amostragem podem ter influenciado significativamente os baixos valores de correlação e RPD encontrados.

### **Características do carvão vegetal**

As melhores calibrações foram ajustadas a partir dos espectros adquiridos no carvão sólido.

De maneira geral, os melhores resultados foram obtidos a partir das calibrações feitas com a média dos espectros adquiridos nas três faces do carvão sólido.

Os melhores resultados foram para o teor de carbono fixo com  $r = 0,98$  e  $RDP = 5$  e para o rendimento gravimétrico,  $r = 0,90$  e  $RPD = 2,5$ .

Os resultados das calibrações para os dois clones avaliados apresentaram valores muito semelhantes.

Para todas as propriedades e faces observadas no carvão sólido, as melhores calibrações foram obtidas a partir dos espectros originais, sem nenhum pré-tratamento.

As calibrações feitas na análise conjunta dos clones MN 463 e VM 01 apresentaram valores de correlação e RPD bem similares aos resultados das calibrações dos clones avaliados de forma separada.

Os valores de correlação e RPD obtidos a partir dos espectros adquiridos no carvão moído apresentaram valores bem semelhantes aos do carvão sólido. Todavia, as do carvão sólido foram ligeiramente superiores.

As calibrações feitas a partir dos espectros da madeira sólida com as propriedades do carvão resultaram em valores de correlação da ordem de 0,70 e RPD de 1,5 para o rendimento em carbono fixo. Para as demais propriedades, as correlações foram de baixa magnitude.

As calibrações para as propriedades do carvão por meio dos espectros adquiridos na madeira geraram, de maneira geral, valores de correlação e RPD de baixa magnitude.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Recomenda-se que, em próximos trabalhos, calibrações envolvendo as propriedades químicas e mecânicas da madeira contemplem um número maior de amostras, possibilitando o uso da validação externa ou independente.

A seleção de comprimentos de onda específicos para cada propriedade também deve ser levada em conta, pois esse procedimento poderá melhorar os resultados das calibrações, de maneira geral.

Calibrações para o poder calorífico, análise elementar e densidade também devem ser consideradas em novos trabalhos, tanto para a madeira como para o carvão.

Novos estudos a respeito da influência das faces (radial, tangencial e transversal) da madeira e do carvão são extremamente pertinentes para o profundo conhecimento dos fatores que afetam as calibrações NIRS.

Pesquisas envolvendo o uso da técnica NIRS para acessar as propriedades do carvão por meio de calibrações feitas a partir de espectros adquiridos na madeira também devem ser levadas em consideração, em próximos trabalhos.

A questão da amostragem da madeira para futuros estudos deve ser melhor elaborada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, J. M. **Efeito da temperatura sobre o rendimento e propriedades dos produtos da carbonização de *E. grandis* W. Hill ex Maiden.** 1983. 40 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard methods of testing small clear specimens of timber: D 143-94.** Philadelphia: ASTM, 1995. 160 p.

ANDRADE, A. M.; PASSOS, P. R.; MARQUES, L. G. C.; OLIVEIRA, L. B.; VIDAURRE, G. B.; ROCHA, J. D. Pirólise de resíduos do coco-da-baía (*Cocos nucifera* Linn) e análise do carvão vegetal. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 28, n. 5, p. 707-714, set./out. 2004.

ANTTI, H. **Multivariate characterization of wood related materials.** 1999. 86 p. Tese (Doutorado em Matemática Aplicada) – University of Umea, Umea.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8112: carvão vegetal, análise imediata.** Rio de Janeiro, 1986.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA TÉCNICA DE CELULOSE E PAPEL. **Métodos de ensaio.** São Paulo: ABTCP, 1974. 18 p.

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**, Les Ulis, v. 59, n. 5/6, p. 479-490, July/Oct. 2002.

BARBOSA, L. C. de A. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos.** Viçosa, MG: UFV, 2007. 189 p.

BARCELLOS, D. C. **Caracterização do carvão vegetal através do uso de espectroscopia no infravermelho próximo.** 2007. 129 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

BARTHUS, R. C. **Aplicação de métodos quimiométricos para análises de controle de qualidade de óleos vegetais utilizando espectroscopia no infravermelho e Raman.** 1999. 89 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BASSA, A. G. M. C.; SILVA JUNIOR, F. G.; SACON, V. M. Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e *Pinus taeda* para produção de celulose kraft através do Processo Lo-Solids®. **Science Forest**, Piracicaba, n. 75, p. 19-29, set. 2007

BATAUS, Y. S. de L.; PASTORE JUNIOR, F.; OKINO, E. Y. A.; PASTORE, T. C. M. **Carbonização integral de frutos de palmáceas**. Brasília: IBAMA, LPF, 1989. (Série Técnica, 2).

BORIN, V. **Aplicação de quimiometria e espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de lubrificantes**. 2003. 104 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

BOTREL, M. C. G.; TRUGILHO, P. F.; ROSADO, S. C. S.; SILVA, J. R. M. Melhoramento genético das propriedades do carvão vegetal de *Eucalyptus*. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 31, n. 3, p. 391-398, maio/jun. 2007.

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**, New York, v. 28, n. 12, p. 2483-2501, Dez. 2002.

BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal I: densidade e teor lignina da madeira de eucalipto. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, Piracicaba, v. 14, p. 9-20, jul. 1977.

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

CAMPOS, A. C. M. **Carvão de *Eucalyptus*: efeito dos parâmetros da pirólise sobre a madeira e seus componentes químicos e predição da qualidade pela espectroscopia NIR**. 2008. 118 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

COLLET, F. Estudo comparativo, em escala de laboratório, de diversas madeiras utilizadas na fabricação de carvão vegetal. **Boletim da Associação Brasileira de Metais**, São Paulo, v. 42, n. 12, p. 5-14, dez. 1955.

COUTINHO, A. R. **Qualidade do carvão vegetal correlacionada com as características da madeira de *Eucalyptus saligna* e temperatura de carbonização**. 1984. 76 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.

CRUZ, C. R.; LIMA, J. T.; MUNIZ, G. I. B. Variações dentro das árvores e entre clones das propriedades físicas e mecânicas da madeira de híbridos de *Eucalyptus*. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 64, n. 1, p. 33-47, dez. 2003.

DANVIND, J. **Systems to dynamically measure shape changes in wooden sample sticks to determine shrinkage, twist, crook, bow, MOE and Poisson's ratio**. 1999. 132 p. Dissertation (Master in Forest Science) – Lulea University of Technology, Lulea.

DAVIES, A. M. C. A simple technique for obtaining the near-infrared spectra of small samples. **Applied Spectroscopy**, Baltimore, v. 44, n. 4, p. 1417-1418, July/Aug. 1990.

ERIKSON, R. G.; GORMAN, T. M.; GREEN, D. W.; GRAHAN, D. Mechanical grading of lumber sawn from small-diameter lodgepole pine, ponderosa pine and grand fir trees from northern Idaho. **Forest Products Journal**, Madison, v. 50, n. 7/8, p.59-65, 2000.

FERRÃO, M. F.; CARVALHO, C. W.; MÜLLER, E. I.; DAVANZO, C. U. Determinação simultânea dos teores de cinza e proteína em farinha de trigo empregando NIR-PLS E DRIFT-PLS. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 3, p. 333-340, set. 2004.

FERREIRA, D. F. **Estatística multivariada**. Lavras: UFLA, 2008. 662 p.

FERREIRA, S. **Lenho de tração em *Eucalyptus* spp cultivado em diferentes topografias**. 2007. 169 p. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

FREIRE, C. S. R.; SILVESTRE, A. J. D.; PASCOAL NETO, C.; CAVALEIRO, J. A. S. Lipophilic extractives of the inner and outer barks of *Eucalyptus globulus*. **Holzforschung**, Berlin, v. 56, n. 3, p. 372-379, May/June 2002.

- 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**, Sussex, v. 16, n. 6, p. 529-537, 2008.
- FUJIMOTO, T.; YAMAMOTO, H.; TSUCHIKAWA, S. Estimation of wood stiffness and strength properties of hybrid larch by near infrared spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, Baltimore, v. 61, n. 8, p. 882-888, Aug. 2007.
- GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial Least-Squares Regression: a tutorial. **Annales de Chimie Analytique et de Chimie Appliquee**, Paris, v. 185, n. 1, p. 1-17, Jan. 1986.
- GIORDANENGO, T. **Commentaire Bibliographique sur les Procédures d'évaluation de la composition chimique du bois par spectrométrie proche infrarouge**: rapport de DEA Sciences du Bois. Montpellier: ENGREF, 2005. 106 p.
- GIVENS, D. I.; BOEVER, J. L. de; DEAVILLE, E. R. The principles, practice and future applications of near infrared spectroscopy for predicting the nutritive value of foods for animals and humans. **Nutrition Research Reviews**, Cambridge, v. 10, n. 1, p. 83-114, Dec. 1997.
- GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método Klason modificado. **O Papel**, São Paulo, v. 47, n. 8, p. 36-38, ago. 1986.
- GOLDSCHIMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. **Lignins**: occurrence, formation, structure and reactions. New York: J. Wiley, 1971. p. 241-266.
- GREEN, D. W.; WINANDY, J. E.; KRETSCHMANN, D. E. Mechanical properties of wood. In: **Wood handbook**: wood as an engineering material. Madison: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1999. cap. 4, p. 76-120.
- HAWKINS, D. M. The detection of error in multivariate data using principal components. **Journal of the American Statistical Association**, New York, v. 69, n. 346, p. 340-344, Apr./June 1974.

HEIN, P. R. G. **Avaliação e controle genético das propriedades tecnológicas da madeira de *Eucalyptus urophylla* por meio de espectroscopia no infravermelho próximo.** 2008b. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.

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

HEIN, P. R. G.; LIMA, J. T.; CHAIS, G. Robustness of models based on near infrared spectra to predict the basic density in *Eucalyptus urophylla* wood. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 17, n. 3, p. 141-150, 2009b.

KELLEY, S. S.; RIALS, T. G.; GROOM, L. R.; SO, C. L. Use of Near Infrared Spectroscopy to predict the mechanical properties of six softwoods. **Holzforschung**, Berlin, v. 58, n. 3, p. 252-260, May/June 2004.

KLOCK, U. **Qualidade da madeira juvenil de *Pinus maximinoi* H. E. Moore.** 2000. 275 p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

KOLLMANN, F. F. P.; COTE JÚNIOR, W. A. **Principles of wood science and technology:** solid wood. Kollmann: FFP Kollmann, 1977. v. 1, 592 p.

KOLLMANN, F. R.; COTÉ, W. A. **Principles of wood science and technology.** Berlin: Springer, 1968. 592 p.

KOWALSKI, B. R.; SEASHOLTZ, M. B. Recent developments in multivariate calibration, **Journal of Chemometrics**, Chichester, v. 5, n. 2, p. 129-145, Feb. 1991.

LOPES, L. F. D. **Análise de componentes principais aplicada à confiabilidade de sistemas complexos.** 2001. 121 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate calibration.** New York: J. Wiley, 1996. 155 p.

MARTINS, H. Madeira como fonte de energia. In: PENEDO, W. R. (Ed.). **Uso da madeira para fins energéticos**. Belo Horizonte: CETEC, 1980. v. 1, p. 9-26.

MEDER, R.; GALLAGHER, S.; MACKIE, K. L.; BÖHLER, H.; MEGLÉN, R. R. Rapid determination of the chemical composition and density of *Pinus radiata* by PLS modelling of transmission and diffuse reflectance FTIR Spectra. **Holzforschung**, Berlin, v. 53, n. 3, p. 261-266, May/June 1999.

MENDES, M. G.; GOMES, P. A.; OLIVEIRA, J. B. de. Propriedades e controle de qualidade de carvão vegetal. In: PENEDO, W. R. **Produção e utilização de carvão vegetal**. Belo Horizonte: CETEC, 1982. p. 74-89.

MICHELL, A. J. Pulpwood quality estimation by near-infrared spectroscopic measurements on eucalypt woods. **Appita**, Victoria, v. 48, n. 6, p. 425-428, Mar. 1995.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C. Análise da madeira de *Pinus oocarpa*: estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 3, p. 461-470, maio/jun. 2005.

NAES, T.; ISAKSSON, T. Different strategies for handling non-linearity problems in NIR calibration. **NIR News**, Chichester, v. 5, n. 1, p. 4-11, Jan. 1994.

NAES, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. **A user-friendly guide to multivariate calibration and classification**. Chichester: NIR, 2002. 344 p.

MACHADO NETO, J.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 4, p. 467-469, out./dez. 1998.

NEAR INFRARED SPECTROSCOPY. Teoria. 2006. Disponível em: <<http://nirs.net/prod01.htm>>. Acesso em: 25 jul. 2009.

OLIVEIRA, F. G. R.; SALES, A. Ultrasonic measurements in brazilian hardwood. **Materials Research**, São Carlos, v. 5, n. 1, p. 51-55, 2002.

OLIVEIRA, F. C. C.; SOUZA, A. T. P. C.; SILVIA, J. A. D.; DIAS, C. L.; RUBIM, J. C.; A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e Quimiométricos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 2, p. 218-225, abr./jun. 2004.

PANTOJA, P. A. **Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização da carga de petróleo para o processo de destilação atmosférica**. 2006. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

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

PELÁEZ-SAMANIEGO, M. R.; GARCIA-PEREZ, M.; CORTEZ, L. B.; ROSILLO-CALLE, F.; MESA, J. Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 12, n. 4, p. 1063-1086, May 2008.

PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2. ed. São Paulo: IPT, 1988. 964 p.

RIBEIRO, P. G. **Utilização de técnicas alternativas para caracterização tecnológica de madeiras**. 2009. 108 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Florestal, Brasília.

ROWELL, R. M.; PETERSEN, R.; HAN, J. S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. In: ROWELL, R. **Cell wall chemistry: handbook of wood chemistry and wood composites**. New York: Taylor & Francis, 2005. cap. 3.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least-squares procedures, **Analytical Chemistry**, Washington, v. 36, n. 8, p. 1627-1639, Apr. 1964.

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

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R.; ILIC, J. Estimation of *Eucalyptus delegatensis* wood properties by Near Infrared Spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, Ottawa, v. 31, n. 10, p. 1671-1675, Oct. 2001.

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, n. 2, p. 194-201, Feb. 1999.

SHEPPARD, N.; WILLIS, H. A.; RIGG, J. C. Names, symbols, definitions, and units of quantities in optical spectroscopy. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 57, n. 1, p. 105-120, Jan. 1985.

SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, H. M. **Near infrared spectroscopy**: principles, instruments, applications. New York: Wiley/VCH, 2002. 360 p.

SILVA, J. de C.; MATOS, J. L. M. de; OLIVEIRA, J. T. da S.; EVANGELISTA, W. V. Influência da idade e da posição radial na flexão estática da madeira de *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden. **Revista Árvore**, Viçosa, MG, v. 29, n. 5, p. 63-68, out. 2005.

SIMAS, R. C. **Determinação de proteína bruta e aminoácidos em farelo de soja por espectroscopia no infravermelho próximo**. 2005. 119 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SO, C. L.; GROOM, L. H.; RIALS, T. G.; SNELL, R.; KELLEY, S. S.; MEGLEN, R. Rapid assessment of the fundamental property variation of wood. In: BIENNIAL SOUTHERN SILVICULTURAL RESEARCH CONFERENCE, 11., 2002, Asheville. **Proceedings...** Asheville: USDA, 2002. p. 176-180.

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

SYRED, N.; BEEDIE, D.; JAMES, D. A clean, efficient system for producing charcoal, heat and power (CHaP). **Fuel**, London, v. 85, n. 10-12, p. 1566-1578, Oct. 2006.

THOMAS, E. V. A primer on multivariate calibration. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 66, n. 15, p. 795-803, Aug. 1994.

THUMM, A.; MEDER, R. Stiffness prediction of radiata pine clearwood test pieces using near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 9, n. 2, p. 117-122, 2001.

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

TSOUMIS, G. **Science and technology of wood: structure, properties and utilization**. New York: Van Nostrand Reinold, 1991. 494 p.

VAN KEMPEN, T.; JACKSON, D. NIRS may provide rapid evaluation of amino acids. **Feedstuffs**, Minnetonka, v. 68, n. 50, p. 12-15, Dec. 1996.

VIA, B. K.; SHUPE, T. F.; GROOM, L. H.; STINE, M.; SO, C. H. Multivariate modelling of density, strength and stiffness from near infrared spectra for mature, juvenile and pith wood of longleaf pine (*Pinus palustris*). **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 11, n. 4, p. 365-378, 2003.

VIANA, L. C. **Uso da espectroscopia no infravermelho próximo para predição de propriedades tecnológicas da madeira de *eucalyptus***. 2008. 111 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

VIEIRA, R. S. **Propriedades mecânicas da madeira de clones de *Eucalyptus* e do carvão produzido entre 350°C e 900°C**. 2009. 78p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

VITAL, B. R.; ALMEIDA, J. de; VALENTE, O. F.; PIRES, I. E. Características de crescimento das árvores e de qualidade da madeira de *Eucalyptus camaldulensis* para a produção de carvão. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, Piracicaba, v. 47, n. 1, p. 22-28, jan. 1994.

VITAL, B. R.; ANDRADE, A. M.; VALENTE, O. F.; CAMPOS, J. C. C. Influência da casca no rendimento e na qualidade do carvão vegetal de *Eucalyptus grandis*. **Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais**, Piracicaba, v. 41-42, n. 1, p. 44-49, jan. 1989.

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.

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**, Sussex, v. 1, n. 1, p. 25-33, Jan. 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**, Atlanta, v. 73, n. 8, p. 164-166, Aug. 1990.

YANG, J. L.; EVANS, R. Prediction of MOE of *Eucalyptus* wood from microfibril angle and density. **Holz als roh-und werkstoff**, Berlin, v. 61, n. 6, p. 449-452, June 2003.

## ANEXOS

	<b>Página</b>
TABELA 1A Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas da madeira moída do clone MN 463. ....	88
TABELA 2A Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas da madeira sólida do clone MN 463.....	89
TABELA 3A Calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira moída do clone MN 463.....	90
TABELA 4A Calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira sólida do clone MN 463. ....	91
TABELA 5A Calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira moída do clone VM 01. ....	93
TABELA 6A Calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira sólida do clone VM 01. ....	94
TABELA 7A Calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira moída dos clone MN 463 e VM 01, juntos. ....	96
TABELA 8A Calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira sólida dos clone MN 463 e VM 01, juntos. ....	97
TABELA 9A Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão moído do clone MN 463. ....	99
TABELA 10A Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão sólido do clone MN 463.....	100
TABELA 11A Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão moído do clone VM 01.....	102
TABELA 12A Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão sólido do clone VM 01.....	103

TABELA 13A	Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão moído dos clones MN 463 e VM 01, juntos.....	105
TABELA 14A	Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão sólido dos clones MN 463 e VM 01, juntos.....	106

TABELA 1A Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas da madeira moída do clone MN 463.

<b>ENSAIO MECÂNICO - CLONE MN 463 - MADEIRA MOÍDA</b>									
Madeira	Ensaio	Prop.	Trat.	r	VL	<i>Outlier</i>	SECV	RPD	n
Moída	Compressão	MOE	osd	0,81	6	0	855,6	1,7	25
			1d	0,77	4	0	939,4	1,6	25
			2d	0,82	3	1	866,3	1,7	25
		RC	osd	0,83	3	1	3,5	2,0	25
			1d	0,89	4	0	3,0	2,3	25
			2d	0,84	3	0	3,7	1,9	25
	Flexão	MOE	osd	0,79	4	1	1670,2	1,6	19
			1d	0,87	3	1	1346,6	2,0	19
			2d	0,52	4	0	2285,5	1,2	19
		MOR	osd	0,66	4	0	11,7	1,3	19
			1d	0,72	5	0	10,7	1,4	19
			2d	0,4	4	0	13,8	1,1	19

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Comp. – compressão paralela às fibras, MOE – módulo de elasticidade, RC – resistência à compressão paralela às fibras, MOR – módulo de ruptura, osd – dados espectrais originais, 1d – primeira derivada, 2d – segunda derivada.

TABELA 2A Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas da madeira sólida do clone MN 463.

ENSAIO MECÂNICO - CLONE MN 463 - MADEIRA SÓLIDA										
Madeira	Ensaio	Face	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Sólida	Compressão	Rd	MOE	osd	0,66	3	0	1078,7	1,4	25
				MSC	0,54	3	0	1251,8	1,2	25
				1d	0,67	3	0	1065,1	1,4	25
				2d	0,72	3	0	996,4	1,5	25
			RC	osd	0,70	3	0	4,8	1,4	25
				MSC	0,70	8	0	5,1	1,3	25
				1d	0,74	5	0	4,5	1,5	25
				2d	0,66	3	0	5,0	1,4	25
		Tg	MOE	osd	0,63	4	0	1147,5	1,3	25
				MSC	0,66	3	0	1074,0	1,4	25
				1d	0,74	6	0	962,9	1,5	25
				2d	0,73	3	0	978,4	1,5	25
			RC	osd	0,70	4	0	4,8	1,4	25
				MSC	0,72	7	0	4,7	1,5	25
				1d	0,77	6	0	4,3	1,6	25
				2d	0,63	3	0	5,2	1,3	25
		Tr	MOE	osd	0,91	3	0	566,2	2,6	25
				MSC	0,86	5	0	718,5	2,0	25
				1d	0,90	4	0	625,5	2,3	25
				2d	0,85	5	0	739,6	2,0	25
			RC	osd	0,89	5	0	3,1	2,2	25
				MSC	0,79	5	0	4,1	1,7	25
				1d	0,84	4	0	3,6	1,9	25
				2d	0,72	5	0	4,6	1,5	25
		Média	MOE	osd	0,89	3	0	648,3	2,3	25
				MSC	0,84	3	0	760,1	1,9	25
				1d	0,86	5	0	733,9	2,0	25
				2d	0,81	4	0	824,9	1,8	25
			RC	osd	0,86	10	0	3,4	2,0	25
				MSC	0,90	10	0	2,8	2,5	25
				1d	0,86	10	0	3,5	2,0	25
				2d	0,72	5	0	4,6	1,5	25

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Comp. – compressão paralela às fibras, Rd –radial, Tg – tangencial, Tr – transversal, Média – média dos espectros nas 3 faces, MOE – módulo de elasticidade, RC – resistência à compressão paralela às fibras, MOR – módulo de ruptura, .osd – dados espectrais originais, 1d – primeira derivada, 2d – segunda derivada, MSC – correção do fator multiplicativo do sinal.

TABELA 3A Calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira moída do clone MN 463.

ANÁLISE QUÍMICA - CLONE MN 463 - MADEIRA MOÍDA								
Madeira	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Moída	Ex	osd	0,32	4	0	0,8	1,0	28
		1d	0,34	3	0	0,7	1,1	28
		2d	0,43	3	0	0,6	1,3	28
	Lt	osd	0,64	4	0	1,4	1,3	28
		1d	0,69	3	0	1,2	1,5	28
		2d	0,64	3	0	1,3	1,4	28
	Li	osd	0,54	4	0	1,6	1,2	28
		1d	0,61	3	0	1,5	1,3	28
		2d	0,55	2	0	1,6	1,2	28
	Ls	osd	-0,53	1	0	0,4	1,0	28
		1d	0,39	4	0	0,4	1,0	28
		2d	0,01	1	0	0,4	1,0	28
	Ho	osd	0,50	4	0	1,9	1,1	28
		1d	0,59	3	0	1,7	1,3	28
		2d	0,55	3	0	1,7	1,3	28

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Ex – extrativos, Lt - lignina total, Li – lignina insolúvel, Ls – lignina solúvel, Ho – holocelulose, 1d – primeira derivada, 2d – segunda derivada.

TABELA 4A Calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira sólida do clone MN 463.

ANÁLISE QUÍMICA - CLONE MN 463 - MADEIRA SÓLIDA									
Madeira	Face	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Sólida	Rd	Ex	osd	0,53	4	0	0,7	1,2	28
			MSC	0,47	2	0	0,6	1,3	28
			1d	0,47	2	0	0,6	1,3	28
			2d	0,42	1	0	0,7	1,1	28
		Lt	osd	0,18	2	1	1,7	1,0	28
			MSC	0,34	4	0	1,7	1,0	28
			1d	0,53	3	0	1,5	1,2	28
			2d	0,64	2	0	1,3	1,4	28
		Li	osd	0,13	1	0	1,9	1,0	28
			MSC	-0,60	1	0	2,4	0,8	28
			1d	0,48	5	0	1,7	1,1	28
			2d	0,67	4	0	1,4	1,4	28
		Ls	osd	0,09	1	0	0,4	1,0	28
			MSC	-0,05	1	0	0,4	1,0	28
			1d	0,39	10	0	0,4	1,0	28
			2d	0,58	5	0	0,3	1,4	28
		Ho	osd	-0,06	1	0	2,2	1,0	28
			MSC	-0,13	1	0	2,3	0,9	28
			1d	0,52	5	0	1,9	1,1	28
			2d	0,62	2	0	1,6	1,4	28
	Tg	Ex	osd	0,35	2	0	0,7	1,1	28
			MSC	0,41	2	0	0,7	1,1	28
			1d	0,24	1	0	0,7	1,1	28
			2d	0,43	1	0	0,7	1,1	28
		Lt	osd	0,20	1	1	1,7	1,0	28
			MSC	0,28	4	0	1,7	1,0	28
			1d	0,67	9	0	1,3	1,4	28
			2d	0,70	4	0	1,2	1,5	28
		Li	osd	-0,10	1	0	2,0	1,0	28
			MSC	0,01	1	0	1,9	1,0	28
			1d	0,64	9	0	1,5	1,3	28
			2d	0,68	4	0	1,4	1,4	28
		Ls	osd	0,52	7	1	0,3	1,4	28
			MSC	0,37	1	0	0,4	1,0	28
			1d	0,46	10	2	0,3	1,4	28
			2d	-0,42	1	0	0,4	1,0	28
		Ho	osd	0,34	1	1	1,9	1,1	28
			MSC	0,26	3	0	2,1	1,0	28
			1d	0,58	7	0	1,8	1,2	28
			2d	0,60	2	0	1,7	1,3	28

“...continua...”

“TABELA 4A, Cont.”

Tr	Ex	osd	0,52	4	0	0,6	1,3	28	
		MSC	0,64	4	2	0,6	1,3	28	
		1d	0,44	3	0	0,7	1,1	28	
		2d	0,41	1	0	0,7	1,1	28	
	Lt	osd	0,33	4	2	1,5	1,2	28	
		MSC	-0,28	1	0	1,8	1,0	28	
		1d	0,52	9	0	1,5	1,2	28	
		2d	0,67	6	0	1,3	1,4	28	
	Li	osd	-0,35	1	0	2,0	1,0	28	
		MSC	-0,37	1	0	2,0	1,0	28	
		1d	-0,13	1	0	2,0	1,0	28	
		2d	0,58	3	0	1,5	1,3	28	
	Ls	osd	-0,15	1	0	0,4	1,0	28	
		MSC	-0,11	1	0	0,4	1,0	28	
		1d	-0,32	1	0	0,4	1,0	28	
		2d	-0,50	1	0	0,5	0,8	28	
	Ho	osd	-0,43	1	0	2,3	0,9	28	
		MSC	-0,38	1	0	2,3	0,9	28	
		1d	-0,07	1	0	2,2	1,0	28	
		2d	0,60	6	0	1,7	1,3	28	
	Média	Ex	osd	0,66	5	0	0,6	1,3	28
			MSC	0,61	3	0	0,6	1,3	28
			1d	0,49	2	0	0,6	1,3	28
			2d	0,57	7	0	0,6	1,3	28
		Lt	osd	0,54	10	0	1,6	1,1	28
			MSC	-0,25	1	0	1,8	1,0	28
			1d	0,58	8	0	1,5	1,2	28
			2d	0,69	5	0	1,3	1,4	28
		Li	osd	0,52	7	2	1,6	1,2	28
			MSC	-0,40	1	0	2,1	0,9	28
			1d	0,58	8	0	1,7	1,1	28
			2d	0,7	5	0	1,4	1,4	28
		Ls	osd	-0,15	1	0	0,4	1,0	28
			MSC	-0,42	1	0	0,4	1,0	28
			1d	-0,66	1	0	0,5	0,8	28
			2d	0,42	5	0	0,4	1,0	28
Ho		osd	0,48	7	2	1,8	1,2	28	
		MSC	-0,26	1	0	2,5	0,9	28	
		1d	0,48	5	0	2,0	1,1	28	
		2d	0,66	5	0	1,6	1,4	28	

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Rd – radial, Tg – tangencial, Tr – transversal, Média – média dos espectros nas 3 faces, Ex – extrativos, Lt - lignina total, Li - lignina insolúvel, Ls - lignina solúvel, Ho – holocelulose, osd – dados espectrais originais, 1d – primeira derivada, 2d – segunda derivada, MSC – correção do fator multiplicativo do sinal.

TABELA 5A Calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira moída do clone VM 01.

ANÁLISE QUÍMICA - CLONE VM 01 - MADEIRA MOÍDA								
Madeira	Prop.	Trat.	r	VL	<i>Outlier</i>	SECV	RPD	n
Moída	Ex	osd	0,57	5	0	0,7	1,2	19
		1d	0,60	3	0	0,7	1,2	19
		2d	0,35	3	0	0,8	1,1	19
	Lt	osd	0,49	5	2	1,1	1,4	19
		1d	0,44	1	1	1,1	1,4	19
		2d	0,49	2	1	1,1	1,4	19
	Li	osd	-0,81	1	0	1,7	0,8	19
		1d	-0,32	1	0	1,5	0,9	19
		2d	0,34	1	1	1,0	1,4	19
	Ls	osd	0,81	9	0	0,3	1,7	19
		1d	0,75	2	0	0,3	1,7	19
		2d	0,81	3	0	0,3	1,7	19
	Ho	osd	0,64	5	2	1,3	1,6	19
		1d	0,27	1	0	1,9	1,1	19
		2d	0,69	3	1	1,2	1,7	19

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Ex – extrativos, Lt - lignina total, Li – lignina insolúvel, Ls – lignina solúvel, Ho – holocelulose, osd – dados espectrais originais, 1d – primeira derivada, 2d – segunda derivada.

TABELA 6A Calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira sólida do clone VM 01.

ANÁLISE QUÍMICA - CLONE VM 01 - MADEIRA SÓLIDA										
Madeira	Face	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n	
Sólida	Rd	Ex	osd	0,42	3	0	0,8	1,1	19	
			MSC	0,45	2	0	0,8	1,1	19	
			1d	0,07	1	0	0,9	1,0	19	
			2d	0,46	3	0	0,7	1,2	19	
		Lt	osd	-0,73	1	0	1,7	0,9	19	
			MSC	0,17	2	0	1,5	1,0	19	
			1d	-0,38	1	0	1,8	0,8	19	
			2d	-0,54	1	0	1,7	0,9	19	
		Li	osd	-0,73	1	0	1,6	0,9	19	
			MSC	-0,54	1	0	1,6	0,9	19	
			1d	-0,74	1	0	1,7	0,8	19	
			2d	-0,34	1	0	1,4	1,0	19	
		Ls	osd	0,79	4	0	0,3	1,7	19	
			MSC	0,86	5	0	0,2	2,5	19	
			1d	0,78	4	0	0,3	1,7	19	
			2d	0,73	3	0	0,3	1,7	19	
		Ho	osd	0,36	3	0	1,9	1,1	19	
			MSC	0,40	2	0	1,9	1,1	19	
			1d	0,36	3	0	1,9	1,1	19	
			2d	0,29	3	0	2,0	1,0	19	
		Tg	Ex	osd	0,65	9	0	0,7	1,2	19
				MSC	0,61	5	0	0,7	1,2	19
				1d	0,68	4	0	0,6	1,4	19
				2d	0,75	5	0	0,5	1,7	19
			Lt	osd	-0,18	1	0	1,6	0,9	19
				MSC	0,00	1	0	1,5	1,0	19
				1d	0,00	1	0	1,5	1,0	19
				2d	-0,53	1	0	1,8	0,8	19
			Li	osd	-0,64	1	0	1,6	0,9	19
				MSC	-0,24	1	0	1,5	0,9	19
				1d	-0,36	1	0	1,5	0,9	19
				2d	-0,24	1	0	1,4	1,0	19
			Ls	osd	0,57	3	0	0,4	1,3	19
				MSC	0,66	3	0	0,4	1,3	19
				1d	0,69	4	0	0,4	1,3	19
				2d	0,75	5	0	0,3	1,7	19
			Ho	osd	0,38	4	0	2,0	1,0	19
				MSC	0,50	4	0	1,8	1,1	19
				1d	0,58	3	0	1,7	1,2	19

“...continua...”

“TABELA 6A, Cont.”

Tr	Ex	2d	0,46	5	0	1,8	1,1	19	
		osd	0,49	2	0	0,7	1,2	19	
		MSC	0,34	1	0	0,8	1,1	19	
		1d	0,45	4	0	0,8	1,1	19	
	Lt	2d	0,21	1	1	0,8	1,1	19	
		osd	-0,11	1	0	1,5	1,0	19	
		MSC	0,09	1	0	1,5	1,0	19	
		1d	0,14	1	0	1,5	1,0	19	
	Li	2d	-0,24	1	0	1,7	0,9	19	
		osd	-0,61	1	0	1,6	0,9	19	
		MSC	-0,41	1	0	1,5	0,9	19	
		1d	-0,06	1	0	1,4	1,0	19	
	Ls	2d	-0,13	1	0	1,4	1,0	19	
		osd	0,75	4	0	0,3	1,7	19	
		MSC	0,85	10	0	0,2	2,5	19	
		1d	0,76	5	0	0,3	1,7	19	
	Ho	2d	0,80	4	0	0,3	1,7	19	
		osd	0,39	4	0	1,9	1,1	19	
		MSC	0,45	3	0	1,8	1,1	19	
		1d	0,44	3	0	1,8	1,1	19	
	Média	Ex	2d	0,22	4	0	2,0	1,0	19
			osd	0,53	3	1	0,7	1,2	19
			MSC	0,40	3	1	0,8	1,1	19
			1d	0,57	3	1	0,7	1,2	19
		Lt	2d	0,48	3	0	0,7	1,2	19
			osd	-0,58	1	0	1,7	0,9	19
			MSC	0,13	1	0	1,5	1,0	19
			1d	0,16	1	0	1,5	1,0	19
Li		2d	-0,42	1	0	1,7	0,9	19	
		osd	-0,72	1	0	1,6	0,9	19	
		MSC	-0,33	1	0	1,4	1,0	19	
		1d	-0,15	1	0	1,5	0,9	19	
Ls		2d	-0,33	1	0	1,4	1,0	19	
		osd	0,80	4	0	0,2	2,5	19	
		MSC	0,76	3	0	0,3	1,7	19	
		1d	0,78	3	0	0,3	1,7	19	
Ho		2d	0,80	3	0	0,3	1,7	19	
		osd	0,36	3	0	1,9	1,1	19	
		MSC	0,43	3	0	1,8	1,1	19	
		1d	0,20	1	0	2,1	1,0	19	
		2d	0,33	2	0	2,0	1,0	19	

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Rd – radial, Tg – tangencial, Tr – Transversal, Média – média dos espectros nas 3 faces, Ex – extrativos, Lt - lignina total, Li – Lignina insolúvel, Ls – lignina solúvel, Ho – holocelulose, osd – dados espectrais originais, 1d – primeira derivada, 2d – segunda derivada, MSC – correção do fator multiplicativo do sinal.

TABELA 7A Calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira moída dos clone MN 463 e VM 01, juntos.

ANÁLISE QUÍMICA - CLONE MN 463 E VM 01 - MADEIRA MOÍDA								
Madeira	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Moída	Ex	osd	0,37	4	0	0,8	1,1	47
		1d	0,38	2	0	0,8	1,1	47
		2d	0,42	3	0	0,8	1,1	47
	Lt	osd	0,48	4	0	1,5	1,1	47
		1d	0,52	3	0	1,4	1,2	47
		2d	0,53	3	0	1,4	1,2	47
	Li	osd	0,32	4	0	1,6	1,1	47
		1d	0,50	6	0	1,6	1,1	47
		2d	0,39	2	0	1,6	1,1	47
	Ls	osd	-0,08	1	0	0,4	1,1	47
		1d	0,58	6	0	0,4	1,1	47
		2d	0,51	4	0	0,4	1,1	47
	Ho	osd	0,47	4	0	1,9	1,2	47
		1d	0,55	3	0	1,8	1,2	47
		2d	0,51	3	0	1,9	1,2	47

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, Outlier – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Ex – extrativos, Lt - lignina total, Li – lignina insolúvel, Ls – lignina solúvel, Ho – holocelulose, 1d – primeira derivada, 2d – segunda derivada.

TABELA 8A Calibrações NIRS para as propriedades químicas da madeira sólida dos clone MN 463 e VM 01, juntos.

ANÁLISE QUÍMICA - CLONE MN 463 E VM 01 - MADEIRA SÓLIDA										
Madeira	Face	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n	
Sólida	Rd	Ex	osd	0,47	3	0	0,8	1,1	47	
			MSC	0,53	9	0	1,9	0,5	47	
			1d	0,51	3	0	0,8	1,2	47	
			2d	0,5	2	0	0,8	1,2	47	
		Lt	osd	0,23	3	1	1,7	1,0	47	
			MSC	-0,21	1	0	1,8	1,0	47	
			1d	0,58	5	0	1,4	1,2	47	
			2d	0,55	2	0	1,4	1,2	47	
		Li	osd	-0,16	1	0	1,8	1,0	47	
			MSC	-0,23	1	0	1,8	1,0	47	
			1d	0,46	6	0	1,5	1,2	47	
			2d	0,54	2	0	1,5	1,2	47	
		Ls	osd	0,54	6	0	0,4	1,1	47	
			MSC	0,56	6	0	0,4	1,2	47	
			1d	0,65	6	0	0,3	1,3	47	
			2d	0,68	6	0	0,3	1,5	47	
		Ho	osd	0,32	3	0	2,1	1,0	47	
			MSC	0,54	9	0	1,9	1,1	47	
			1d	0,63	5	0	1,7	1,3	47	
			2d	0,62	3	0	1,7	1,3	47	
		Tg	Ex	osd	0,50	5	0	0,8	1,1	47
				MSC	0,54	2	0	0,7	1,2	47
				1d	0,55	4	0	0,7	1,2	47
				2d	0,61	5	0	0,6	1,5	47
			Lt	osd	0,06	1	0	1,7	1,0	47
				MSC	0,26	2	0	1,6	1,0	47
				1d	0,47	6	0	1,5	1,1	47
				2d	0,53	3	0	1,4	1,2	47
	Li		osd	-0,06	1	0	1,8	1,0	47	
			MSC	0,01	1	0	1,8	1,0	47	
			1d	0,42	6	0	1,6	1,1	47	
			2d	0,51	4	0	1,5	1,2	47	
	Ls		osd	0,41	7	0	0,4	1,1	47	
			MSC	0,46	5	0	0,4	1,1	47	
			1d	0,25	2	0	0,4	1,1	47	
			2d	0,49	5	0	0,3	1,5	47	
	Ho		osd	0,37	5	0	2,1	1,0	47	
			MSC	0,42	3	0	2,0	1,1	47	
			1d	0,51	4	0	1,9	1,2	47	
			2d	0,63	4	0	1,7	1,3	47	
	Tr		Ex	osd	0,54	4	0	0,7	1,2	47
				MSC	0,51	3	0	0,7	1,2	47
				1d	0,52	3	0	0,8	1,2	47

“...continua...”



TABELA 9A Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão moído do clone MN 463.

CARVÃO MOÍDO - CLONE MN 463								
Carvão	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Moído	TCF	osd	0,95	2	0	3,2	3,4	131
		1d	0,95	2	0	3,2	3,3	131
		2d	0,93	2	0	3,9	2,7	131
	RGC	osd	0,85	5	0	2,8	1,9	131
		1d	0,84	2	0	2,8	1,9	131
		2d	0,76	1	0	3,4	1,6	131
	RCF	osd	-0,19	1	0	2,2	1,0	131
		1d	-0,16	1	0	2,4	0,9	131
		2d	-0,08	1	0	2,4	0,9	131
	MOE	osd	0,70	4	0	188,1	1,4	131
		1d	0,65	2	0	200,9	1,3	131
		2d	0,59	1	0	214,1	1,2	131
	RC	osd	0,80	3	2	50,7	2,1	131
		1d	0,74	1	0	69,2	1,5	131
		2d	0,73	1	0	70,3	1,5	131

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, Outlier – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, TCF – teor de carbono fixo, RGC – rendimento gravimétrico, RCF – rendimento em carbono fixo, MOE – módulo de elasticidade, RC – resistência à compressão, osd – dados espectrais originais.

TABELA 10A Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão sólido do clone MN 463.

CARVÃO SÓLIDO - CLONE MN 463									
Carvão	Face	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Sólido	Rd	TCF	osd	0,95	6	0	3,3	3,2	131
			MSC	0,86	4	2	5,4	2,0	131
			1d	0,92	3	0	3,9	2,7	131
			2d	0,70	2	0	7,7	1,4	131
		RGC	osd	0,86	6	0	2,7	2,0	131
			MSC	0,81	6	0	3,1	1,7	131
			1d	0,83	3	0	2,9	1,8	131
			2d	0,65	2	0	4,0	1,3	131
		RCF	osd	0,33	5	0	2,0	1,1	131
			MSC	0,36	4	2	1,9	1,1	131
			1d	0,35	2	0	2,0	1,1	131
			2d	0,31	1	0	2,0	1,1	131
		MOE	osd	0,70	5	0	189,6	1,4	131
			MSC	0,68	4	0	193,7	1,4	131
			1d	0,67	2	0	196,0	1,4	131
			2d	0,51	1	0	227,9	1,2	131
		RC	osd	0,70	5	0	73,8	1,4	131
			MSC	0,62	4	0	81,5	1,3	131
			1d	0,64	1	0	79,3	1,3	131
			2d	0,44	2	0	94,8	1,1	131
	Tg	TCF	osd	0,93	6	1	3,7	2,9	131
			MSC	0,89	6	2	4,8	2,2	131
			1d	0,89	3	2	4,5	2,4	131
			2d	0,63	1	0	8,2	1,3	131
		RGC	osd	0,81	5	0	3,1	1,7	131
			MSC	0,79	6	2	3,1	1,7	131
			1d	0,73	2	0	3,6	1,5	131
			2d	0,51	1	0	4,6	1,2	131
		RCF	osd	0,26	3	0	2,1	1,0	131
			MSC	0,33	1	2	1,8	1,2	131
			1d	0,38	3	0	2,0	1,1	131
			2d	0,20	1	0	2,1	1,0	131
MOE		osd	0,66	3	0	198,2	1,3	131	
		MSC	0,64	3	0	204,3	1,3	131	
		1d	0,66	2	0	198,4	1,3	131	
		2d	0,53	1	0	225,1	1,2	131	
RC		osd	0,62	3	0	81,1	1,3	131	
		MSC	0,48	3	0	96,4	1,1	131	
		1d	0,62	1	0	81,2	1,3	131	

“...continua...”

“TABELA 10A, Cont.”

Tr	TCF	2d	0,48	2	0	92,1	1,1	131
		osd	0,94	6	0	3,5	3,1	131
		MSC	0,84	4	1	5,9	1,8	131
		1d	0,92	3	0	4,0	2,7	131
	RGC	2d	0,43	5	0	10,2	1,0	131
		osd	0,86	7	0	2,6	2,0	131
		MSC	0,71	4	2	3,6	1,5	131
		1d	0,82	2	0	3,0	1,8	131
	RCF	2d	0,12	1	0	5,5	1,0	131
		osd	0,19	1	0	2,1	1,0	131
		MSC	0,34	1	2	1,9	1,1	131
		1d	0,18	1	0	2,2	1,0	131
	MOE	2d	0,20	1	0	2,1	1,0	131
		osd	0,66	3	0	199,4	1,3	131
		MSC	0,59	3	1	214,0	1,2	131
		1d	0,68	2	0	194,6	1,4	131
	RC	2d	0,31	1	0	256,5	1,0	131
		osd	0,69	4	0	75,2	1,4	131
		MSC	0,56	7	0	95,8	1,1	131
		1d	0,66	2	0	78,0	1,3	131
Média	TCF	2d	0,15	1	0	109,3	1,0	131
		osd	0,96	6	0	3,1	3,4	131
		MSC	0,91	4	0	4,4	2,4	131
		1d	0,93	2	0	3,7	2,9	131
	RGC	2d	0,78	2	0	6,6	1,6	131
		osd	0,88	6	0	2,6	2,1	131
		MSC	0,84	4	0	2,8	1,9	131
		1d	0,84	3	0	2,8	1,9	131
	RCF	2d	0,67	2	0	3,9	1,4	131
		osd	0,37	6	0	2,0	1,1	131
		MSC	0,30	1	0	2,0	1,1	131
		1d	0,35	3	0	2,0	1,1	131
	MOE	2d	0,27	1	0	2,0	1,1	131
		osd	0,72	6	0	185,5	1,4	131
		MSC	0,68	4	0	194,0	1,4	131
		1d	0,70	2	0	189,3	1,4	131
	RC	2d	0,61	2	0	209,7	1,3	131
		osd	0,70	6	0	73,8	1,4	131
		MSC	0,64	4	0	80,2	1,3	131
		1d	0,68	2	0	75,6	1,4	131
		2d	0,59	2	0	83,5	1,2	131

TABELA 11A Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão moído do clone VM 01.

CARVÃO MOÍDO - CLONE VM 01								
Carvão	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Moído	TCF	osd	0,98	6	0	1,6	6,4	84
		1d	0,97	2	0	2,5	4,2	84
		2d	0,95	2	0	2,9	3,6	84
	RGC	osd	0,87	2	0	2,4	2,1	84
		1d	0,87	1	0	2,4	2,1	84
		2d	0,85	1	0	2,6	1,9	84
	RCF	osd	0,00	1	0	1,8	1,0	84
		1d	-0,19	1	0	2,0	0,9	84
		2d	-0,08	1	0	2,0	0,9	84
	MOE	osd	0,56	3	0	260,5	1,2	84
		1d	0,60	2	0	254,4	1,2	84
		2d	0,52	1	0	270,0	1,2	84
	RC	osd	0,70	2	0	83,6	1,4	84
		1d	0,72	1	0	81,4	1,5	84
		2d	0,69	1	0	85,4	1,4	84

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, Outlier – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, TCF – teor de carbono fixo, RGC – rendimento gravimétrico, RCF – rendimento em carbono fixo, MOE – módulo de elasticidade, RC – resistência à compressão, osd – dados espectrais originais, 1d – primeira derivada.

TABELA 12A Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão sólido do clone VM 01.

CARVÃO SÓLIDO - CLONE VM 01										
Carvão	Face	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n	
Sólido	Rd	TCF	osd	0,96	7	0	2,7	3,9	84	
			MSC	0,94	7	0	3,5	3,0	84	
			1d	0,93	3	0	3,7	2,8	84	
			2d	0,79	2	0	6,4	1,6	84	
		RGC	osd	0,88	2	0	2,3	2,2	84	
			MSC	0,86	6	0	2,5	2,0	84	
			1d	0,85	1	0	2,5	2,0	84	
			2d	0,8	6	0	2,9	1,7	84	
		RCF	osd	0,25	3	0	1,7	1,0	84	
			MSC	-0,04	1	0	1,8	1,0	84	
			1d	0,07	1	0	1,7	1,0	84	
			2d	0,11	1	0	1,8	1,0	84	
		MOE	osd	0,57	3	0	259,0	1,2	84	
			MSC	0,56	2	0	259,8	1,2	84	
			1d	0,57	1	0	257,3	1,2	84	
			2d	0,51	1	0	270,8	1,2	84	
		RC	osd	0,65	2	0	89,2	1,3	84	
			MSC	0,67	4	0	88,0	1,4	84	
			1d	0,66	1	0	88,4	1,3	84	
			2d	0,47	1	0	105,2	1,1	84	
		Tg	TCF	osd	0,96	6	0	2,6	4,1	84
				MSC	0,94	7	0	3,4	3,1	84
				1d	0,95	4	0	3,1	3,4	84
				2d	0,85	7	0	5,5	1,9	84
			RGC	osd	0,89	6	0	2,2	2,3	84
				MSC	0,89	5	0	2,2	2,2	84
				1d	0,88	2	0	2,3	2,1	84
				2d	0,77	4	0	3,1	1,6	84
	RCF		osd	0,22	3	0	1,7	1,0	84	
			MSC	0,42	4	0	1,6	1,1	84	
			1d	0,25	2	0	1,7	1,0	84	
			2d	0,17	1	0	1,8	1,0	84	
	MOE		osd	0,53	3	0	267,4	1,2	84	
			MSC	0,51	2	0	270,0	1,2	84	
			1d	0,54	1	0	264,3	1,2	84	
			2d	0,50	1	0	273,4	1,2	84	
	RC		osd	0,63	5	0	91,9	1,3	84	
			MSC	0,53	2	0	100,6	1,2	84	
			1d	0,60	1	0	93,9	1,3	84	
			2d	0,54	2	0	99,5	1,2	84	
	Tr		TCF	osd	0,93	4	0	3,7	2,8	84
				MSC	0,91	6	0	4,2	2,5	84
				1d	0,91	1	0	4,2	2,5	84
				2d	0,18	1	0	10,7	1,0	84

“...continua...”

“TABELA 12A, Cont.”

		RGC	osd	0,88	4	0	2,3	2,2	84	
			MSC	0,86	5	0	2,5	2,0	84	
			1d	0,87	1	0	2,3	2,1	84	
			2d	0,20	1	0	5,0	1,0	84	
		RCF	osd	0,14	1	0	1,7	1,0	84	
			MSC	0,00	1	0	1,7	1,0	84	
			1d	0,14	1	0	1,7	1,0	84	
			2d	0,08	1	0	1,8	1,0	84	
		MOE	osd	0,56	3	0	259,7	1,2	84	
			MSC	0,47	3	0	278,5	1,1	84	
			1d	0,54	1	0	264,2	1,2	84	
			2d	0,30	1	0	304,6	1,0	84	
		RC	osd	0,69	5	0	85,1	1,4	84	
			MSC	0,61	4	0	94,8	1,3	84	
			1d	0,67	1	0	87,2	1,4	84	
			2d	0,14	1	0	122,1	1,0	84	
		Média	TCF	osd	0,98	7	0	2,1	5,0	84
				MSC	0,96	6	0	2,6	4,0	84
				1d	0,95	3	0	2,9	3,6	84
				2d	0,83	2	0	5,9	1,8	84
RGC	osd		0,88	2	0	2,2	2,2	84		
	MSC		0,90	4	0	2,0	2,5	84		
	1d		0,89	2	0	2,2	2,2	84		
	2d		0,83	3	0	2,7	1,8	84		
RCF	osd		0,03	1	0	1,8	1,0	84		
	MSC		0,36	4	0	1,6	1,1	84		
	1d		0,21	2	0	1,7	1,0	84		
	2d		0,20	1	0	1,7	1,0	84		
MOE	osd		0,56	2	0	259,3	1,2	84		
	MSC		0,54	2	0	264,7	1,2	84		
	1d		0,58	2	0	255,4	1,2	84		
	2d		0,56	2	0	261,0	1,2	84		
RC	osd		0,68	5	0	86,3	1,4	84		
	MSC		0,63	4	0	93,0	1,3	84		
	1d		0,66	1	0	88,5	1,3	84		
	2d		0,59	2	0	95,2	1,3	84		

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Rd – radial, Tg – tangencial, Tr – transversal, Média – média dos espectros nas 3 faces, TCF – teor de carbono fixo, RGC – rendimento gravimétrico, RCF – rendimento em carbono fixo, MOE – módulo de elasticidade, RC – resistência a compressão, osd – dados espectrais originais, 1d – primeira derivada, MSC – correção do fator multiplicativo do sinal.

TABELA 13A Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão moído dos clones MN 463 e VM 01, juntos.

CARVÃO MOÍDO - CLONE MN 463 e VM 01								
Carvão	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n
Moído	TCF	osd	0,96	2	0	3,0	3,6	215
		1d	0,96	3	0	2,8	3,8	215
		2d	0,94	2	0	3,5	3,1	215
	RGC	osd	0,84	5	0	2,8	1,9	215
		1d	0,83	2	0	2,8	1,9	215
		2d	0,79	1	0	3,1	1,7	215
	RCF	osd	0,06	1	0	2,1	1,0	215
		1d	0,04	1	0	2,1	1,0	215
		2d	-0,03	1	0	2,3	0,9	215
	MOE	osd	0,68	4	0	215,0	1,4	215
		1d	0,65	2	0	223,4	1,3	215
		2d	0,58	1	0	240,2	1,2	215
	RC	osd	0,75	3	0	73,1	1,5	215
		1d	0,75	1	0	73,5	1,5	215
		2d	0,73	1	0	76,5	1,5	215

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, TCF – teor de carbono fixo, RGC – rendimento gravimétrico, RCF – rendimento em carbono fixo, MOE – módulo de elasticidade, RC – resistência à compressão, osd – dados espectrais originais.

TABELA 14A Calibrações NIRS para as propriedades mecânicas, químicas e de rendimento do carvão sólido dos clones MN 463 e VM 01, juntos.

CARVÃO SÓLIDO - CLONE MN 463 e VM 01										
Carvão	Face	Prop.	Trat.	r	VL	Outlier	SECV	RPD	n	
Sólido	Rd	TCF	osd	0,95	6	0	3,3	3,2	215	
			MSC	0,91	6	1	4,4	2,4	215	
			1d	0,93	3	0	3,8	2,8	215	
			2d	0,74	2	0	7,1	1,5	215	
		RGC	osd	0,86	6	0	2,7	1,9	215	
			MSC	0,82	6	0	2,9	1,8	215	
			1d	0,81	3	0	2,9	1,8	215	
			2d	0,67	2	0	3,8	1,4	215	
		RCF	osd	0,33	5	0	2,0	1,1	215	
			MSC	0,22	3	0	2,1	1,0	215	
			1d	0,36	2	0	1,9	1,1	215	
			2d	0,25	1	0	2,1	1,0	215	
		MOE	osd	0,70	5	0	189,5	1,6	215	
			MSC	0,67	4	1	218,5	1,4	215	
			1d	0,66	2	0	220,6	1,3	215	
			2d	0,57	2	0	243,0	1,2	215	
		RC	osd	0,70	5	0	73,8	1,5	215	
			MSC	0,67	4	0	83,0	1,3	215	
			1d	0,67	1	0	82,3	1,4	215	
			2d	0,55	2	0	93,7	1,2	215	
		Tg	TCF	osd	0,92	5	0	4,2	2,5	215
				MSC	0,79	4	0	6,6	1,6	215
				1d	0,92	4	1	4,0	2,7	215
				2d	0,70	2	0	7,5	1,4	215
	RGC		osd	0,81	5	0	3,1	1,7	215	
			MSC	0,67	5	0	4,1	1,3	215	
			1d	0,77	2	0	3,3	1,6	215	
			2d	0,61	2	0	4,1	1,3	215	
	RCF		osd	0,26	3	0	2,1	1,0	215	
			MSC	0,27	3	0	2,0	1,1	215	
			1d	0,26	2	0	2,1	1,0	215	
			2d	0,23	1	0	2,1	1,0	215	
	MOE		osd	0,66	3	0	198,1	1,5	215	
			MSC	0,59	3	1	328,9	0,9	215	
			1d	0,63	2	0	228,2	1,3	215	
			2d	0,57	2	0	242,7	1,2	215	
	RC		osd	0,62	3	0	81,1	1,4	215	
			MSC	0,61	4	1	88,6	1,3	215	
			1d	0,63	1	0	86,0	1,3	215	
			2d	0,57	2	0	92,1	1,2	215	
	Tr		TCF	osd	0,94	6	0	3,5	3,1	215
				MSC	0,86	4	1	5,4	2,0	215
1d				0,92	3	0	3,9	2,7	215	

“...continua...”

“TABELA 14A, Cont.”

			2d	0,55	5	0	9,3	1,1	215
		RGC	osd	0,86	7	0	2,6	2,0	215
			MSC	0,77	5	0	3,3	1,6	215
			1d	0,83	2	0	2,9	1,8	215
			2d	0,47	5	0	4,8	1,1	215
		RCF	osd	0,19	1	0	2,1	1,0	215
			MSC	0,21	1	1	2,1	1,0	215
			1d	0,17	1	0	2,1	1,0	215
			2d	0,24	1	0	2,1	1,0	215
		MOE	osd	0,66	3	0	199,4	1,5	215
			MSC	0,56	3	1	242,9	1,2	215
			1d	0,66	2	0	220,9	1,3	215
	2d		0,34	1	0	279,2	1,1	215	
	RC	osd	0,69	4	0	75,8	1,5	215	
		MSC	0,51	5	0	107,4	1,0	215	
		1d	0,69	2	0	80,9	1,4	215	
		2d	0,17	1	0	114,0	1,0	215	
	Média	TCF	osd	0,96	6	0	3,0	3,6	215
			MSC	0,94	4	0	3,6	3,0	215
			1d	0,92	2	0	3,5	3,1	215
			2d	0,81	3	0	6,1	1,8	215
		RGC	osd	0,87	6	0	2,5	2,1	215
			MSC	0,86	4	1	2,6	2,0	215
			1d	0,85	3	0	2,6	2,0	215
2d			0,73	2	0	3,5	1,5	215	
RCF		osd	0,26	4	0	2,0	1,1	215	
		MSC	0,26	3	0	2,0	1,1	215	
		1d	0,23	2	0	2,1	1,0	215	
		2d	0,26	1	0	2,0	1,1	215	
MOE		osd	0,69	6	0	213,7	1,4	215	
		MSC	0,63	3	0	228,1	1,3	215	
		1d	0,67	2	0	217,8	1,4	215	
		2d	0,63	2	0	228,9	1,3	215	
RC		osd	0,72	6	0	77,5	1,4	215	
		MSC	0,67	4	0	83,4	1,3	215	
		1d	0,69	2	0	80,1	1,4	215	
		2d	0,64	2	0	85,0	1,3	215	

Prop – propriedade, Trat – tratamento, r – correlação da validação cruzada, VL – número de variáveis latentes, *Outlier* – número de amostras descartadas, SECV - erro padrão da validação cruzada, RPD – relação de desempenho do desvio, n – número total de amostras utilizadas, Rd – radial, Tg – tangencial, Tr – transversal, Média – média dos espectros nas 3 faces, TCF – teor de carbono fixo, RGC – rendimento gravimétrico, RCF – rendimento em carbono fixo, MOE – Módulo de elasticidade, RC – resistência à compressão, osd – dados espectrais originais, MSC – correção do fator multiplicativo do sinal.