

Predição por espectroscopia no NIR da qualidade da madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia* para uso energético

Caio Cesar Nemer Martins¹; Vinícius Resende de Castro¹; Paulo Ricardo Gherardi Hein²;
Angélica de Cássia Oliveira Carneiro¹; Eduardo Junio Santiago Cirilo¹; Rafael Silveira
Gomes Cardoso¹

¹ Departamento de Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa/MG, Brasil; ² Departamento de Ciências Florestais, Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras/MG, Brasil – caio.martins@ufv.br

Resumo: Este estudo avaliou a qualidade da madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia* utilizando a espectroscopia no NIR. Amostras compostas de madeira moída de discos de madeira foram retiradas longitudinalmente em diferentes posições (0, DAP, 25, 50, 75 e 100%) de duas árvores de 15 clones, aos 7 anos de idade, totalizando 30 unidades amostrais. As propriedades físico-químicas foram determinadas por métodos normatizados e correlacionadas com os espectros. Os modelos da relação S/G e cristalinidade da celulose apresentaram R²cv variando de 0,64 a 0,72 e RPDcv variando de 1,86 a 2,05. Os teores de lignina insolúvel, solúvel, total, holoceluloses e extrativos, os modelos apresentaram R²cv variando de 0,52 a 0,74 e valores de RPDcv variando de 1,58 a 2,10. A densidade básica da madeira apresentou de R²cv de 0,82 e RPDcv de 1,97. A espectroscopia no NIR foi eficaz em prever a qualidade da madeira, otimizando a classificação e seleção dos clones.

Palavras-chave: Análise de componentes principais. Densidade básica. Teor de holoceluloses. Modelos estatísticos multivariados. Regressão por mínimos quadrados parciais.

Prediction of *Eucalyptus* and *Corymbia* wood quality for energy use using NIR spectroscopy

Abstract: This study evaluated the quality of *Eucalyptus* and *Corymbia* wood using NIR spectroscopy. Composite samples of ground wood from wood disks were longitudinally taken at different positions (0, DAP, 25, 50, 75, and 100%) from two trees of 15 clones, at 7 years of age, totaling 30 sample units. Physicochemical properties were determined by standardized methods and correlated with the spectra. The models for the S/G ratio and cellulose crystallinity showed R²cv ranging from 0.64 to 0.72 and RPDcv ranging from 1.86 to 2.05. For the contents of insoluble, soluble, total lignin, holocellulose, and extractives, the models showed R²cv ranging from 0.52 to 0.74 and RPDcv values ranging from 1.58 to 2.10. Wood basic density presented an R²cv of 0.82 and an RPDcv of 1.97. NIR spectroscopy was effective in predicting wood quality, optimizing clone classification and selection.

Keywords: Principal Component Analysis. Basic density. Holocellulose content. Multivariate statistical models. Partial Least Squares Regression.

1. INTRODUÇÃO

O setor brasileiro de florestas plantadas tem avançado nos últimos anos em função da expansão das áreas de cultivo, associado ao desenvolvimento de técnicas silviculturais e de melhoramento genético de diversos genótipos, principalmente do gênero *Eucalyptus* e *Corymbia* (Silva *et al.*, 2022). Este aumento na produtividade florestal está associado à composição da matriz energética brasileira, uma vez que 45,2% deste total são provindas de fontes renováveis, representando aproximadamente 130 milhões de toneladas de óleo equivalente. Destaca-se ainda que o carvão vegetal e os materiais lenhosos correspondem a 8,4% da energia total gerada no país (Protásio *et al.*, 2021).

De acordo com o relatório do Ibá (2023), o país atingiu 9,94 milhões de hectares destinados para cultivos industriais em 2022. Deste total, aproximadamente 7,6 milhões de hectares são de áreas cultivadas com o gênero *Eucalyptus* por ser consolidado no mercado florestal (Ibá, 2023). Arelado à essa expansão, o gênero *Corymbia* tem adquirido destaque como possível opção de mercado devido às características como alta densidade, com indivíduos alcançando densidade básica da madeira acima de 0,600 g/cm³ aos sete anos de idade, tolerância a condições climáticas adversas e resistência ao adensamento dos plantios (Loureiro *et al.*, 2019).

Na tentativa de ampliar a produtividade, qualidade da madeira e melhorar a adaptação de seus genótipos, as empresas florestais por meio de programas de melhoramento genético, selecionam materiais genéticos constantemente para o estabelecimento de novos plantios (Crous; Sale; Naidoo, 2019). Neste contexto, é fundamental conhecer a variabilidade, composição química, bem como as características anatômicas e físicas da madeira e as suas implicações em produtos resultantes do seu processamento (Hein; Pakkanen; Santos, 2017).

As análises de composição química estrutural e elementar, relação siringila/guaiacila (S/G), cristalinidade da celulose e densidade básica da madeira são de grande interesse no setor siderúrgico, uma vez que a seleção de materiais genéticos com níveis satisfatórios de cada propriedade resultam em carvão vegetal com maior poder calorífico e teor de carbono fixo, menor teor de cinzas, além da redução do grau de friabilidade (Protásio *et al.*, 2021). No entanto, as análises tradicionais apresentam elevado custo, utilizam reagentes e equipamentos laboratoriais perigosos e restritos, necessitam de longos períodos de tempo para preparo e análise, além de serem destrutivas. Deste modo, é necessário dispor de

técnicas que sejam capazes de avaliar as suas propriedades tecnológicas com rapidez, precisão e baixo custo. Entre as técnicas disponíveis, a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) se destaca, sendo considerada a principal entre as não-destrutivas (Nicolai *et al.*, 2007).

Diante deste cenário, este trabalho teve como objetivo caracterizar e prever a relação S/G, a cristalinidade da celulose, a composição química estrutural e a densidade básica da madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia* por meio de modelos estatísticos multivariados com base nas assinaturas espectrais no NIR.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 *Origem do material*

Quinze materiais genéticos comerciais (11 do gênero *Eucalyptus* e 4 do gênero *Corymbia*) de idade de 7 anos, espaçamento de plantio 3x3 m, com seleção de duas árvores de diâmetro médio por tratamento, totalizando 30 unidades amostrais.

2.2 *Análise física e química do material*

Para a determinação da densidade básica da madeira (DBM), seguiu-se a norma NBR 11941 (ABNT 2003). As análises químicas realizadas foram relação siringila/guaiacila, cristalinidade da celulose, teor de lignina solúvel, teor de lignina insolúvel e teor de extrativos, de acordo com as normas citadas na Tabela 1.

Tabela 1. Normas e referências utilizadas como metodologias para análises químicas e físicas para obtenção das propriedades da madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia*.

Propriedade	Metodologia
Densidade básica	NBR 11941
Relação S/G	Lin e Dence (1992)
Cristalinidade da celulose	Segal <i>et al.</i> (1959)
Teor de lignina solúvel	TAPPI UM250
Teor de lignina insolúvel	TAPPI T 222 om-02
Teor de extrativos	TAPPI 204 om-88

O teor de lignina total foi determinado pela soma dos teores de lignina insolúvel e lignina solúvel. O teor de holoceluloses foi obtido por diferença, subtraindo-se de 100 os teores de lignina total, extrativos e cinzas.

2.3 Preparo das amostras e aquisição dos espectros

Os discos de madeira retirados longitudinalmente na árvore nas posições (0, DAP, 25, 50, 75 e 100%) foram moídos, retirando-se amostras compostas das posições citadas. Os espectros na região do NIR foram obtidos com o equipamento Bruker – modelo Tango, equipado com uma esfera integradora. O espectrômetro foi conectado a um computador para armazenar os dados espectrais coletados no programa OPUS, versão 7.5. Os espectros foram obtidos com resolução de 16 cm^{-1} entre os números de onda de 9.000 a 4.000 cm^{-1} , com varredura de 32 scans no modo de reflectância difusa. Foi efetuada uma leitura por amostra, obtendo-se um total de 30 espectros. As amostras de madeira moída foram mantidas em sala climatizada com temperatura em torno de 20° C e umidade relativa do ar em torno de 65%. As amostras atingiram a umidade de equilíbrio de aproximadamente 10-12%, base seca.

2.4 Análise de dados multivariada

O *software* Chemoface versão 1.63 foi utilizado para análise multivariada dos dados. As calibrações e validações cruzadas foram realizadas de acordo com Ramalho *et al.* (2017), com o número de variáveis latentes determinado com base na minimização do erro padrão de validação e maximização do coeficiente de determinação de validação. Os modelos foram ajustados a partir dos espectros originais e tratados matematicamente com primeira derivada (filtro de 13 pontos e polinômio de segunda ordem), normalização e variação normal padrão (SNV), visando a obtenção de modelos com melhor ajuste. A seleção dos modelos foi baseada no coeficiente de determinação para calibração (R^2c), erro quadrático médio para calibração (RMSEc), coeficiente de determinação para validação cruzada (R^2cv), erro quadrático médio para validação cruzada (RMSEcv), razão desempenho de desvio para validação cruzada (RPDcv) e variáveis latentes (LV).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 mostra as estatísticas associadas aos modelos PLS-R para estimar as características químicas e densidade básica da madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia*. Os espectros NIR foram submetidos à diversos tratamentos matemáticos e o melhores modelos foram selecionados.

Tabela 2 - Estatísticas associadas à calibração PLS-R e validações cruzadas para estimar as propriedades químicas e densidade da madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia*.

Modelo	Parâmetro	Tratamento matemático	R ² c	RMSEc	R ² cv	RMSEcv	RPDcv	LV
1	Relação S/G	-	0,77	0,122	0,71	0,287	1,94	7
2	Cristalinidade	-	0,81	0,232	0,72	0,309	1,98	9
3	Holoceluloses	N	0,66	0,126	0,61	0,273	1,68	8
4	Lignina solúvel	-	0,70	0,191	0,58	0,345	1,80	9
5	Lignina insolúvel	-	0,64	0,204	0,59	0,302	1,79	7
6	Lignina total	-	0,64	0,244	0,61	0,313	1,79	7
7	Extrativos	1d	0,80	0,309	0,74	0,354	2,01	7
8	Densidade básica	1d	0,84	0,296	0,82	0,345	1,97	8

* 1d: primeira derivada. N: Normalização. R²c: Coeficiente de determinação para a calibração. RMSEc: Erro quadrático médio para a calibração. R²cv: Coeficiente de determinação para a validação cruzada. RMSEcv: Erro quadrático médio para a validação cruzada. RPDcv: Razão desempenho de desvio para validação cruzada. LV: Variáveis latentes.

O resultado mais satisfatório para a predição de modelos da relação S/G da lignina apresentou R²cv de 0,71 e RPD de 1,94 com os espectros sem tratamento matemático. No estudo realizado por Alves *et al.* (2011) as predições dos modelos para a relação siringila/guaiacila (S/G) da madeira de *Eucalyptus globulus* apresentou R²cv igual a 0,97 e RPDcv de 5,70 para predição da relação S/G da lignina.

Para determinar a cristalinidade da celulose, o modelo que apresentou o resultado mais satisfatório apresentou R²cv de 0,72 e RPDcv de 1,98 com os espectros sem tratamento matemático. Caliari *et al.* (2017) analisando a cristalinidade da celulose da biomassa da cana-de-açúcar, encontraram valores de R²c de 0,92 e RPDc de 1,71.

O resultado mais satisfatório para a predição de modelos do teor de holoceluloses apresentou R²cv de 0,61 e RPDcv de 1,68 com os espectros tratados utilizando

a normalização. No entanto, Andrade *et al.* (2010) analisando três propriedades químicas da madeira de *Eucalyptus urophylla*, encontraram menores valores para os parâmetros dos modelos (R^2c de 0,50 e RPDc de 1,80) para o teor de holoceluloses.

Para os teores de lignina, a predição que obteve melhor desempenho foi para o teor de lignina total, com R^2cv de 0,61 e RPDcv de 1,79 obtidos sem tratamento matemático. Para a predição realizada do teor de lignina insolúvel, o melhor resultado encontrado foi R^2cv e RPDcv iguais a 0,59 e 1,79, respectivamente, oriundos sem tratamento matemático. O modelo de predição da lignina solúvel que obteve os melhores parâmetros foi resultante dos espectros sem tratamento matemático, com R^2cv de 0,58 e RPDcv de 1,80. Viana *et al.* (2010) avaliando as características químicas da madeira de *Eucalyptus* aos 3 anos de idade, desenvolveram modelos para estimar o teor de lignina total apresentando R^2cv entre 0,40 e 0,73 e RPDcv entre 0,90 e 1,90.

O modelo de espectroscopia NIR para extrativos mais satisfatório apresentou R^2cv de 0,74 e RPDcv de 2,01, com os espectros tratados utilizando a primeira derivada (1d). No entanto, Estopa *et al.* (2017) analisando a caracterização química da madeira de *Eucalyptus benthamii* por meio de espectroscopia NIR, encontraram valores inferiores para os parâmetros dos modelos ($R^2c = 0,65$ e RMSEc = 0,34) para o teor de extrativos.

O modelo de predição da densidade básica da madeira que obteve os melhores parâmetros foi resultante dos espectros tratados com 1d, com R^2cv de 0,82 e RPDcv de 1,97. Costa *et al.* (2018) utilizaram modelos PLS-R para estimar a densidade da madeira de *Eucalyptus* sp, com base em espectros NIR, a partir da superfície transversal usinada pela serra de fita e encontraram R^2c de 0,87 e RPDc de 3,0, e R^2c de 0,78 e RPDc de 2,10 utilizando esfera de integração e fibra óptica, respectivamente, para coletar os espectros.

Observando-se os dados da Tabela 2 e os resultados encontrados em literatura, verifica-se que os coeficientes de correlação de alguns modelos são inferiores aos da literatura. Tal fato pode ser explicado pelo reduzido número de amostras que foi utilizado neste estudo ($n=30$), o que pode ter contribuído para obtenção de menores valores para os coeficientes de correlação (R^2) e de RPD. Contudo, os modelos encontrados neste estudo são promissores, ou seja, a praticidade do método justifica o uso.

4. CONCLUSÃO

Pode concluir-se com a realização deste trabalho que:

- Os modelos apresentaram boa capacidade preditiva (R^2_{cv} variando entre 0,58 e 0,82) e erro quadrático médio ($RMSE_{cv}$ variando entre 0,273 e 0,354).
- A espectroscopia NIR associada à análise estatística multivariada é uma ferramenta eficiente para estimar a qualidade da madeira de *Eucalyptus* e *Corymbia* avaliadas neste estudo.

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da CAPES, CNPq e FAPEMIG. Adicionalmente, agradecemos o apoio da UFV, EMBRAPII, SIF e aos laboratórios LAPEM, LCP e LPM.

6. REFERÊNCIAS

ABNT (2003) Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 11941**: Madeira - determinação da densidade básica. Rio de Janeiro.

ALVES, A.; SIMÕES, R.; STACKPOLE, D. J. *et al.* Determination of the syringyl/guaiacyl ratio of *Eucalyptus globulus* wood lignin by near infrared-based partial least squares regression models using analytical pyrolysis as the reference method. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 19, n. 5, p. 343-348, 2011.

ANDRADE, C. R.; TRUGILHO, P. F.; NAPOLI, A. *et al.* Estimativa de propriedades mecânicas da madeira de *Eucalyptus urophylla* usando a espectroscopia no infravermelho próximo. **Cerne**, v. 16, p. 291-298, 2010.

CALIARI, Í. P.; BARBOSA, M. H.; FERREIRA, S. O. *et al.* Estimation of cellulose crystallinity of sugarcane biomass using near infrared spectroscopy and multivariate analysis methods. **Carbohydrate polymers**, v. 158, p. 20-28, 2017.

COSTA, E. V. S.; ROCHA, M. F. V.; HEIN, P. R. G. *et al.* Influence of spectral acquisition technique and wood anisotropy on the statistics of predictive near infrared-based models for wood density. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 26, n. 2, p. 106-116, 2018.

CROUS, J.; SALE, G.; NAIDOO, T. The influence of species, tree improvement and cultural practices on rotation-end fibre production of Eucalyptus pulpwood plantations in South Africa. **Southern Forests: a Journal of Forest Science**, v. 81, n. 4, p. 307-317, 2019.

ESTOPA, R. A.; MILAGRES, F. R.; GOMES, F. J. B. *et al.* Caracterização química da madeira de *Eucalyptus benthamii* por meio de espectroscopia NIR. **O papel**, v. 78, n. 2, p. 75-81, 2017.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Relatório IBÁ 2023**. São Paulo, 2023. 91 p.

HEIN, P. R. G.; PAKKANEN, H.; SANTOS, A. A. D. Challenges in the use of Near Infrared Spectroscopy for improving wood quality: A review. **Forest Systems**, v. 26, n. 3, 2017.

LIN, S. Y.; DENCE, C. W. (Ed.). **Methods in lignin chemistry**. Springer Science & Business Media, 2012.

LOUREIRO, B. A.; VIEIRA, T. A. S.; COSTA, L. J. *et al.* Selection of superior clones of *Corymbia* hybrids based on wood and charcoal properties. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 21, n. 4, p. 619-630, 2019.

NICOLAI, B. M.; BEULLENS, K.; BOBELYN, E. *et al.* Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by means of NIR spectroscopy: A review. **Postharvest biology and technology**, v. 46, n. 2, p. 99-118, 2007.

PROTÁSIO, T. P.; LIMA, M. D. R.; Scatolino, M. V. *et al.* Charcoal productivity and quality parameters for reliable classification of *Eucalyptus* clones from Brazilian energy forests. **Renewable Energy**, v. 164, p. 34-45, 2021.

RAMALHO, F. M. G.; HEIN, P. R. G.; Andrade, J. M. *et al.* Potential of Near-Infrared Spectroscopy for distinguishing charcoal produced from planted and native wood for energy purpose. **Energy Fuels**, p. 1593-1599, 2017.

SEGAL, L. G. J. M. A.; CREELY, J. J.; MARTIN JR, A. E. *et al.* An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. **Textile research journal**, v. 29, n. 10, p. 786-794, 1959.

SILVA, P. H. M.; LEE, D. J.; AMANCIO, M. R. *et al.* Initiation of breeding programs for three species of *Corymbia*: Introduction and provenances study. **Crop Breeding and Applied Biotechnology**, v. 22, p. e40012211, 2022.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry (2002). **TAPPI test methods T 222 om-02**: Acid-insoluble lignin in wood and pulp.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry (1991). **TAPPI test methods T UM 250**: Acid-soluble lignin in wood and pulp.

TAPPI - Technical Association of the Pulp and Paper Industry. TAPPI test methods **T 204 om-88**: solvent extractives of wood and pulp. Atlanta: Tappi Technology Park, 1996. v.1.