

FLAVIANA REIS MILAGRES

AVALIAÇÃO DA MADEIRA DE HÍBRIDOS DE *Eucalyptus globulus* COM *E. grandis* E *E. urophylla*, PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE, UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NIR.

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2009

FLAVIANA REIS MILAGRES

AVALIAÇÃO DA MADEIRA DE HÍBRIDOS DE *Eucalyptus globulus* COM *E. grandis* E *E. urophylla*, PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE, UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NIR.

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

APROVADA: 02 Fevereiro de 2009.

Prof. Jorge Luíz Colodette
(Co-orientador)

Prof. Efraim Lázaro Reis
(Co-orientador)

Dr. Antônio Marcos Rosado

Prof. Adair José Regazzi

Prof. José Lívio Gomide
(Orientador)

À Deus.

À minha mãe.

À minha família.

Aos amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, pela existência.

A minha mãe, Maria Aparecida dos Reis Milagres, a minha irmã Marina Reis Milagres, e a todos os meus familiares que de uma forma ou de outra, sempre me apoiaram.

Agradeço aos mestres, com os quais eu muito aprendi.

Ao professor Jorge Luiz Colodette pela orientação durante a graduação e co-orientação neste trabalho.

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

A Universidade Federal de Viçosa, aos funcionários e amigos do Laboratório de Celulose e Papel e a estagiária Thalita pela ajuda.

Ao Antônio Marcos Rosado, Everton de Souza, e todos os funcionários da empresa de Celulose Nipo-brasileira (CENIBRA) pela oportunidade de desenvolvimento do projeto de pesquisa.

Ao Adham pelo carinho e companheirismo.

Aos amigos que compartilharam comigo os momentos de alegrias e tristezas e fizeram comigo esta caminhada.

Ao conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de pós-graduação.

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

BIOGRAFIA

FLAVIANA REIS MILAGRES, filha de Paulo César Milagres e Maria Aparecida dos Reis Milagres, nasceu no dia 16 de julho de 1982, em Viçosa, Minas Gerais.

Concluiu em 2000 o ensino médio na Escola Estadual Effie Rolfs, em Viçosa, Minas Gerais.

Ingressou no curso de Engenharia Florestal em 2002, na Universidade Federal de Viçosa, e concluiu o mesmo em março de 2007.

Em março de 2007 ingressou no programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal – Tecnologia de Celulose e Papel, à nível de mestrado, na Universidade Federal de Viçosa, tendo submetido a sua defesa no dia 02 fevereiro de 2009.

SUMÁRIO

| | |
|--|-------------|
| LISTA DE FIGURAS | vii |
| LISTA DE TABELAS..... | xi |
| RESUMO | xiii |
| ABSTRACT | xv |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. REVISÃO DE LITERATURA | 4 |
| 2.1. Qualidade da matéria-prima..... | 4 |
| 2.2. Importância do híbrido de <i>Eucalyptus</i> na qualidade da madeira..... | 5 |
| 2.3. Características tecnológicas dos híbridos de <i>Eucalyptus urophylla</i> x <i>Eucalyptus grandis</i> | 6 |
| 2.3.1. Densidade básica da madeira..... | 6 |
| 2.3.2. Composição química da madeira..... | 7 |
| 2.3.3. Cozimentos para produção de polpa de celulose | 10 |
| 2.4. Características tecnológicas do <i>Eucalyptus globulus</i> | 11 |
| 2.5. Espectroscopia | 14 |
| 2.6. Espectroscopia no Infravermelho..... | 15 |
| 2.7. A Espectroscopia na região do Infravermelho Próximo (NIRS) | 17 |
| 2.8. Princípios físico-químicos envolvidos na NIRS | 18 |
| 2.9. Modelo mecânico da vibração molecular | 20 |
| 2.10. A aplicação da espectroscopia na região do infravermelho próximo. | 22 |
| 2.11. Calibração multivariada..... | 25 |
| 2.12. Pré-processamentos de dados | 26 |
| 2.13. Métodos de seleção de variáveis..... | 28 |
| 2.14. Seleção de amostras para calibração..... | 29 |
| 2.15. Mínimos Quadrados Parciais (PLS)..... | 30 |
| 2.16. <i>Outliers</i> | 33 |

| | |
|---|------------|
| 2.17. Validação da calibração | 33 |
| 3-MATERIAL E MÉTODOS..... | 36 |
| 3.1. Material genético utilizado..... | 36 |
| 3.2. Localização do experimento | 36 |
| 3.3. Preparo das amostras para a construção de modelos de calibração | 37 |
| 3.3.1. Coleta e preparo da serragem para leitura no NIRS..... | 37 |
| 3.3.2. Espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIRS) | 38 |
| 3.4. Coleta de toretes e preparo de cavacos das árvores selecionadas..... | 40 |
| 3.4.1. Determinação da densidade básica da madeira | 42 |
| 3.4.2. Análises químicas da madeira | 42 |
| 3.4.2.1. Análise de extrativos da madeira | 43 |
| 3.4.2.2. Teor de Lignina total. | 43 |
| 3.4.3. Cozimento Kraft da madeira | 44 |
| 3.5. Calibração do modelo | 46 |
| 3.6. Seleção das calibrações | 47 |
| 4-RESULTADOS E DISCUSSÕES | 49 |
| 4.1. Amostragem dos híbridos para calibração do modelo | 49 |
| 4.2. Características silviculturais..... | 51 |
| 4.3. Resultados das análises laboratoriais para calibração dos modelos NIRS | 54 |
| 4.3.1. Densidade básica da madeira..... | 54 |
| 4.3.2. Análises químicas da madeira | 56 |
| 4.3.2.1. Extrativos da madeira | 56 |
| 4.3.2.2. Lignina | 59 |
| 4.3.3. Cozimentos kraft. | 62 |
| 4.4. Análise dos espectros da madeira | 72 |
| 4.5. Calibração dos modelos NIRS | 74 |
| 4.5.1. Calibração do modelo para densidade básica | 75 |
| 4.5.2. Calibração do modelo para extrativos da madeira..... | 78 |
| 4.5.3. Calibração do modelo para o teor de lignina total..... | 81 |
| 4.5.4. Calibração do modelo para rendimento depurado | 84 |
| 4.5.5. Calibração do modelo para carga de álcali ativo | 86 |
| 5-CONCLUSÕES | 89 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 92 |
| ANEXOS..... | 100 |
| Anexo 1..... | 101 |
| Anexo 2..... | 104 |
| Anexo 3..... | 113 |
| Anexo 4..... | 125 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 – Florestas de <i>E. globulus</i> cultivadas mundialmente. | 12 |
| Figura 2 - Rendimentos de polpa celulósica <i>versus</i> densidades básicas de vários estudos das espécies de <i>Eucalyptus dunnii</i> , <i>E. globulus</i> e <i>Urograndis</i> .. | 14 |
| Figura 3 – Espectro da radiação eletromagnética mostrando a região do visível e a região do infravermelho. | 15 |
| Figura 4 – Esquema de espectrofotômetro de reflectância..... | 18 |
| Figura 5 – Modelo da atividade das moléculas com o infravermelho, mostrando uma vibração dipolo entre dois átomos. | 19 |
| Figura 6 – Espectros de amostras de serragem de madeira. | 23 |
| Figura 7 – Dados de espectros organizados para a calibração multivariada. ... | 25 |
| Figura 8 - Derivada de primeira ordem dos espectros de serragem de madeira. | 27 |
| Figura 9 – Derivada de segunda ordem dos espectros de serragem de madeira. | 27 |
| Figura 10 - Amostras sendo retiradas da árvore em pé..... | 38 |
| Figura 11 – Espectrofotômetro Infravermelho Próximo (A) e seu funcionamento interno (B). | 39 |
| Figura 12 – Amostragem de toretes ao longo do tronco. | 40 |
| Figura 13 – Preparação dos cavacos para cozimento kraft e análises químicas | 41 |

| | |
|---|----|
| Figura 14 – Esquema representativo do Sistema Batch Computadorizado para produção e depuração da polpa celulósica..... | 44 |
| Figura 15 – Validação por meio de conjunto teste. | 47 |
| Figura 16 – Espectros originais das 652 amostras de serragem e suas reflectâncias nos 700 comprimentos de ondas (nm)..... | 49 |
| Figura 17 – Gráfico de <i>scores</i> indicando as 75 amostras utilizadas para a calibração do modelo..... | 50 |
| Figura 18 – DAP dos 75 híbridos de <i>E. globulus</i> e do clone de urograndis aos três anos de idade. | 52 |
| Figura 19 – Alturas comerciais dos híbridos de <i>E. globulus</i> e do clone de urograndis..... | 52 |
| Figura 20 - Alturas totais dos 75 híbridos de <i>E. globulus</i> e do clone de urograndis..... | 53 |
| Figura 21 – Densidades básicas das madeiras (kg m^{-3}) dos híbridos de <i>E. globulus</i> aos três anos de idade. | 54 |
| Figura 22 – Densidade básica da madeira (kg m^{-3}) dos melhores híbridos de <i>E. globulus</i> aos três anos de idade. | 55 |
| Figura 23 - Teores de extrativos em etanol/tolueno das madeiras dos híbridos de <i>E. globulus</i> aos três anos de idade. | 56 |
| Figura 24 – Híbridos de <i>E. globulus</i> com os mais baixos teores de extrativos em etanol/tolueno aos três anos de idade. | 57 |
| Figura 25 - Teores de extrativos em diclorometano (DCM) das madeiras dos híbridos de <i>E. globulus</i> aos três anos de idade. | 58 |
| Figura 26 – Os 14 mais baixos teores de extrativos em diclorometano da madeira dos híbridos de <i>E. globulus</i> aos três anos de idade..... | 59 |
| Figura 27 - Teores de lignina das madeiras dos híbridos de <i>E. globulus</i> aos três anos de idade. | 60 |
| Figura 28 – Os mais baixos teores de lignina das madeiras dos híbridos de <i>E. globulus</i> aos três anos de idade. | 61 |
| Figura 29 – Curvas de deslignificação do híbrido 65 de <i>Eucalyptus globulus</i> , para álcali ativo, rendimento depurado, viscosidade e álcali ativo residual em função do número kappa. | 62 |

| | |
|--|----|
| Figura 30 – Cargas de álcalis ativos dos cozimentos kraft dos híbridos de <i>E. globulus</i> e do clone de urograndis aos três anos de idade. | 63 |
| Figura 31 – As menores cargas de álcali ativo utilizadas no cozimento dos híbridos de <i>E. globulus</i> e a do clone de urograndis aos três anos de idade. | 64 |
| Figura 32 – Rendimento depurado dos cozimentos kraft dos híbridos de <i>E. globulus</i> e do clone de urograndis aos três anos de idade. | 64 |
| Figura 33 – Rendimento depurado dos cozimentos kraft das madeiras dos melhores híbridos de <i>E. globulus</i> e do clone de urograndis aos três anos de idade. | 65 |
| Figura 34 - Viscosidades das polpas kraft dos híbridos de <i>E. globulus</i> e do clone de urograndis aos três anos de idade. | 66 |
| Figura 35 – Melhores viscosidade das polpa kraft dos híbridos de <i>E. globulus</i> e do clone de urograndis. | 66 |
| Figura 36 – Potencial produção de celulose kraft dos 75 híbridos de <i>E. globulus</i> , aos três anos de idade. | 71 |
| Figura 37 – Potencial de produção de celulose dos dez melhores híbridos de <i>E. globulus</i> , aos três anos de idade. | 71 |
| Figura 38 – Dispersão dos dados da densidade básica, rendimento depurado e volume de madeira por árvore dos híbridos de <i>E. globulus</i> para produção de celulose Kraft, aos três anos de idade. | 72 |
| Figura 39 – Assinatura espectral das 75 amostras selecionadas. | 73 |
| Figura 40 – Análise de componentes principais das 75 amostras no DAP selecionadas para calibração. | 74 |
| Figura 41 – Análise de componentes principais dos 75 híbridos de <i>E. globulus</i> selecionados para calibração, com amostragens no DAP e representando a árvore inteira (AT). | 75 |
| Figura 42 – Histograma das classes de densidade básica dos híbridos de <i>E. globulus</i> | 76 |
| Figura 43 – Modelo 1 de predição de densidade básica da madeira de híbridos de <i>E. globulus</i> | 77 |
| Figura 44 – Teores de extrativos dos híbridos de <i>E. globulus</i> | 79 |
| Figura 45 – Modelo 4 de predição de extrativos da madeira de híbridos de <i>E. globulus</i> | 80 |

| | |
|--|----|
| Figura 46 - Histograma do teor de lignina total dos híbridos de <i>E. globulus</i> | 81 |
| Figura 47 – Características do modelo de predição para teor de lignina total dos híbridos de <i>E. globulus</i> | 83 |
| Figura 48 - Histograma do rendimento depurado da polpação kraft dos híbridos de <i>E. globulus</i> | 84 |
| Figura 49 – Características do Modelo 4 de predição para rendimento depurado de híbridos de <i>E. globulus</i> | 85 |
| Figura 50 - Histograma da distribuição das classes de álcali ativo utilizadas para polpação kraft dos híbridos de <i>E. globulus</i> | 86 |
| Figura 51 – Modelo de predição para demanda de AA dos híbridos de <i>E. globulus</i> | 87 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1- Consumo de álcali efetivo pelos extrativos de dois tipos de madeira de híbridos de <i>E. grandis</i> x <i>E. urophylla</i> | 8 |
| Tabela 2 – Características de cozimentos da madeira de urograndis | 10 |
| Tabela 3 – Região do infravermelho de interesse para análises químicas | 16 |
| Tabela 4– Atribuição das regiões espectrais às possíveis transições vibracionais | 22 |
| Tabela 5 – Caracterização dos locais de experimento de híbridos de <i>E.globulus</i> | 37 |
| Tabela 6 – Menores teores de lignina total e valores correspondentes de rendimento depurado, carga de álcali ativo e viscosidade..... | 68 |
| Tabela 7 – Menores teores de extrativos em etanol/tolueno dos híbridos de <i>E. globulus</i> e valores correspondentes de rendimento depurado, carga de álcali ativo e viscosidade (cP) | 69 |
| Tabela 8 – Densidades básicas mais elevadas dos híbridos de <i>E. globulus</i> e características correspondentes de rendimento depurado, carga de AA e viscosidade | 70 |
| Tabela 9 – Calibração de modelos de predição NIRS para densidade básica . | 76 |
| Tabela 10 – Validação externa do modelo NIRS selecionado para densidade básica (kg m ⁻³) | 78 |
| Tabela 11 – Modelos de calibração NIRS para predição do teor de extrativos | 79 |
| Tabela 12 – Validação externa do modelo NIRS selecionado para extrativos.. | 81 |

| | |
|---|----|
| Tabela 13 – Características dos modelos de predição NIRS para lignina total | 82 |
| Tabela 14 – Validação externa do modelo NIRS selecionado para lignina total | 83 |
| Tabela 15 – Características dos modelos de predição NIRS para rendimento depurado..... | 84 |
| Tabela 16 – Validação externa do modelo NIRS selecionado para rendimento depurado..... | 86 |
| Tabela 17 – Características dos modelos de predição NIRS para carga de AA | 87 |
| Tabela 18 – Validação externa do modelo NIRS selecionado | 88 |
| Tabela 19 – Sumário dos modelos selecionados para predição NIRS | 88 |

RESUMO

MILAGRES, Flaviana Reis. M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, Fevereiro de 2009. **AVALIAÇÃO DA MADEIRA DE HÍBRIDOS DE *Eucalyptus globulus* COM *E. grandis* E *E. urophylla*, PARA PRODUÇÃO DE CELULOSE, UTILIZANDO ESPECTROSCOPIA NIR.** Orientador: José Lívio Gomide. Co-Orientador: Jorge Luiz Colodette e Efraim Lázaro Reis.

Objetivou-se nesse trabalho estudar as características tecnológicas da madeira de 75 híbridos nacionais de *Eucalyptus globulus*, aos três anos de idade, que resultaram do cruzamento de *E. globulus* e *E. urophylla*, sendo o *E. globulus* o genitor masculino. O experimento foi implantado na empresa de celulose, CENIBRA, localizada no Estado de Minas Gerais. Como referência foi utilizado um clone híbrido de *E. urophylla* e *E. grandis* plantado comercialmente na empresa. Foram realizadas análises de constituição química das madeiras (extrativos em etanol/tolueno e diclorometano e teor de lignina total), determinadas as densidades básicas das madeiras e foram realizados cozimentos kraft. Foram gerados modelos de predição de qualidade da madeira utilizando a tecnologia NIRS (Espectroscopia no Infravermelho Próximo). Em relação ao clone referência, os dez melhores híbridos de *E. globulus* apresentaram crescimento silvicultural ligeiramente superior e densidade básica média de 522 kg m⁻³, superior à da referência (455 kg m⁻³). Os dez melhores híbridos de *E. globulus* apresentaram melhores características de polpação (rendimento de 53,4% e demanda de álcali de 15,3%) que o clone referência (51,9% de rendimento e 17% de álcali). Foram

gerados modelos NIRS para todos os parâmetros de qualidade de madeira estudados, que apresentaram precisões suficientemente altas para predição dos outros híbridos não analisados neste estudo. Os resultados obtidos permitiram concluir que os melhores híbridos de *E. globulus* proporcionaram ganhos em produtividade e em qualidades tecnológicas, podendo assim, serem propagados vegetativamente. Os ajustes dos modelos NIRS resultaram em boas predições dos parâmetros analisados.

ABSTRACT

MLAGRES, Flaviana Reis. M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February 2009. **WOOD EVALUATION OF HYBRIDS OF *Eucalyptus globulus* WITH *E. grandis* AND *E. urophylla*, FOR CELLULOSE PRODUCTION, USING SPECTROSCOPY NIR.** Advisor: José Lívio Gomide. Co-Advisor: Jorge Luiz Colodette and Efraim Lázaro Reis.

The objective of this study was to analyze the technological characteristics of 75 hybrids of *Eucalyptus globulus* wood, at three years of age, which resulted from breeding of *E. globulus* and *E. urophylla*, the *E. globulus* being the genitor male. The experiment was implanted in CENIBRA, located in the state of Minas Gerais, Brazil. As reference it was used a *Eucalyptus* clone commercially planted by this pulp mill. Analyses of the woods chemical constitution was done (extractives in ethanol/toluene and dichloromethane and total lignin content), wood basic density was determined and kraft cooking was carried out. Wood quality prediction models were generated using NIRS technology (Spectroscopy in the Near Infra-red). Regarding the reference clone, the best hybrids of *E. globulus* have presented forest growth slightly superior and an average basic density of 522 kg/m³, superior to the reference (455 kg m⁻³). The best *E. globulus* hybrids presented best pulping characteristics (yield of 53.4% and alkali demand of 15.3%) than the reference clone (51.9% of yield and 17% of alkali). NIRS models were generated for all wood quality parameters, which presented sufficiently high precisions to predict the other hybrids not analyzed in this study. The results obtained demonstrated that the

best *E. globulus* hybrids provided gains in forest productivity as well as in technological qualities and good prediction dos parameters analyzed.

1. INTRODUÇÃO

As indústrias do setor florestal, em parcerias com instituições públicas de pesquisa, investem fortemente no desenvolvimento de técnicas para o plantio de florestas para melhor qualidade da madeira produzida, sendo que hoje a atividade florestal se torna importante a nível nacional, e de acordo com dados sócio-econômicos da Sociedade Brasileira de Silvicultura – SBS (2007), o PIB Florestal contribui com cerca de US\$ 37,3 bilhões, cerca de aproximadamente 3,5% do total do PIB brasileiro, tendo o mercado de celulose e papel grande participação.

O destaque é para o plantio das espécies do gênero *Eucalyptus* devido à adaptabilidade destas às condições edafo-climáticas brasileiras, a facilidade para propagação vegetativa e ao rápido crescimento. Porém, a madeira de *Eucalyptus* apresenta algumas características que dificultam sua melhor utilização na indústria da madeira, mas que podem ser revertidas com o uso de técnicas de melhoramento, através da identificação dos caracteres desejáveis e da aplicação do manejo florestal correto.

A variabilidade dentro e entre as espécies de *Eucalyptus* introduzidas no País promove a base para a investigação dos programas de melhoramento florestal. A alta variabilidade dentro das espécies de *Eucalyptus* constitui a base dos estudos para propagação e qualificação de árvores com características superiores e específicas ao uso industrial. A análise da madeira para produção de celulose, realizada em várias espécies e híbridos de *Eucalyptus*, demonstra altos níveis de variabilidade para a maioria das

características. Isso possibilita a seleção de árvores com propriedades tecnológicas superiores à média da população (Assis, 1996).

A associação de características químicas na pré-seleção de matéria-prima para produção de polpa tem sido realizada. No entanto, para avaliação da qualidade da madeira faz-se necessário que a mesma esteja em idade de corte apropriada. Este fator, analisado sob a ótica de programas de melhoramento genético florestal implica em maior necessidade de tempo para incorporação destas características em plantios comerciais. A redução da idade da madeira destinada à avaliação de características tecnológicas, ou seja, a seleção precoce representa uma economia de tempo em programas de melhoramento que consideram estas características (Silva Júnior et al., 1997).

A qualidade da madeira é definida com base nos resultados obtidos no processo de obtenção de celulose, incluindo rendimentos e produtividade, custos de produção, qualidade e valor do produto final. Portanto, ao se definir uma qualidade ótima da madeira, deve-se considerar as condições do processo envolvido e as características pretendidas para o produto final.

No mercado internacional de celulose e papel três fatores são importantes para as indústrias de celulose, na fabricação da polpa celulósica: alto rendimento industrial, baixo custo e elevada qualidade do produto. O investimento em pesquisa florestal é importante para a sobrevivência e sustentabilidade econômica dessa atividade, visto que a competitividade brasileira pode sofrer ameaças por outros países produtores como África do Sul, Portugal, Chile, Austrália, China e Indonésia. Desse modo, pesquisas na eucaliptocultura devem ser planejadas e desenvolvidas de forma multidisciplinar, contemplando aspectos ecológicos e sociais, mas sem deixar de lado a melhoria da eficiência e competitividade do empreendimento.

Madeira de um único clone poderia representar um custo de alguns milhares de dólares para ser completamente caracterizada nas suas propriedades físicas, químicas e anatômicas para produção de polpa celulósica, conforme demonstrado por Downes et al (1997), citado por Gomide et al. (2005). Entretanto, apesar de dispendiosa, a caracterização da madeira é de fundamental importância e terá que, inevitavelmente, ser realizada.

Normalmente, a solução destes problemas consiste na realização de apenas algumas das análises, consideradas indispensáveis, capazes de fornecerem os subsídios necessários para uma seleção tecnicamente consciente. Numa primeira etapa de seleção de clones por critérios de qualidade de madeira, são recomendados os estudos de densidade básica, de constituição química fundamental da madeira e, inevitavelmente, de transformação da madeira em polpa celulósica.

Porém, hoje, a caracterização de madeiras de *Eucalyptus* ficou altamente promissora e viável, com a utilização da técnica de espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIRS), surgindo como uma alternativa rápida e de baixo custo, além da possibilidade de não ser destrutiva. A técnica envolvida na análise por espectroscopia no infravermelho próximo é uma técnica analítica que emprega energias do fóton numa região de 2.65×10^{-19} a 7.96×10^{-20} a qual corresponde ao comprimento de onda de 750 a 2500nm (Pasquini, 2003). É baseada na espectroscopia vibracional que monitora as mudanças nas vibrações moleculares intimamente associadas com diferentes estruturas moleculares.

No entanto, a tecnologia NIRS sempre vai ser dependente dos métodos convencionais de análises, pois estes servem de referência para construção de modelos de calibração. A diferença entre o sucesso e a falha nesse tipo de trabalho é muito dependente da qualidade dos valores de referência associados com a amostra. Todavia, considerando que os valores de referência são precisos e concluído o estágio de calibração, o sucesso desse método de análise fica muitas vezes garantido.

Os objetivos deste estudo foram a caracterização das propriedades tecnológicas da madeira dos híbridos de *Eucalyptus globulus* com *E. grandis* e *E. urophylla*, a comparação destas com um clone híbrido de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis* e, também, a construção de modelos de predições de características tecnológicas para os híbridos de *E. globulus* com *E. grandis* e *E. urophylla* pela metodologia de espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIRS).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Qualidade da matéria-prima

Nos estudos de seleção de clones a qualidade da madeira vem ganhando alta importância. Os métodos de seleção, a variabilidade natural presente e a adequação ao uso da madeira são fundamentais na silvicultura clonal.

Barrichelo et al. (1992), citado por Ferreira et al. (1994), considera que "qualidade" é uma propriedade, atributo ou condição que distingue um determinado produto. Em termos mais gerais seria a adequação ao uso que se pretende. Para o caso da madeira, os parâmetros principais da qualidade são os tecnológicos, referentes a madeira (físicos, químicos e anatômicos) e os não tecnológicos, referentes aos parâmetros silviculturais (espécie, procedência, idade, ritmo de crescimento, tais como DAP e altura, forma, conicidade da árvore, etc.).

Até pouco tempo, o maior objetivo na implantação de uma floresta comercial era somente obter a máxima produção volumétrica. Atualmente, a crescente preocupação é com a qualidade da madeira, no que se refere à adequação a determinado uso ou a sua capacidade para atender aos requisitos necessários à fabricação de um dado produto.

As indústrias brasileiras de celulose e papel são fundamentadas, principalmente, na utilização de madeiras de florestas de *Eucalyptus* que apresentam as maiores produtividades mundiais e, em geral, características tecnológicas adequadas.

Dado a vasta variabilidade de espécies do gênero *Eucalyptus*, sendo mais de 600 espécies encontradas, algumas são de maiores relevâncias nas indústrias de celulose e papel, juntamente com as variedades híbridas, ou seja, cruzamentos que combinam características de diferentes espécies originárias.

2.2. Importância do híbrido de *Eucalyptus* na qualidade da madeira

Os híbridos vêm adquirindo importância no Brasil devido facilitar a obtenção de árvores com rápido crescimento, resistentes a pragas e doenças e com madeira de boa qualidade.

Na década de 1970 vários trabalhos destacaram a importância das espécies do gênero *Eucalyptus* entre as principais matérias-primas fornecedoras de fibras para a indústria de celulose e papel (Barrichelo et al., 1975, citado por Carvalho et al. 2004). Daquela época para os tempos atuais esta posição se concretizou no Brasil e a adaptação silvicultural do *Eucalyptus* foi muito bem sucedida. Dentre as espécies plantadas no País, o *Eucalyptus grandis*, o *Eucalyptus saligna*, o *Eucalyptus urophylla* e seus híbridos tornaram-se a base da cultura florestal de fibra curta na indústria de celulose.

A sintetização de híbridos, inter e intraespecíficos do gênero *Eucalyptus*, tem assumido destacada importância nos programas de melhoramento genético. A possibilidade de associação de características diferenciadas em espécies importantes, bem como a manifestação de heterose verificada nos cruzamentos entre vários pares de espécies tem levado os melhoristas de *Eucalyptus* a buscar na hibridação um meio mais rápido de promover o melhoramento de características florestais desejáveis.

Um híbrido bastante utilizado para obtenção de celulose de fibra curta é o *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*, vulgarmente conhecido como Urograndis, pois este se mostrou altamente adaptado à indústria de celulose e papel, apresentando altos rendimentos e alta qualidade na polpa produzida.

2.3. Características tecnológicas dos híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*

O cruzamento entre o *Eucalyptus urophylla* e o *E. grandis* se mostrou altamente adaptado à indústria de celulose e papel, no que diz respeito à densidade básica, química da madeira e processamento da madeira em polpa, apresentando altos rendimentos e alta qualidade na polpa produzida.

2.3.1. Densidade básica da madeira

Densidade da madeira é um fator econômico importante em polpação. O parâmetro mais utilizado para expressar a densidade da madeira é a densidade básica que é uma propriedade física da madeira definida como a relação entre o peso absolutamente seco de madeira e o seu volume saturado. Ela varia entre espécies e também dentro da própria árvore. A variação depende, essencialmente, do volume de espaços “vazios” na estrutura da madeira, ocupados por ar ou umidade. A espessura da parede das fibras influencia significativamente esta característica e madeira com fibras mais espessas apresenta densidade básica maior.

A densidade básica tem alta correlação positiva com a produção da fábrica de celulose, sendo que valores próximos a 500 kg m^{-3} são desejáveis a uma variabilidade de 450 a 550 kg m^{-3} são perfeitamente aceitáveis (Barrichelo, 1975, citado por Carvalho, 2004).

A densidade básica está relacionada com outros aspectos de qualidade da madeira como as dimensões das fibras, teores de vasos, parênquima e extrativos da madeira. Madeiras muito leves levam a redução do rendimento volumétrico em celulose, enquanto madeiras pesadas apresentam dificuldades de picagem e impregnação dos cavacos, consomem mais reagentes e levam a baixos rendimentos gravimétricos e teores mais elevados de rejeitos.

Conforme mencionado anteriormente, diferentes gêneros e espécies apresentam densidade básica diferenciadas. Por exemplo, em estudos feitos por Mancilla & Garcia (1991), a espécie de *E. globulus* apresentou resultado de

densidade básica acima de 550 kg m^{-3} . Entretanto, Alencar (2002) realizou estudo com *E. urophylla* x *E. grandis* e apresentou como resultado densidade básica de 503 kg m^{-3} .

Os resultados dos cruzamentos entre *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla* foram próximos do que se podia esperar de um híbrido, sendo que o *E. grandis* possui densidade básica geralmente inferior à do *Eucalyptus urophylla* (em torno de 490 kg m^{-3}). O que se objetivou deste cruzamento foi um bom crescimento no campo e uma ligeira elevação na densidade, característica do *Eucalyptus urophylla*, aliada às melhorias no rendimento e propriedades físicas da celulose, proporcionadas pelo *Eucalyptus grandis* (Carvalho et al., 2004).

Segundo o trabalho de Brigatti et al. (1980), foi constatado que a densidade básica da madeira do híbrido de *E. grandis* x *E. urophylla* tem característica superior a de outros híbridos até então conhecidos.

2.3.2. Composição química da madeira

A indústria de celulose e papel utiliza grandes quantidades de madeira em processos de conversão que tipicamente envolvem reações físico-químicas dos componentes fundamentais da madeira, exigindo, por essa razão, um melhor conhecimento da constituição da madeira (Foelkel, 1977).

A madeira caracteriza-se, quimicamente, por ser um material constituído por diferentes compostos, tais como polissacarídeos, celulose e hemiceluloses, lignina e componentes secundários, tais como extrativos e inorgânicos.

A celulose é um polímero com elevados graus de polimerização e compõe a parede celular das fibras, constituído por um único tipo de açúcar, β -D-glicose. As hemiceluloses também são polissacarídeos, porém diferem da celulose por serem constituídas de vários tipos de unidades de açúcares, além de serem polímeros ramificados e de cadeia mais curta.

A lignina é um polímero amorfo de composição química complexa, que confere firmeza e rigidez ao conjunto de fibras.

Os componentes secundários, considerados não estruturais, podem ser extraídos por solventes e são coletivamente conhecidos como extrativos. Extrativos são particularmente importantes para a durabilidade natural da madeira (Schimleck et al., 2004).

Os extrativos são componentes da madeira não pertencentes à parede celular, extraídos em água e/ou solventes orgânicos neutros (Gardner & Hillis, 1962).

De acordo com Almeida & Silva (2001), em madeira de folhosas, a maior parte dos extrativos situa-se no interior de células de parênquima. Essas células se caracterizam por apresentarem dimensões muito reduzidas quando comparadas às dimensões das fibras, como ocorre nos *Eucalyptus*. Após o processo de polpação da madeira, essas células constituem a maior parte dos finos encontrados na polpa. O autor menciona que a quantidade de extrativos totais em madeira de *Eucalyptus* se encontra na faixa de 2 a 4%, sendo a fração mais apolar (solúvel em éter ou em diclorometano), situada em torno de 0,3%, variando com a espécie, época do ano e tempo de estocagem, entre outros fatores.

Os extrativos da madeira, embora se apresentem em quantidades pequenas, podem exercer influência negativa no processo de produção de polpa e de fabricação de papel. Almeida & Silva (2001) verificaram que madeira com mais extrativos pode consumir maior quantidade de reagentes, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1- Consumo de álcali efetivo pelos extrativos de dois tipos de madeira de híbridos de *E. grandis x E. urophylla*.

| Álcali efetivo (% base madeira a.s., como NaOH) | Madeira-1 | | Madeira-2 | |
|--|------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|
| | Com extrativos (1,05%) | Livre de extrativos | Com extrativos (2,98%) | Livre de extrativos |
| Aplicado | 17,9 | 17,9 | 17,9 | 17,9 |
| Consumido | 14,5 | 15,1 | 14,2 | 15,0 |
| Residual | 3,4 | 2,8 | 3,7 | 2,9 |
| Consumido por extrativos | 0,6 | | 0,8 | |

A remoção de maior quantidade possível desses constituintes da madeira na etapa de polpação é desejável, como mencionado por Smook (1994), uma vez que os extrativos podem consumir reagentes químicos e provocar incrustações resinosas do tipo “pitch” em tubulações e em processos posteriores.

Atualmente, com a evolução das técnicas de clonagem e multiplicação vegetativa, está se tornando comum a busca de espécies ou de árvores que tenham baixos teores de lignina e extrativos em suas madeiras.

O teor de lignina na madeira deve ser considerado como um parâmetro fundamental no processo de escolha da matéria-prima a nível industrial. Buscar um nível superior de qualidade do produto final requer aumentar a eficiência na deslignificação e, com isso, aumentar o rendimento da conversão em celulose, pois o teor de lignina exerce influência direta e importante no consumo de álcali no digestor (Flores, 1999; Rosa et al., 2002). Um consumo maior de álcali implica em uma maior degradação dos carboidratos e dissolução dos polissacarídeos de baixo peso molecular, causando redução no rendimento e quedas de viscosidade e de resistência física da polpa celulósica, além de gerar maior quantidade de sólidos para queima em caldeira de recuperação (Duarte, 2007).

A lignina representa em geral de 20-35% da composição química das madeiras, sendo constituída de diferentes compostos monoméricos, que podem estar condensados ou não em diferentes pontos da parede celular.

Carvalho et al. (2004) encontraram 22,6% de lignina em híbridos de *urograndis* no estado de São Paulo, o que possibilitou serem empregados com grande sucesso em indústrias de celulose e papel de algumas regiões do país.

Segundo Magaton et al. (2006), que estudaram diferentes espécies de *Eucalyptus*, incluindo o híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, encontraram teor de lignina total de 28% para este híbrido.

Duarte (2007) comparou madeiras de *Eucalyptus urograndis* de diferentes locais, com a mesma idade, e verificou entre elas uma diferença no teor de lignina, sendo que nas regiões de São Paulo encontrou valores entre 24,5% e 25,8% e, no estado da Bahia, o teor de lignina foi de 30,1%.

2.3.3. Cozimentos para produção de polpa de celulose

O processo kraft de polpação é o mais utilizado para produção de polpa celulósica de madeira por causa da alta qualidade da polpa celulósica obtida. O processo kraft tem o objetivo de individualizar as fibras através da dissolução da lignina presente na madeira. Este processo envolve o tratamento de cavacos de madeira com solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio a elevadas temperaturas (de 145 a 175 °C) por períodos de tempo que variam de 1 hora a 6 horas.

Segundo Silva Junior (2005), a duração do cozimento depende do grau de deslignificação que se pretende atingir, sendo este usualmente traduzido pelo número kappa da polpa celulósica. No processo de cozimento, remove-se cerca de 90% da lignina original o que corresponde a um número kappa da polpa celulósica entre 14 a 20 para as folhosas.

Cozimentos de urograndis, com 7 anos de idade, avaliados por Carvalho et al. (2004), apresentados na Tabela 2, como média de 2 repetições, mostraram rendimentos depurados acima de 53%, superiores a trabalhos realizados com materiais de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus urophylla* (Barrichelo & Brito, 1977).

Tabela 2 – Características de cozimentos da madeira de urograndis

| Álcali Ativo, % (NaOH) | Rendimento Bruto, % | Teor de rejeitos,% | Rendimento Depurado, % | Nº Kappa | Viscosidade, cP |
|---------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------------|-------------|--------------------|
| 15,5 | 54,7 | 0,2489 | 54,4 | 18,2 | 79,9 |
| 16,8 | 52,7 | 0,0076 | 52,7 | 18,0 | 48,3 |
| 18,1 | 52,9 | 0,0140 | 52,9 | 16,1 | 52,4 |
| 19,4 | 53,1 | 0,0117 | 53,1 | 14,5 | 33,3 |

(FONTE: CARVALHO et al., 2004)

Cozimentos com híbridos de urograndis com 6 anos de idade, realizados por Duarte (2007), apresentaram resultados diferentes de acordo com o local. A árvore com menor consumo de álcali ativo (18,7%) resultou em um rendimento de 58%. Este elevado rendimento em celulose demonstra uma madeira adaptada à indústria de celulose e que passou por programas de melhoramento para este fim.

2.4. Características tecnológicas do *Eucalyptus globulus*

A distribuição natural do *Eucalyptus globulus* é bastante restrita, sendo limitada a pequenas manchas da zona litorânea do Sudeste e Sul da Tasmânia, nas Ilhas Flinders e King entre a Tasmânia e a Austrália, e no estado de Victória, junto ao Cabo Otway e Promotório Wilsons, em altitudes compreendidas entre o nível do mar e 400 metros. A latitude para esta espécie varia de 38 a 43° Sul. O clima é temperado frio, uniforme de úmido a subúmido. As temperaturas médias anuais máximas estão em torno de 21 °C e as mínimas 4 °C. A precipitação média anual varia entre 500 e 1.500 milímetros (Cardoso, 2002).

O *Eucalyptus globulus* há tempos é destaque em outros países na produção de celulose e papel, surgindo como a principal espécie para este fim em Portugal, Espanha, Chile, dentre outros. Em Portugal se encontra a maior área de florestas de *E. globulus* plantadas no mundo (Figura 1). No Brasil, a sua implantação na região sul, possibilitou o surgimento de mais uma fonte de madeira com qualidade e rendimento diferenciados.

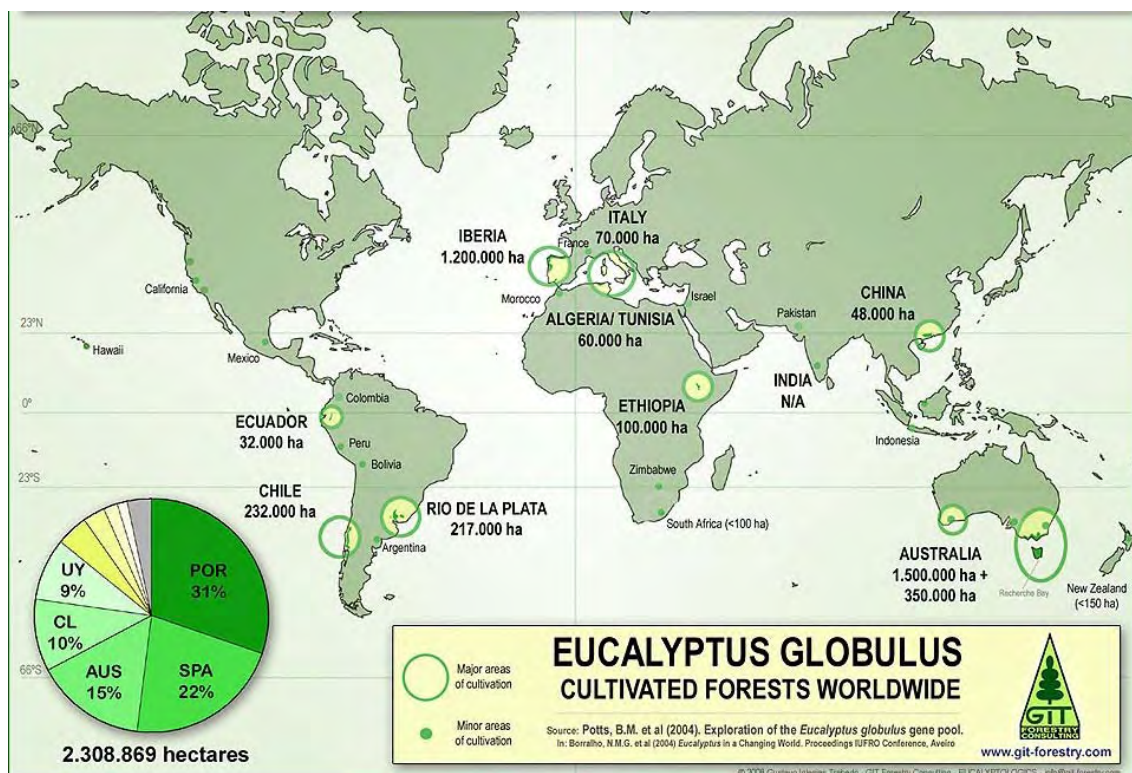


Figura 1 – Florestas de *E. globulus* cultivadas mundialmente.

(Fonte: Eucalyptologics <<http://git-forestry-blog.blogspot.com/2008/04/eucalyptus-globulus-global-timber.html>> Acesso em 10 de out. 2008.)

A espécie de *Eucalyptus globulus* possui interesse no mercado de celulose e papel devido ao menor teor de lignina que esta espécie apresenta em comparação às espécies tradicionalmente usadas no Brasil, bem como as boas características que o papel resultante apresenta. Porém, a grande dificuldade encontrada é a adaptação desta espécie às condições climáticas do Brasil, sendo somente a região sul o local onde melhor se adaptou.

Segundo Rosa et al. (2002), o menor teor de lignina da madeira de *E. globulus* afeta não somente a facilidade de cozimento e o rendimento de conversão em celulose mas, também, as qualidades físico-mecânicas das polpas pela maior capacidade de ligação das fibras e pela maior viscosidade. Quando foram comparados cozimentos kraft de madeiras com distintos teores de lignina, os resultados são muito melhores para as de menor teor de lignina, confirmando que a composição química da madeira é uma característica que

exerce grande impacto sobre o custo, a produtividade e a qualidade do produto final na indústria.

Em estudo de amostragem de madeiras de *Eucalyptus saligna* e *E. globulus* para determinação de lignina klason e extrativos totais (Foelkel, 1998), a madeira de *E. globulus* apresentou teor de lignina significativamente menor que a de *E. saligna*, em média 2,93% menor. Para os extrativos totais, os resultados foram estatisticamente iguais e as médias gerais muito semelhantes para as duas espécies (Guarienti et al. 2000).

Cardoso (2002) realizaram uma otimização do cozimento kraft de madeiras de *Eucalyptus globulus*, aos oito anos de idade, com dois níveis de lignina, alto (23,02%) e baixo (20,53%). Para número kappa 18, as polpas obtidas da madeira com baixo teor de lignina apresentaram rendimento depurado de 53,4% e viscosidade intrínseca de 37,9 cP. As madeiras com alto teor de lignina resultaram em rendimento depurado de 51,6% e viscosidade de 33,6 cP. As madeiras com baixo teor de lignina necessitaram menor dosagem de álcali ativo para deslignificar (17,6%), em relação às madeiras com alto teor de lignina (19,0%), para um mesmo número kappa.

Santos et al. (2004) compararam cozimentos entre dois clones *E. globulus* e verificaram diferenças em carga de álcali e tempo de cozimento, sendo que as diferenças puderam ser explicadas pela composição química das amostras estudadas. O melhor clone possuía menor teor de lignina klason (20,4%) e de extrativos (2,98%), comparado com o clones de qualidade inferior que era, respectivamente, de 22,9% e 3,62%.

Materiais de *E. globulus*, com 9 anos de idade, segundo Borralho (2007), possuem, em média, rendimento de 54% (desvio de 2 a 2,5%) e densidade básica entre 520 e 560 kg/m³ (com desvio de 30 a 40 kg/m³), o que proporciona menor consumo de madeira na indústria de celulose. Das espécies, com expressão comercial, utilizadas nos trópicos, o *E. camaldulensis*, *E. cloeziana*, *E. pellita* e *Corymbia citriodora* possuem densidades superiores ao *E. globulus*, mas rendimentos em polpa muito baixos. Por outro lado, espécies como o *E. grandis*, *E. saligna*, *E. urophylla* e *E. dunnii* proporcionam melhores rendimentos, embora consistentemente inferiores ao *E. globulus*, e com

densidades baixas. A Figura 2 mostra as características de rendimento e densidade básica de espécies de *E. dunnii*, *E. globulus* e do híbrido de urograndis.

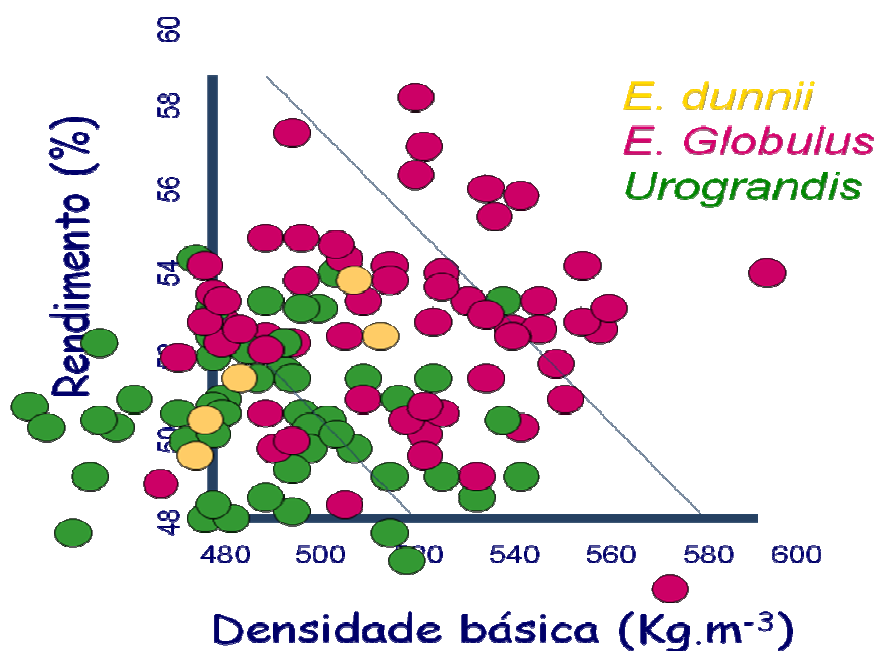


Figura 2 - Rendimentos de polpa celulósica *versus* densidades básicas de vários estudos das espécies de *Eucalyptus dunnii*, *E. globulus* e *Urograndis*. (Fonte: BORRALHO, 2007).

2.5. Espectroscopia

Espectroscopia, de uma maneira geral, é o estudo da interação de radiação eletromagnética (ou fótons) com a matéria. A radiação eletromagnética se distribui em diversas regiões de energia que correspondem a diferentes técnicas de espectroscopia. Assim, existe espectroscopia no infravermelho, visível e ultravioleta. Sendo que o olho humano é sensível à apenas uma pequena faixa de frequências, a região da luz visível do espectro eletromagnético (Figura 3).

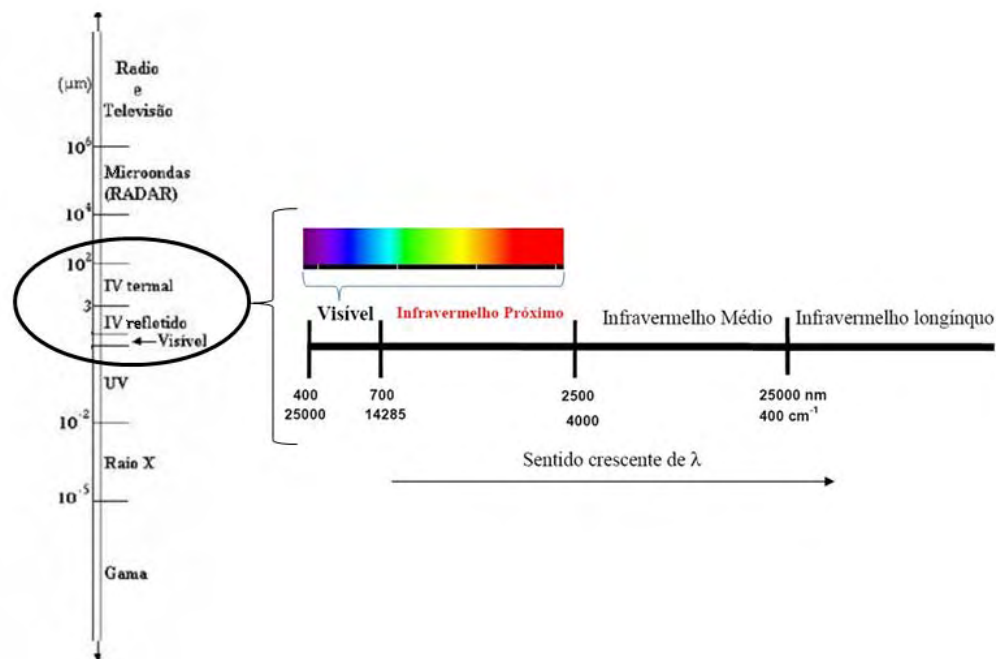


Figura 3 – Espectro da radiação eletromagnética mostrando a região do visível e a região do infravermelho.

2.6. Espectroscopia na região do Infravermelho.

A origem da espectroscopia no infravermelho data do início do século dezanove, com o trabalho pioneiro do músico e astrônomo alemão Frederick William Herschel. Em 1800, durante a execução de um experimento que consistia em utilizar um prisma para separar as faixas espectrais associadas à região espectral do visível, Herschel observou que cada uma das cores decompostas pelo prisma apresentava uma quantidade de energia distinta. Para monitorar a quantidade de energia associada a cada cor, ele teve a idéia de utilizar um termômetro. Para sua surpresa, ele verificou que acima do vermelho, onde não havia luz visível, era a região que apresentava a maior temperatura (Filho, 2003). O trabalho de Herschel foi importante não somente pela descoberta do infravermelho, mas, também, porque ele demonstrou que existem formas de luz que não podem ser observadas pelo olho humano (Neto, 2005).

A região do infravermelho é dividida em três regiões muito importantes, cada uma voltada para um objetivo específico: Infravermelho Distante ou Longínquo, Infravermelho Médio e Infravermelho Próximo (Tabela 3). Como a região de menor comprimento de onda antes do infravermelho é o visível, denomina-se de Infravermelho Próximo a região próxima do visível, de menor comprimento de onda do infravermelho. No Infravermelho Distante ou Longínquo e Médio estudam-se, respectivamente, os espectros de rotação das moléculas e os espectros de vibração molecular; enquanto que no Infravermelho Próximo estudam-se os harmônicos das vibrações moleculares.

Tabela 3 – Região do infravermelho de interesse para análises químicas

| Região | Comprimento de onda (nm)/(Intervalo de número de onda, cm ⁻¹) | Característica medida |
|---------------------------------|---|---|
| Infravermelho Próximo (NIR) | 780 – 2500 nm ou (12.821 – 4000 cm ⁻¹) | Overtones e combinações de bandas de vibrações moleculares fundamentais, especialmente de estiramento e deformações angulares. |
| Infravermelho Médio (MIR) | 2500-25000 nm ou (4000 – 400 cm ⁻¹) | Vibrações moleculares fundamentais: estiramentos, deformações angulares, abano, tesoura. |
| Infravermelho Distante (FIR) | 2,5 x 10 ⁴ a 10 ⁶ nm ou (400 – 10 cm ⁻¹) | Rotações moleculares. |

Fonte: Definição internacional ASTM.

A radiação infravermelha geralmente não é energética o suficiente para causar transições eletrônicas. A absorção desta radiação está muito restrita a espécies moleculares que têm pequenas diferenças de energia entre vários estados vibracionais e rotacionais. Para absorver radiação infravermelha, uma

molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. O momento dipolar é determinado pela magnitude da diferença de carga e a distância entre dois centros de carga. Quando uma molécula que possui essa variação do momento dipolar vibra, uma variação regular do momento dipolar ocorre e surge um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação. Se a frequência da radiação coincidir exatamente com a frequência vibracional natural da molécula, ocorre uma transferência de energia efetiva e resulta em uma variação da amplitude da vibração molecular e a consequência é a absorção de radiação. Do mesmo modo, a rotação de moléculas assimétricas em torno dos seus centros de massa resulta em uma variação periódica do dipolo que pode interagir com a radiação. Nenhuma variação efetiva no momento de dipolo ocorre durante a vibração ou rotação de uma molécula homonuclear, como O_2 , N_2 ou Cl_2 e, conseqüentemente, essas substâncias não podem absorver no infravermelho (Coates, 1999; Skoog, 2002).

2.7. A Espectroscopia na região do Infravermelho Próximo (NIRS)

A “Near-Infrared Spectroscopy” (NIRS) ou espectroscopia no infravermelho próximo é a medição da intensidade da absorção/reflexão de luz infravermelha próxima, (na faixa de 780 a 2500nm), em relação ao comprimento de onda, realizada pela amostra. É tipicamente usada na medição quantitativa de absorção/reflexão e pode ser determinada com um espectrofotômetro, que consiste de uma fonte luminosa, um monocromador, que contém o seletor de comprimentos de onda do tipo de grupos funcionais orgânicos, especialmente O-H, N-H, e C=O, uma rede de difração, um receptáculo para amostras, um fotodetector e uma impressora ou computador (Figura 4). O comprimento de onda selecionado pelo monocromador pode ser

alterado por rotação da rede de difração. O gráfico de reflectância ($\log 1/R$) versus comprimento de onda (λ) é denominado espectro (Nisgowski, 2005).

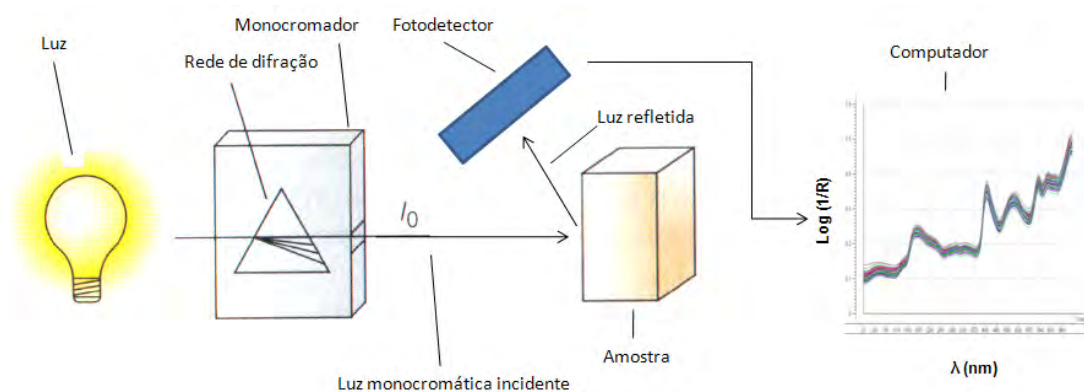


Figura 4 – Esquema de espectrofotômetro de reflectância.

2.8. Princípios físico-químicos envolvidos na NIRS.

A lei de Hooke é umas das leis que regem a espectroscopia vibracional. Esta lei utiliza o modelo mecânico clássico para explicar os movimentos dos corpos. Esta mesma abordagem pode ser aplicada para calcular as vibrações fundamentais de uma molécula diatômica na região do infravermelho médio.

As vibrações moleculares são divididas em duas categorias: estiramentos e deformações angulares. Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos, podendo acontecer de forma simétrica ou assimétrica. O infravermelho ativa as moléculas que podem consistir em modelos com vibrações mecânicas dipolos como mostra o modelo da Figura 5.

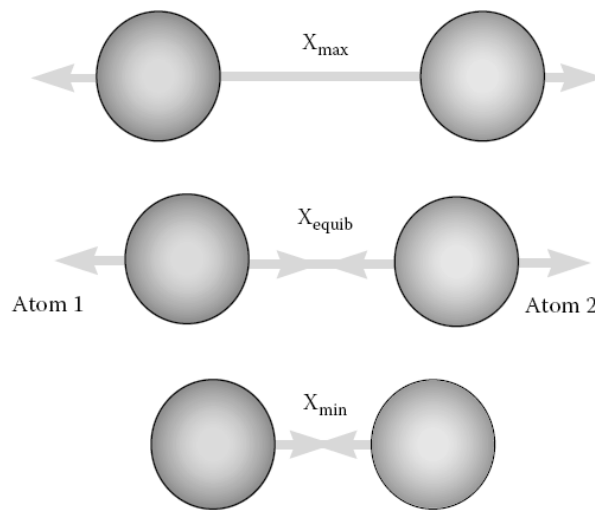


Figura 5 – Modelo da atividade das moléculas com o infravermelho, mostrando uma vibração dipolo entre dois átomos. (Fonte: WORKMAN & WEYER, 2007).

Para a região do infravermelho próximo, a lei de Hooke não se aplica devido ao fato de que essa região é composta de bandas de combinação e sobretons. Desta forma, torna-se imprescindível aplicar o princípio de Franck-Condon, o qual considera a anarmonicidade do sistema.

As bandas de combinação surgem quando uma molécula poliatômica possui dois ou mais modos vibracionais que podem interagir entre si. A banda de combinação resultante é posicionada na frequência que possui valor igual à soma de cada uma das frequências dos módulos vibracionais envolvidos na interação. Por exemplo, a banda de combinação da água ocorre em 1940 nm, e é formada pela interação entre os módulos vibracionais de um estiramento assimétrico a 3500 cm^{-1} e pela deformação angular a 1645 cm^{-1} da ligação O-H da molécula de água. Portanto, a soma desses dois módulos vibracionais ($3500 + 1645 = 5145\text{ cm}^{-1}$) demonstra que a banda de combinação da água deve surgir a 1943 nm.

Os sobretons são transições entre estados vibracionais não consecutivos. As bandas provenientes desse tipo de transição são caracterizadas por apresentarem uma intensidade de 10-100 vezes mais fracas do que a transição entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado.

2.9. Modelo mecânico da vibração molecular.

Por analogia à lei de Hooke, pode-se considerar que uma molécula diatômica é composta de dois corpos sólidos (átomos) de massas (m) distintas e um cabo (ligação química) que os conectam com uma constante de força (k).

No modelo mecânico, os átomos vibram com uma frequência ν_0 , podendo ser representada pela seguinte equação:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

onde μ é a massa reduzida:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2)$$

Na espectroscopia vibracional, o movimento dos átomos de uma molécula está relacionado à energia da molécula. Portanto, para que ocorra variação da energia da molécula, é necessário que a frequência de vibração entre os átomos varie.

A mudança da frequência da vibração de uma ligação está relacionada com o comprimento de onda da radiação que incide sobre a molécula.

As vibrações das moléculas podem ser descritas pelos estiramentos ou deformações angulares entre os átomos de uma ligação química. O estiramento é promovido durante a mudança da distância interatômica dos átomos de uma ligação química, enquanto a deformação angular envolve a mudança no ângulo da ligação entre átomos.

Segundo Neto et al. (2005), os sinais observados são devidos essencialmente a sobretons e bandas de combinação de estiramentos e deformações angulares de transições fundamentais de ligações X-H, em que X representa átomos de oxigênio, nitrogênio, carbono, grupos aromáticos e

também grupos funcionais importantes como os C-O, grupos carbonila, C-N, C-C, entre outros, que sofrem estiramento.

O modelo mecânico proposto segue a lei de vibração harmônica. Entretanto, em sistemas reais as moléculas não são osciladores harmônicos perfeitos, devido à repulsão Coulômbica entre os átomos e/ou dissociação das ligações químicas. Estes fenômenos físicos são responsáveis pela anarmonicidade mecânica da molécula. Por este motivo, é possível observar as bandas de combinações e sobretons na região do infravermelho próximo. Além disso, a intensidade dos sobretons e bandas de combinação dependem do grau de anarmonicidade da molécula (FILHO 2003).

A anarmonicidade mecânica na NIRS está relacionada ao fato de que as ligações envolvendo átomos de hidrogênio vibram com maior amplitude devido à baixa massa do átomo de hidrogênio. Portanto, as bandas de absorção observadas na região do infravermelho próximo surgem dos sobretons das vibrações de estiramento envolvendo grupos funcionais com átomos de hidrogênio ou combinação de módulos vibracionais de estiramento e deformação angular.

As principais regiões espectrais do infravermelho próximo e a natureza da transição vibracional associada a elas se encontram na Tabela 4.

As bandas observadas na região do infravermelho próximo são sobretons ($\Delta\nu = \pm 2, \pm 3, \dots$) e combinações do nível fundamental de vibrações ($\Delta\nu = \pm 1$) com os sobretons. As probabilidades das transições envolvidas nos sobretons são menores que as das transições do nível fundamental e, por este motivo, a intensidade do sinal é menor que o observado na região do infravermelho médio. Devido a este fato, esta região espectral pode ser utilizada na análise de amostras biológicas, pois a intensidade da banda de água é menor, permitindo desta maneira que importantes informações sobre a amostra possam ser extraídas.

Tabela 4– Atribuição das regiões espectrais às possíveis transições vibracionais

| Região Espectral (nm) | Natureza da transição vibracional |
|-----------------------|--|
| 2200-2450 | Estiramento da combinação C-H |
| 2000-2200 | Estiramento da combinação N-H, O-H |
| 1650-1800 | Primeiro sobretons do estiramento C-H |
| 1400-1500 | Primeiro sobretons do estiramento N-H, O-H |
| 1100-1225 | Segundo sobretons do estiramento C-H |
| 950-1100 | Segundo sobretons do estiramento N-H, O-H |
| 850-950 | Terceiro sobretons do estiramento C-H |
| 775-850 | Terceiro sobretons do estiramento N-H, O-H |

Fonte: (FILHO, 2003).

2.10. Aplicação da espectroscopia na região do infravermelho próximo.

As primeiras aplicações industriais de espectroscopia na região do infravermelho eram para qualidade e controle de produção na indústria petroquímica, principalmente para combustíveis, lubrificantes e polímeros, como parte dos esforços industriais durante a segunda guerra mundial. Os instrumentos foram projetados pelas maiores companhias químicas da época (Dow, Shell e Cyanamid) e configurados somente para medidas de absorção na região do MIR.

A espectroscopia no infravermelho próximo não foi considerada inicialmente como uma técnica analítica com algum valor prático, sendo originalmente uma extensão da região do visível que não foi explorada até por volta de 1970. Os primeiros trabalhos que proporcionaram interesse pelo estudo da espectroscopia no infravermelho próximo como ferramenta de análise na indústria foram desenvolvidos na década de setenta pelo grupo de pesquisa do professor Karl Norris, quando este era responsável por um grupo de pesquisa do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos. As limitações tecnológicas da época não permitiram o uso mais abrangente do

infravermelho próximo como atualmente é observado em diversos setores industriais.

A técnica NIRS apresenta como vantagem análises não destrutivas, sem a utilização de produtos químicos, design robusto e compacto, análise múltipla de componentes, velocidade de resultados de análise (menos de um minuto), transferência de calibrações entre equipamentos, além do aumento de produção e contenção dos custos. Como desvantagem, a calibração requer tempo, cuidado e conhecimentos básicos de estatística e computação (CALDEIRA et al., 2008).

Na área florestal, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos com a utilização da região do infravermelho próximo e técnicas de análises multivariadas para a predição de propriedades da madeira, sendo impulsionados com o início da revolução digital, que ocorreu na década de 80.

A Figura 6 mostra vários espectros de infravermelho próximo de amostras de madeira.

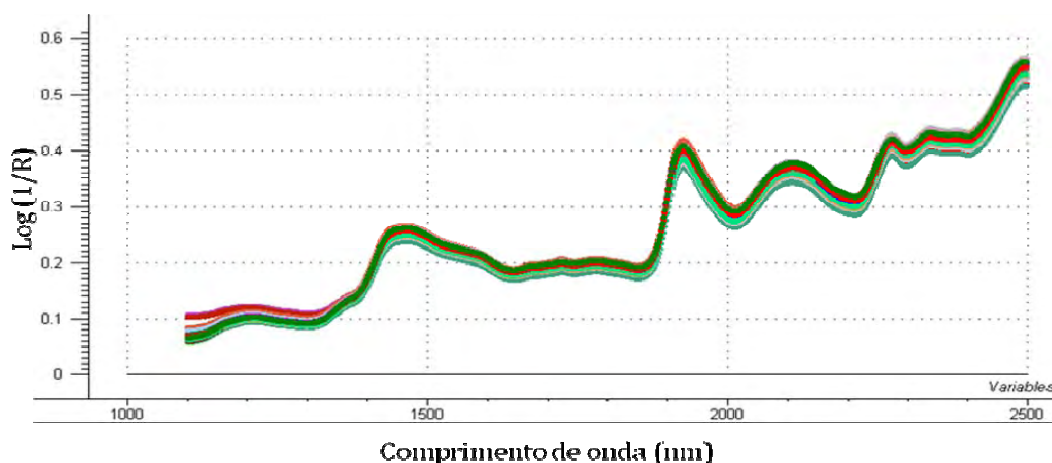


Figura 6 – Espectros de amostras de serragem de madeira.

Desde os anos de 1980, esta técnica tem sido usado para estimar diversas propriedades da madeira. Segundo Schimleck et al. (2005), métodos espectrométricos proporcionam uma rápida alternativa, porém menos precisa, e tem sido utilizada para medir várias propriedades da madeira. Tipicamente,

estes estudos têm estimado propriedades relacionadas com a constituição química da madeira, tais como celulose, lignina, hemicelulose e extrativos (Birkett & Gambino, 1988; Wright et al., 1990; Michell 1995; Schimleck et al., 2000; Raymond & Schimleck, 2002). Outros estudos têm investigado a utilização da espectroscopia NIR para estimativa das propriedades físico-mecânicas da madeira (Hoffmeyer & Pedersen, 1995; Schimleck et al., 1999; Gindl et al., 2001; Meder et al., 2003). Mais recentemente, a espectroscopia NIR, tem sido usada para estimar fibras, comprimentos de fibras e também dimensões da parede celular (Hauksson et al., 2001; Schimleck & Evans, 2004). Em estudos feitos por Schimleck & Evans (2004), dados provenientes do instrumento SilviScan foram usados para desenvolver calibrações para densidade básica, MFA (Anglo de microfibrila), rigidez e características morfológicas da fibra, incluindo coarseness, diâmetro radial e espessura da parede da fibra. Foram encontrados coeficientes de determinação (R^2) de 0,65 para diâmetro radial da fibra e 0,97 para rigidez.

Embora as técnicas espectroscópicas proporcionem um método rápido para estimar as propriedades da madeira, a grande maioria dos estudos espectroscópicos examina a madeira que tenha sido seca ao ar. Segundo Schimleck et al. (2006), existem poucos estudos na literatura que reportam o uso da espectroscopia NIR para estimar as propriedades da madeira verde. Nos estudos de Thygesen (1994) e Schimleck et al. (2006), calibrações desenvolvidas por espectros NIR, coletados de madeira verde e madeira seca foram comparados. Segundo Schimleck et al. (2006) a espectroscopia NIR tem aplicação e pode ser usada pra medir rapidamente muitas propriedades tanto da madeira verde como em madeira seca.

A parte crítica e fundamental é a calibração do aparelho NIRS. Esta calibração consiste em utilizar dados de análises laboratoriais convencionais e correlacionar o espectro infravermelho próximo com as características da amostra. No Brasil, o avanço da técnica para as nossas madeiras e polpas é de fundamental importância para o desenvolvimento do setor florestal. Essa técnica pode permitir a seleção precoce de indivíduos e não destrutivas, através da análise de uma grande quantidade de árvores e, segundo Antti et al.

(2000), poderá ser feito o controle “on-line” dos processos de produção de celulose com o intuito da correção de eventuais erros ou mudanças na característica da matéria prima.

2.11. Calibração multivariada.

Quando o número de objetos e variáveis é elevado, como na calibração multivariada, torna-se absolutamente indispensável a disposição ordenada dos dados em forma de matriz, para facilitar sua manipulação, sendo que, em uma estrutura matricial, cada linha representa um objeto e as colunas, suas respectivas variáveis (Filho, 2003).

A calibração multivariada utiliza modelos matemáticos para estabelecer uma relação entre uma propriedade que possa ser monitorada com alguma outra propriedade de interesse. A calibração multivariada pode ser dividida em duas fases, calibração e previsão (Figura 7). Na etapa de calibração é encontrada uma relação entre as medidas físicas (matriz X, variáveis independentes) e as propriedades de interesse (matriz Y, variáveis dependentes). Na etapa de validação, avalia-se a eficiência do modelo matemático aplicado a um segundo conjunto de amostras. Os dados usados nesta fase recebem o nome de conjunto de previsão.

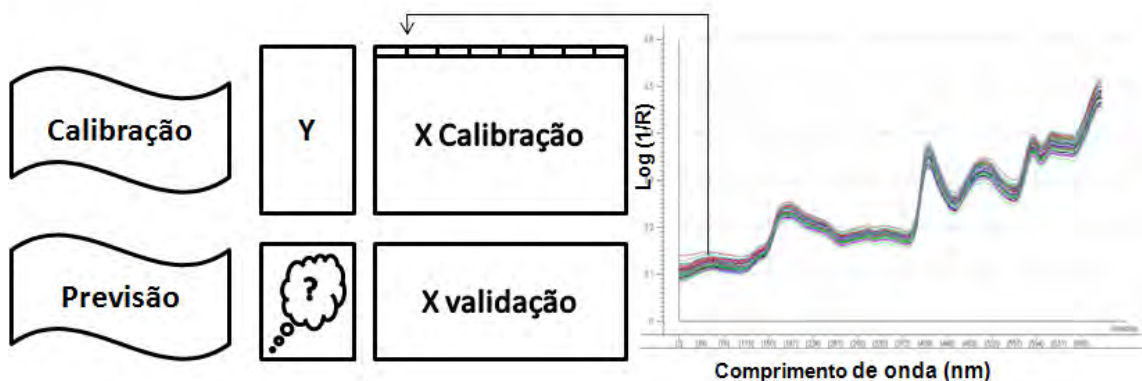


Figura 7 – Dados de espectros organizados para a calibração multivariada.

De acordo com Barthus (1999), são exemplos de métodos de calibração multivariada o PLS (Mínimos Quadrados Parciais), PCR (Regressão a Componentes Principais), MLR (Regressão Linear Múltipla), PLS N – Way, Parafac, Redes Neurais, Algoritmos Genéticos em conjunto com regressão linear múltipla, etc.

2.12. Pré-processamentos de dados.

Segundo Filho (2003), antes de desenvolver um modelo utilizando qualquer dos métodos de calibração multivariada, é aconselhável um pré-tratamento dos dados para eliminar amostras anômalas (*outliers*), minimizar ruídos e informações superpostas de espécies de interesse, bem como de interferentes.

Durante as etapas de aquisição, manipulação, preparação ou condicionamento dos dados, pode-se ter variações nos procedimentos utilizados nas amostras, dando origem a amostras anômalas. Os problemas mais típicos que podem causar o aparecimento de amostras anômalas são os interferentes físicos (espalhamento de luz na amostra), interferentes químicos (instabilidade do analito), composição externa (níveis altos de resposta não linear), erro nos dados de referência (erro na digitalização dos dados), problemas nos dados instrumentais (relação sinal/ruído muito baixa).

Distorções e erros no modelo podem ser evitados pois uma parte da informação espectral poderá não correlacionar diretamente com a propriedade investigada. Martens & Tormod (1989) afirma que, para minimizar este problema, diversos métodos de pré-tratamento têm sido utilizados, como normalização, transformação logarítmica, correção da linha de base, cálculo da derivada, correção multiplicativa de sinal, escalonamento e filtragem digital para remoção de ruído.

A primeira e a segunda derivada são freqüentemente usadas para uma melhor definição de picos que se encontram sobrepostos em uma mesma região e para a correção de linha de base em espectros de madeira. A Figura 8

mostra as características dos espectros originais após passarem por transformações matemáticas de primeira derivada.

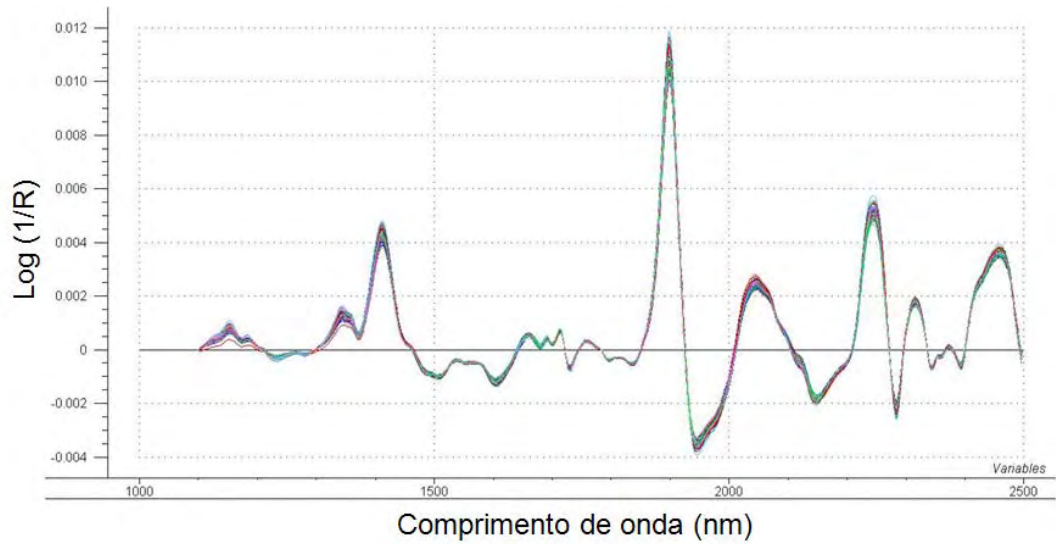


Figura 8 - Derivada de primeira ordem dos espectros de serragem de madeira.

As características dos espectros de madeira, após a segunda derivada dos espectros originais, estão apresentadas na Figura 9.

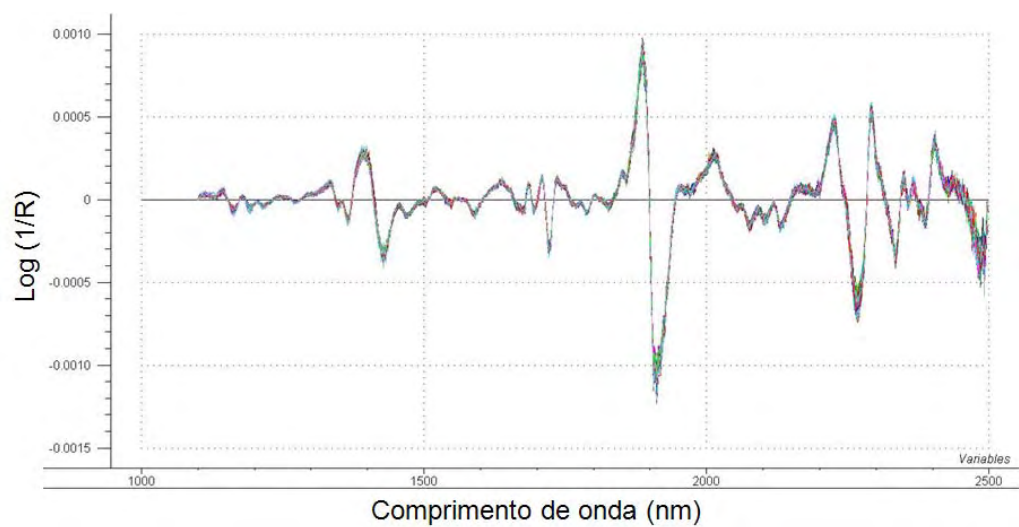


Figura 9 – Derivada de segunda ordem dos espectros de serragem de madeira.

O principal objetivo de transformar os dados originais através dos pré-tratamentos é fazer com que os dados fiquem mais simetricamente distribuídos e também corrigir a forma de relação entre X e Y, para que os modelos se ajustem melhor e forneçam uma precisão mais uniforme (Pasquini, 2003).

Outro procedimento para o pré-tratamento dos dados é a seleção de variáveis que permite eliminar os termos que não são relevantes na modelagem, gerando uma submatriz com apenas as variáveis que possuem informações relevantes para o modelo.

2.13. Métodos de seleção de variáveis.

O refinamento do modelo pode torná-lo mais simples e mais eficiente, sendo possível por meio da redução de variáveis. Pasquini (2003) cita como vantagens de um modelo mais simples ser mais fácil de ser interpretado, o modelo poderá apresentar melhor desempenho nas previsões, se foi removida efetivamente as variáveis ruidosas e futuramente poderão ser utilizadas poucas variáveis para prever os seus valores de resposta.

Porém, deve-se tomar cuidado com a regressão por etapa, verificando os coeficientes de regressão no novo modelo reduzido em relação aos originais. No caso se houver mudança significativa, poderá ser ao fato de que foram removidas variáveis importantes ou devido ao fato de existir um alto grau de colinearidade entre as variáveis X, de forma que seus coeficientes não podem ser interpretados independentemente uns dos outros. Assim, o modelo poderá ser válido e eficiente para realizar previsões mas pode não ser ideal para propósitos de interpretação.

Alguns métodos têm sido descritos recentemente na literatura para implementar seleção de região espectral para melhorar significativamente o desempenho dos métodos de calibração de espectros totais. Esses métodos são chamados métodos de seleção de variáveis, que selecionam regiões específicas do espectro (um comprimento de onda ou um conjunto de comprimentos de onda) em que a colinearidade não é tão importante, gerando modelos mais estáveis, robustos e mais simples de interpretar. Na prática, o

princípio consiste na identificação de um subconjunto dos dados inteiros que produzirão erros de previsão mais baixos. Assim, em espectros vibracionais, por exemplo, os comprimentos de onda que apenas induzem a ruídos, informações irrelevantes ou não-linearidades podem ser eliminados (Neto, 2005).

Vários estudos têm procurado identificar faixas espectrais que expliquem as variáveis de interesse e, na maioria dos casos, segundo Ghasemi et al. (2003), citado por Hein (2008), os comprimentos de onda que incidirem na região da primeira e da segunda harmônicas, que são as regiões mais informativas. Algumas faixas de comprimento de onda são informativas para determinados componentes químicos da madeira.

2.14. Seleção de amostras para calibração.

A medida de distância entre diferentes objetos é normalmente empregada, na quimiometria, para estabelecer o grau de similaridade entre eles possibilitando, desta maneira, determinar correlações entre grupos de amostras (*clusters*). Como consequência, esta ferramenta matemática é freqüentemente usada para detecção de amostras anômalas e seleção de amostras de calibração. Isto é realizado calculando a distância da amostra até o centro do grupo (Filho, 2003).

Entre as técnicas mais difundidas para a medida de distância estão a medida Euclidiana.

A distância Euclidiana é representada pela seguinte equação matemática:

$$DE(p, q) = \sqrt{\sum_{j=1}^J [x_p(j) - x_q(j)]^2} \quad p, q \in [1, N] \quad (3)$$

onde: $x_p(j)$ e $x_q(j)$ são os dados espectrais das respostas instrumentais nos j -ésimos comprimentos de onda para as amostras p e q , respectivamente. J representa o número de comprimentos de onda no espectro.

Ao realizar uma interpretação geométrica da equação Euclidiana, chega-se à conclusão que esta equação é equivalente à equação de uma circunferência. Portanto, a distância Euclidiana parte do princípio que os dados possuem uma dispersão simétrica, sendo o centro da equação determinado pelo centro geométrico espacial do conjunto de dados. Entretanto, este tipo de medida de distância é pouco eficiente em sistemas onde as variáveis têm um alto grau de correlação, como por exemplo, nos espectros de infravermelho próximo. Neste caso, observa-se uma dispersão dos dados em uma direção preferencial do espaço, necessariamente não simétrica. Desta maneira, a distância Euclidiana não é a melhor técnica para afirmar se um ponto pertence ou não a um cluster.

Para contornar este problema surge um algoritmo para seleção de amostras que foi desenvolvido pelos pesquisadores Kennard & Stone (1969). Esse algoritmo tem como objetivo a seleção de um subconjunto de amostras X a partir de um conjunto de amostras Y , sendo que as amostras do subconjunto X selecionado possam representar o máximo da variabilidade do conjunto Y . A seleção inicia-se escolhendo o par (p_1, p_2) de amostras para os quais a distância $d_x(p_1, p_2)$ seja maior. Em cada interação subsequente, o algoritmo seleciona a amostra que apresentar a maior distância em relação a alguma amostra já selecionada. Este procedimento é repetido até o número de amostras que se deseje selecionar seja atingido.

2.15. Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

De acordo com Coscione (2001), o método dos mínimos quadrados parciais é um modelo baseado em variáveis latentes, onde cada variável latente é definida como uma combinação linear das variáveis originais da matriz X (variáveis independentes) ou Y (variáveis dependentes).

A primeira componente principal corresponde ao autovetor associado ao maior autovalor e pela definição é a direção no espaço de X que descreve a máxima quantidade de variância nas amostras. Quando toda a variância de um conjunto de amostras não puder ser explicada por apenas uma componente

principal, uma segunda componente principal perpendicular ou ortogonal à primeira será usada. Após a modelagem, teoricamente a matriz dos quadrados dos resíduos deverá conter apenas a variância não explicada associada ao ruído, uma vez que os fatores são calculados de maneira que expliquem a máxima variância possível associada à propriedade de interesse que se deseja modelar. Além disso, esta técnica também pode modelar algumas não linearidades.

A importância da ortogonalidade das componentes principais é devido ao fato de que somente desta forma pode-se garantir que a nova base gerada resulte de uma combinação de vetores linearmente independentes, portanto constituindo um novo espaço vetorial.

O método dos mínimos quadrados parciais (PLS – Partial Least Squares), de acordo com Filho (2003), foi proposto inicialmente por Herman Wold e é calculado pelo algoritmo NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Squares). Este consiste em escrever a matriz X de posto p como uma soma de matrizes de posto 1, conforme a equação abaixo:

$$X = M_1 + M_2 + M_3 + \dots + M_p \quad (4)$$

Uma matriz de posto 1 pode ser escrita como produto interno de dois vetores, os *scores* (t_h ou u_h) e os pesos ou *loadings* (p_p^T ou q_p^T).

$$X = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + \dots + t_p p_p^T \quad (5)$$

$$X = TP^T + E \quad (6)$$

Da mesma forma, a matriz Y (matriz de variáveis dependentes) também é decomposta como:

$$Y = UQ^T + F \quad (7)$$

Após obter-se as relações externas das componentes principais de X ($X = TP^T + E$) e Y ($Y = UQ^T + F$), realiza-se uma relação interna entre os

scores de X e Y , a fim de se determinar uma relação linear da forma $u_h = b_h t_h$ onde:

$$b_h = u_h t_h / t_h^T t_h \quad (8)$$

O parâmetro b representa o coeficiente angular do vetor que melhor explica a relação existente entre os scores X e Y . Como as componentes principais de X e Y são calculadas independentemente, a relação entre elas não é necessariamente a melhor. Para minimizar este problema, faz-se uma leve rotação nos eixos das componentes principais de forma a não comprometer a ortogonalidade. Esta leve rotação das componentes principais provoca um desvio da direção de maior variância das matrizes originais.

O número máximo de componentes principais obtidos (PCs) é igual ao posto da matriz \mathbf{X} , sendo que nem todas as PCs possuem informações úteis.

Normalmente, as últimas PCs modelam ruído inerente aos dados e, assim, a eliminação dessas PCs freqüentemente diminui a relação sinal/ruído (Filho 2003). Para a determinação do número correto de PC o método mais utilizado consiste no método de Validação Cruzada (CV – do inglês, Cross Validation), que será discutido mais adiante, onde o erro quadrático médio da validação cruzada (RMSECV) é calculado.

O cálculo é realizado para o total de componentes e os resultados de RMSECV são apresentados em um gráfico em função do número de PCs. O comportamento típico para esses gráficos é a observação de um mínimo ou um patamar, que indica a melhor dimensionalidade do modelo de regressão, ou seja, o melhor número de PCs que produziu o menor erro de previsão sem perda significativa da variância dos dados (Neto, 2005).

De acordo com Lopes (2001), citado por Hein (2008), é amplamente empregado o critério de seleção dos componentes principais que apresentam uma variância acumulada acima de 70%.

2.16. Outliers.

“Outliers” representam elementos que são muito diferentes ou que apresentam erros grosseiros quando comparados com a maioria dos dados. Identificar estes elementos torna-se essencial no processo de calibração, caso contrário, os modelos resultantes não serão muito representativos (Barthus, 1999).

A causa pode ser ao longo do processo de coleta e análise de dados, uma vez que muitas ocorrências que podem tornar os resultados indefinidos, errôneos ou impossíveis de serem interpretados (Pasquini, 2003).

A exclusão de algumas amostras é freqüente e, geralmente, contribui para uma melhoria da qualidade da calibração. No entanto, é necessário ser prudente, pois a supressão de uma grande quantidade de amostras *outliers* resulta na diminuição da representatividade.

Os “outliers” podem ser determinados por vários parâmetros, como cálculos de distâncias. Porém, algumas ferramentas gráficas podem auxiliar na detecção de outliers como, por exemplo, a variância residual que mostra a distância de um objeto ao modelo, a “leverage”, que mostra quanto um objeto influencia no modelo. Objetos influentes, isto é, com alta *leverage*, podem alterar a orientação de uma componente do modelo. Por outro lado, um valor de leverage pequeno indica que a amostra em questão influencia pouco na construção do modelo de calibração.

Em um gráfico de *scores*, segundo Pasquini (2003), poderão ser facilmente observados os pontos extremos. Se alguns pontos extremos influenciarem a linha de regressão da sua posição “natural”, estes serão considerados outliers de influência, porém nem todos os pontos extremos são outliers.

2.17. Validação da calibração.

Segundo Pasquini (2003), uma validação pode se parecer muito com uma calibração. A diferença fundamental é que as amostras de teste não são

empregadas para se ajustar o modelo, somente para verificar o desempenho do modelo desempenha com novos dados.

A validação do modelo é indispensável após a calibração de uma propriedade qualquer de um dado material analisado por espectroscopia (Gemperline, 2006). As amostras do lote de validação devem apresentar valores que compreendam o intervalo de dados do lote de calibração e apresentem desempenho muito semelhante em todos os parâmetros de avaliação dos modelos de calibração. A validação do modelo pode ser realizada por dois métodos, a validação externa e a validação cruzada (Workman & Weyer, 2007).

Na validação externa, para se verificar a eficácia da predição dos constituintes, são extraídas aleatoriamente do conjunto de calibração um número de amostras, chamado de conjunto de validação. Com o restante das amostras faz-se a calibração e obtêm-se as equações de regressão para predizer as amostras de validação. A calibração é, então, usada para estimar o valor das propriedades do lote de validação a partir dos seus espectros de infravermelho próximo. Dessa forma, é, então, possível comparar os valores estimados com os valores determinados em laboratório (Burns & Ciurczak, 2008).

O uso de um conjunto separado, considerado um conjunto teste de amostras, constitui a abordagem de validação mais direta. É uma idéia natural de se empregar um segundo conjunto de dados, o mais similar possível ao conjunto de calibração, de forma a estimar o desempenho do modelo em novos dados amostrados da mesma população com a qual o modelo foi construído. E, de acordo com Pasquini (2003), isso pode ser muito oneroso, uma vez que requer uma grande quantidade de objetos além dos empregados no processo de calibração.

Na validação cruzada uma ou mais amostras são removidas das amostras do modelo de calibração e utilizadas como um conjunto de predição. As amostras da predição retornam ao conjunto de calibração e novas amostras são removidas como amostras de predição. Este processo é repetido até que

todas as amostras do conjunto de calibração tenham passado pelo conjunto de predição.

A validação cruzada 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 na construção do modelo de regressão (Simas, 2005). Frequentemente utiliza-se o processo “leave-one-out”, que consiste em retirar, de cada vez, uma amostra diferente do cálculo do modelo.

Sugere-se que a validação cruzada seja usada apenas quando o número de amostras for limitado, em casos que o custo das análises de laboratório é elevado (Pasquini, 2006). Recomenda-se utilizar a validação externa sempre que possível, pois os modelos obtidos usualmente fornecem melhores resultados (Coscione, 2001).

3-MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material genético utilizado

Neste trabalho, foram utilizadas madeiras de híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *E. globulus* e *E. grandis* x *E. globulus*. Esta população foi obtida utilizando polens de *E. globulus* provenientes de árvores selecionadas em Portugal, para fecundar as árvores selecionadas de *E. urophylla* e *E. grandis* na empresa CENIBRA (Celulose Nipo-Brasileira S.A.), localizada no município de Belo Oriente, no Estado de Minas Gerais.

3.2. Localização do experimento

O experimento de campo foi instalado nas regiões de Sabinópolis e Cocais em Minas Gerais (Tabela 5), em áreas da empresa, em abril de 2003, delineado em blocos ao acaso, com 5 blocos, 50 famílias de irmãos completos (cruzamentos controlados) e 8 plantas por parcela. O espaçamento entre árvores utilizado foi de 3,0 m x 2,0 m.

Tabela 5 – Caracterização dos locais de experimento de híbridos de *E.globulus*

| Local | Pluviosidade (mm) | Altitude (m) | Relevo |
|----------------|-------------------|--------------|------------|
| Sabinópolis | | | |
| 18° 33' 56,07" | 1191,2 | 820 - 980 | Ondulado |
| 42° 58' 43,37" | | | |
| Cocais | | | |
| 19° 27' 59,92" | 1291,5 | 995 - 1230 | Montanhoso |
| 42° 48' 12,04" | | | |

3.3. Preparo das amostras para a construção de modelos de calibração.

Foram coletados 652 espectros dos híbridos de *E. globulus* do experimento, aos três anos de idade. Por meio de análises multivariadas, conforme descrito por Sousa (2008), considerando-se a variabilidade da população (espectros coletados), foram selecionadas 75 árvores, que representavam a variabilidade da população dentre as 652, para realização de cozimento kraft e análises químicas das madeiras. Posteriormente, foram construídos modelos de calibração para predição da qualidade da madeira dos outros indivíduos não amostrados.

3.3.1. Coleta e preparo da serragem para leitura no NIRS.

Árvores vivas, por método não destrutivo, foram amostradas pela coleta de serragem, na altura de 1,30m do solo (DAP), com auxílio de uma furadeira elétrica, conforme procedimento de coleta elaborado pela empresa e ilustrado na Figura 10.



Figura 10 - Amostras sendo retiradas da árvore em pé.

As serragens coletadas foram moídas em moinho tipo ciclone, para uniformização da granulometria, e, posteriormente, foram armazenadas em sacolas de papel para facilitar secagem. Após armazenamento por 24 horas em local com umidade e temperatura controladas, foram coletados os espectros NIR. Para obtenção dos espectros, a madeira moída foi compactada manualmente na unidade de leitura do espectrofotômetro (*spinning*). Antes de coletar os espectros, o espectrofotômetro foi calibrado com os padrões de referência do equipamento.

3.3.2. O Espectrofotômetro de Infravermelho Próximo (NIRS).

A leitura das amostras foram feitas no equipamento NirSystem 5000 da Foss Nirs (Figura 11A).

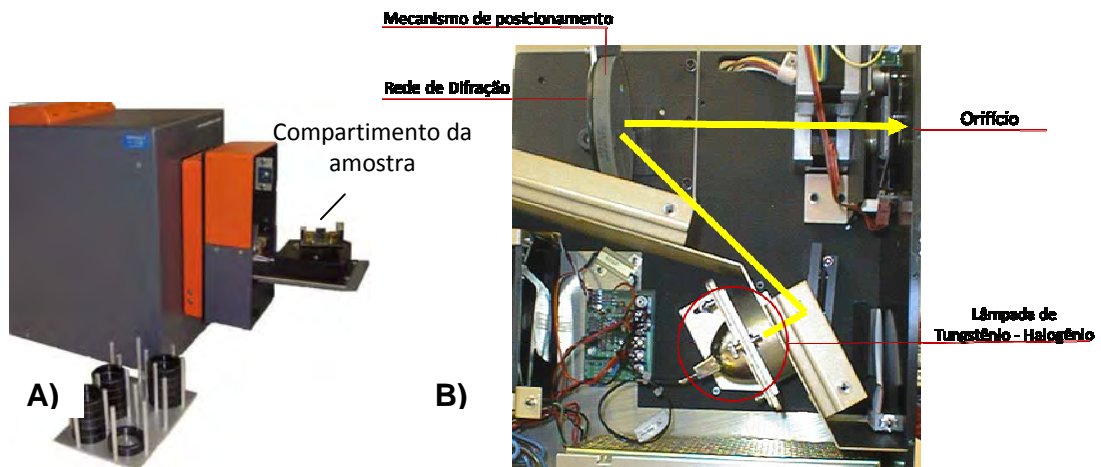


Figura 11 – Espectrofotômetro Infravermelho Próximo (A) e seu funcionamento interno (B).

A Figura 11B mostra o compartimento interno do aparelho, constituído por uma lâmpada incandescente especial que emite radiação na faixa de comprimento de onda em que o equipamento trabalha. Essa radiação é refletida por um espelho na direção de uma rede de difração que separa os diversos comprimentos de onda. A base desta rede é móvel permitindo que o orifício que dá acesso à amostra, localizada no compartimento externo apresentado na Figura 11A, possa ser varrido pelos comprimentos de onda de interesse, um a um. Nas laterais do orifício, há filtros que são responsáveis por eliminar os harmônicos do “arco-íris” gerado pela rede de difração. A precisão do equipamento é ajustada automaticamente por um padrão de poliestireno, que possui quatro picos bem definidos na região de 1100–2500nm, e por um outro padrão de poliestireno, misturado com didímio, uma liga de metal, que apresenta três picos bem definidos na região de 400-1100 nm. Estes picos estão registrados no “software” que faz comparações com os valores obtidos e os valores registrados efetuando assim um ajuste fino do equipamento.

Cada comprimento de onda que incide na amostra pode ser absorvido ou refletido dependendo das concentrações dos constituintes químicos presentes na

amostra. Os detectores captam o que é refletido e enviam para o computador que armazena os valores como $\log(1/R)$, onde R é a razão da refletância entre a amostra e a referência para um comprimento de onda específico.

Os espectros foram coletados a cada 2 nm de comprimentos de onda no intervalo de 1100 a 2500 nm, medindo-se a reflectância para 700 valores de comprimentos de onda.

Para eliminar ruídos aleatórios como, por exemplo, ruídos da rede elétrica, as medidas no aparelho são realizadas 32 vezes para cada amostra e o NirSystem envia ao computador o valor médio de $\log(1/R)$.

O “software” utilizado para coleta dos dados foi o Winisi e com este “software” faz-se também o diagnóstico do aparelho.

Para garantir que variações extremas de temperatura e umidade não interferissem na coleta dos espectros, o equipamento foi mantido numa sala com estes parâmetros controlados.

3.4. Coleta de toretes e preparo de cavacos das árvores selecionadas.

As 75 árvores selecionadas por meio dos espectros NIR foram abatidas e coletadas as medições de DAP e da altura comercial e total. Em cada árvore foram retirados toretes, de 1 metro de comprimento, à 0, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial (diâmetro mínimo de 7 cm), como mostrado na Figura 12.

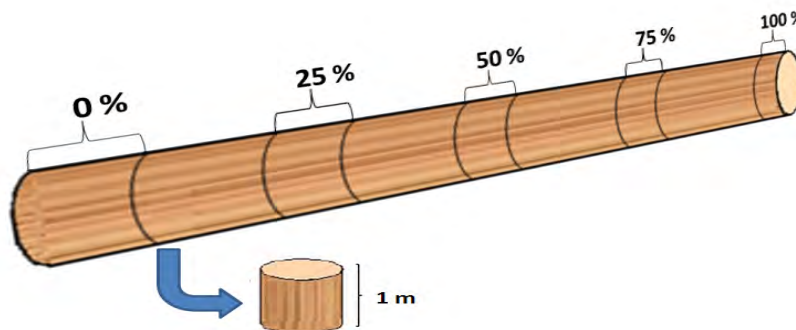


Figura 12 – Amostragem de toretes ao longo do tronco.

Os toretes foram retirados nos troncos que possuíam DAP igual ou maior que 15 cm e para os troncos mais finos foi utilizado todo o fuste da árvore. Estes foram transformados em cavacos por meio de um picador laboratorial de discos. Para alcançar grande homogeneidade, os cavacos foram misturados em um homogeneizador rotativo de 260 litros. Após homogeneização, os cavacos foram classificados em peneira com malha de 16x16mm e foi realizada, também, uma classificação manual para eliminar pedaços de cascas, cavacos com defeitos de corte (cunhas) e madeiras com nós. Depois de classificados, os cavacos foram secados ao ar e armazenados em sacos de polietileno para uniformização e conservação do teor de umidade (Figura 13).



Figura 13 – Preparação dos cavacos para cozimento kraft e análises químicas: (A) peneiramento, (B) classificação manual, (C) secagem; (D) embalagem em sacos de polietileno.

Foram feitas amostragens dos cavacos para determinação do teor de umidade, densidade básica, cozimento kraft e análises químicas.

3.4.1. Determinação da densidade básica da madeira

A densidade básica foi determinada pelo método da balança hidrostática, em duplicata, segundo norma da ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas, pela relação entre o peso absolutamente seco e o volume saturado dos cavacos (Equação 11).

$$\rho_b = \frac{M_s}{V_u} \times 100, \quad (9),$$

onde: ρ_b é a densidade básica (kg m^{-3}), M_s é a massa seca dos cavacos (g) em estufa (105 ± 1 °C) e V_u é o volume saturado dos cavacos (cm^3).

3.4.2. Análises químicas da madeira.

Para as análises químicas foram utilizadas amostras de cavacos processados em moinho Wiley. A serragem produzida foi classificada em peneiras de 40 e 60 mesh, aproveitando-se a serragem que ficou retida na peneira de 60 mesh. As serragens foram acondicionadas em sala com umidade relativa e temperatura controladas, aproximadamente 50% e 25 °C, respectivamente. Todas as análises químicas foram feitas em duplicatas.

O restante da serragem das análises químicas foram utilizadas para obtenção de espectros NIRS.

3.4.2.1. Análise de extrativos da madeira.

As amostras de serragem tiveram seus extrativos removidos com etanol/tolueno (1:2), segundo norma TAPPI (T 204 cm-97), em extratores tipo Soxhlet. Para a realização das extrações em etanol/tolueno (1:2) foram pesados exatamente 2 gramas de amostra absolutamente seca em cadinhos com fundo de vidro sinterizados. O balão de extração foi previamente secado em estufa a 105 °C, resfriado em dessecador, pesado e preenchido com 150 mL do solvente. Foi feita a extração por 5 horas com o solvente e, após este tempo, o solvente foi evaporado até um volume de aproximadamente 20 mL e o balão colocado em estufa a 105 °C. Resfriou-se o material em dessecador e pesou-se, determinando assim a porcentagem de extrativos em etanol/tolueno (1:2) na madeira.

Foram também realizadas extrações em diclorometano (DCM), seguindo-se os mesmos procedimentos para extração com etanol/tolueno.

3.4.2.2. Teor de Lignina total.

Pesou-se 300 mg de serragem livre de extrativos e transferiu-se, quantitativamente, para um tubo de ensaio. Adicionou, por meio de uma pipeta, 3 mL de ácido sulfúrico 72% e manteve-se o conjunto a $30 \pm 0,1$ °C em banho-maria, por 1 hora, misturando, freqüentemente, com bastonete de vidro. Após exatamente 1 hora, diluiu-se a mistura com água, transferindo-a, quantitativamente, com 84 mL de água destilada, para um frasco tipo penicilina de 100 mL de capacidade. Os fracos foram colocados numa autoclave com água, calibrada para 118 °C (27 psi). Aqueceu-se a autoclave, mantendo a temperatura máxima por 60 minutos. Filtrou-se a mistura, ainda quente, em cadinho de vidro sintetizado, previamente preparado com uma camada de amianto lavado com ácido (2-3 mm de espessura) e tarado. Lavou-se o resíduo de lignina retida no cadinho com água destilada, até completa remoção do ácido. O cadinho, com a lignina, foi seco em estufa, a 105 ± 3 °C, até peso constante. Determinou-se o peso

de lignina e, finalmente, calculou-se o teor de lignina do material lenhoso, como lignina insolúvel (TAPPI T 222 om-88). O filtrado foi avolumado para 1.000 ml e mediu-se a lignina (solúvel) em espectrofotômetro UV/Visível, conforme Goldschimid (1971). A lignina total calculada como a soma da lignina solúvel e a lignina insolúvel.

3.4.3. Cozimento kraft da madeira.

Os cozimentos kraft foram realizados em um sistema de digestor batch computadorizado, como mostrado na Figura 14. O sistema é dotado de um digestor com quatro reatores, uma caixa de lavagem com tela de aço inox de 150 mesh, um “hidrapulper” laboratorial de 25 litros para individualização das fibras e um depurador de celulose dotado de placa com perfuração de 0,2 mm, conforme descrito em publicação de Gomide et al (2004).

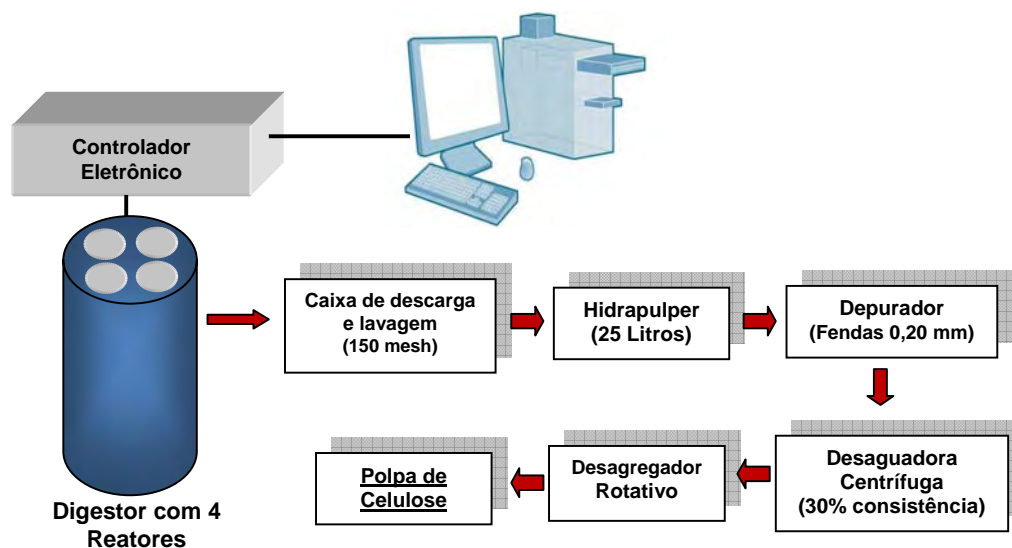


Figura 14 – Esquema representativo do Sistema Batch Computadorizado para produção e depuração da polpa celulósica.

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

Após os cozimentos, os cavacos foram descarregados dos reatores e lavados exaustivamente com água à temperatura ambiente, utilizando tela de aço inox de 150 mesh. A individualização das fibras foi realizada em “hidrapulper” laboratorial numa consistência de aproximadamente 0,6%. A depuração da celulose foi realizada em depurador laboratorial Voith. A celulose, após lavagem, desfibramento e depuração, foi desaguada em centrífuga a uma consistência de cerca de 30% e, depois de desagregação mecânica, foi armazenada em saco de polietileno para análises posteriores.

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

Foi realizada análise de regressão de cada conjunto de quatro cozimentos realizados simultaneamente, estabelecendo-se equações para correlacionar álcali ativo com número kappa e número kappa com rendimento depurado, viscosidade

e álcali residual. Pelo uso das equações, foi determinado o álcali ativo necessário para obter número kappa 17,0 e o rendimento, a viscosidade e o álcali residual correspondentes ao número kappa 17,0. Uma descrição detalhada da metodologia utilizada para os cozimentos esta apresentada em publicação de Gomide et al (2004).

3.5. Calibração do modelo.

Os valores de refletância das amostras, que foram coletados nos diversos comprimentos de onda pelo espectrofotômetro NIR, foram enviados para o computador, onde foram associados os valores dos espectros com as concentrações dos constituintes químicos das amostras.

Para calibração do modelo foi usado o “software” The Unscrambler 9.6. A análise de regressão utilizada foi por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) para estabelecer a relação entre as informações contidas nos espectros e as características de interesse. Os modelos foram ajustados com o número de componentes principais (PC) necessário para fornecer o melhor ajuste. O número de componentes principais adotado para cada modelo foi o valor que minimizou o erro padrão médio (RMSEP) e aumentou o coeficiente de determinação (R^2) da validação, sendo este obtido através do coeficiente de correlação (R).

O método de validação utilizando um conjunto teste, ou seja, validação externa constituída por 10 amostras, para cada propriedade foi adotado para a validação dos modelos de calibração, como mostra a Figura 15, abrangendo as seguintes etapas: (1) os valores de 65 espectros medidos (X) e os resultados de laboratório destas mesmas amostras (Y) passaram pela etapa de ajustamento do modelo; (2) o teste do modelo foi realizado utilizando-se 10 amostras externas e realizadas as predições dos parâmetros desejados com o modelo ajustado; (3) o teste de precisão do modelo, que considera o residual gerado pelo modelo através das medidas de laboratório e a predição que, para o modelo ser considerado bom, o resíduo deverá ser o mínimo possível.

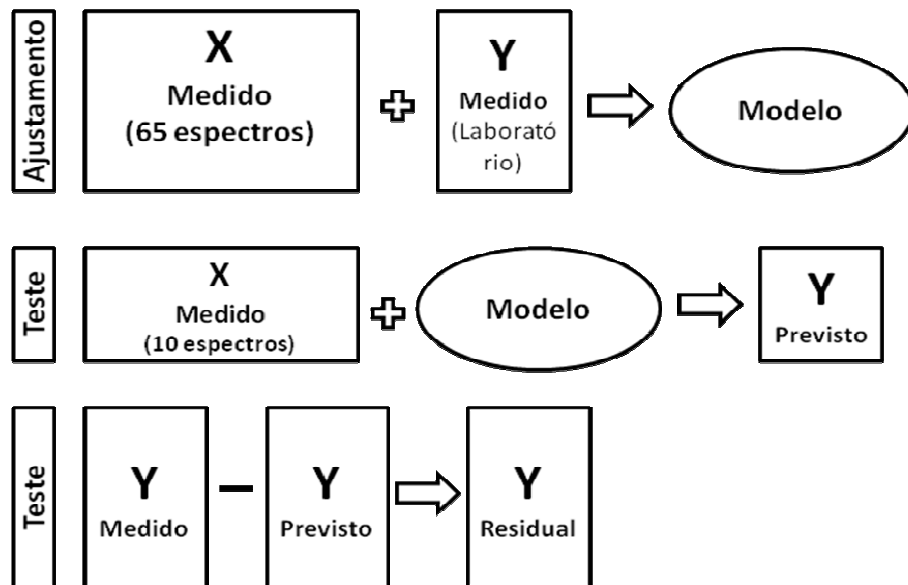


Figura 15 – Validação por meio de conjunto teste.

Para as calibrações foram utilizados os espectros originais das amostras e também tratamentos matemáticos espectrais de primeira ou segunda derivada, pelo método Savitzky-Golay (Savitzky & Golay, 1964).

Amostras anômalas, com alto “leverage” e alta variância residual, visivelmente diferentes do restante das amostras, foram detectadas em análises gráficas como *outliers* e foram excluídas dos modelos.

3.6. Seleção das calibrações.

Para desenvolvimento dos modelos calibrados para predição foram adotados os seguintes critérios de seleção:

- Coeficiente de determinação (R^2), obtido através do coeficiente de correlação cruzada do modelo (R), com valores mais próximos de 1,0;
- Erro padrão médio da validação cruzada (RMSECV) e erro padrão médio da predição (RMSEP), com valores mais próximos de zero;

- Número de componentes principais PLS (PC's) com o menor valor possível, porém adequado para cada modelo, ajustado pelo “software”.

O coeficiente de correlação foi obtido através da Equação 10.

$$R = \frac{n(\sum XY) - (\sum X)(\sum Y)}{\sqrt{(n\sum X^2 - (\sum X)^2)(n\sum Y^2 - (\sum Y)^2)}} \quad (10)$$

O RMSECV foi calculado de acordo com a Equação 11.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (11),$$

onde: y_i valor conhecido do constituinte de interesse da amostra i ; \hat{y}_i é o valor estimado do constituinte de interesse da amostra i , estimado usando a calibração; n é o número de amostras usadas para o desenvolvimento da calibração.

O RMSEP mede a eficiência do modelo de calibração na predição da propriedade de interesse em um lote de amostras desconhecidas, diferente das amostras que compõem o lote de calibração.

4-RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Amostragem dos híbridos para calibração do modelo.

Os espectros das 652 amostras dos híbridos de *Eucalyptus globulus* são mostrados na Figura 16, representando o número de amostras e número de comprimentos de ondas na forma matricial.

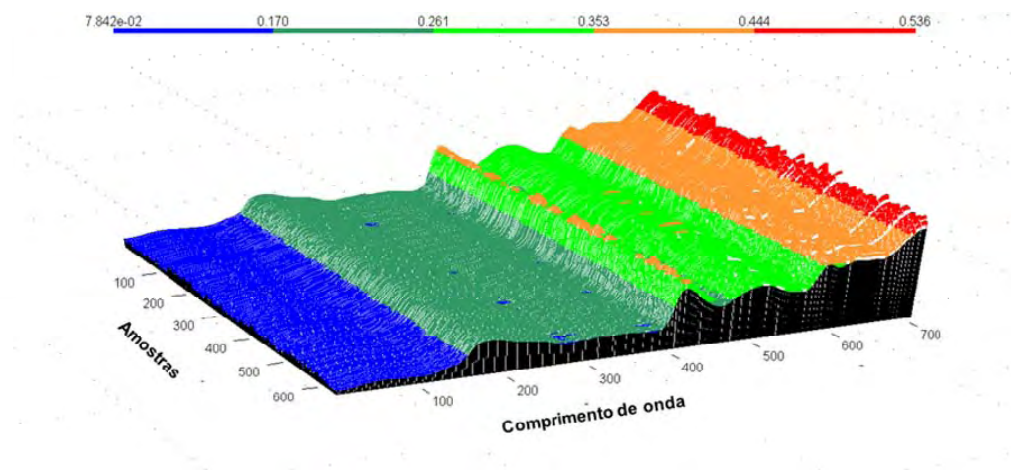


Figura 16 – Espectros originais das 652 amostras de serragem e suas reflectâncias nos 700 comprimentos de ondas (nm).

Dos 652 espectros coletados nas serragens do DAP, 75 foram selecionados para a calibração do modelo de regressão multivariada, através do algoritmo de Kennard & Stone (1969). Para esta seleção, procurou-se representar a variabilidade do experimento, como mostrado no gráfico de scores da Figura 17, resultante da análise de componentes principais (PCA). Neste gráfico estão representadas todas as árvores do experimento e as amostras selecionadas (em destaque) para o processo de calibração. Pode ser verificado que a primeira componente principal (PC1) explica 77% da variabilidade das amostras e a segunda componente principal (PC2) explica 19% da variação dos dados. As duas componentes principais conseguem prever, juntas, 96% de variação nos dados.

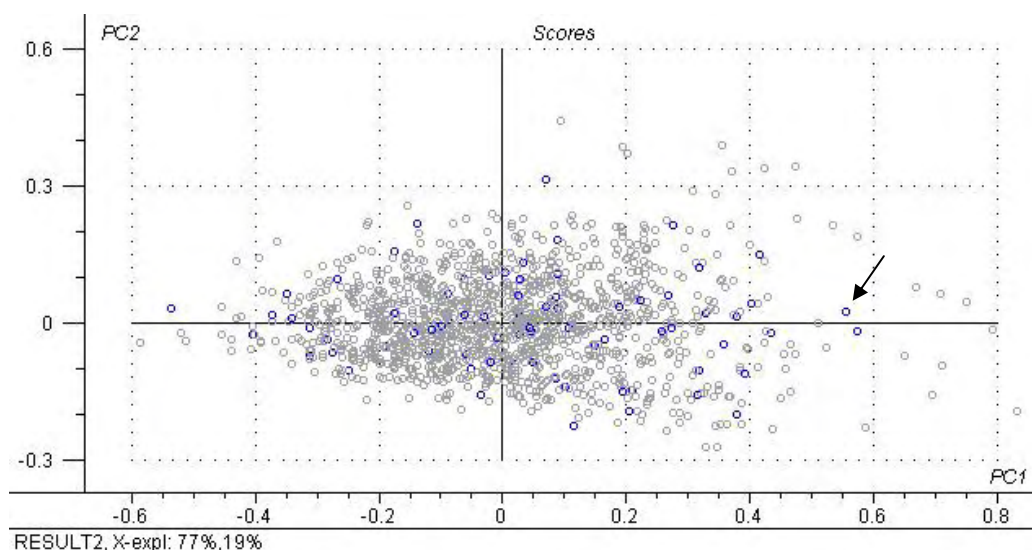


Figura 17 – Gráfico de scores indicando as 75 amostras (em destaque) utilizadas para a calibração do modelo.

Para fins de comparação das características silviculturais e também da qualidade da madeira dos híbridos de *E. globulus*, foi utilizado um clone híbrido de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis*, popularmente conhecido como urograndis, que

representava as maiores áreas plantadas na empresa, localizado na mesma região do experimento e com a mesma idade.

4.2. Características silviculturais

Nas Figuras 18, 19 e 20 encontram-se as medidas de DAP (Diâmetro à Altura do Peito) e as alturas comerciais e totais, respectivamente, das 75 árvores que foram utilizadas neste estudo. Estas árvores amostradas foram selecionadas por apresentarem variabilidade das características espectrais e silviculturais necessárias para a calibração.

As árvores dos híbridos de *E. globulus*, aos três anos de idade, apresentaram em média DAP de 14 cm, um pouco acima do clone de urograndis que apresentou DAP de 12,7 cm. O DAP máximo alcançado foi de 23,1 cm, e o mínimo de 6,0 cm.

A altura comercial (considerada até 7 cm de diâmetro) foi bastante variável entre as árvores selecionadas. Em média a altura comercial foi de 12,2 m, também acima da altura comercial do clone de urograndis que foi de 8,0 m. A maior altura comercial foi de 20,3 m e a menor foi de 3,0 m. As alturas comerciais não mostradas no gráfico foram iguais à altura total das árvores, pois estas não apresentaram no DAP o diâmetro mínimo de 7 cm.

A altura total média dos híbridos de *E. globulus* foi de 18,4 m, 3,3 m superior ao do clone de urograndis. A altura total máxima alcançada pelo híbrido foi de 25 m e a mínima foi de 7,5 m.

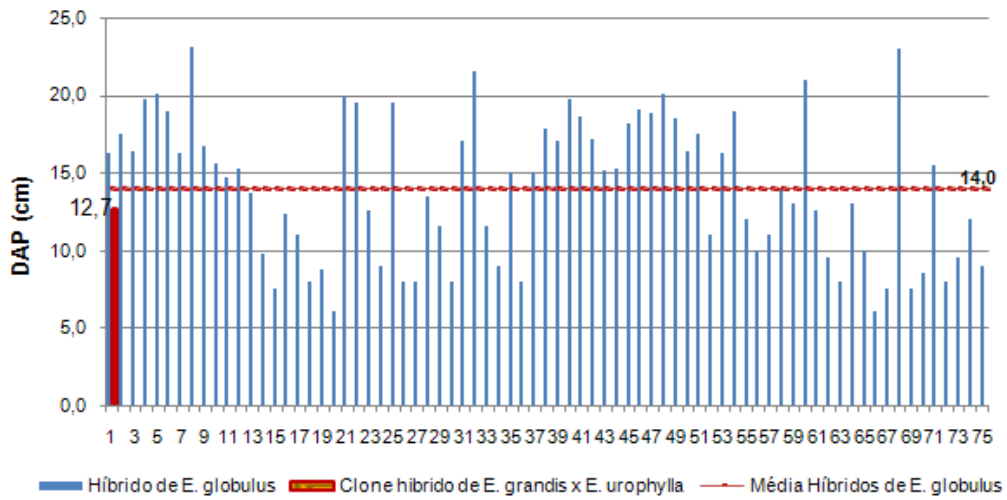


Figura 18 – DAP dos 75 híbridos de *E. globulus* e do clone de urograndis aos três anos de idade.

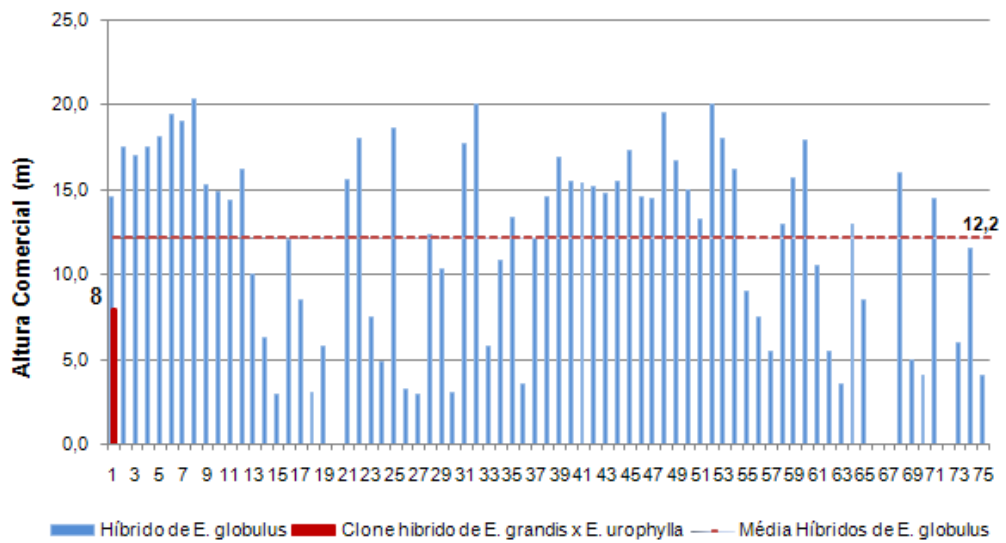


Figura 19 – Alturas comerciais dos híbridos de *E. globulus* e do clone de urograndis.

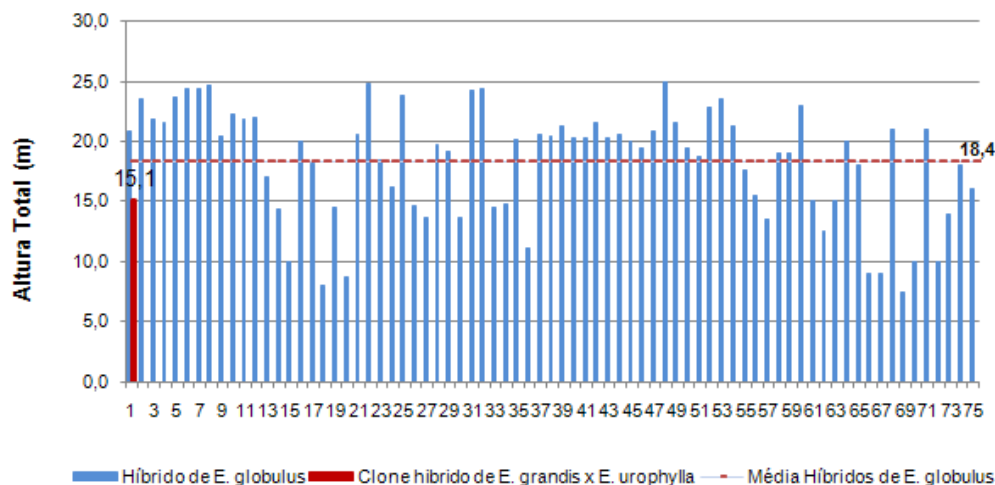


Figura 20 - Alturas totais dos 75 híbridos de *E. globulus* e do clone de urograndis.

O crescimento de uma árvore é em função de vários fatores, como os genéticos, condições climáticas, práticas silviculturais, nutrientes no solo, disponibilidade de água e a interação entre estes fatores, o que gera a variabilidade natural da madeira entre espécies e dentro da própria espécie (Santos, 2008). A influência destes diversos fatores mostrou a diferença de adaptação dos híbridos de *E. globulus*, por causa principalmente da carga genética de cada indivíduo, tendo proporcionado indivíduos superiores no crescimento em altura e diâmetro e outros que não se adaptaram muito bem ao sítio.

A qualidade da polpa celulósica não é altamente dependente dos aspectos silviculturais e, segundo Barrichelo (1992), citado por Ferreira (1994), é necessário considerar também os fatores químicos, anatômicos e físicos da matéria-prima.

4.3. Resultados das análises laboratoriais para calibração dos modelos NIRS.

Os resultados de densidade básica, das análises químicas da madeira e dos cozimentos kraft para número kappa 17 de todos os indivíduos, identificados de 1 a 75, usados para a calibração do modelo NIRS, se encontram no Anexo 1.

4.3.1. Densidade básica da madeira.

Na Figura 21 são mostradas as densidades básicas dos 75 híbridos de *E. globulus*, que apresentaram média 469 kg m⁻³, superior à do clone de urograndis da empresa (455 kg m⁻³). Os valores de máximo e mínimo foram de 570 e 400 kg m⁻³, respectivamente.

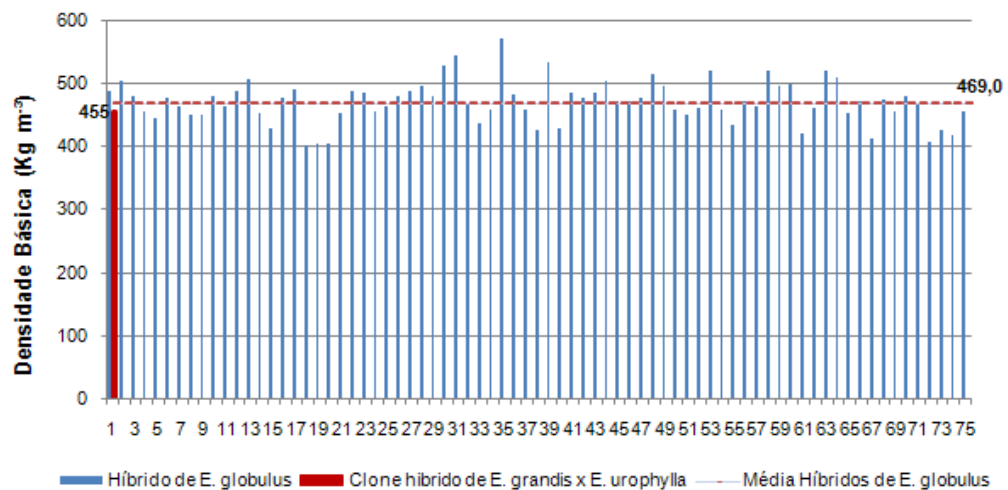


Figura 21 – Densidades básicas das madeiras (kg m⁻³) dos híbridos de *E. globulus* aos três anos de idade.

Dentre as 75 árvores amostradas, as densidades básicas, acima de 500 kg m⁻³, estão apresentadas na Figura 22. Os híbridos apresentaram densidade

básica média de 522 kg m⁻³, superior à do clone de urograndis que foi de 455 kg m⁻³. A densidade básica máxima alcançada foi de 570 kg m⁻³ (híbrido 35) e a mínima encontrada foi de 504 kg m⁻³ (híbridos 2 e 44). Considerando que as avaliações dos híbridos foram aos 3 anos de idade, de acordo com Alencar (2002), o aumento da idade do plantio deverá resultar em acréscimo da densidade básica das madeiras, no caso de estudos com híbridos de *E. grandis* x *E. urophylla*.

Gomide et. al (2005) informam que na implantação de novos projetos de indústrias de celulose no Brasil tem sido implantadas florestas com densidades básicas da madeira próximas a 500 kg m⁻³, variando em um intervalo preferencial de 500 a 530 kg m⁻³.

Rosa (2003), trabalhando com espécies *E. globulus* aos oito anos de idade, provenientes de sementes, com qualidades silviculturais superiores, tendo como critério inicial de seleção a aparência e o desenvolvimento das árvores, considerando altura dominante, DAP superior, retidão do fuste, desrama natural, resistência a pragas e doenças, encontrou valores de densidade básica com média de 531 kg m⁻³, com um máximo de 580 kg m⁻³ e mínimo de 461 kg m⁻³.

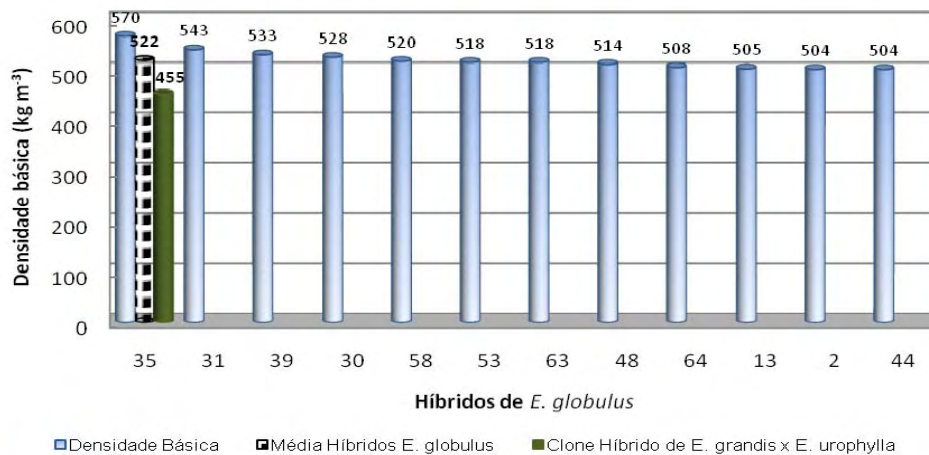


Figura 22 – Densidade básica da madeira (kg m⁻³) dos melhores híbridos de *E. globulus* aos três anos de idade.

4.3.2. Análises químicas da madeira

4.3.2.1. Extrativos da madeira

Na Figura 23 são mostrados os teores de extrativos em etanol/tolueno dos 75 híbridos de *E. globulus*. A média geral foi de 1,3%, inferior ao encontrado para o clone de urograndis (1,52%). O menor teor encontrado foi de 0,8% e o maior foi de 2,6%.

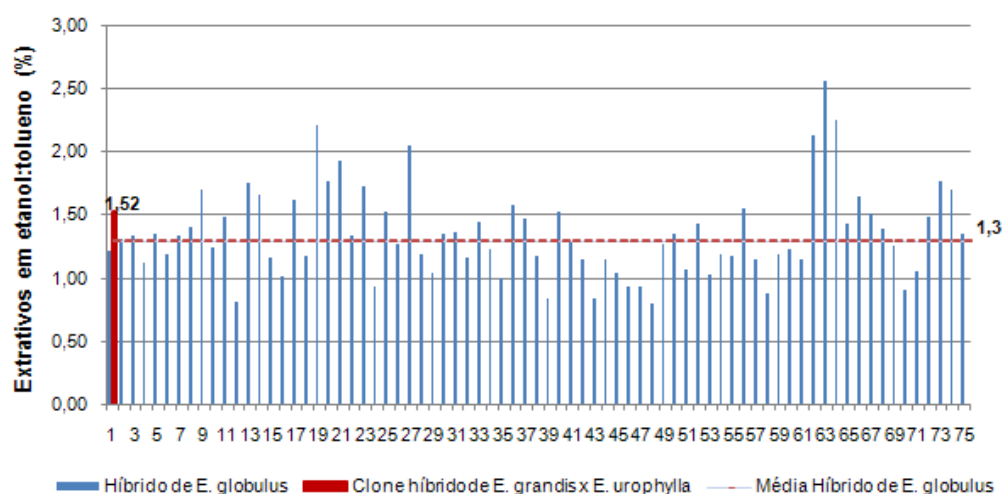


Figura 23 - Teores de extrativos em etanol/tolueno das madeiras dos híbridos de *E. globulus* aos três anos de idade.

Os menores teores de extrativos solúveis em etanol/tolueno das madeiras dos híbridos de *E. globulus* estão apresentados na Figura 24. A média desses 12 híbridos de *E. globulus* foi de 0,91%, com máximo de 1,02% (híbrido 53) e mínimo de 0,80% (híbrido 48). Para o clone de urograndis o teor de extrativos foi 1,52%, acima da média para os híbridos.

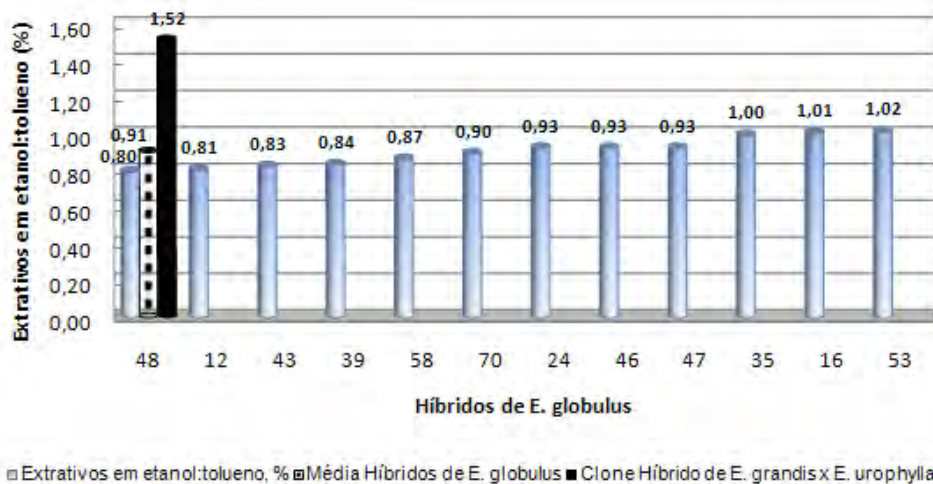


Figura 24 – Híbridos de *E. globulus* com os mais baixos teores de extrativos em etanol/tolueno aos três anos de idade.

Segundo Alencar (2002), o teor de extrativos da madeira não tem um padrão definido de variação com a idade, mas no estudo realizado aos três anos de idade foi encontrado teores de extrativos de 3,82% para híbridos de *E. urograndis*.

Reis et al. (2003) encontraram teores de extrativos para *E. globulus*, com 4 anos de idade, de 1,57% e para o *E. saligna*, com mesma idade, um teor de 1,56%.

Neto et al. (2005) estudaram os teores de extrativos de diferentes espécies (*E. globulus*, de Portugal, *E. grandis* e *E. urograndis*, do Brasil, *B. pendula* da Suécia e *A. mangium* da Indonésia), utilizadas em processos industriais, e encontraram os menores valores para o *E. globulus*, que foi de 1,72%.

De acordo com Gomide et al. (2005), espécies com maiores teores de extrativos deverão apresentar menor rendimento da polpação, devido à remoção dos extrativos.

Os resultados das análises de extrativos solúveis em DCM (diclorometano), dos 75 híbridos de *E. globulus*, são apresentados na Figura 25. A média geral dos híbridos foi de 0,3%, superior ao do clone de urograndis da empresa (0,16%),

porém haviam indivíduos com valores mínimos de 0,06% e valor máximo encontrado de 0,7%.

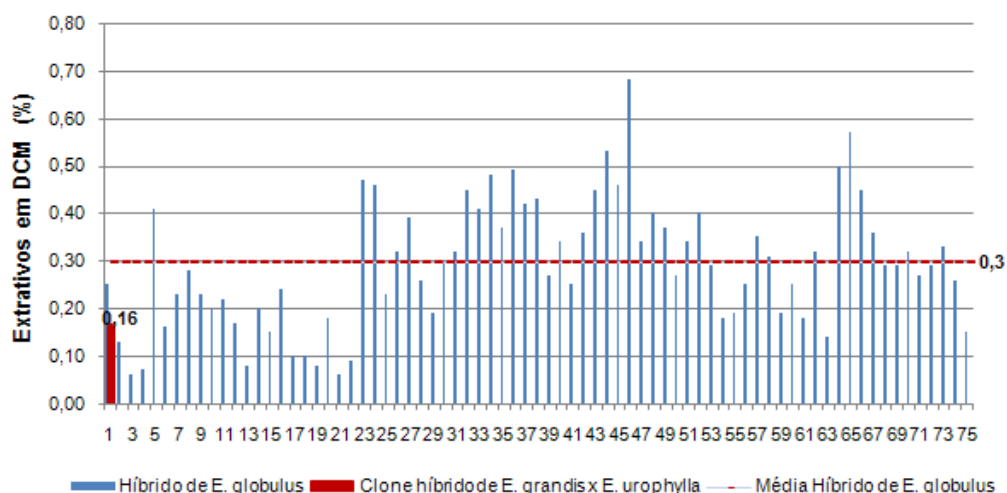


Figura 25 - Teores de extrativos em diclorometano (DCM) das madeiras dos híbridos de *E. globulus* aos três anos de idade.

Os extrativos hidrofóbicos, solúveis em diclorometano, são fontes potenciais de formação de “pitch”. Estes extrativos apresentaram variação desde 0,06 (híbrido 3 e 21) até 0,17% (híbrido 12) nos 14 híbridos de *E. globulus* com os menores teores destes constituintes, como mostrado na Figura 26. A média do teor de extrativo do clone de urograndis foi de 0,16%, acima da média encontrada para os híbridos.

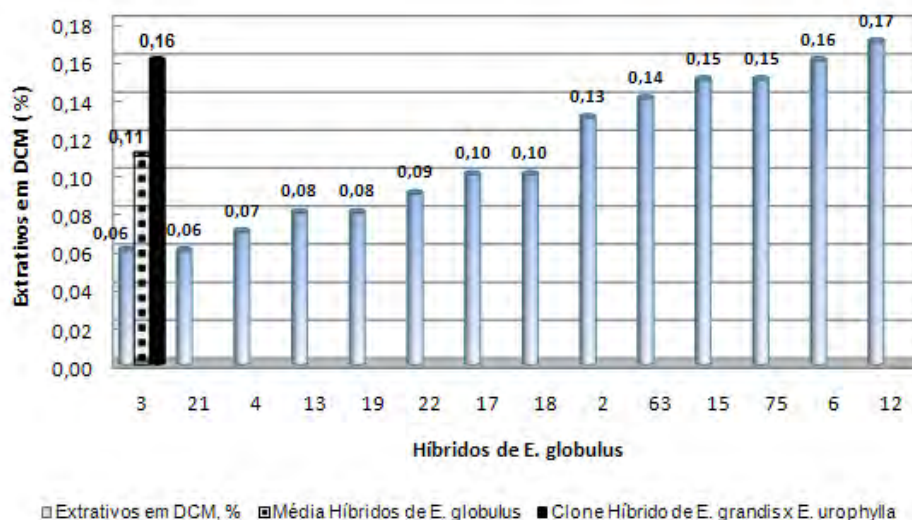


Figura 26 – Os 14 mais baixos teores de extrativos em diclorometano da madeira dos híbridos de *E. globulus* aos três anos de idade.

Nos últimos anos, medidas de prevenção da formação de pitch nas fábricas nacionais de celulose têm sido adotadas, como por exemplo, a seleção de espécies com menores teores de extrativos ou tem sido adotadas medidas de controle, como a utilização de talco, para evitar os efeitos prejudiciais do pitch resultante dos extrativos.

4.3.2.2. Lignina.

Os teores de lignina Klason total, solúvel e insolúvel estão apresentados na Figura 27. A média do teor de lignina total dos híbridos de *E. globulus* foi 31,7%, com máximo de 34,7% e mínimo de 27,2%. A lignina Klason insolúvel apresentou média de 27,2%, com máximo de 29,9% e mínimo de 22,9%. Para o teor de lignina solúvel a média foi de 4,5%, teor máximo de 5,5% e mínimo de 3,3%.

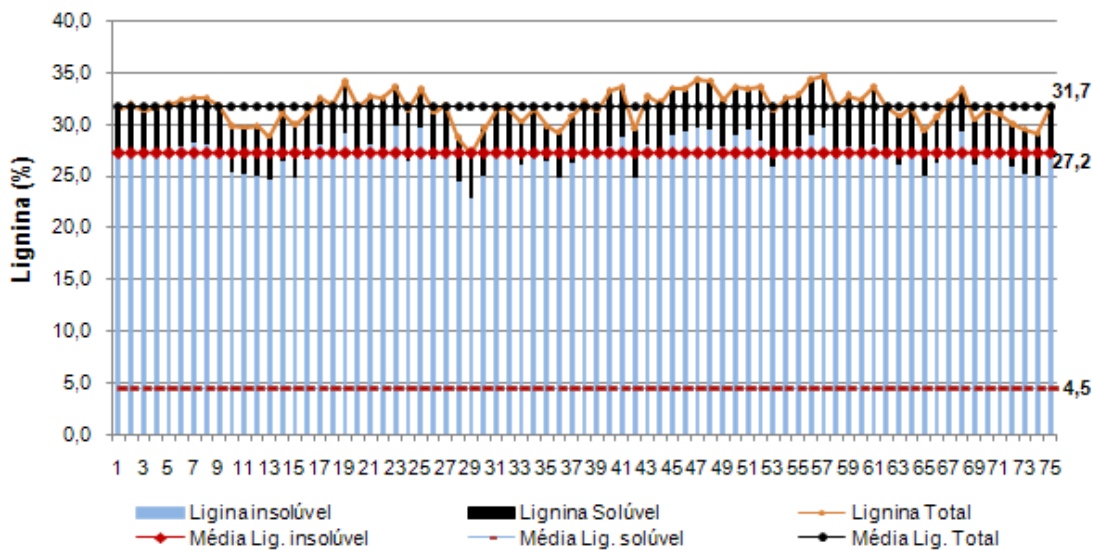


Figura 27 - Teores de lignina das madeiras dos híbridos de *E. globulus* aos três anos de idade.

Os híbridos com os menores teores de lignina total estão apresentados na Figura 28. Nesta Figura pode ser observado que a média do teor de lignina Klason dos híbridos foi 29,2%, valor superior ao do clone de urograndis (27,9%), porém o híbrido 29 apresentou teor inferior ao do clone de urograndis (27,2%).

A média do teor de lignina Klason (lignina insolúvel em ácido) dos híbridos de *E. globulus* foi superior (25,0%) ao clone de urograndis (24,1%). Entretanto, o híbrido 29 destacou-se com o mais baixo teor de lignina (22,9%), teor próximo aos descritos em literatura por Rosa, 2003, (21,9%), Reis, 2003, (22,4%) e Ferraz et al., 2000 (22,4%).

Em média, os híbridos apresentaram teor de lignina solúvel em ácido de 4,5%, valor que pode ser considerado alto em relação aos encontrados para outras espécies de *Eucalyptus* como, por exemplo, o clone de urograndis deste estudo que apresentou teor de 3,8%. Informações de literatura demonstram que este teor de lignina solúvel poderia ser considerado elevado para a espécie de *E. globulus*. Por exemplo, Ferraz, et al. (2000) encontraram teores de 4,5% de lignina

solúvel para o *Eucalyptus globulus* com 20 anos de idade e Miranda et al. (2001) encontraram teores de 4,3% para árvores com 7 anos de idade.

Com o aumento da idade o teor de lignina em geral tende a diminuir, pois as espécies mais novas tendem a possuir maior proporção de madeira juvenil, que é mais rica em lignina que a madeira adulta, assim também como a relação siringila/guaiacila tende a diminuir com o aumento da idade (Vital et al. 1984).

Lignina determinada como solúvel em ácido provavelmente representa uma fração da lignina menos resistente e mais fácil de ser removida na polpação Kraft, o que seria uma vantagem tecnológica da lignina do *E. globulus*, tendo uma alta relação siringila/guaiacila que, conforme demonstrado por Magaton et al. (2006), atinge valores de 4,3 mol/mol. Essa alta relação S/G encontrada para o *E. globulus* seria dado ao maior número de lignina siringila, (presença de dois grupamentos metoxilícos em sua estrutura), que apresenta assim uma forma mais reativa, sendo esta mais fácil de ser removida.

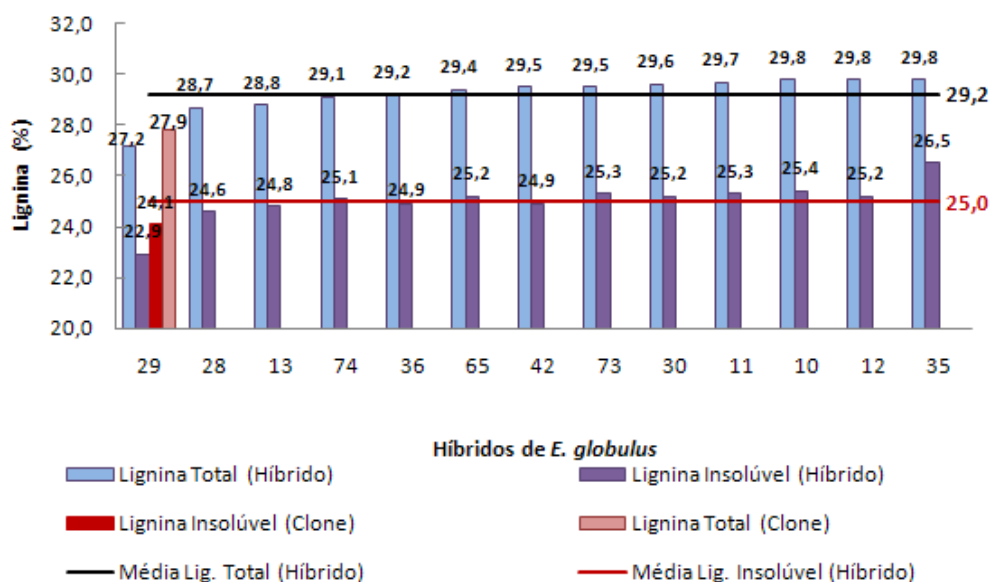


Figura 28 – Os mais baixos teores de lignina das madeiras dos híbridos de *E. globulus* aos três anos de idade.

4.3.3. Cozimentos kraft.

Na Figura 29 é mostrado, como exemplo, a curva de deslignificação e de seletividade dos cozimentos kraft realizados com quatro cargas de álcali para o híbrido de *E. globulus* 65. Este híbrido necessitou, para uma polpa com kappa 17, de 15,5% de álcali ativo e resultou em rendimento depurado de 54,0%, viscosidade de 65 cP e 0,8% de AA residual. Os resultados de todos os cozimentos realizados para os 75 híbridos analisados encontram-se nos Anexos 2 e 3.

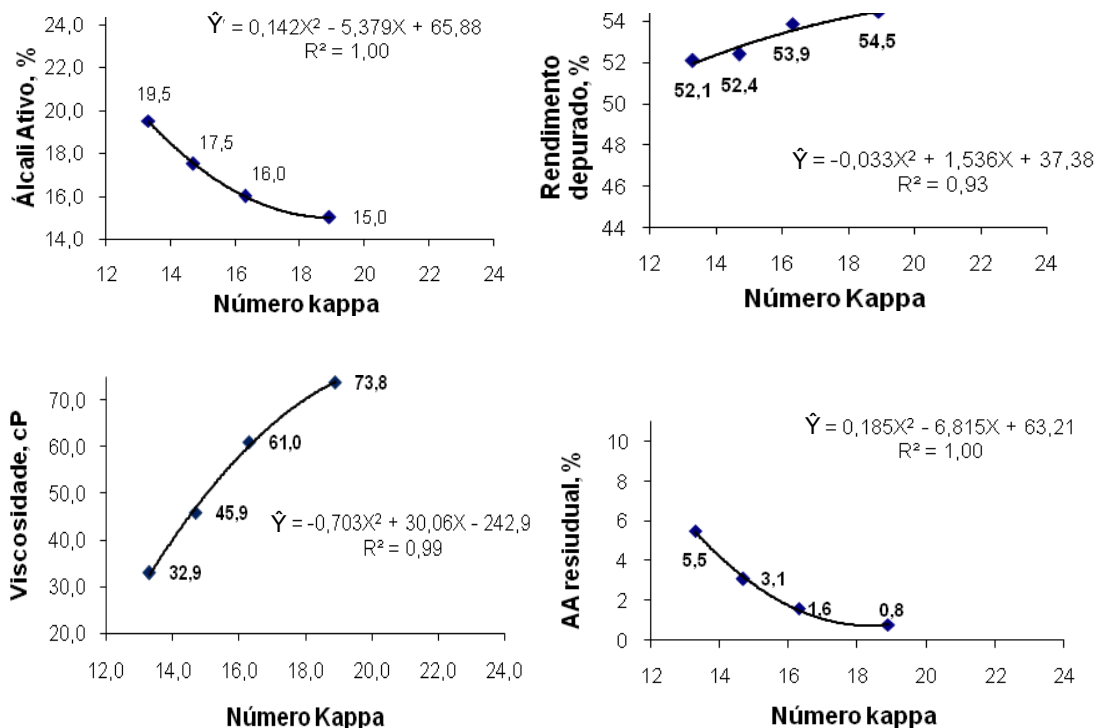


Figura 29 – Curvas de deslignificação do híbrido 65 de *Eucalyptus globulus*, para álcali ativo, rendimento depurado, viscosidade e álcali ativo residual em função do número kappa.

As cargas de álcalis ativos aplicadas nos cozimentos kraft estão apresentadas na Figura 30. Em média, foi utilizada uma carga de álcali ativo de 17,2%, para obtenção de número kappa 17, com variações desde 14,4% até 22,0%.

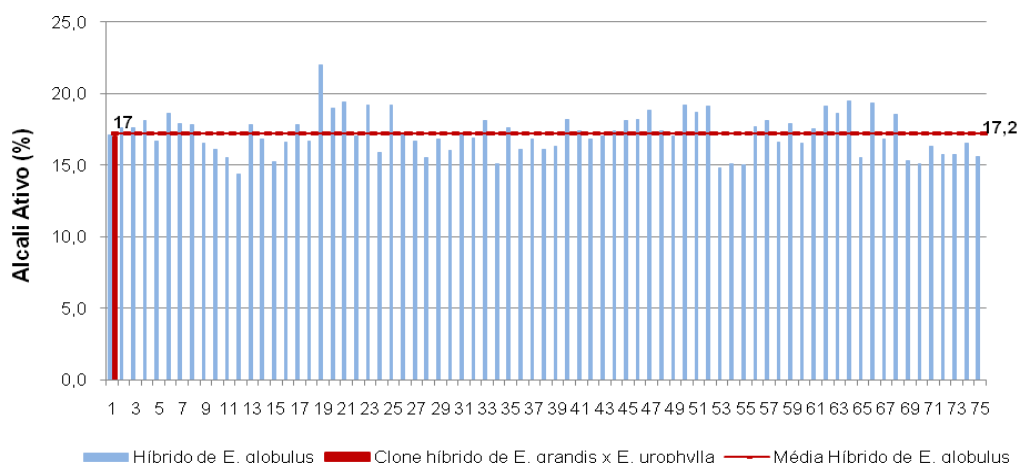


Figura 30 – Cargas de álcalis ativos dos cozimentos kraft dos híbridos de *E. globulus* e do clone de urograndis aos três anos de idade.

A demanda de altas cargas de álcali constitui característica desfavorável para a produção de polpa celulósica, uma vez que provoca perda de rendimento, degradação mais intensa das cadeias dos carboidratos, sobrecarga da caldeira de recuperação e aumento do custo de produção (Gomide, 2005).

Na Figura 31 são mostrados os dez híbridos de *E. globulus* que requereram as menores cargas de álcali ativo. A média do álcali ativo destes híbridos foi de 15,3%, menor do que a carga utilizada para o clone de urograndis (17%). O híbrido que se destacou pela sua menor demanda de álcali ativo foi o híbrido 12, com apenas 14,4% para atingir número kappa 17.

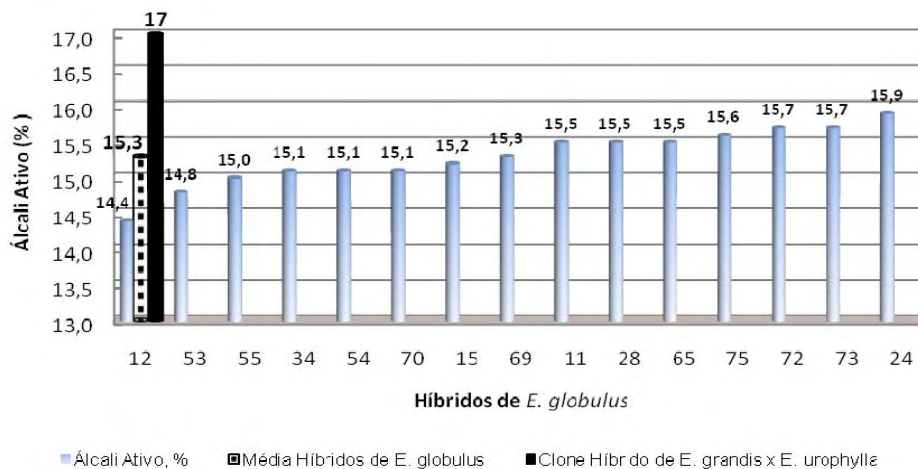


Figura 31 – As menores cargas de álcali ativo utilizadas no cozimento dos híbridos de *E. globulus* e a do clone de urograndis aos três anos de idade.

Os rendimentos depurados dos 75 híbridos de *E. globulus* estão apresentados na Figura 32, onde pode ser observado que a média foi 50,8%, inferior ao do clone de urograndis (51,9%), com máximo de 54,2% e mínimo de 45,2%.

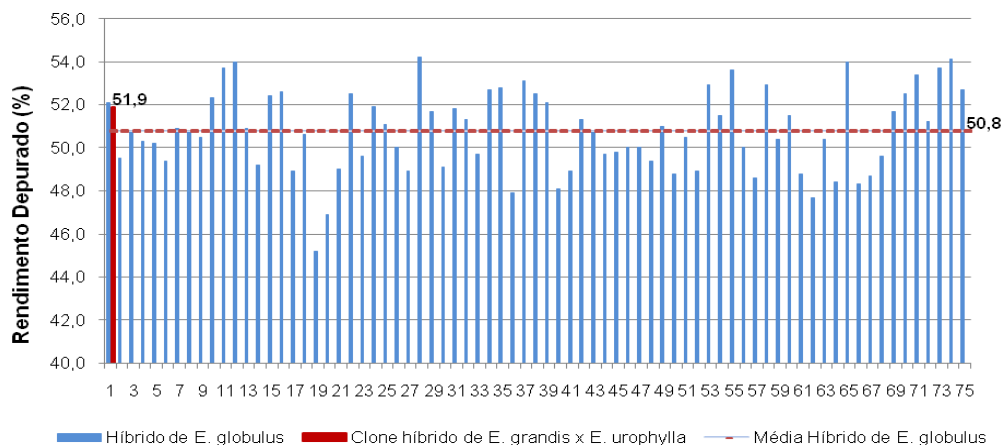


Figura 32 – Rendimento depurado dos cozimentos kraft dos híbridos de *E. globulus* e do clone de urograndis aos três anos de idade.

Na Figura 33 estão os melhores resultados do rendimento depurado dos híbridos de *E. globulus*, sendo que 14 híbridos se destacaram, obtendo em média um valor de 53,4%, superior ao clone de urograndis (51,9%). Alguns indivíduos apresentaram rendimento depurado acima de 54,0%, aos três anos de idade. Segundo Alencar et al. (2002), que trabalharam com híbridos de *E. grandis* x *E. urophylla*, o rendimento tende a aumentar com a idade, e chegaram à conclusão que a partir dos 5 anos de idade ocorre uma tendência de estabilização do rendimento.

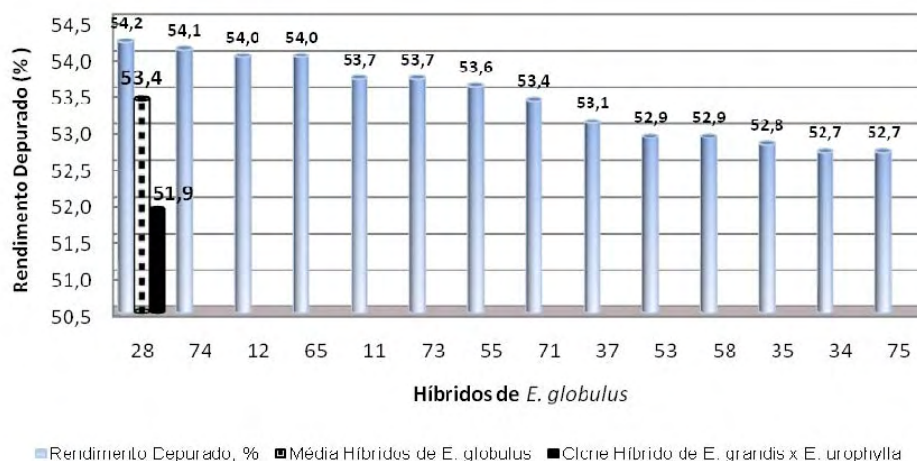


Figura 33 – Rendimento depurado dos cozimentos kraft das madeiras dos melhores híbridos de *E. globulus* e do clone de urograndis aos três anos de idade.

A viscosidade da polpa é uma propriedade que está relacionada com o grau de polimerização e configuração das moléculas de carboidratos, especificadamente a celulose. As viscosidades das polpas dos 75 híbridos de *E. globulus* estão apresentadas na Figura 34. A média da viscosidade das polpas dos híbridos de *E. globulus* foi 40,0 cP, inferior a 55,4 cP do clone de urograndis, com mínimo e 21,7 cP e máximo de 65,0 cP.

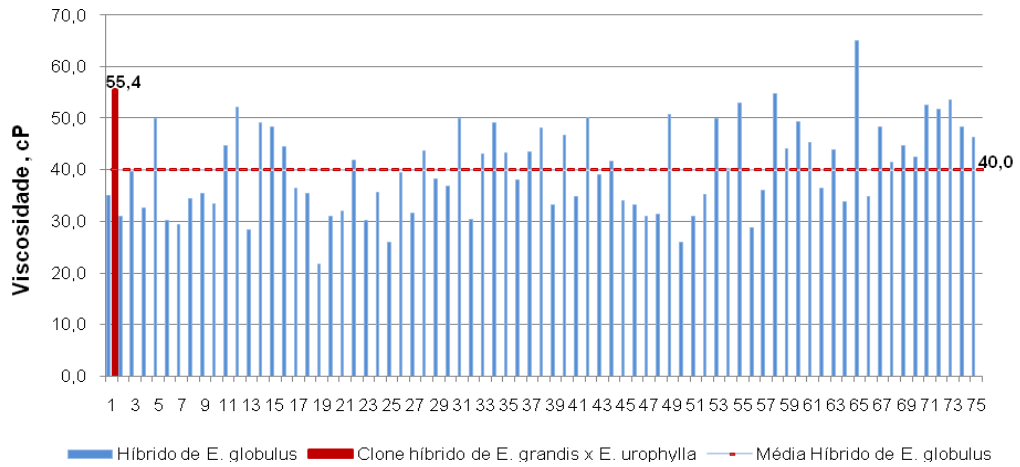


Figura 34 - Viscosidades das polpas kraft dos híbridos de *E. globulus* e do clone de urograndis aos três anos de idade.

Os 10 melhores resultados de viscosidade estão apresentados na Figura 35. A viscosidade média foi 53,3 cP, abaixo da do clone de urograndis que foi de 55,4 cP, variando de um máximo de 65,0 cP a um mínimo de 49,9 cP.

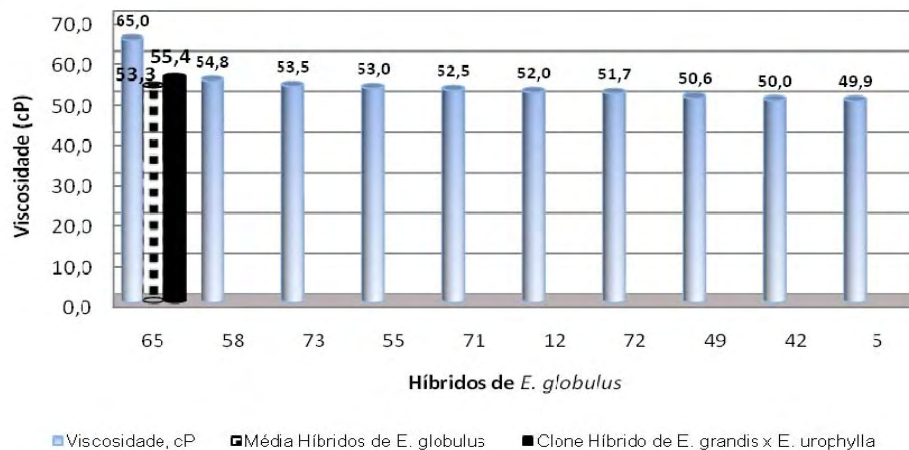


Figura 35 – Melhores viscosidade das polpa kraft dos híbridos de *E. globulus* e do clone de urograndis.

Apesar da baixa viscosidade apresentada, os híbridos de *E. globulus* possuíram um rendimento em polpa de celulose, maior do que os clones de *urograndis*, isso poderia ser explicado pela maior adsorção de grupos de hemiceluloses, especificadamente as xilanas, que durante a etapa final do cozimento, aumentam o rendimento depurado, porém como as hemiceluloses são de cadeias curtas, geram portanto, uma menor viscosidade da polpa. E também outros estudos mostram que o *E. globulus* possui um teor de xilanas maior do que espécies de *E. grandis*, *E. urophylla* e o híbrido de *urograndis*, que beneficiaria a adsorção das xilanas na polpa (Magaton et al., 2008).

Na Tabela 6 estão representados os 13 híbridos de *E. globulus* que apresentaram os menores teores de lignina, em ordem crescente, e os valores correspondentes de rendimento depurado, carga de álcali do cozimento e viscosidade. Os híbridos assinalados com um sinal positivo (+) correspondem aos que obtiveram, dentre os 75 híbridos analisados, os maiores rendimentos depurados, as menores cargas de álcali ativo e as maiores viscosidades. Os híbridos com sinal negativo (-) correspondem aos que, apesar do menor teor de lignina total, não foram incluídos entre os 10 melhores em rendimentos depurados, cargas de álcali ativo ou viscosidades.

Tabela 6 – Menores teores de lignina total e valores correspondentes de rendimento depurado, carga de álcali ativo e viscosidade

| Número do híbrido | Teor Lignina (%) | Rendimento (%) | AA (%) | Viscosidade (cP) |
|-------------------|------------------|----------------|----------|------------------|
| 29 | 27,2 | - (51,7) | - (16,8) | - (38,2) |
| 28 | 28,7 | + (54,2) | + (15,5) | - (43,7) |
| 13 | 28,8 | - (50,9) | - (17,8) | - (28,3) |
| 74 | 29,1 | + (54,1) | - (16,5) | - (48,3) |
| 36 | 29,2 | - (47,9) | - (16,1) | - (38,1) |
| 65 | 29,4 | + (54,0) | + (15,5) | + (65,0) |
| 42 | 29,5 | - (51,3) | - (16,8) | + (50,0) |
| 73 | 29,5 | + (53,7) | + (15,7) | + (53,5) |
| 30 | 29,6 | - (49,1) | - (16,0) | - (36,9) |
| 11 | 29,7 | + (53,7) | + (15,5) | - (44,7) |
| 10 | 29,8 | - (52,3) | - (16,1) | - (33,4) |
| 12 | 29,8 | + (54,0) | + (14,4) | + (52,0) |
| 35 | 29,8 | + (52,8) | - (17,6) | - (43,2) |

Os híbridos que apresentaram os menores teores de lignina total e que obtiveram os melhores rendimentos depurados, menores demandas de carga de álcali e maiores viscosidades foram os codificados como 65, 73 e 12. Os híbridos de número 28 e 11 foram os que obtiveram também maiores rendimentos e menores cargas de álcali ativo, porém não ficaram entre os melhores resultados de viscosidades.

Na Tabela 7 estão apresentados os 12 híbridos de *E. globulus* que se destacaram pelos menores teores de extrativos em etanol/tolueno. Os assinalados com sinal positivo (+) se destacaram entre os dez melhores resultados dos seguintes parâmetros: rendimento depurado, AA (álcali ativo) e viscosidade e os híbridos com sinal negativo (-) são aqueles que não ficaram entre os melhores classificados para os devidos parâmetros anteriores. O híbrido número 12 apresentou baixo teor de extrativos em etanol/tolueno, o maior rendimento, a menor carga de álcali ativo e alta viscosidade, dentre os dez melhores dos 75 híbridos analisados.

O híbrido número 58 apresentou alto rendimento depurado e a maior viscosidade. Os híbridos 70, 24 e 53 apresentaram baixos teores de extrativos e baixa demanda de álcali ativo.

Tabela 7 – Menores teores de extrativos em etanol/tolueno dos híbridos de *E. globulus* e valores correspondentes de rendimento depurado, carga de álcali ativo e viscosidade (cP)

| Número do híbrido | Extrativos (%) | Rendimento (%) | AA (%) | Viscosidade (cP) |
|-------------------|----------------|----------------|----------|------------------|
| 48 | 0,80 | - (49,4) | - (17,4) | - (31,3) |
| 12 | 0,81 | + (54,0) | + (14,4) | + (52,0) |
| 43 | 0,83 | - (50,8) | - (17,0) | - (39,1) |
| 39 | 0,84 | - (52,1) | - (16,3) | - (33,1) |
| 58 | 0,87 | + (52,9) | - (16,6) | + (54,8) |
| 70 | 0,90 | - (52,5) | + (15,1) | - (42,4) |
| 24 | 0,93 | - (51,9) | + (15,9) | - (35,6) |
| 46 | 0,93 | - (50,0) | - (18,2) | - (33,1) |
| 47 | 0,93 | - (50,0) | - (18,8) | - (31,0) |
| 35 | 1,00 | + (52,8) | - (17,6) | - (43,2) |
| 16 | 1,01 | - (52,6) | - (16,6) | - (44,5) |
| 53 | 1,02 | - (52,9) | + (14,8) | - (49,8) |

Na Tabela 8 estão mostrados os híbridos de *E. globulus* que apresentaram, em ordem decrescente, as densidades básicas mais elevadas e as características correspondentes de rendimento depurado, demanda de álcali e viscosidade. O híbrido número 58 apresentou, além da alta densidade básica, alto rendimento depurado e a maior viscosidade de polpa. O híbrido número 53 demandou baixa carga de álcali e, conseqüentemente, proporcionou alto rendimento, tendo se posicionado dentre os dez melhores híbridos dos 75 analisados. O híbrido número 35 apresentou a densidade básica mais elevada, alto rendimento depurado, mas não esteve entre os melhores quanto à carga de álcali ativo e viscosidade da polpa.

Tabela 8 – Densidades básicas mais elevadas dos híbridos de *E. globulus* e características correspondentes de rendimento depurado, carga de AA e viscosidade

| Número do híbrido | Densidade básica, Kg m ⁻³ | Rendimento (%) | AA (%) | Viscosidade (cP) |
|-------------------|--------------------------------------|----------------|----------|------------------|
| 35 | 570 | + (52,8) | - (17,6) | - (43,2) |
| 31 | 543 | - (51,8) | - (17,2) | - (49,8) |
| 39 | 533 | - (52,1) | - (16,3) | - (33,1) |
| 30 | 528 | - (49,1) | - (16,0) | - (36,9) |
| 58 | 520 | + (52,9) | - (16,6) | + (54,8) |
| 53 | 518 | + (52,9) | + (14,8) | - (49,8) |
| 63 | 518 | - (50,4) | - (18,6) | - (43,9) |
| 48 | 514 | - (49,4) | - (17,4) | - (31,3) |
| 64 | 508 | - (48,4) | - (19,5) | - (33,7) |
| 13 | 505 | - (50,9) | - (17,8) | - (28,3) |
| 2 | 504 | - (49,5) | - (17,6) | - (30,9) |
| 44 | 504 | - (49,7) | - (17,4) | - (41,6) |

Numa análise das Tabelas 6, 7 e 8 pode-se observar que alguns híbridos se destacaram na qualidade da madeira para produção de celulose, podendo serem estes classificados como os melhores dos 75 analisados, porém grandes potenciais ainda podem ser explorados no experimento.

Considerando as características silviculturais e as análises tecnológicas das madeiras, a Figura 36 mostra a potencial produção de celulose Kraft, aos três anos de idade, dos híbridos de *E. globulus*. Em média, os 75 híbridos produziram 6,3 toneladas por hectare ao ano de celulose, com um mínimo de 0,4 ton ha⁻¹ ano de celulose até um máximo de 13,1 ton ha⁻¹ ano. Lembrando que estes híbridos representam 12% das árvores do experimento, e que estes foram selecionados para ajustes de modelos de calibração NIRS.

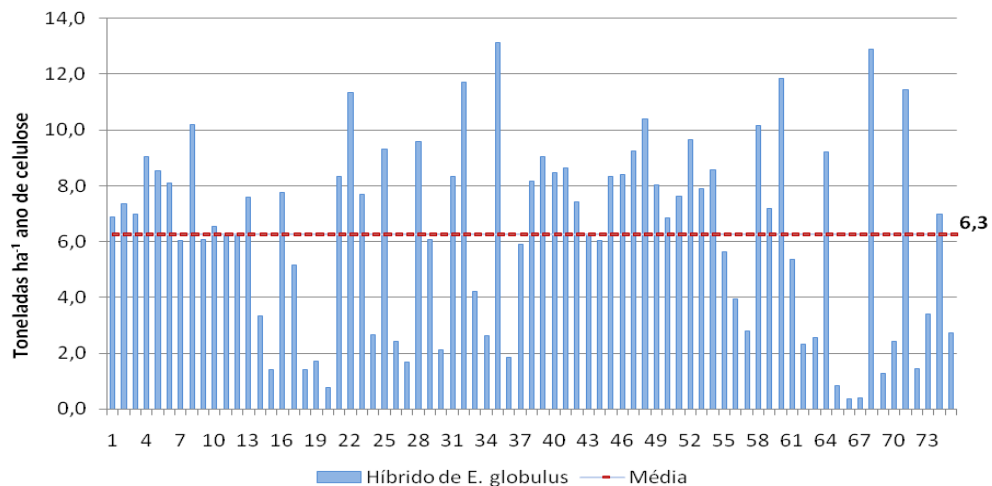


Figura 36 – Potencial produção de celulose kraft dos 75 híbridos de *E. globulus*, aos três anos de idade.

Os 10 melhores híbridos de *E. globulus*, com grandes potenciais de produção de celulose, estão apresentados na Figura 37. Nesta Figura pode ser observado que estes híbridos apresentam as maiores densidades básicas, ou os rendimentos depurados mais elevados ou, ainda, os volumes mais elevados de madeira por hectare. Em média, estes híbridos produziram 11,3 ton ha⁻¹ ano de celulose, com mínimo de 9,7 ton ha⁻¹ ano e máximo de 13,1 ton ha⁻¹ ano.

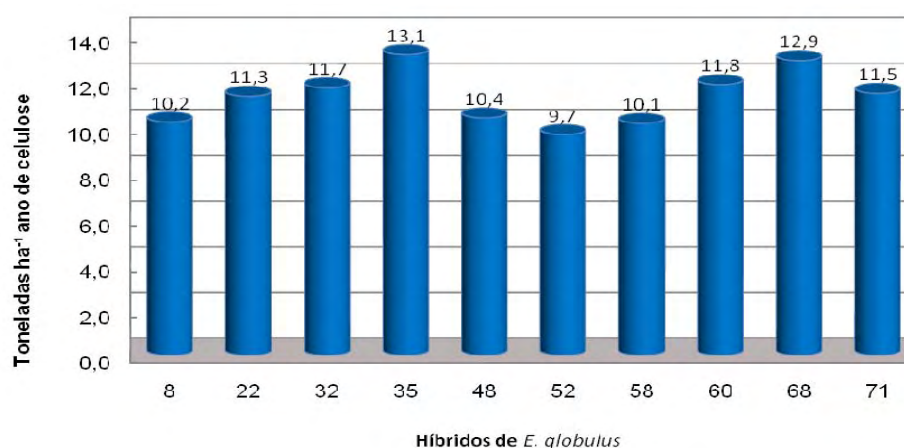


Figura 37 – Potencial de produção de celulose dos dez melhores híbridos de *E. globulus*, aos três anos de idade.

A Figura 38 mostra os 10 melhores híbridos para produção de celulose, em toneladas por hectare ao ano, relacionando a produção de celulose com a densidade básica, o rendimento depurado e o volume de madeira por árvore. Não foram detectadas correlações bem definidas entre estas variáveis. Os híbrdos não mostraram correlações definidas entre rendimento depurado e densidade básica com o volume de madeira, e também a densidade básica com rendimento depurado.

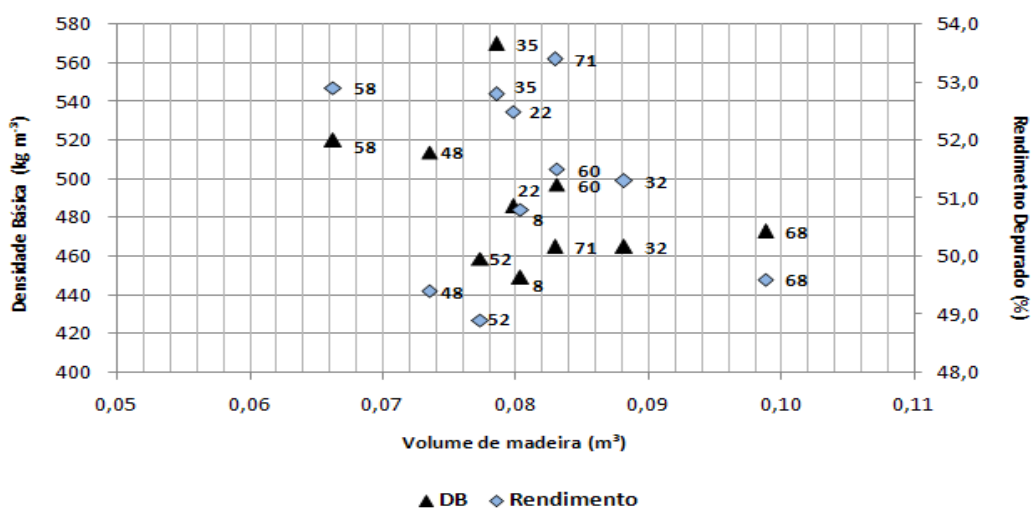


Figura 38 – Dispersão dos dados da densidade básica, rendimento depurado e volume de madeira por árvore dos híbrdos de *E. globulus* para produção de celulose Kraft, aos três anos de idade.

4.4. Análise dos espectros da madeira

Cada assinatura espectral é mostrada na Figura 39, para os 75 espectros selecionados.

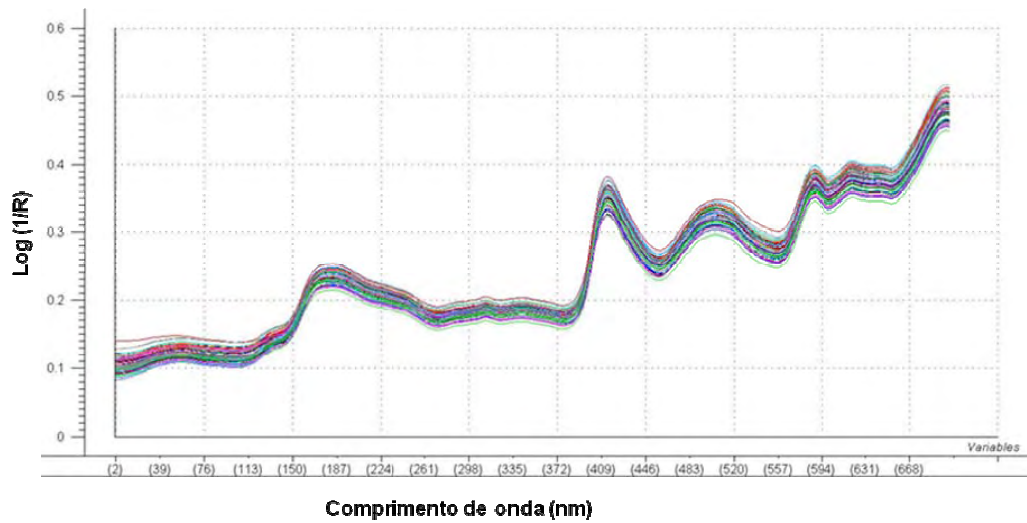


Figura 39 – Assinatura espectral das 75 amostras selecionadas.

Nas análises de componentes principais (Figura 40), a componente principal 1 (PC1) conseguiu explicar 82% da variação espectral, a componente principal 2 (PC2) explicou 15%, a componente principal 3 (PC3) explicou 2% e a componente principal 4 (PC4) explicou 1%. Ou seja, variância espectral acumulada na componente principal 2 conseguiu explicar 97% da variabilidade espectral e para explicar 100% da variação dos dados analisados foram necessárias quatro componentes principais.

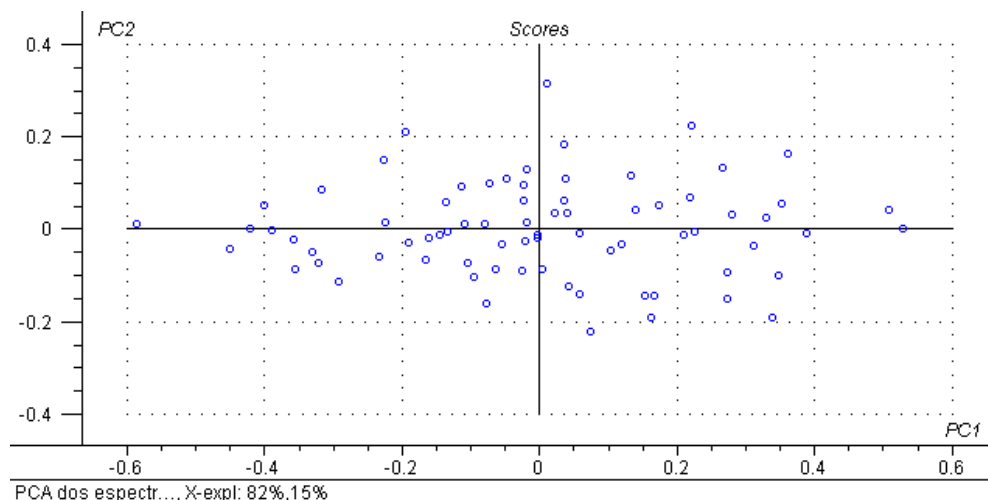


Figura 40 – Análise de componentes principais das 75 amostras no DAP selecionadas para calibração.

4.5. Calibração dos modelos NIRS.

Foram realizadas análises multivariadas de regressão pela técnica dos quadrados mínimos parciais (PLS), com todos os 700 comprimentos de onda (1100 a 2500 nm) lidos à cada 2 nm, sendo utilizados os dados originais, a primeira e segunda derivadas. Os melhores resultados de calibração foram obtidos com os dados originais (sem transformação) e com a transformação dos dados pela primeira derivada.

Os modelos desenvolvidos com as amostras de serragens coletadas no DAP das árvores não apresentaram boas correlações e, conseqüentemente, proporcionaram modelos ruins. Entretanto, os modelos gerados das serragens que representavam a árvore inteira (amostragem ao longo do fuste da árvore) apresentaram as melhores correlações. Esta diferença poderia ser explicada por algum erro no planejamento experimental, na amostragem em campo, pela variação ao longo do fuste da árvore, apesar da correlação existente entre a amostragem no DAP e a amostragem ao longo do fuste da árvore (Milagres, et al. 2008) ou, ainda, segundo Pasquini (2003), por outras várias fontes possíveis de

erros. As vantagens da serragem no DAP seriam: a facilidade e rapidez de retirada de amostras, e amostragem não destrutiva das árvores.

Na Figura 41 é mostrada a análise de componentes principais dos dados espectrais coletados no DAP da árvore e ao longo do fuste dos híbridos de *E. globulus*, demonstrando claramente agrupamento distinto das duas técnicas de amostragem.

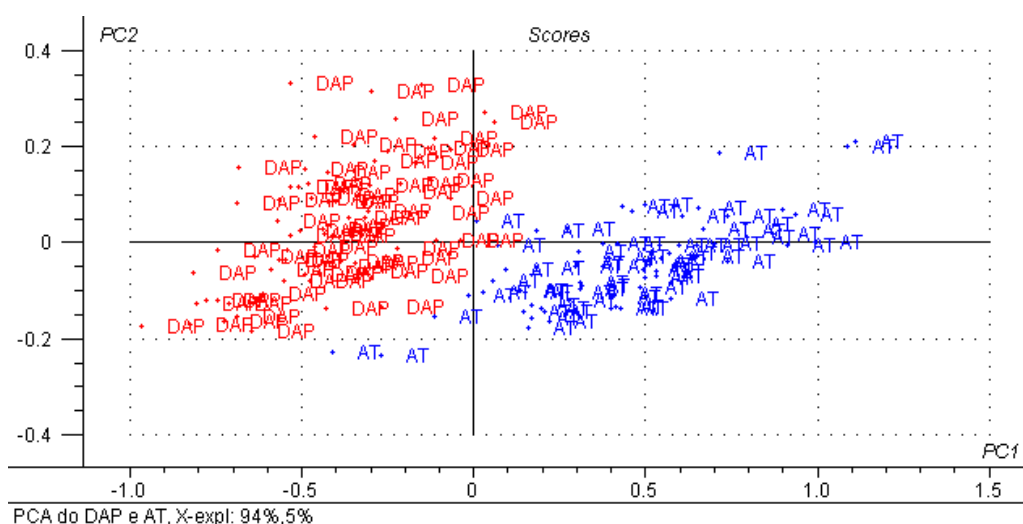


Figura 41 – Análise de componentes principais dos 75 híbridos de *E. globulus* selecionados para calibração, com amostragens no DAP e representando a árvore inteira (AT).

4.5.1. Calibração do modelo para densidade básica.

Na Figura 42 está apresentado o histograma das densidades básicas das 75 amostras dos híbridos de *E. globulus*. Como pode ser observado nesta Figura, ocorreu uma concentração das densidades na faixa de 445 a 510 kg m⁻³, o que gera uma maior representabilidade de alguns híbridos no experimento. O ideal seria que esta amostragem não apresentasse uma tendência de normalidade, mas, sim, maior igualdade no número de indivíduos em todas as classes de

densidade básica. Uma distribuição de dados grande, ampla e uniforme é desejável para a calibração.

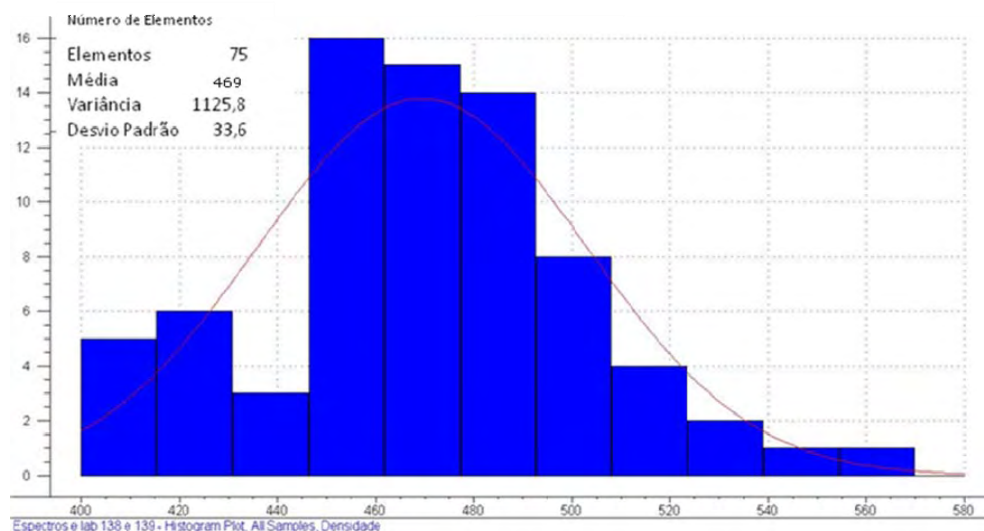


Figura 42 – Histograma das classes de densidade básica dos híbrdos de *E. globulus*.

Foram desenvolvidos 5 modelos para densidade básica, apresentados na Tabela 9. Para o ajuste da calibração foram utilizados os dados originais, a primeira e a segunda derivada dos espectros.

Tabela 9 – Calibração de modelos de predição NIRS para densidade básica

| Modelos | Tratamentos Matemáticos | R ² | PC's | RMSECV (kg m ⁻³) | RMSEP (kg m ⁻³) | Nº outlier |
|---------|-------------------------|----------------|------|------------------------------|-----------------------------|------------|
| 1 | - | 0,55 | 15 | 22,2 | 27,9 | - |
| 2 | 1d** | 0,36 | 2 | 25,5 | 33,9 | - |
| 3 | 1d | 0,42 | 2 | 22,5 | 35,1 | 2 |
| 4 | 2d*** | 0,37 | 5 | 25,6 | 29,0 | - |
| 5 | 2d | 0,49 | 5 | 22,8 | 29,1 | 2 |

*R cv: coeficiente de correlação da validação cruzada; **1d: primeira derivada; ***2d: segunda derivada.

Dentre os modelos desenvolvidos, o Modelo 1 foi o que apresentou o menor erro médio de predição (RMSEP) e o maior coeficiente de determinação (R^2) com valores de 27,9 kg m⁻³ e 0,55. Este modelo, representado na Figura 43, foi desenvolvido sem uso de tratamentos matemáticos e sem retirada de *outliers*, porém foram utilizadas 15 componentes principais (PC's) na modelagem.

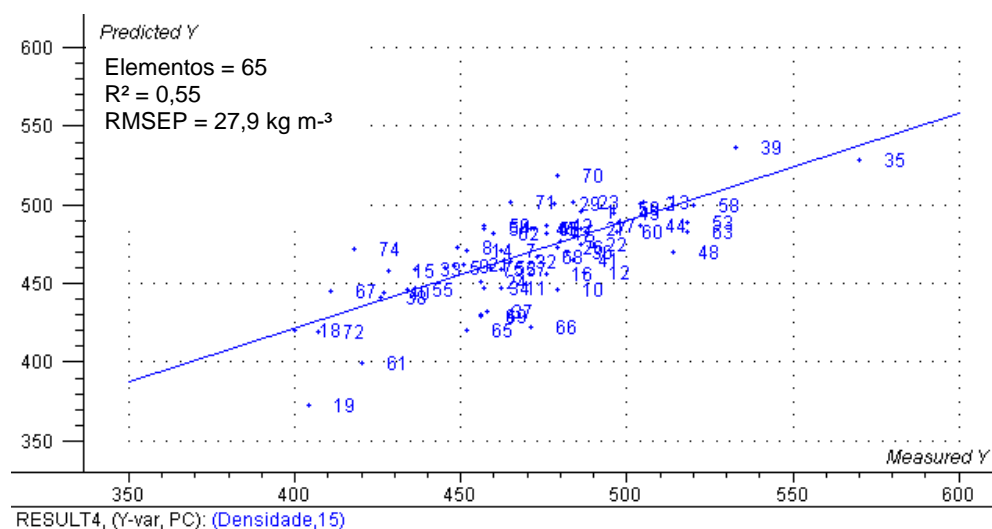


Figura 43 – Modelo 1 de predição de densidade básica da madeira de híbridos de *E. globulus*.

A Tabela 10 mostra os resultados da validação externa utilizando o modelo selecionado e os valores de referência de cada híbrido. O coeficiente de correlação foi de 0,65, sendo que foram utilizadas 10 amostras para a predição NIRS.

Tabela 10 – Validação externa do modelo NIRS selecionado para densidade básica (kg m^{-3})

| Híbridos | Predição NIRS | Referência | Resíduo |
|----------|---------------|------------|---------|
| 6 | 455 | 475 | 20,2 |
| 20 | 431 | 404 | -27,4 |
| 25 | 508 | 464 | -44,4 |
| 28 | 502 | 494 | -7,9 |
| 30 | 542 | 528 | -14,4 |
| 31 | 543 | 543 | 0,0 |
| 43 | 493 | 483 | -9,9 |
| 51 | 496 | 450 | -45,5 |
| 64 | 475 | 508 | 32,9 |
| 73 | 457 | 424 | -33,4 |
| Média | 490,3 | 477,3 | -13,0 |

A densidade básica é um parâmetro difícil de obter altos coeficientes de determinação, e portando gera alguns resíduos com alto valor. Schimleck et al. (2005) encontraram, para híbridos de poplar aos três anos de idade, R^2 de 0,48, utilizando calibração PLS e derivada de segunda ordem dos dados.

Nisgoski (2005), em seu trabalho com espécies de *Pinus taeda* L., envolvendo amostragens da base ao topo árvore, desenvolveu um modelo com 100 amostras e para o teste de validação externa outras 30 amostras e encontrou R^2 de 0,61, não sendo muito mais elevado do que o encontrado para as amostras dos híbridos de híbridos de *E. globulus*.

4.5.2. Calibração do modelo para extrativos da madeira.

O histograma da Figura 44 mostra os teores dos extrativos em etanol/tolueno. Os resultados apresentaram variação entre 0,8% e 2,6%, sendo que o maior número de indivíduos se concentrou nos menores valores, de 0,8% à 1,8%, o que dificultou o desenvolvimento de um bom modelo de precisão.

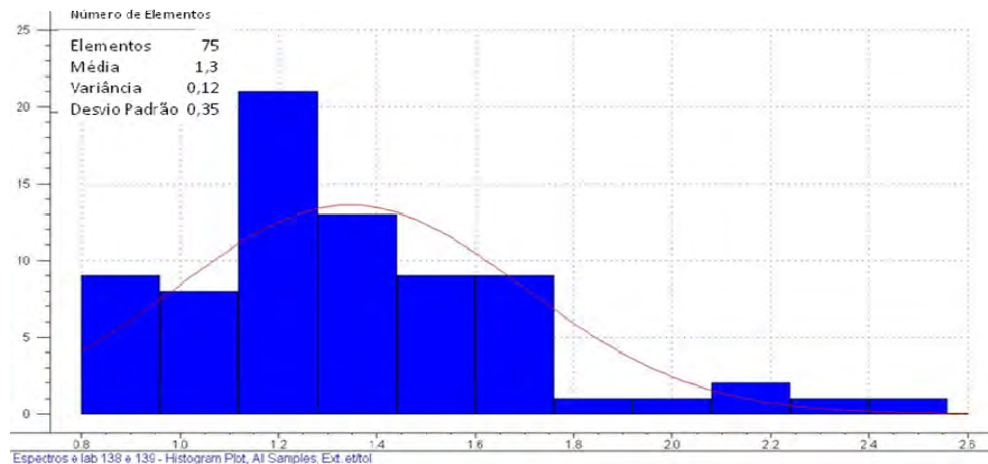


Figura 44 – Teores de extrativos dos híbridos de *E. globulus*.

Os modelos gerados para extrativos estão apresentados na Tabela 11.

Apesar do alto coeficiente de determinação do Modelo 2 e a não utilização de tratamentos matemáticos dos dados, este modelo não foi considerado de boa qualidade por causa do maior número de componentes principais, o maior erro médio de predição e, também, o maior número de *outliers*, comparado com os outros modelos ajustados.

Tabela 11 – Modelos de calibração NIRS para predição do teor de extrativos

| Modelos | Tratamento Matemático | R ² | PC's | RMSECV (%) | RMSEP (%) | Nº <i>outlier</i> |
|---------|-----------------------|----------------|------|------------|-----------|-------------------|
| 1 | - | 0,76 | 11 | 0,18 | 0,26 | - |
| 2 | - | 0,85 | 11 | 0,13 | 0,29 | 3 |
| 3 | 1d** | 0,69 | 7 | 0,20 | 0,23 | - |
| 4 | 1d | 0,76 | 7 | 0,18 | 0,23 | 2 |

*R cv: coeficiente de correlação da validação cruzada;**1d: primeira derivada.

Os Modelos 3 e 4, que receberam tratamento de primeira derivada dos dados, apresentaram menor erro médio de predição (0,23%) e menor número de componentes principais, que diminuiu de 11 para 7, em relação ao modelo 1 e 2.

Porém, no Modelo 4, ao se retirar 2 amostras da totalidade dos dados, consideradas *outliers*, houve uma melhoria no coeficiente de determinação, como mostra a Figura 45, sendo que o RMSEP e o número de PC's continuaram com os mesmos valores do Modelo 3.

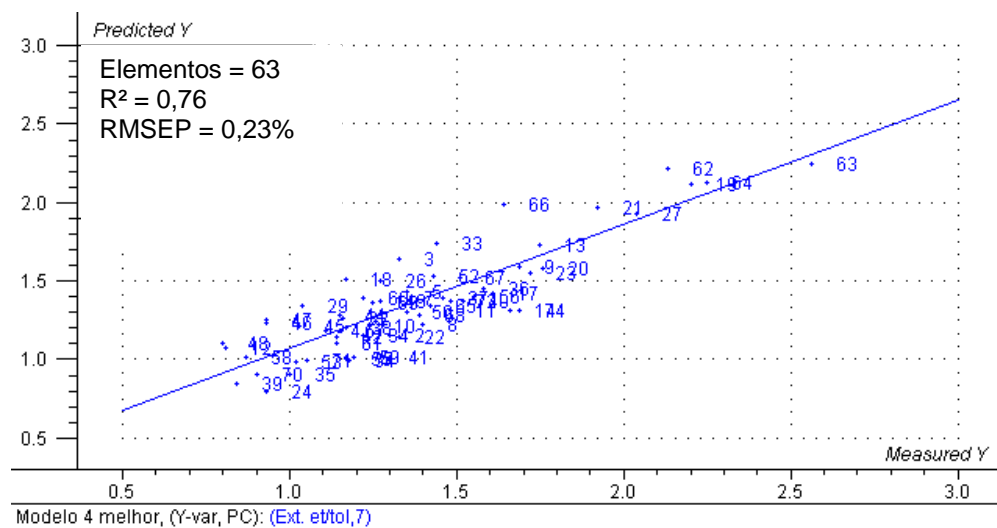


Figura 45 – Modelo 4 de predição de extrativos da madeira de híbridos de *E. globulus*.

Na Tabela 12 são apresentados os valores de predição do Modelo 4 e os valores de referência, com seus respectivos resíduos. O coeficiente de correlação para os valores preditos pelo NIRS e os resultados de referência foi de 0,80.

Tabela 12 – Validação externa do modelo NIRS selecionado para extrativos

| Amostra | Predição NIRS | Referência | Resíduo |
|---------|---------------|------------|---------|
| 6 | 1,05 | 1,19 | 0,1 |
| 20 | 1,63 | 1,76 | 0,1 |
| 25 | 1,20 | 1,52 | 0,3 |
| 28 | 1,40 | 1,19 | -0,2 |
| 30 | 1,32 | 1,35 | 0,0 |
| 31 | 1,13 | 1,36 | 0,2 |
| 43 | 1,00 | 0,83 | -0,2 |
| 51 | 0,93 | 1,06 | 0,1 |
| 64 | 2,18 | 2,25 | 0,1 |
| 73 | 1,40 | 1,76 | 0,4 |
| Média | 1,3 | 1,4 | 0,1 |

4.5.3. Calibração do modelo para o teor de lignina total.

No histograma da Figura 46 é mostrada a distribuição dos teores de lignina total, que variaram de 27,0% a 35,0%, com concentração dos indivíduos acima de 30,0%.

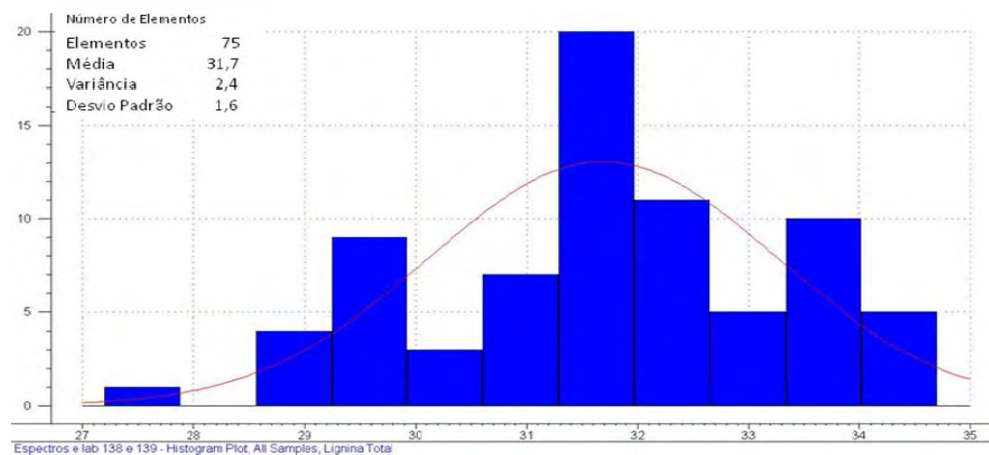


Figura 46 - Histograma do teor de lignina total dos híbridos de *E. globulus*.

Os 7 modelos que foram ajustados para estes valores de lignina total estão apresentados na Tabela 13, sem uso de transformações matemáticas e também utilizando a primeira derivada dos dados espectrais.

Tabela 13 – Características dos modelos de predição NIRS para lignina total

| Modelos | Tratamento Matemático | R ² | PC's | RMSECV (%) | RMSEP (%) | Nº <i>outlier</i> |
|---------|-----------------------|----------------|------|------------|-----------|-------------------|
| 1 | - | 0,53 | 7 | 1,08 | 0,79 | - |
| 2 | - | 0,62 | 8 | 0,9 | 0,69 | 2 |
| 3 | - | 0,67 | 7 | 0,83 | 0,96 | 3 |
| 4 | 1d** | 0,56 | 5 | 1,03 | 0,64 | - |
| 5 | 1d | 0,67 | 5 | 1,03 | 0,64 | 3 |
| 6 | 1d | 0,71 | 5 | 0,77 | 0,70 | 4 |
| 7 | 1d | 0,74 | 5 | 0,72 | 0,75 | 5 |

*R cv: coeficiente de correlação da validação cruzada; **1d: primeira derivada.

O Modelo selecionado foi o número 5, que apresentou o menor RMSEP (0,64%), alto coeficiente de determinação (0,67), baixo número de *outliers* e a utilização de 5 componentes principais para explicar a variação dos dados e ajuste da calibração. A Figura 47 representa o Modelo ajustado para o teor de lignina total utilizando-se 62 árvores.

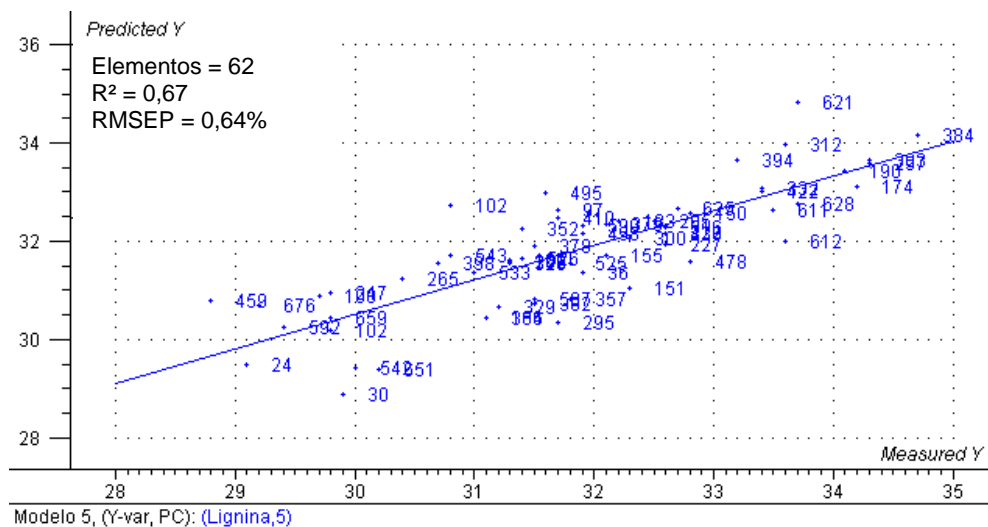


Figura 47 – Características do modelo de predição para teor de lignina total dos híbridos de *E. globulus*.

Na Tabela 14 são mostrados os valores das predições do modelo selecionado e os resíduos gerados de 10 amostras selecionadas aleatoriamente e que não participaram da calibração. O coeficiente de correlação dos valores preditos pelo NIRS e os de referências foi de 0,89.

Tabela 14 – Validação externa do modelo NIRS selecionado para lignina total

| Amostra | Predição NIRS | Referência | Resíduo |
|---------|---------------|------------|---------|
| 6 | 32,2 | 32,3 | 0,1 |
| 20 | 30,6 | 31,7 | 1,1 |
| 25 | 33,5 | 33,4 | -0,1 |
| 28 | 28,0 | 28,7 | 0,7 |
| 30 | 29,1 | 29,6 | 0,5 |
| 31 | 31,2 | 31,5 | 0,3 |
| 43 | 32,9 | 32,7 | -0,2 |
| 51 | 33,6 | 33,4 | -0,2 |
| 64 | 32,9 | 31,6 | -1,3 |
| 73 | 30,0 | 29,5 | -0,5 |
| Média | 31,4 | 31,4 | 0,1 |

4.5.4. Calibração do modelo para rendimento depurado.

O histograma apresentado na Figura 48 mostra uma distribuição uniforme dos dados de rendimento depurado, que variou desde 48% até 54%.

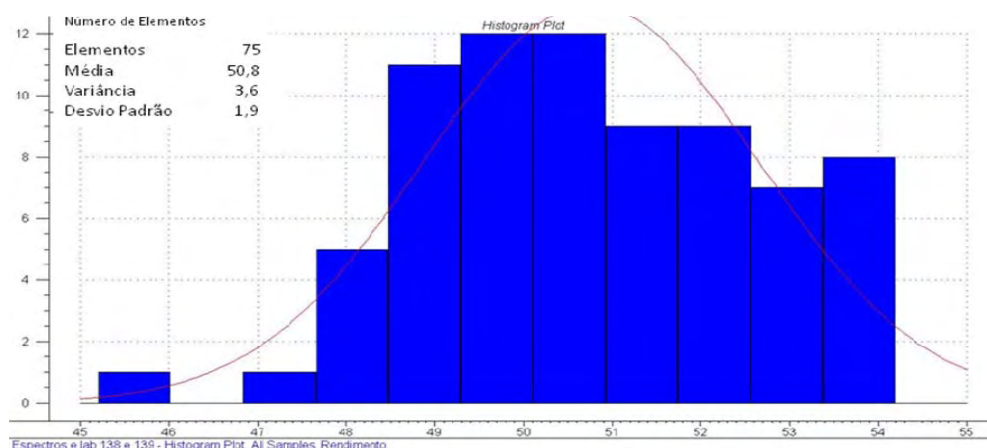


Figura 48 - Histograma do rendimento depurado da polpação kraft dos híbridos de *E. globulus*.

A distribuição uniforme dos rendimentos proporcionou o desenvolvimento de modelos (Tabela 15) com bons coeficientes de determinação na validação cruzada, que variaram de 0,77 a 0,83. Nos Modelos 2 e 4 foram retiradas, em cada modelo, apenas uma amostra anômala e nos Modelos 3 e 4 foi realizada a transformação dos dados espectrais utilizando a primeira derivada.

Tabela 15 – Características dos modelos de predição NIRS para rendimento depurado

| Modelos | Trat. Matemático | R ² | PC's | RMSECV (%) | RMSEP (%) | Nº outlier |
|---------|------------------|----------------|------|------------|-----------|------------|
| 1 | - | 0,77 | 9 | 0,89 | 1,01 | - |
| 2 | - | 0,83 | 9 | 0,80 | 0,96 | 1 |
| 3 | 1d** | 0,77 | 7 | 0,89 | 1,02 | - |
| 4 | 1d | 0,81 | 6 | 0,85 | 1,06 | 1 |

*R cv: coeficiente de correlação da validação cruzada; **1d: primeira derivada.

O Modelo 4 apresentou alto coeficiente de determinação (0,81) e apenas uma amostra considerada *outlier*, e também foi o Modelo que obteve menor número de componentes principais. Na Figura 49 são apresentadas as características do modelo selecionado para predição do rendimento depurado.

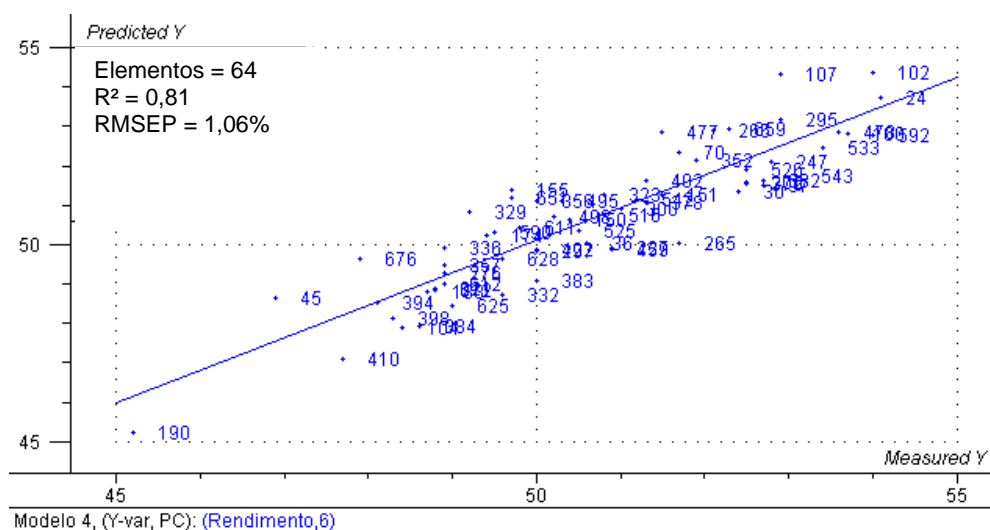


Figura 49 – Características do Modelo 4 de predição para rendimento depurado de híbridos de *E. globulus*.

Na Tabela 16 estão os valores das predições do modelo, utilizando a validação externa. O coeficiente de determinação para os rendimentos preditos pelo NIRS e os referências foi 0,71.

Tabela 16 – Validação externa do modelo NIRS selecionado para rendimento depurado

| Amostra | Predição NIRS | Referência | Resíduo |
|---------|---------------|------------|---------|
| 6 | 50,5 | 49,4 | -1,1 |
| 16 | 52,1 | 52,6 | 0,5 |
| 25 | 50,8 | 51,1 | 0,3 |
| 28 | 55,0 | 54,2 | -0,8 |
| 30 | 51,6 | 49,1 | -2,5 |
| 31 | 52,2 | 51,8 | -0,4 |
| 43 | 51,7 | 50,8 | -0,9 |
| 51 | 50,7 | 50,5 | -0,2 |
| 64 | 47,9 | 48,4 | 0,5 |
| 73 | 52,6 | 53,7 | 1,1 |
| Média | 51,5 | 51,2 | -0,3 |

4.5.5. Calibração do modelo para carga de álcali ativo

Na Figura 50 está representado o histograma da carga de álcali ativo necessária para alcançar número kappa 17. Os álcalis não estavam uniformemente distribuídos, mas concentrados entre 15,0% e 19,0%.

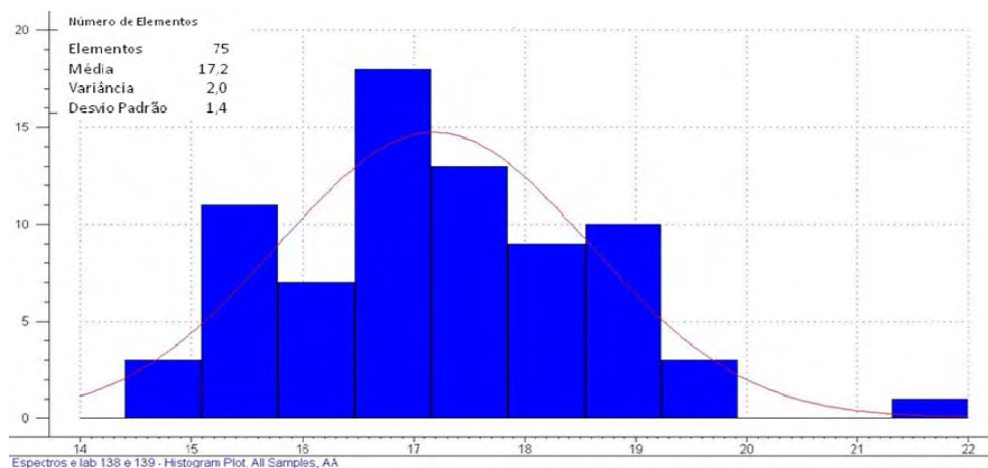


Figura 50 - Histograma da distribuição das classes de álcali ativo utilizadas para polpação kraft dos híbridos de *E. globulus*.

Dentre os modelos ajustados para a carga de álcali ativo, os 4 melhores modelos são mostrados na Tabela 17. Foram desenvolvidos modelos com coeficientes de determinação variando de 0,74 à 0,79, utilizando os dados originais e a derivada de primeira ordem, com retirada de apenas um *outlier* para o ajuste de alguns modelos.

Tabela 17 – Características dos modelos de predição NIRS para carga de AA

| Modelo | Trat. Matemático | R ² | PC's | RMSECV (%) | RMSEP (%) | Nº outlier |
|--------|------------------|----------------|------|------------|-----------|------------|
| 1 | - | 0,74 | 10 | 0,71 | 0,55 | - |
| 2 | - | 0,79 | 10 | 0,65 | 0,57 | 1 |
| 3 | 1d** | 0,77 | 6 | 0,68 | 0,60 | - |
| 4 | 1d | 0,79 | 6 | 0,63 | 0,62 | 1 |

*R cv: coeficiente de correlação da validação cruzada;**1d: primeira derivada.

O Modelo 4 apresentou um bom coeficiente de determinação de 0,79, com o menor número de componentes principais e com a retirada de apenas um *outlier* (Figura 51).

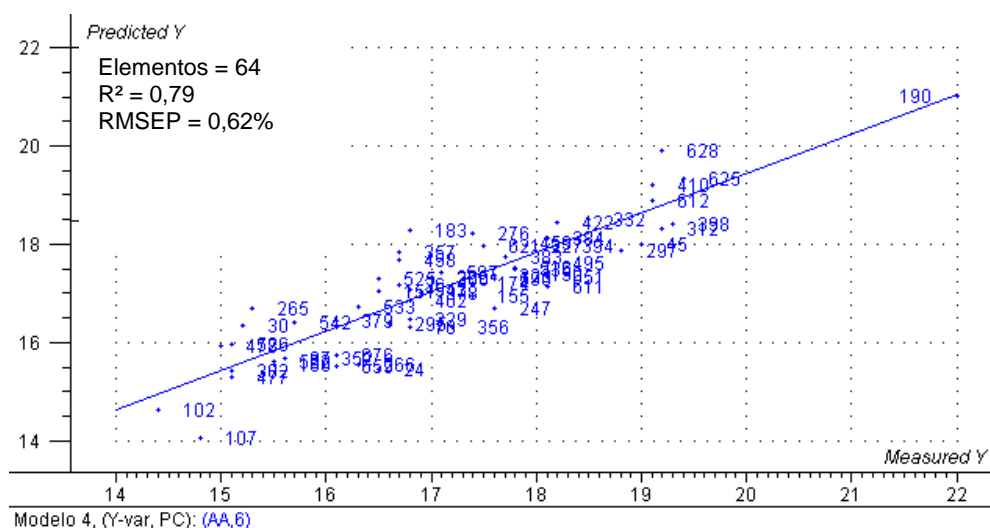


Figura 51 – Modelo de predição para demanda de AA dos híbridos de *E. globulus*.

Na Tabela 18 são apresentados os resultados da validação externa utilizando o modelo selecionado. O coeficiente de correlação (R) foi de 0,93, entre os resultados de predição do modelo NIRS e os dados de referência.

Tabela 18 – Validação externa do modelo NIRS selecionado

| Híbrido | Predição NIRS | Referência | Resíduo |
|---------|---------------|------------|---------|
| 6 | 17,4 | 18,6 | 1,2 |
| 16 | 16,2 | 16,6 | 0,4 |
| 25 | 18,6 | 19,2 | 0,6 |
| 28 | 14,4 | 15,5 | 1,1 |
| 30 | 14,9 | 16,0 | 1,1 |
| 31 | 17,3 | 17,2 | -0,1 |
| 43 | 16,4 | 17,0 | 0,6 |
| 51 | 18,2 | 18,7 | 0,5 |
| 64 | 19,3 | 19,5 | 0,2 |
| 73 | 15,4 | 15,7 | 0,3 |
| Média | 16,8 | 17,4 | 0,6 |

Na Tabela 19 são apresentadas as características dos melhores modelos dos parâmetros tecnológico analisados para os híbridos de *E. globulus*. O rendimento depurado foi o parâmetro que apresentou o melhor coeficiente de determinação, seguido pelos coeficientes para álcali ativo, extrativos, lignina, sendo que o modelo gerado para densidade básica foi o que apresentou baixo coeficiente de determinação.

Tabela 19 – Sumário dos modelos selecionados para predição NIRS

| Parâmetro | Trat. Matemático | R ² | PC's | RMSECV (%) | RMSEP (%) | Nº outlier |
|--|------------------|----------------|------|------------|-----------|------------|
| Densidade básica (kg m ⁻³) | - | 0,55 | 15 | 22,2 | 27,9 | - |
| Extrativos (%) | 1d** | 0,76 | 7 | 0,18 | 0,23 | 2 |
| Lignina (%) | 1d | 0,67 | 5 | 1,03 | 0,64 | 3 |
| Rendimento (%) | 1d | 0,81 | 6 | 0,85 | 1,06 | 1 |
| Álcali Ativo (%) | 1d | 0,79 | 6 | 0,63 | 0,62 | 1 |

*R cv: coeficiente de correlação da validação cruzada; **1d: primeira derivada.

5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

➤ Os híbridos de *Eucalyptus globulus* apresentaram características silviculturais de crescimento (DAP e altura), em média, superiores ao clone de urograndis da empresa, sendo que alguns híbridos se destacaram em crescimento e mostraram uma boa adaptação às condições edafoclimáticas da região, características que são difíceis de serem encontradas nas espécies puras de *E. globulus* plantadas na região.

➤ Em relação à densidade básica da madeira, os híbridos apresentaram, em média, valores mais elevados que o clone de urograndis da empresa. Dos 75 híbridos analisados, 12 se destacaram por apresentarem densidade básica acima de 500 kg m⁻³.

➤ As análises químicas dos extrativos solúveis em etanol/tolueno dos híbridos de *E. globulus* apresentaram, em média, teores inferiores ao do clone de urograndis. Alguns híbridos apresentaram, também, teores inferiores de extrativos solúveis em DCM.

➤ Apesar do alto teor de lignina de lignina solúvel e de lignina total das madeiras dos híbridos, um híbrido se destacou pelo seu menor teor de lignina klason, comparado ao do clone de urograndis. Entretanto, este híbrido não se destacou entre os melhores rendimentos e menores consumos de álcali ativo.

Outros clones, com teores mais altos de lignina, apresentaram melhores rendimentos e demandaram menor carga de álcali no cozimento, demonstrando que há necessidade de estudos para se conhecer a estrutura química da lignina presente nas madeiras dos híbridos de *E. globulus*.

➤ Nem todos os híbridos que se destacaram com menor teor de lignina, menor teor de extrativos e alta densidade básica se destacaram, também, nos parâmetros da polpação kraft, como rendimento depurado, demanda de álcali ativo e viscosidade da polpa.

➤ As maiores produções de celulose, em toneladas ha^{-1} ano, foram proporcionadas pelos híbridos que apresentaram maior rendimento depurado e, ou, maior densidade básica ou, ainda, maior volume de madeira árvore, e através da técnica de clonagem, esses híbridos superiores poderiam ser selecionados.

➤ As calibrações dos modelos com amostras representativas de todo o fuste da árvore geraram modelos com melhores capacidades de predição que calibrações com amostras retiradas no DAP, que não apresentou correlações com as análises químicas determinadas em laboratório.

➤ O modelo para predição da densidade básica foi o que apresentou a menor correlação dentre todos os outros modelos ajustados.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Alguns híbridos com alto teor de lignina produziram altos rendimentos em celulose e consumiram baixa carga de álcali ativo, portanto, sugere-se pesquisas sobre a qualidade da lignina presente nestes híbridos de *E. globulus*, ou seja, a relação S/G.
- ✓ Novas técnicas de amostragem da serragem no DAP e a amostragem da árvore inteira poderão ser comparadas com relação às análises químicas, cozimentos e consequentemente com os melhores ajustes de modelos de calibração NIRS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALMEIDA, J. M.; SILVA, D. J. Effect of extractives amount and liquor accessibility on *Eucalyptus* kraft pulping. **Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel – ABTCP**. São Paulo – Brasil, 22 a 25 de out. 2001.

ANTTI, H., ALEXANDERSSON, D., SJOSTROM, M., WALLBACKS, L. Detection of kappa number distributions in kraft pulps using NIR spectroscopy and multivariate calibration. In: **Tappi Journal**. Vol. 83. nº3, p-102-108, 2000.

ASSIS, T. F.; BAUER, J. F. S.; TAFAREL, G. **Sintetização de híbridos de *Eucalyptus* por cruzamentos controlados**. *Ciência Florestal*, Santa Maria, v.3, n.1, p. 161-170, 1993.

ASSIS, T.F. **Melhoramento genético do eucalipto**. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v.18, n.185, p32,1996.

BARRICHELO, L. E. G.; FOELKEL, C. E. B.; MILANEZ, A. F. Estudo comparativo das madeiras de *Eucalyptus saligna*, *E. paniculata*, *E. citriodora*, *maculata* e *E. tereticornis* para a produção de celulose sulfato. **Revista do PEF**, Piracicaba, v. 10, p. 17-37, ago. 1975.

BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. Variações das características da madeira de *Eucalyptus grandis* e suas correlações com a produção de celulose. In: CONGRESSO ANUAL DA ABTCP, 10., 1977, São Paulo. **Anais....** São Paulo: ABTCP, 1977. p. 41-46.

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

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

BORRALHO, N. Uma nova geração de eucaliptos para os trópicos. BorrallholDea e Centro de Estudos Florestais. **XIX Reunião da Comissão Técnica de Genética e Melhoramento Florestal (CTGMF)**, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2007.

BRIGATTI, R. A.; FERREIRA, M.; SILVA, A. P.; FREITAS, M. Estudo comparativo do comportamento de alguns híbridos de *Eucalyptus* spp. **IPEF - CIRCULAR TÉCNICA** n.123. 7p. 1980.

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

CALDEIRA, A. F.; ROCHA, A. P.; SANTOS, C. V. C.; ALMEIDA, C.; PATELLI, J. E.; CALVOSA, P. S. P.; SACON, V. Nir on-line: an innovation in the vcp wood yard.
<<http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Eventos/430/3Cald eiraOral.pdf>> Acesso em: 03 de set. 2008.

CARDOSO, G. V. **Otimização do cozimento kraft para produção de celulose a partir de madeiras de *Eucalyptus globulus* com diferentes teores de lignina.** 2002. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2002.

CARVALHO, A. M.; NAHUZ, M. A. R. Interferência na qualidade e rendimento de polpa celulósica de eucalipto devido ao uso múltiplo da madeira. **Cerne**, Lavras, v. 10, n. 2, p. 242-256, jul./dez. 2004

COATES, J. A review of current new technology: Used in instrumentation for industrial vibrational spectroscopy, *Spectroscopy*, 14, 10, 20-34, 1999.

COSCIONE, A. R. **O uso de calibração multivariada para a determinação espectrofotométrica simultânea de alumínio e ferro: aplicação na análise de plantas e solos.** 2001. 124f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

DOWNES, G.M., HUDSON, I.L., RAYMOND, C.A., DEAN, A.J., MICHELL, A.J., SCHIMLECK, L.R., EVANS, R. & MUNERI, A. Sampling plantation *Eucalyptus* for wood and fiber properties. **CSIRO Publishing**, Austrália. 1997. 132p.

DUARTE, F. A. S. **Avaliação da madeira de *Betula pendula*, *Eucalyptus globulus* e de híbrido de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* destinadas à produção de polpa celulósica kraft.** 2007. 107f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, São Paulo.

Fatos e números do Brasil florestal. **Sociedade Brasileira de Silvicultura** Disponível em <<http://www.sbs.org.br/FatoseNumerosdoBrasilFlorestal.pdf>> acesso em: 01 out. 2008.

FERRAZ A, A.; BAEZA, B.; RODRIGUEZ, J; FREER, J. Estimating the chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus wood by DRIFT spectroscopy and multivariate analysis **Bioresource Technology**, 74: 201-212, 2000.

FERREIRA, M. Características da madeira de espécies/procedências/árvores superiores e clones de *Eucalyptus* – Revisão aplicada ao melhoramento para produção de pasta celulósica. **Anais / IPEF**: 1-18, Junho, 1994.

FILHO, P. A. D. A. **Estudo comparativo entre técnicas de inteligência artificial e modelos lineares em determinações quantitativas no infravermelho próximo.** 2003. 111f. Tese (Doutorado em Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

FLORES, D. M. M. **Variação das características dendrométricas, da qualidade da madeira e da celulose entre árvores de um clone de *Eucalyptus saligna* SMITH.** 1999. 88 f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Florestal) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

FOELKEL, C. E. B. **Qualidade da madeira.** Universidade Federal de Viçosa. Viçosa. 60p. 1977.

FOELKEL, C. E. B. Eucalypt Wood and pulp quality requirements oriented to the manufacture of tissue and printin & writing papers. 1998. Disponível em <http://www.celso-foelkel.com.br/artigos_outros.html>. Acesso em: 03 de out. 2008.

GARDNER, J. A. F.; HILLIS, W. E. The influence of extractives on the pulping of wood. In: **Wood extractives**. HILLIS, W.E. Ed. New York, Academic Press, 1962.

GEMPERLINE, P. **Practical guide to chemometrics**. 2.ed. Boca Raton: Taylor and Francis, 2006. 520p.

GHASEMI, J.; NIAZI, A.; LEARDI, R. Genetic-algorithm-based wavelength selection in multicomponent spectrophotometric determination by PLS: application on copper and zinc mixture. **Talanta**, v.59, p.311-317, 2003.

GINDL, W., TEISCHINGER, A.; SCHWANNINGER, M.; INTERSTOISSER, B. The relationship between Near Infrared Spectra of radial wood surfaces and wood mechanical properties. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.9, p.255-261, 2001.

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

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

GUARIENTI, A.; ROSA, C. A.B.; PEDRAZZI, C.; CARDOSO, G. V.; SOUZA, M. C. H.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M. B. Amostragem de madeiras de *Eucalyptus saligna* e *E. globulus* para determinação de lignina klason e extrativos totais. Universidade de Santa Maria. **ABTCP-TAPPI 2000**. Congresso Internacional de Celulose e Papel – São Paulo-Brasil, 23 a 26 de out. de 2000.

HAUKSSON, J.B.; BERGQVIST, G.; BERGSTEN, U.; SJÖSTRÖM, M. EDLUND, U. Prediction of basic wood properties for Norway spruce - interpretation of near infrared spectroscopy data using partial least square regression. **Wood Science and Technology**, v.35, p.475-485, 2001.

HEIN, P. R. G. **Avaliação das propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla* por meio da espectroscopia no infravermelho próximo**. 2008. 75f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais.

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

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

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

MAGATON, A. S.; OLIVEIRA, R.; LOPES, O. R.; MILAGRES, F. R.; PILÓ-VELOSO, D.; COLODETTE, J. L. Composição química das espécies de Eucaliptos. Sociedade Brasileira de Química. 2006. Disponível em :<<https://sec.sbq.org.br/cd29ra/resumos/T1908-1.pdf>> Acesso em 09 de out. 2008.

MANCILLA, H., GARCIA, R. Chemical characterization of Chilean Hardwoods. **Wood Science and Technology**, New York, v. 25, p. 145-149, 1991.

MARTENS, H.E.; TORMOD, N. **Multivariate calibration**. New York: J. Wiley, 1989.

MEDER, R.; THUMM, A.; MARSTON, D. Sawmill trial of at-line prediction of recovered lumber stiffness by NIR spectroscopy of *Pinus radiata* cants. **Journal Near infrared spectroscopy**, v.11, p.137-143, 2003.

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

MILAGRES, F. R.; ROSADO, A. M.; SOUZA, E.; GOMIDE, J. L. Representatividade da densidade básica média de árvores de eucalipto determinada no DAP. In: Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 41º. Congresso e Exposição Internacional de Celulose e Papel, 2008, São Paulo. Anais...São Paulo: ABTCP, 2008.

MIRANDA, I.; PEREIRA, H. Provenance effect on wood chemical composition and pulp yield for *Eucalyptus globulus* Labill. **Journal Appita**, v.54, p.347-351, 2001.

NETO, W. B. **Parâmetros de qualidade de lubrificantes e óleo de oliva através de espectroscopia vibracional, calibração multivariada e seleção de variáveis** 2005. 130 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo.

NETO, C. P.; EVTUGUIN, D.; PINTO, P.; SILVESTRE, A.; FREIRE, C. Química da madeira de *Eucalyptus globulus*: Especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento. **Pasta e Papel**, Julho 2005, p. 32-43.

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

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

RAYMOND, C. A.; SCHIMLECK, L. R. Development of near infrared reflectance analysis calibrations for estimating genetic parameters for cellulose content in *Eucalyptus globulus*. **Canadian Journal of Forest Research**. Canada, v.32, p.170-176, 2002.

REIS, E.; GUARIENTI, A.; PEDRAZZI, C.; DE SOUZA, M.; ROSA, C.; CARDOSO, G., FRIZZO, S.; FOELKEL, C. Estudo da composição química de madeiras de *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus globulus* spp. *maideni* em diferentes regiões do tronco. **Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel – ABTCP**. São Paulo – Brasil. Outubro 2003.

ROSA, C. A. B. **Influência do teor de lignina da madeira de *Eucalyptus globulus* na produção e na qualidade da celulose kraft.** 2003. 150f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS.

ROSA, C. A. B.; CARDOSO, G. V.; FRIZZO, S. M. B.; FOELKEL, C. E. B.; ASSIS, T. F.; OLIVEIRA, P. Comportamento da madeira de *Eucalyptus globulus* com diferentes teores de lignina para produção de celulose Kraft. **Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel – ABTCP**. São Paulo – Brasil. 14 a 17 de Outubro 2002.

SANTOS, A.; ANJOS, O.; SIMÕES, R. **Wood and pulp properties of two *Eucalyptus globulus* wood samples.** Aveiro. [2004]. Disponível em <http://www.iniap.min-agricultura.pt/ficheiros_public/Aveiro%20-%20IUFRO%202004.pdf> Acesso em: 30 de set. 2008.

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

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

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

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

SCHIMLECK, L.; WORKMAN, J. Applications in Analysis of Timber and Paper. **Agronomy**. AMERICAN SOCIETY OF AGRONOMY, INC: USA. 2004, n.44, p. 635-646.

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

SCHIMLECK, L.R.; EVANS, R. Estimation of air-dry density of increment cores by near infrared spectroscopy. **Journal Appita**, v.56. p.312–317, 2003.

SCHIMLECK, L.R.; RAYMOND, C.A.; BEADLE, C.L.; DOWNES, G.M.; KUBE, P.D.; FRENCH, J. Some applications of NIR spectroscopy to Forest research. **Journal Appita**, v.53, p.458-464, 2000.

SCHIMLECK, L. R.; MICHELL, A. J.; RAYMOND, C. A.; MUNERI, A. Estimation of basic density of *Eucalyptus globulus* using near-infrared pectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, Canadá, v.29, n.2, p.194-201, 1999.

SHIMOYAMA, V. R. S. **Variações da densidade básica e características anatômicas e químicas da madeira em *Eucalyptus* spp.** 1990. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Madeiras) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP.

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

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

SKOOG, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. São Paulo: **Bookman**, 2002.

SMOOK, G.A. **Handbook for pulp & paper technologists**. Vancouver: Angus Wide Publications, 1994, 419 p.

SOUZA, L. C. **Espectroscopia na região do infravermelho próximo para predição de características da madeira para produção de celulose**. 2008. 107 f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

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

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

VITAL, B. R.; PEREIRA, A. R.; DELLA LUCIA, R. M. Efeito da idade da árvore na densidade da Madeira de Eucalyptus grandis cultivado na região de serrado de Minas Gerais. Brasília: **IBDF**, p.41-52, 1984.

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

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

ANEXOS

Anexo 1- Análises químicas das madeira e cozimentos kraft, para número kappa 17, dos 75 híbridos de *E. globulus*.

| Híbrido | Densidade Básica, Kg/m ³ | Extrativos em etanol/tolueno, % | Extrativos em DCM, % | Lignina Klason, % | Lignina Solúvel, % | Lignina Total, % | Álcali Ativo, % | Rendimento Depurado, % | Álcali Ativo Residual, % | Viscosidade, cP |
|---------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------|--------------------|------------------|-----------------|------------------------|--------------------------|-----------------|
| 1 | 486 | 1,21 | 0,25 | 27,1 | 4,4 | 31,5 | 17,1 | 52,1 | 2,4 | 35,0 |
| 2 | 504 | 1,30 | 0,13 | 27,7 | 4,2 | 31,9 | 17,6 | 49,5 | 2,7 | 30,9 |
| 3 | 480 | 1,33 | 0,06 | 26,9 | 4,4 | 31,3 | 17,6 | 50,8 | 2,4 | 39,6 |
| 4 | 456 | 1,11 | 0,07 | 27,1 | 4,5 | 31,6 | 18,1 | 50,3 | 3,7 | 32,6 |
| 5 | 445 | 1,35 | 0,41 | 27,4 | 4,5 | 31,9 | 16,7 | 50,2 | 1,0 | 49,9 |
| 6 | 475 | 1,19 | 0,16 | 28,0 | 4,3 | 32,3 | 18,6 | 49,4 | 3,8 | 30,1 |
| 7 | 462 | 1,33 | 0,23 | 28,3 | 4,3 | 32,6 | 17,9 | 50,9 | 3,0 | 29,4 |
| 8 | 449 | 1,40 | 0,28 | 28,2 | 4,4 | 32,6 | 17,8 | 50,8 | 2,9 | 34,3 |
| 9 | 448 | 1,69 | 0,23 | 27,4 | 4,4 | 31,8 | 16,5 | 50,5 | 1,1 | 35,5 |
| 10 | 479 | 1,24 | 0,20 | 25,4 | 4,4 | 29,8 | 16,1 | 52,3 | 2,1 | 33,4 |
| 11 | 462 | 1,48 | 0,22 | 25,3 | 4,4 | 29,7 | 15,5 | 53,7 | 1,0 | 44,7 |
| 12 | 487 | 0,81 | 0,17 | 25,2 | 4,6 | 29,8 | 14,4 | 54,0 | 1,0 | 52,0 |
| 13 | 505 | 1,75 | 0,08 | 24,8 | 4,0 | 28,8 | 17,8 | 50,9 | 3,1 | 28,3 |
| 14 | 452 | 1,66 | 0,20 | 26,5 | 4,7 | 31,2 | 16,8 | 49,2 | 1,7 | 49,0 |
| 15 | 428 | 1,16 | 0,15 | 25,0 | 4,9 | 29,9 | 15,2 | 52,4 | 0,6 | 48,2 |
| 16 | 476 | 1,01 | 0,24 | 26,7 | 4,4 | 31,1 | 16,6 | 52,6 | 1,9 | 44,5 |
| 17 | 489 | 1,61 | 0,10 | 28,1 | 4,5 | 32,6 | 17,8 | 48,9 | 2,4 | 36,5 |
| 18 | 400 | 1,17 | 0,10 | 27,1 | 4,8 | 31,9 | 16,7 | 50,6 | 1,5 | 35,4 |
| 19 | 404 | 2,20 | 0,08 | 29,3 | 4,8 | 34,1 | 22,0 | 45,2 | 5,8 | 21,7 |
| 20 | 404 | 1,76 | 0,18 | 27,0 | 4,7 | 31,7 | 19,0 | 46,9 | 3,8 | 30,9 |
| 21 | 451 | 1,92 | 0,06 | 28,1 | 4,6 | 32,7 | 19,4 | 49,0 | 4,9 | 31,9 |
| 22 | 486 | 1,33 | 0,09 | 27,8 | 4,7 | 32,5 | 17,0 | 52,5 | 3,0 | 41,9 |
| 23 | 484 | 1,72 | 0,47 | 29,9 | 3,8 | 33,7 | 19,2 | 49,6 | 5,1 | 30,2 |
| 24 | 456 | 0,93 | 0,46 | 26,5 | 4,9 | 31,4 | 15,9 | 51,9 | 2,2 | 35,6 |
| 25 | 464 | 1,52 | 0,23 | 29,8 | 3,6 | 33,4 | 19,2 | 51,1 | 5,1 | 25,9 |
| 26 | 479 | 1,27 | 0,32 | 26,8 | 4,3 | 31,1 | 17,2 | 50,0 | 1,7 | 39,5 |
| 27 | 486 | 2,04 | 0,39 | 27,7 | 4,1 | 31,8 | 16,7 | 48,9 | 2,6 | 31,5 |
| 28 | 494 | 1,19 | 0,26 | 24,6 | 4,1 | 28,7 | 15,5 | 54,2 | 1,5 | 43,7 |
| 29 | 478 | 1,04 | 0,19 | 22,9 | 4,3 | 27,2 | 16,8 | 51,7 | 2,0 | 38,2 |
| 30 | 528 | 1,35 | 0,30 | 25,2 | 4,4 | 29,6 | 16,0 | 49,1 | 1,3 | 36,9 |
| 31 | 543 | 1,36 | 0,32 | 27,4 | 4,1 | 31,5 | 17,2 | 51,8 | 2,5 | 49,8 |
| 32 | 465 | 1,16 | 0,45 | 27,6 | 3,9 | 31,5 | 16,9 | 51,3 | 2,7 | 30,4 |
| 33 | 436 | 1,44 | 0,41 | 26,2 | 4,0 | 30,2 | 18,1 | 49,7 | 2,9 | 43,0 |
| 34 | 457 | 1,22 | 0,48 | 26,9 | 4,6 | 31,5 | 15,1 | 52,7 | 0,7 | 49,1 |
| 35 | 570 | 1,00 | 0,37 | 26,5 | 3,3 | 29,8 | 17,6 | 52,8 | 3,9 | 43,2 |
| 36 | 482 | 1,58 | 0,49 | 24,9 | 4,3 | 29,2 | 16,1 | 47,9 | 0,8 | 38,1 |

Anexo 1 - Análises químicas das madeira e cozimentos kraft, para número kappa 17, dos 75 híbridos de *E. globulus*. (continuação...)

| Híbrido | Densidade Básica, Kg/m ³ | Extrativos em etanol/tolueno, % | Extrativos em DCM, % | Lignina Klason, % | Lignina Solúvel, % | Lignina Total, % | Álcali Ativo, % | Rendimento Depurado, % | Álcali Ativo Residual, % | Viscosidade, cP |
|---------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------|--------------------|------------------|-----------------|------------------------|--------------------------|-----------------|
| 37 | 458 | 1,46 | 0,42 | 26,4 | 4,4 | 30,8 | 16,8 | 53,1 | 2,5 | 43,4 |
| 38 | 426 | 1,17 | 0,43 | 27,0 | 5,1 | 32,1 | 16,1 | 52,5 | 1,4 | 48,0 |
| 39 | 533 | 0,84 | 0,27 | 27,0 | 4,3 | 31,3 | 16,3 | 52,1 | 2,8 | 33,1 |
| 40 | 427 | 1,52 | 0,34 | 28,0 | 5,2 | 33,2 | 18,2 | 48,1 | 2,5 | 46,7 |
| 41 | 484 | 1,28 | 0,25 | 28,8 | 4,8 | 33,6 | 17,4 | 48,9 | 2,5 | 34,8 |
| 42 | 476 | 1,14 | 0,36 | 24,9 | 4,6 | 29,5 | 16,8 | 51,3 | 2,3 | 50,0 |
| 43 | 483 | 0,83 | 0,45 | 28,2 | 4,5 | 32,7 | 17,0 | 50,8 | 2,5 | 39,1 |
| 44 | 504 | 1,15 | 0,53 | 27,7 | 4,5 | 32,1 | 17,4 | 49,7 | 2,6 | 41,6 |
| 45 | 471 | 1,03 | 0,46 | 29,0 | 4,5 | 33,5 | 18,1 | 49,8 | 2,2 | 34,0 |
| 46 | 472 | 0,93 | 0,68 | 29,4 | 4,1 | 33,4 | 18,2 | 50,0 | 3,5 | 33,1 |
| 47 | 476 | 0,93 | 0,34 | 29,8 | 4,5 | 34,3 | 18,8 | 50,0 | 4,4 | 31,0 |
| 48 | 514 | 0,80 | 0,40 | 29,6 | 4,6 | 34,2 | 17,4 | 49,4 | 3,0 | 31,3 |
| 49 | 496 | 1,27 | 0,37 | 27,9 | 4,4 | 32,3 | 17,0 | 51,0 | 2,2 | 50,6 |
| 50 | 457 | 1,35 | 0,27 | 29,1 | 4,5 | 33,6 | 19,2 | 48,8 | 5,1 | 26,0 |
| 51 | 450 | 1,06 | 0,34 | 29,6 | 3,8 | 33,4 | 18,7 | 50,5 | 4,5 | 31,0 |
| 52 | 459 | 1,43 | 0,40 | 28,6 | 5,0 | 33,6 | 19,1 | 48,9 | 4,0 | 35,2 |
| 53 | 518 | 1,02 | 0,29 | 26,0 | 5,3 | 31,3 | 14,8 | 52,9 | 1,5 | 49,8 |
| 54 | 457 | 1,18 | 0,18 | 27,6 | 5,0 | 32,6 | 15,1 | 51,5 | 1,3 | 40,2 |
| 55 | 434 | 1,17 | 0,19 | 27,9 | 4,9 | 32,8 | 15,0 | 53,6 | 0,7 | 53,0 |
| 56 | 472 | 1,55 | 0,25 | 29,0 | 5,3 | 34,3 | 17,7 | 50,0 | 2,7 | 28,7 |
| 57 | 462 | 1,15 | 0,35 | 29,7 | 5,0 | 34,7 | 18,1 | 48,6 | 3,0 | 36,1 |
| 58 | 520 | 0,87 | 0,31 | 26,9 | 4,8 | 31,7 | 16,6 | 52,9 | 1,9 | 54,8 |
| 59 | 496 | 1,19 | 0,19 | 27,9 | 4,9 | 32,8 | 17,9 | 50,4 | 3,0 | 44,1 |
| 60 | 497 | 1,22 | 0,25 | 27,3 | 5,0 | 32,3 | 16,5 | 51,5 | 2,1 | 49,2 |
| 61 | 420 | 1,14 | 0,18 | 28,2 | 5,5 | 33,7 | 17,5 | 48,8 | 1,6 | 45,2 |
| 62 | 460 | 2,13 | 0,32 | 27,0 | 4,7 | 31,7 | 19,1 | 47,7 | 3,3 | 36,4 |
| 63 | 518 | 2,56 | 0,14 | 26,1 | 4,7 | 30,8 | 18,6 | 50,4 | 2,8 | 43,9 |
| 64 | 508 | 2,25 | 0,50 | 27,2 | 4,4 | 31,6 | 19,5 | 48,4 | 4,2 | 33,7 |
| 65 | 452 | 1,42 | 0,57 | 25,2 | 4,2 | 29,4 | 15,5 | 54,0 | 0,8 | 65,0 |
| 66 | 471 | 1,64 | 0,45 | 26,4 | 4,3 | 30,7 | 19,3 | 48,3 | 3,8 | 34,7 |
| 67 | 411 | 1,51 | 0,36 | 27,6 | 4,6 | 32,2 | 16,8 | 48,7 | 1,0 | 48,2 |
| 68 | 473 | 1,39 | 0,29 | 29,5 | 3,9 | 33,4 | 18,5 | 49,6 | 3,3 | 41,5 |
| 69 | 456 | 1,25 | 0,29 | 26,1 | 4,3 | 30,4 | 15,3 | 51,7 | -0,5 | 44,7 |
| 70 | 479 | 0,90 | 0,32 | 26,9 | 4,5 | 31,4 | 15,1 | 52,5 | 0,6 | 42,4 |
| 71 | 465 | 1,05 | 0,27 | 27,2 | 3,8 | 31,0 | 16,3 | 53,4 | 2,2 | 52,5 |
| 72 | 407 | 1,48 | 0,29 | 26,0 | 4,0 | 30,0 | 15,7 | 51,2 | 0,9 | 51,7 |

Anexo 1- Análises químicas das madeiras e cozimentos kraft, para número kappa 17, dos 75 híbridos de *E. globulus*.
(continuação...)

| Híbrido | Densidade Básica, Kg/m ³ | Extrativos em etanol/tolueno, % | Extrativos em DCM, % | Lignina Klason, % | Lignina Solúvel, % | Lignina Total, % | Álcali Ativo, % | Rendimento Depurado, % | Álcali Ativo Residual, % | Viscosidade, cP |
|---------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------|--------------------|------------------|-----------------|------------------------|--------------------------|-----------------|
| 73 | 424 | 1,76 | 0,33 | 25,3 | 4,2 | 29,5 | 15,7 | 53,7 | 1,3 | 53,5 |
| 74 | 418 | 1,69 | 0,26 | 25,1 | 4,0 | 29,1 | 16,5 | 54,1 | 2,1 | 48,3 |
| 75 | 455 | 1,35 | 0,15 | 27,5 | 4,2 | 31,7 | 15,6 | 52,7 | 1,9 | 46,2 |
| Média | 469 | 1,3 | 0,3 | 27,2 | 4,5 | 31,7 | 17,2 | 50,8 | 2,5 | 40,0 |
| Máximo | 570 | 2,6 | 0,7 | 29,9 | 5,5 | 34,7 | 22,0 | 54,2 | 5,8 | 65,0 |
| Mínimo | 400 | 0,8 | 0,06 | 22,9 | 3,3 | 27,2 | 14,4 | 45,2 | -0,5 | 21,7 |
| DP | 34 | 0,4 | 0,1 | 1,5 | 0,4 | 1,6 | 1,4 | 1,9 | 1,3 | 8,5 |

Anexo 2- Cozimentos kraft dos 75 híbridos de *E. globulus*, com 4 cargas de álcali diferentes.

| Híbrido | Álcali Ativo (NaOH), % | Número Kappa | Viscosidade, cP | Rendimentos, % | | | Licor Residual | |
|---------|------------------------|--------------|-----------------|----------------|----------|-------|----------------|----------------|
| | | | | Depurado | Rejeitos | Total | pH | AE, g/L (NaOH) |
| 1 | 16,0 | 19,6 | 42,1 | 52,1 | 1,0 | 53,1 | 12,1 | 1,3 |
| | 18,0 | 16,2 | 33,2 | 51,7 | 0,2 | 51,9 | 12,8 | 3,4 |
| | 20,0 | 14,6 | 24,5 | 50,5 | 0,0 | 50,5 | 13,0 | 5,6 |
| | 22,0 | 13,1 | 20,5 | 49,3 | 0,0 | 49,3 | 13,2 | 8,5 |
| 2 | 16,5 | 19,4 | 36,1 | 49,2 | 2,1 | 51,3 | 12,3 | 1,7 |
| | 17,5 | 17,3 | 30,5 | 49,6 | 0,7 | 50,3 | 12,6 | 2,5 |
| | 19,5 | 15,3 | 27,8 | 48,5 | 0,5 | 49,0 | 12,9 | 4,9 |
| | 21,5 | 13,6 | 21,0 | 47,9 | 0,1 | 48,0 | 13,1 | 7,5 |
| 3 | 15,5 | 21,2 | 59,7 | 52,3 | 1,0 | 53,3 | 11,7 | 0,3 |
| | 17,5 | 17,4 | 40,9 | 50,8 | 0,5 | 51,3 | 12,5 | 2,3 |
| | 19,5 | 15,4 | 32,4 | 49,9 | 0,1 | 50,0 | 12,9 | 4,7 |
| | 21,5 | 14,3 | 24,3 | 49,1 | 0,1 | 49,2 | 13,1 | 7,3 |
| 4 | 15,5 | 21,8 | 50,6 | 51,4 | 1,1 | 52,5 | 11,9 | 1,0 |
| | 17,5 | 17,7 | 36,2 | 50,6 | 0,3 | 50,9 | 12,7 | 3,1 |
| | 19,5 | 16,1 | 27,1 | 49,5 | 0,2 | 49,7 | 13,0 | 5,2 |
| | 21,5 | 14,6 | 20,3 | 49,3 | 0,2 | 49,5 | 13,1 | 7,9 |
| 5 | 15,5 | 22,5 | 65,7 | 50,4 | 1,6 | 52,0 | 11,6 | 0,4 |
| | 17,5 | 16,5 | 45,3 | 49,7 | 0,3 | 50,0 | 12,4 | 2,2 |
| | 19,5 | 14,9 | 27,4 | 49,2 | 0,1 | 49,3 | 11,9 | 4,6 |
| | 21,5 | 14,3 | 20,2 | 48,1 | 0,0 | 48,1 | 13,1 | 7,2 |
| 6 | 15,5 | 22,5 | 51,6 | 50,4 | 1,3 | 51,7 | 11,7 | 0,7 |
| | 17,5 | 18,2 | 35,3 | 49,8 | 0,4 | 50,2 | 12,6 | 2,6 |
| | 19,5 | 16,3 | 26,2 | 49,0 | 0,1 | 49,1 | 12,9 | 4,7 |
| | 21,5 | 14,7 | 21,2 | 48,3 | 0,0 | 48,3 | 13,1 | 7,7 |
| 7 | 15,5 | 21,2 | 45,5 | 51,2 | 1,6 | 52,8 | 11,8 | 0,9 |
| | 17,5 | 17,4 | 32,8 | 50,9 | 0,4 | 51,3 | 12,6 | 2,8 |
| | 19,5 | 15,7 | 19,6 | 50,1 | 0,2 | 50,3 | 12,9 | 4,9 |
| | 21,5 | 14,5 | 15,1 | 49,3 | 0,1 | 49,4 | 13,1 | 7,5 |
| 8 | 15,5 | 22,0 | 50,9 | 51,0 | 1,5 | 52,5 | 11,7 | 0,8 |
| | 17,5 | 17,3 | 37,7 | 50,8 | 0,3 | 51,1 | 12,6 | 2,8 |
| | 19,5 | 15,7 | 24,6 | 49,8 | 0,1 | 49,9 | 12,9 | 4,9 |
| | 21,5 | 14,2 | 20,6 | 48,9 | 0,0 | 48,9 | 13,1 | 7,4 |
| 9 | 16,0 | 18,2 | 37,3 | 50,1 | 1,6 | 51,7 | 11,7 | 0,8 |
| | 17,5 | 16,0 | 33,2 | 50,4 | 0,4 | 50,8 | 12,5 | 2,2 |
| | 19,5 | 14,6 | 23,8 | 49,8 | 0,2 | 50,0 | 12,9 | 4,3 |
| | 21,5 | 13,5 | 18,2 | 49,0 | 0,1 | 49,1 | 13,1 | 6,9 |

Anexo 2- Cozimentos kraft dos 75 híbridos de *E. globulus*, com 4 cargas de álcali diferentes. (Continuação...)

| Híbrido | Álcali Ativo (NaOH), % | Número Kappa | Viscosidade, cP | Rendimentos, % | | | Licor Residual | |
|---------|------------------------|--------------|-----------------|----------------|----------|-------|----------------|----------------|
| | | | | Depurado | Rejeitos | Total | pH | AE, g/L (NaOH) |
| 10 | 16,0 | 17,6 | 34,9 | 52,0 | 1,3 | 53,3 | 12,4 | 1,9 |
| | 17,5 | 15,2 | 28,0 | 52,1 | 0,3 | 52,4 | 12,8 | 3,3 |
| | 19,5 | 13,9 | 21,3 | 51,0 | 0,3 | 51,3 | 13,0 | 5,6 |
| | 21,5 | 12,2 | 14,6 | 50,3 | 0,3 | 50,6 | 13,2 | 8,3 |
| 11 | 15,0 | 18,3 | 52,2 | 53,4 | 1,4 | 54,8 | 11,9 | 0,8 |
| | 16,0 | 16,5 | 40,7 | 53,6 | 0,5 | 54,1 | 12,3 | 1,7 |
| | 17,5 | 14,8 | 31,6 | 52,5 | 0,3 | 52,8 | 12,7 | 3,2 |
| | 19,5 | 13,8 | 23,6 | 51,9 | 0,3 | 52,2 | 13,0 | 5,4 |
| 12 | 14,5 | 17,2 | 54,5 | 54,0 | 1,4 | 55,4 | 11,9 | 0,9 |
| | 16,0 | 15,6 | 38,3 | 53,8 | 0,6 | 54,4 | 12,6 | 2,3 |
| | 17,5 | 14,6 | 29,7 | 53,3 | 0,3 | 53,6 | 12,8 | 3,7 |
| | 19,5 | 13,1 | 22,9 | 53,2 | 0,0 | 53,2 | 13,0 | 6,0 |
| 13 | 16,0 | 21,8 | 39,6 | 50,7 | 2,3 | 53,0 | 12,2 | 1,5 |
| | 17,5 | 17,7 | 30,3 | 51,1 | 1,4 | 52,5 | 12,7 | 2,9 |
| | 19,5 | 15,2 | 22,4 | 50,3 | 0,5 | 50,8 | 13,0 | 5,2 |
| | 21,5 | 13,9 | 17,9 | 50,2 | 0,3 | 50,5 | 13,2 | 8,1 |
| 14 | 16,0 | 19,6 | 57,9 | 50,1 | 0,7 | 50,8 | 11,9 | 1,0 |
| | 17,5 | 16,5 | 46,3 | 48,7 | 0,2 | 49,8 | 12,5 | 2,4 |
| | 19,5 | 14,6 | 32,0 | 48,0 | 0,0 | 48,0 | 13,0 | 4,7 |
| | 21,5 | 13,7 | 24,6 | 47,2 | 0,0 | 47,2 | 13,2 | 7,3 |
| 15 | 15,0 | 18,4 | 52,9 | 52,6 | 0,7 | 53,3 | 11,7 | 0,4 |
| | 16,0 | 16,4 | 44,5 | 52,0 | 0,3 | 52,3 | 12,1 | 1,3 |
| | 17,5 | 14,3 | 33,5 | 52,1 | 0,1 | 52,2 | 12,6 | 2,7 |
| | 19,5 | 13,2 | 23,3 | 51,3 | 0,0 | 51,3 | 12,9 | 4,9 |
| 16 | 16,0 | 18,4 | 53,1 | 52,4 | 1,0 | 53,4 | 12,3 | 1,6 |
| | 18,0 | 15,4 | 36,5 | 52,1 | 0,2 | 52,3 | 12,8 | 3,7 |
| | 20,0 | 14,2 | 26,4 | 51,4 | 0,1 | 51,5 | 13,0 | 5,8 |
| | 22,0 | 12,7 | 20,5 | 50,4 | 0,0 | 50,4 | 13,2 | 9,0 |
| 17 | 16,0 | 20,4 | 58,7 | 49,3 | 1,5 | 50,8 | 11,8 | 0,8 |
| | 18,0 | 17,1 | 35,1 | 48,8 | 0,3 | 49,1 | 12,6 | 2,7 |
| | 20,0 | 15,3 | 32,6 | 48,1 | 0,0 | 48,1 | 12,9 | 5,0 |
| | 22,0 | 14,0 | 25,1 | 47,3 | 0,1 | 47,4 | 13,1 | 7,9 |
| 18 | 16,0 | 19,9 | 46,3 | 51,5 | 0,4 | 51,9 | 11,9 | 1,0 |
| | 17,5 | 16,2 | 33,0 | 49,9 | 0,1 | 50,0 | 12,5 | 2,3 |
| | 19,5 | 14,7 | 22,8 | 49,5 | 0,0 | 49,5 | 12,9 | 4,6 |
| | 21,5 | 13,3 | 17,5 | 48,6 | 0,0 | 48,6 | 13,1 | 7,2 |

Anexo 2- Cozimentos kraft dos 75 híbridos de *E. globulus*, com 4 cargas de álcali diferentes. (Continuação...)

| Híbrido | Álcali Ativo (NaOH), % | Número Kappa | Viscosidade, cP | Rendimentos, % | | | Licor Residual | |
|---------|------------------------|--------------|-----------------|----------------|----------|-------|----------------|----------------|
| | | | | Depurado | Rejeitos | Total | pH | AE, g/L (NaOH) |
| 19 | 17,5 | 22,2 | 42,1 | 47,0 | 0,4 | 47,4 | 11,8 | 1,0 |
| | 19,5 | 19,0 | 30,3 | 47,1 | 0,1 | 47,2 | 12,6 | 3,2 |
| | 21,5 | 17,3 | 23,7 | 45,5 | 0,1 | 45,5 | 12,9 | 5,4 |
| | 23,5 | 16,4 | 17,9 | 44,4 | 0,0 | 44,4 | 13,1 | 7,4 |
| 20 | 16,0 | 26,3 | 51,4 | 48,4 | 1,0 | 49,4 | 11,7 | 0,6 |
| | 17,5 | 19,1 | 37,9 | 47,6 | 0,2 | 47,8 | 12,4 | 2,0 |
| | 19,5 | 16,3 | 28,8 | 46,7 | 0,0 | 46,7 | 12,8 | 4,0 |
| | 21,5 | 15,2 | 22,0 | 45,9 | 0,0 | 45,9 | 13,1 | 6,9 |
| 21 | 15,5 | 27,7 | 61,9 | 49,6 | 3,1 | 52,7 | 11,5 | 0,1 |
| | 17,5 | 19,9 | 42,2 | 49,5 | 1,0 | 50,5 | 12,4 | 2,1 |
| | 19,5 | 17,4 | 33,4 | 49,0 | 0,1 | 49,1 | 12,9 | 4,3 |
| | 20,5 | 15,6 | 25,8 | 48,2 | 0,0 | 48,2 | 13,1 | 6,9 |
| 22 | 16,0 | 19,2 | 50,8 | 52,5 | 0,7 | 53,2 | 12,4 | 1,9 |
| | 17,5 | 16,5 | 40,9 | 52,4 | 0,2 | 52,6 | 12,8 | 3,5 |
| | 19,5 | 15,0 | 30,5 | 51,2 | 0,1 | 51,3 | 13,1 | 5,9 |
| | 21,5 | 13,5 | 24,6 | 49,9 | 0,1 | 50,0 | 13,2 | 8,7 |
| 23 | 16,0 | 22,7 | 52,0 | 50,2 | 0,7 | 50,9 | 12,2 | 1,7 |
| | 17,5 | 19,4 | 37,7 | 50,2 | 0,2 | 50,4 | 12,7 | 3,2 |
| | 19,5 | 16,5 | 30,6 | 49,4 | 0,1 | 49,5 | 13,0 | 5,3 |
| | 21,5 | 15,2 | 23,7 | 49,0 | 0,1 | 49,1 | 13,2 | 8,2 |
| 24 | 16,0 | 16,9 | 35,5 | 51,9 | 0,1 | 52,0 | 12,4 | 2,2 |
| | 17,5 | 14,8 | 28,6 | 50,9 | 0,0 | 50,9 | 12,8 | 3,6 |
| | 19,5 | 12,6 | 20,0 | 50,1 | 0,0 | 50,1 | 13,0 | 5,8 |
| | 21,5 | 12,3 | 15,5 | 49,6 | 0,0 | 49,6 | 13,2 | 8,7 |
| 25 | 17,0 | 19,4 | 35,9 | 51,8 | 0,5 | 52,3 | 12,6 | 2,9 |
| | 19,0 | 17,4 | 27,2 | 51,0 | 0,2 | 51,2 | 13,0 | 4,9 |
| | 21,0 | 15,0 | 21,0 | 50,6 | 0,0 | 50,6 | 13,1 | 7,3 |
| | 23,0 | 13,1 | 17,3 | 49,6 | 0,0 | 49,6 | 13,3 | 10,4 |
| 26 | 16,0 | 19,9 | 53,3 | 50,1 | 0,5 | 50,6 | 11,7 | 0,7 |
| | 17,5 | 16,2 | 37,4 | 49,5 | 0,0 | 49,5 | 12,4 | 2,2 |
| | 19,5 | 15,2 | 27,5 | 49,1 | 0,0 | 49,1 | 12,9 | 4,3 |
| | 21,5 | 13,4 | 21,2 | 47,8 | 0,0 | 47,8 | 13,1 | 7,0 |
| 27 | 16,0 | 18,0 | 38,1 | 49,4 | 0,2 | 49,6 | 12,1 | 1,7 |
| | 17,5 | 16,2 | 27,1 | 49,1 | 0,0 | 49,1 | 12,8 | 3,8 |
| | 19,5 | 14,6 | 20,6 | 47,8 | 0,0 | 47,8 | 13,0 | 6,1 |
| | 21,5 | 13,0 | 16,0 | 47,8 | 0,0 | 47,8 | 13,2 | 9,3 |
| 28 | 15,0 | 19,7 | 61,2 | 54,6 | 1,5 | 56,1 | 11,9 | 1,0 |
| | 16,0 | 16,5 | 39,9 | 53,7 | 1,3 | 55,0 | 12,5 | 2,1 |
| | 17,5 | 14,9 | 35,2 | 53,7 | 0,2 | 53,9 | 12,8 | 3,4 |
| | 19,5 | 13,0 | 26,0 | 53,0 | 0,1 | 53,1 | 13,0 | 5,8 |

Anexo 2- Cozimentos kraft dos 75 híbridos de *E. globulus*, com 4 cargas de álcali diferentes. (Continuação...)

| Híbrido | Álcali Ativo (NaOH), % | Número Kappa | Viscosidade, cP | Rendimentos, % | | | Licor Residual | |
|---------|------------------------|--------------|-----------------|----------------|----------|-------|----------------|----------------|
| | | | | Depurado | Rejeitos | Total | pH | AE, g/L (NaOH) |
| 29 | 16,0 | 18,1 | 42,4 | 51,8 | 0,6 | 52,4 | 12,0 | 1,3 |
| | 17,5 | 16,1 | 34,9 | 51,2 | 0,2 | 51,4 | 12,6 | 2,7 |
| | 19,5 | 14,9 | 28,1 | 50,6 | 0,0 | 50,6 | 13,0 | 4,8 |
| | 21,5 | 13,3 | 20,4 | 49,7 | 0,0 | 49,7 | 13,1 | 7,5 |
| 30 | 16,0 | 17,9 | 39,8 | 48,6 | 0,4 | 49,0 | 12,0 | 1,2 |
| | 17,5 | 14,9 | 30,0 | 49,0 | 0,2 | 49,2 | 12,6 | 2,7 |
| | 19,5 | 13,7 | 20,8 | 48,1 | 0,0 | 48,1 | 12,9 | 4,8 |
| | 21,5 | 12,3 | 16,5 | 47,6 | 0,0 | 47,6 | 13,1 | 7,5 |
| 31 | 16,5 | 17,5 | 55,4 | 51,7 | 0,4 | 52,1 | 12,4 | 2,1 |
| | 17,5 | 16,6 | 45,2 | 51,7 | 0,2 | 51,9 | 12,7 | 3,0 |
| | 18,5 | 14,8 | 36,7 | 51,4 | 0,1 | 51,5 | 12,9 | 4,3 |
| | 19,5 | 14,6 | 28,2 | 50,8 | 0,1 | 50,9 | 13,0 | 5,6 |
| 32 | 16,0 | 18,3 | 33,6 | 51,4 | 0,8 | 52,2 | 12,4 | 2,0 |
| | 17,5 | 16,8 | 30,3 | 51,0 | 0,3 | 51,3 | 12,8 | 3,4 |
| | 19,5 | 14,2 | 19,5 | 50,9 | 0,0 | 50,9 | 13,0 | 5,8 |
| | 21,5 | 13,3 | 16,9 | 50,0 | 0,0 | 50,0 | 13,2 | 8,4 |
| 33 | 16,0 | 20,8 | 60,3 | 50,1 | 1,5 | 51,6 | 11,8 | 0,8 |
| | 17,5 | 17,7 | 49,3 | 49,6 | 0,3 | 49,9 | 12,4 | 2,1 |
| | 19,5 | 16,1 | 34,5 | 49,6 | 0,1 | 49,7 | 12,9 | 4,6 |
| | 21,5 | 14,2 | 27,3 | 48,2 | 0,0 | 48,2 | 13,1 | 7,1 |
| 34 | 14,5 | 19,4 | 62,7 | 51,7 | 0,9 | 52,6 | 11,7 | 0,4 |
| | 16,0 | 16,0 | 42,2 | 52,3 | 0,2 | 52,5 | 12,3 | 1,8 |
| | 17,5 | 14,7 | 33,4 | 51,5 | 0,1 | 51,6 | 12,7 | 3,3 |
| | 19,5 | 13,3 | 21,9 | 50,2 | 0,1 | 50,3 | 13,0 | 5,7 |
| 35 | 16,0 | 19,8 | 48,9 | 53,2 | 1,8 | 55,0 | 12,5 | 2,2 |
| | 17,5 | 17,5 | 47,7 | 52,5 | 1,2 | 53,7 | 12,8 | 3,7 |
| | 19,5 | 15,4 | 30,2 | 52,4 | 0,1 | 52,5 | 13,0 | 5,9 |
| | 21,5 | 14,0 | 21,2 | 51,3 | 0,1 | 51,4 | 13,1 | 9,1 |
| 36 | 16,0 | 20,3 | 47,1 | 48,0 | 0,7 | 48,7 | 11,9 | 0,9 |
| | 17,5 | 15,8 | 32,4 | 47,2 | 0,2 | 47,4 | 12,5 | 2,5 |
| | 19,5 | 14,5 | 23,1 | 46,3 | 0,1 | 46,4 | 12,9 | 4,7 |
| | 21,5 | 13,7 | 18,3 | 45,7 | 0,0 | 45,7 | 13,1 | 7,5 |
| 37 | 16,0 | 18,0 | 49,2 | 53,0 | 1,1 | 54,1 | 12,4 | 1,8 |
| | 17,5 | 16,3 | 39,9 | 52,9 | 0,3 | 53,2 | 12,7 | 3,4 |
| | 19,5 | 14,7 | 30,1 | 51,9 | 0,1 | 52,0 | 12,9 | 5,9 |
| | 21,5 | 13,2 | 22,9 | 51,0 | 0,1 | 51,1 | 13,1 | 9,1 |

Anexo 2- Cozimentos kraft dos 75 híbridos de *E. globulus*, com 4 cargas de álcali diferentes. (Continuação...)

| Híbrido | Álcali Ativo (NaOH), % | Número Kappa | Viscosidade, cP | Rendimentos, % | | | Licor Residual | |
|---------|------------------------|--------------|-----------------|----------------|----------|-------|----------------|----------------|
| | | | | Depurado | Rejeitos | Total | pH | AE, g/L (NaOH) |
| 38 | 16,0 | 18,1 | 51,7 | 52,5 | 0,8 | 53,3 | 12,2 | 1,5 |
| | 17,5 | 15,3 | 42,1 | 52,1 | 0,1 | 52,2 | 12,7 | 2,9 |
| | 19,5 | 14,9 | 31,8 | 51,3 | 0,1 | 51,4 | 13,0 | 5,0 |
| | 21,5 | 13,5 | 24,6 | 50,4 | 0,0 | 50,4 | 13,1 | 8,4 |
| 39 | 16,0 | 17,8 | 36,6 | 52,2 | 1,3 | 53,5 | 12,5 | 2,5 |
| | 17,5 | 15,6 | 27,8 | 51,7 | 0,5 | 52,2 | 12,8 | 3,9 |
| | 19,5 | 13,8 | 21,2 | 51,1 | 0,2 | 51,3 | 13,0 | 6,1 |
| | 21,5 | 12,4 | 17,2 | 50,3 | 0,1 | 50,4 | 13,1 | 9,0 |
| 40 | 16,0 | 23,4 | 65,9 | 48,1 | 3,3 | 51,4 | 11,5 | 0,2 |
| | 17,5 | 17,8 | 49,0 | 48,4 | 1,2 | 49,6 | 12,3 | 1,7 |
| | 19,5 | 15,8 | 44,7 | 47,4 | 0,2 | 47,6 | 12,8 | 3,8 |
| | 21,5 | 15,1 | 29,1 | 47,0 | 0,3 | 47,3 | 13,1 | 6,5 |
| 41 | 16,0 | 21,1 | 49,0 | 49,4 | 1,4 | 50,8 | 11,9 | 1,1 |
| | 17,5 | 17,1 | 35,9 | 49,2 | 0,5 | 49,7 | 12,5 | 2,7 |
| | 19,5 | 15,3 | 25,4 | 48,1 | 0,1 | 48,2 | 12,8 | 4,6 |
| | 21,5 | 13,8 | 19,0 | 47,9 | 0,1 | 48,0 | 13,0 | 7,5 |
| 42 | 16,0 | 18,7 | 54,4 | 51,6 | 0,9 | 52,5 | 12,1 | 1,3 |
| | 17,5 | 16,2 | 32,4 | 50,8 | 0,3 | 51,1 | 12,7 | 3,1 |
| | 19,5 | 14,9 | 23,2 | 50,3 | 0,2 | 50,5 | 12,9 | 5,1 |
| | 21,5 | 13,3 | 49,7 | 49,5 | 0,1 | 49,6 | 13,1 | 8,0 |
| 43 | 16,0 | 19,6 | 37,9 | 50,5 | 1,6 | 52,1 | 12,1 | 1,5 |
| | 17,5 | 16,7 | 39,7 | 50,9 | 0,6 | 51,5 | 12,7 | 3,0 |
| | 19,5 | 15,0 | 29,6 | 49,5 | 0,3 | 49,8 | 12,9 | 5,1 |
| | 21,5 | 13,7 | 23,6 | 48,7 | 0,1 | 48,8 | 13,1 | 7,8 |
| 44 | 16,0 | 19,5 | 54,6 | 50,0 | 1,7 | 51,7 | 12,0 | 1,3 |
| | 17,5 | 17,0 | 42,9 | 49,8 | 0,5 | 50,3 | 12,6 | 2,7 |
| | 19,5 | 15,4 | 30,3 | 49,1 | 0,2 | 49,3 | 12,9 | 5,0 |
| | 21,5 | 13,8 | 22,4 | 49,0 | 0,1 | 49,1 | 13,1 | 7,9 |
| 45 | 16,0 | 19,7 | 46,7 | 50,3 | 1,5 | 51,8 | 12,0 | 1,2 |
| | 17,5 | 17,5 | 39,1 | 49,9 | 0,9 | 50,8 | 12,6 | 2,4 |
| | 19,5 | 15,9 | 27,1 | 49,8 | 0,1 | 49,9 | 12,9 | 3,0 |
| | 21,5 | 13,3 | 22,0 | 49,9 | 0,1 | 49,0 | 13,1 | 7,9 |
| 46 | 16,0 | 21,8 | 51,5 | 50,1 | 1,8 | 51,9 | 12,0 | 1,3 |
| | 17,5 | 17,7 | 37,2 | 50,2 | 0,6 | 50,8 | 12,6 | 2,7 |
| | 19,5 | 16,3 | 28,4 | 49,2 | 0,5 | 49,7 | 12,9 | 4,9 |
| | 21,5 | 14,4 | 22,3 | 48,1 | 0,2 | 48,3 | 13,1 | 7,7 |

Anexo 2- Cozimentos kraft dos 75 híbridos de *E. globulus*, com 4 cargas de álcali diferentes. (Continuação...)

| Híbrido | Álcali Ativo (NaOH), % | Número Kappa | Viscosidade, cP | Rendimentos, % | | | Licor Residual | |
|---------|------------------------|--------------|-----------------|----------------|----------|-------|----------------|----------------|
| | | | | Depurado | Rejeitos | Total | pH | AE, g/L (NaOH) |
| 47 | 16,0 | 21,7 | 44,7 | 50,5 | 2,5 | 53,0 | 12,1 | 1,5 |
| | 17,5 | 18,2 | 52,6 | 50,3 | 1,1 | 51,4 | 12,7 | 2,9 |
| | 19,5 | 16,6 | 27,8 | 49,8 | 0,6 | 50,4 | 13,0 | 5,3 |
| | 21,5 | 14,6 | 22,0 | 49,3 | 0,2 | 49,5 | 13,1 | 8,1 |
| 48 | 16,0 | 19,4 | 43,0 | 50,5 | 1,3 | 51,8 | 12,2 | 1,6 |
| | 17,5 | 17,2 | 32,6 | 49,5 | 0,6 | 50,1 | 12,7 | 3,1 |
| | 19,5 | 15,4 | 24,2 | 49,3 | 0,4 | 49,7 | 13,0 | 5,3 |
| | 21,5 | 14,1 | 19,3 | 48,6 | 0,1 | 48,7 | 13,1 | 8,0 |
| 49 | 16,0 | 20,6 | 59,8 | 51,0 | 1,7 | 52,7 | 12,1 | 1,3 |
| | 17,5 | 17,8 | 46,8 | 51,1 | 0,6 | 51,7 | 12,6 | 2,8 |
| | 19,5 | 15,5 | 33,8 | 50,0 | 0,2 | 50,2 | 12,9 | 5,1 |
| | 21,5 | 14,1 | 26,6 | 49,5 | 0,1 | 49,6 | 13,1 | 8,1 |
| 50 | 16,0 | 23,1 | 43,4 | 49,6 | 1,7 | 51,3 | 12,1 | 1,5 |
| | 17,5 | 18,8 | 34,0 | 49,4 | 0,5 | 49,9 | 12,6 | 3,1 |
| | 19,5 | 17,3 | 24,4 | 48,6 | 0,4 | 49,0 | 12,9 | 5,2 |
| | 21,5 | 15,1 | 18,9 | 48,1 | 0,3 | 48,4 | 13,1 | 8,3 |
| 51 | 16,0 | 22,1 | 47,8 | 51,5 | 0,9 | 52,4 | 12,2 | 1,6 |
| | 17,5 | 18,4 | 37,5 | 50,8 | 0,2 | 51,0 | 12,7 | 3,4 |
| | 19,5 | 16,4 | 26,9 | 50,1 | 0,0 | 50,1 | 13,0 | 5,4 |
| | 21,5 | 14,4 | 20,9 | 49,5 | 0,0 | 49,5 | 13,1 | 8,4 |
| 52 | 16,0 | 22,9 | 57,7 | 49,4 | 2,1 | 51,5 | 11,7 | 0,6 |
| | 17,5 | 19,2 | 45,2 | 48,9 | 1,0 | 49,9 | 12,4 | 2,1 |
| | 19,5 | 16,7 | 33,1 | 49,1 | 0,3 | 49,4 | 12,8 | 4,2 |
| | 21,5 | 14,7 | 24,4 | 48,0 | 0,0 | 48,0 | 13,1 | 7,2 |
| 53 | 14,5 | 17,4 | 54,2 | 52,9 | 2,0 | 54,9 | 12,1 | 1,1 |
| | 16,0 | 16,1 | 40,8 | 52,7 | 1,6 | 54,3 | 12,6 | 2,6 |
| | 17,5 | 14,4 | 31,6 | 52,7 | 0,9 | 53,6 | 12,9 | 4,2 |
| | 19,5 | 12,7 | 23,0 | 51,9 | 0,4 | 52,3 | 13,1 | 6,7 |
| 54 | 15,0 | 17,2 | 42,4 | 51,3 | 1,6 | 52,9 | 12,1 | 1,2 |
| | 16,0 | 16,5 | 35,9 | 51,7 | 0,7 | 52,4 | 12,5 | 2,3 |
| | 17,5 | 14,5 | 27,0 | 50,8 | 0,4 | 51,2 | 12,8 | 3,9 |
| | 19,5 | 13,0 | 20,3 | 50,7 | 0,1 | 50,8 | 13,0 | 6,1 |
| 55 | 14,5 | 20,0 | 63,5 | 52,9 | 2,2 | 55,1 | 11,7 | 0,5 |
| | 16,0 | 16,0 | 47,6 | 53,3 | 0,5 | 53,8 | 12,4 | 1,9 |
| | 17,5 | 14,4 | 37,1 | 52,7 | 0,1 | 52,8 | 12,8 | 3,4 |
| | 19,5 | 13,3 | 28,4 | 51,9 | 0,0 | 51,9 | 13,0 | 5,6 |

Anexo 2- Cozimentos kraft dos 75 híbridos de *E. globulus*, com 4 cargas de álcali diferentes. (Continuação...)

| Híbrido | Álcali Ativo (NaOH), % | Número Kappa | Viscosidade, cP | Rendimentos, % | | | Licor Residual | |
|---------|------------------------|--------------|-----------------|----------------|----------|-------|----------------|----------------|
| | | | | Depurado | Rejeitos | Total | pH | AE, g/L (NaOH) |
| 56 | 16,0 | 20,8 | 51,3 | 50,5 | 1,0 | 51,5 | 11,9 | 1,2 |
| | 17,5 | 17,4 | 28,9 | 49,9 | 0,3 | 50,2 | 12,5 | 2,4 |
| | 19,5 | 15,7 | 27,3 | 49,5 | 0,1 | 49,6 | 12,9 | 4,8 |
| | 21,5 | 13,9 | 22,6 | 48,4 | 0,1 | 48,5 | 13,1 | 7,5 |
| 57 | 16,0 | 21,6 | 54,0 | 49,2 | 1,7 | 50,9 | 11,9 | 1,1 |
| | 17,5 | 17,8 | 40,3 | 48,7 | 0,8 | 49,5 | 12,5 | 2,4 |
| | 19,5 | 15,8 | 28,7 | 47,7 | 0,1 | 47,8 | 12,9 | 4,7 |
| | 21,5 | 14,7 | 22,2 | 47,4 | 0,0 | 47,4 | 13,1 | 7,3 |
| 58 | 16,0 | 17,9 | 60,0 | 53,1 | 0,7 | 53,8 | 12,1 | 1,3 |
| | 17,5 | 15,8 | 49,6 | 52,4 | 0,2 | 52,6 | 12,7 | 2,9 |
| | 19,5 | 14,4 | 36,9 | 51,5 | 0,0 | 51,5 | 13,0 | 5,1 |
| | 21,5 | 12,6 | 29,0 | 50,7 | 0,0 | 50,7 | 13,1 | 8,0 |
| 59 | 16,0 | 20,4 | 60,9 | 51,3 | 1,3 | 52,6 | 12,0 | 1,1 |
| | 17,5 | 17,7 | 48,5 | 50,7 | 0,3 | 51,0 | 12,6 | 2,5 |
| | 19,5 | 15,7 | 35,9 | 49,5 | 0,1 | 49,6 | 12,9 | 4,7 |
| | 21,5 | 14,1 | 28,6 | 48,8 | 0,0 | 48,8 | 13,1 | 7,3 |
| 60 | 16,0 | 18,1 | 57,5 | 52,1 | 1,5 | 53,6 | 12,3 | 1,6 |
| | 17,5 | 16,2 | 43,0 | 51,3 | 0,3 | 51,6 | 12,7 | 3,1 |
| | 19,5 | 14,3 | 34,3 | 51,1 | 0,1 | 51,2 | 13,0 | 5,1 |
| | 21,5 | 13,0 | 25,9 | 50,5 | 0,1 | 50,6 | 13,1 | 8,0 |
| 61 | 16,0 | 22,2 | 62,1 | 49,0 | 1,0 | 50,0 | 11,6 | 0,3 |
| | 17,5 | 17,1 | 45,8 | 48,5 | 0,2 | 48,7 | 12,3 | 1,9 |
| | 19,5 | 15,5 | 33,1 | 47,7 | 0,0 | 47,7 | 12,8 | 4,1 |
| | 21,5 | 14,7 | 25,3 | 46,8 | 0,0 | 46,8 | 13,1 | 6,9 |
| 62 | 16,0 | 31,2 | 70,3 | 48,6 | 1,2 | 49,8 | 11,3 | 0,0 |
| | 17,5 | 18,9 | 48,0 | 48,8 | 0,1 | 48,9 | 11,9 | 1,4 |
| | 19,5 | 16,8 | 33,9 | 47,3 | 0,0 | 47,3 | 12,7 | 3,4 |
| | 21,5 | 15,1 | 23,8 | 46,6 | 0,0 | 46,6 | 13,0 | 5,9 |
| 63 | 16,0 | 23,8 | 67,0 | 51,6 | 1,4 | 53,0 | 11,6 | 0,5 |
| | 17,5 | 18,0 | 51,6 | 50,9 | 0,3 | 51,2 | 12,2 | 1,8 |
| | 19,5 | 16,6 | 38,2 | 49,6 | 0,0 | 49,6 | 12,6 | 3,5 |
| | 21,5 | 14,8 | 29,7 | 48,9 | 0,0 | 48,9 | 13,0 | 6,4 |
| 64 | 16,0 | 23,2 | 67,7 | 49,2 | 2,1 | 51,3 | 11,7 | 0,7 |
| | 17,5 | 20,1 | 47,5 | 49,1 | 0,4 | 49,5 | 12,3 | 2,0 |
| | 19,5 | 16,6 | 33,7 | 48,1 | 0,1 | 48,2 | 12,8 | 4,2 |
| | 21,5 | 15,0 | 26,6 | 47,5 | 0,1 | 47,6 | 13,1 | 6,8 |

Anexo 2- Cozimentos kraft dos 75 híbridos de *E. globulus*, com 4 cargas de álcali diferentes. (Continuação...)

| Híbrido | Álcali Ativo (NaOH), % | Número Kappa | Viscosidade, cP | Rendimentos, % | | | Licor Residual | |
|---------|------------------------|--------------|-----------------|----------------|----------|-------|----------------|----------------|
| | | | | Depurado | Rejeitos | Total | pH | AE, g/L (NaOH) |
| 65 | 15,0 | 18,9 | 73,8 | 54,5 | 0,4 | 54,9 | 11,8 | 0,8 |
| | 16,0 | 16,3 | 61,0 | 53,9 | 0,3 | 54,2 | 12,2 | 1,6 |
| | 17,5 | 14,7 | 45,9 | 52,4 | 0,2 | 52,6 | 12,7 | 3,1 |
| | 19,5 | 13,3 | 32,9 | 52,1 | 0,0 | 52,1 | 13,0 | 5,5 |
| 66 | 16,0 | 29,9 | 68,5 | 49,0 | 2,0 | 51,0 | 11,4 | 0,0 |
| | 17,5 | 20,2 | 49,1 | 48,9 | 0,5 | 49,4 | 12,0 | 1,5 |
| | 19,5 | 16,7 | 33,1 | 48,0 | 0,1 | 48,1 | 12,7 | 3,7 |
| | 21,5 | 15,1 | 24,7 | 47,5 | 0,0 | 47,5 | 13,0 | 6,2 |
| 67 | 16,0 | 19,9 | 61,5 | 49,8 | 0,3 | 50,1 | 11,6 | 0,2 |
| | 17,5 | 16,6 | 46,2 | 48,5 | 0,1 | 48,6 | 12,3 | 1,9 |
| | 19,5 | 15,5 | 31,5 | 47,8 | 0,0 | 47,8 | 12,9 | 4,0 |
| | 21,5 | 14,6 | 23,6 | 47,3 | 0,0 | 47,3 | 13,1 | 7,0 |
| 68 | 16,0 | 21,4 | 57,5 | 49,3 | 2,8 | 52,1 | 11,8 | 1,0 |
| | 17,5 | 17,9 | 47,7 | 49,8 | 0,8 | 50,6 | 12,5 | 2,4 |
| | 19,5 | 16,2 | 34,4 | 49,2 | 0,4 | 49,6 | 12,9 | 4,4 |
| | 21,5 | 14,5 | 27,3 | 47,9 | 0,1 | 48,0 | 13,1 | 7,3 |
| 69 | 16,0 | 20,4 | 52,1 | 50,9 | 0,7 | 51,6 | 11,8 | 0,8 |
| | 17,5 | 14,9 | 34,4 | 50,2 | 0,1 | 50,3 | 12,5 | 2,2 |
| | 19,5 | 13,8 | 25,5 | 49,8 | 0,0 | 49,8 | 12,9 | 4,3 |
| | 21,5 | 12,9 | 19,7 | 48,0 | 0,0 | 48,0 | 13,1 | 6,9 |
| 70 | 15,0 | 21,0 | 54,3 | 52,1 | 0,6 | 52,7 | 11,9 | 0,8 |
| | 16,0 | 16,2 | 38,7 | 52,2 | 0,2 | 52,4 | 12,2 | 1,6 |
| | 17,5 | 14,8 | 30,7 | 51,5 | 0,1 | 51,6 | 12,7 | 3,0 |
| | 19,5 | 13,6 | 23,3 | 50,5 | 0,0 | 50,5 | 13,0 | 5,2 |
| 71 | 16,0 | 18,1 | 59,8 | 53,1 | 0,5 | 53,6 | 12,4 | 1,9 |
| | 17,5 | 16,0 | 45,7 | 53,1 | 0,2 | 53,3 | 12,8 | 3,6 |
| | 19,5 | 14,0 | 33,1 | 51,9 | 0,1 | 52,0 | 13,0 | 5,9 |
| | 21,5 | 13,3 | 27,6 | 51,1 | 0,0 | 51,1 | 13,1 | 8,7 |
| 72 | 16,0 | 17,6 | 54,2 | 51,1 | 0,2 | 51,3 | 12,0 | 1,1 |
| | 17,5 | 14,7 | 38,1 | 50,4 | 0,0 | 50,4 | 12,6 | 2,8 |
| | 19,5 | 13,8 | 28,7 | 49,3 | 0,0 | 49,3 | 12,9 | 4,7 |
| | 21,5 | 12,9 | 22,3 | 48,7 | 0,0 | 48,7 | 13,1 | 7,5 |
| 73 | 15,0 | 19,4 | 64,4 | 54,5 | 0,2 | 54,7 | 11,8 | 0,7 |
| | 16,0 | 16,7 | 51,4 | 53,6 | 0,1 | 53,7 | 12,3 | 1,7 |
| | 17,5 | 15,1 | 41,1 | 52,4 | 0,0 | 52,4 | 12,8 | 3,1 |
| | 19,5 | 13,7 | 29,7 | 52,2 | 0,0 | 52,2 | 13,0 | 5,6 |

Anexo 2- Cozimentos kraft dos 75 híbridos de *E. globulus*, com 4 cargas de álcali diferentes. (Continuação...)

| Híbrido | Álcali Ativo (NaOH), % | Número Kappa | Viscosidade, cP | Rendimentos, % | | | Licor Residual | |
|---------|------------------------|--------------|-----------------|----------------|----------|-------|----------------|----------------|
| | | | | Depurado | Rejeitos | Total | pH | AE, g/L (NaOH) |
| 74 | 16,0 | 17,7 | 53,9 | 54,2 | 0,9 | 55,1 | 12,3 | 1,8 |
| | 17,5 | 15,8 | 40,3 | 53,5 | 0,6 | 54,1 | 12,8 | 3,3 |
| | 19,5 | 13,9 | 30,1 | 53,0 | 0,2 | 53,2 | 13,1 | 5,6 |
| | 21,5 | 12,2 | 22,7 | 52,0 | 0,1 | 52,1 | 13,2 | 8,7 |
| 75 | 15,0 | 18,3 | 54,7 | 52,6 | 0,2 | 52,8 | 12,1 | 1,4 |
| | 16,0 | 16,8 | 45,3 | 52,9 | 0,0 | 52,9 | 12,5 | 2,3 |
| | 17,5 | 14,9 | 33,2 | 51,3 | 0,0 | 51,3 | 12,9 | 3,9 |
| | 19,5 | 13,7 | 26,8 | 50,4 | 0,0 | 50,4 | 13,1 | 6,3 |

Anexo 3 - Equações estabelecidas para estimar características da produção de celulose dos híbridos de *E. globulus*.

| Híbrido | Variáveis | Análise de Regressão | |
|---------|---|--|------------------------|
| | | Equação | R ² |
| 1 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,101X^2 - 4,263X + 60,41$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,094X^2 + 3,533X + 19,19$ | R ² = 0,994 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,159X^2 - 6,328X + 63,98$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,142X^2 + 8,120X - 61,99$ | R ² = 0,984 |
| 2 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,092X^2 - 3,937X + 57,90$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,078X^2 + 2,851X + 23,56$ | R ² = 0,908 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,151X^2 - 6,014X + 61,32$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,131X^2 + 6,789X - 46,61$ | R ² = 0,974 |
| 3 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,115X^2 - 4,959X + 68,64$ | R ² = 0,996 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,024X^2 + 1,324X + 35,21$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,164X^2 - 6,831X + 71,16$ | R ² = 0,994 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,090X^2 + 8,211X - 73,98$ | R ² = 0,996 |
| 4 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,106X^2 - 4,729X + 67,83$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,019X^2 + 1,024X + 38,38$ | R ² = 0,946 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,144X^2 - 6,222X + 67,90$ | R ² = 1,0 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,191X^2 + 11,24X - 103,3$ | R ² = 0,997 |
| 5 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,176X^2 - 7,170X + 87,72$ | R ² = 0,982 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,070X^2 + 2,839X + 22,14$ | R ² = 0,920 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,233X^2 - 9,374X + 93,04$ | R ² = 0,975 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,980X^2 + 41,67X - 375,3$ | R ² = 0,999 |
| 6 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,085X^2 - 3,940X + 61,04$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,035X^2 + 1,582X + 32,61$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,135X^2 - 5,919X + 65,40$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,001X^2 + 4,016X - 37,92$ | R ² = 0,997 |

Anexo 3- Equações estabelecidas para estimar características da produção de celulose dos híbridos de *E. globulus*.

| Híbrido | Variáveis | Análise de Regressão | |
|---------|---|--|------------------------|
| | | Equação | R ² |
| 7 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,129X^2 - 5,498X + 74,06$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,070X^2 + 2,798X + 23,52$ | R ² = 1,0 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,173X^2 - 7,169X + 74,84$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,337X^2 + 16,76X - 158,1$ | R ² = 0,985 |
| 8 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,107X^2 - 4,657X + 66,07$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,069X^2 + 2,795X + 23,18$ | R ² = 0,991 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,134X^2 - 5,726X + 61,55$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,254X^2 + 13,28X - 118,1$ | R ² = 0,971 |
| 9 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,191X^2 - 7,245X + 84,42$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,145X^2 + 4,845X + 10,06$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,272X^2 - 9,926X + 91,21$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,731X^2 + 27,41X - 219,2$ | R ² = 0,985 |
| 10 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,096X^2 - 3,928X + 55,10$ | R ² = 0,990 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,082X^2 + 2,810X + 28,25$ | R ² = 0,918 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,165X^2 - 6,128X + 58,60$ | R ² = 0,992 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,199X^2 + 9,770X - 75,17$ | R ² = 0,994 |
| 11 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,196X^2 - 7,257X + 82,19$ | R ² = 0,991 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,141X^2 + 4,906X + 11,07$ | R ² = 0,971 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,230X^2 - 8,380X + 77,00$ | R ² = 0,988 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,112X^2 + 9,834X - 90,15$ | R ² = 0,996 |
| 12 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,079X^2 - 3,651X + 53,67$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = 0,009X^2 - 0,061X + 52,42$ | R ² = 0,901 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,130X^2 - 5,197X + 51,75$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 1,088X^2 - 25,22X + 166,3$ | R ² = 0,999 |

Anexo 3- Equações estabelecidas para estimar características da produção de celulose dos híbridos de *E. globulus*.

| Híbrido | Variáveis | Análise de Regressão | |
|---------|---|---|------------------------|
| | | Equação | R ² |
| 13 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,091X^2 - 3,937X + 58,47$ | R ² = 0,995 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,038X^2 + 1,438X + 37,43$ | R ² = 0,854 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,138X^2 - 5,751X + 61,01$ | R ² = 0,987 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,124X^2 + 7,183X - 58,02$ | R ² = 0,999 |
| 14 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,168X^2 - 6,507X + 78,89$ | R ² = 0,993 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,019X^2 + 1,128X + 35,55$ | R ² = 0,988 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,232X^2 - 8,753X + 83,41$ | R ² = 0,988 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,665X^2 + 27,86X - 232,4$ | R ² = 0,999 |
| 15 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,1841X^2 - 6,6339X + 76,763$ | R ² = 0,916 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = 0,0609X^2 - 1,8578X + 66,189$ | R ² = 0,856 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,0419X^2 - 1,9254X + 21,656$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,8752X^2 + 33,691X - 269,71$ | R ² = 0,919 |
| 16 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,120X^2 - 4,819X + 63,87$ | R ² = 0,993 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,087X^2 + 3,082X + 25,37$ | R ² = 0,996 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,214X^2 - 7,986X + 75,8$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,077X^2 + 3,453X - 36,41$ | R ² = 0,990 |
| 17 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,108X^2 - 4,68X + 66,15$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,053X^2 + 2,143X + 27,75$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,180X^2 - 7,313X + 74,74$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,483X^2 - 11,62X + 94,48$ | R ² = 0,978 |
| 18 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,140X^2 - 5,520X + 70,07$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,009X^2 + 0,753X + 40,38$ | R ² = 0,990 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,197X^2 - 7,503X + 72,11$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,189X^2 + 10,76X - 92,89$ | R ² = 0,990 |

Anexo 3- Equações estabelecidas para estimar características da produção de celulose dos híbridos de *E. globulus*.

| Híbrido | Variáveis | Análise de Regressão | |
|---------|---|--|------------------------|
| | | Equação | R ² |
| 19 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,164X^2 - 7,374X + 99,95$ | R ² = 0,995 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,182X^2 + 7,486X - 29,43$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,165X^2 - 7,488X + 85,46$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,210X^2 + 12,22X - 125,4$ | R ² = 0,997 |
| 20 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,073X^2 - 3,517X + 57,73$ | R ² = 0,984 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,029X^2 + 1,427X + 31,04$ | R ² = 0,990 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,095X^2 - 4,473X + 52,38$ | R ² = 0,957 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,197X^2 + 10,79X - 95,62$ | R ² = 0,996 |
| 21 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,034X^2 - 1,916X + 42,15$ | R ² = 0,992 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,024X^2 + 1,178X + 35,86$ | R ² = 0,988 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,072X^2 - 3,687X + 46,73$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,107X^2 + 7,639X - 67,08$ | R ² = 0,999 |
| 22 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,121X^2 - 4,964X + 66,37$ | R ² = 0,996 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,127X^2 + 4,626X + 10,55$ | R ² = 0,991 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,188X^2 - 7,36X + 73,81$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,169X^2 + 10,28X - 84,03$ | R ² = 0,987 |
| 23 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,075X^2 - 3,564X + 58,07$ | R ² = 0,991 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,036X^2 + 1,532X + 33,99$ | R ² = 0,992 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,115X^2 - 5,191X + 60,07$ | R ² = 0,976 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,078X^2 + 0,612X - 2,770$ | R ² = 0,987 |
| 24 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,178X^2 - 6,250X + 70,73$ | R ² = 0,935 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,006X^2 + 0,640X + 42,80$ | R ² = 0,978 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,277X^2 - 9,279X + 79,88$ | R ² = 0,895 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,398X^2 + 15,67X - 115,8$ | R ² = 0,983 |

Anexo 3- Equações estabelecidas para estimar características da produção de celulose dos híbridos de *E. globulus*.

| Híbrido | Variáveis | Análise de Regressão | |
|---------|---|--|------------------------|
| | | Equação | R ² |
| 25 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,005X^2 - 1,103X + 36,52$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,013X^2 + 0,750X + 42,08$ | R ² = 0,966 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,071X^2 - 3,474X + 43,63$ | R ² = 0,996 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,278X^2 - 6,153X + 50,19$ | R ² = 0,998 |
| 26 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,124X^2 - 5,004X + 66,39$ | R ² = 0,975 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,071X^2 + 2,739X + 23,97$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,172X^2 - 6,726X + 66,31$ | R ² = 0,985 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,052X^2 + 6,825X - 61,47$ | R ² = 0,979 |
| 27 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,065X^2 - 3,144X + 51,33$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = 0,016X^2 - 0,147X + 46,79$ | R ² = 0,866 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,124X^2 - 5,365X + 58,00$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,494X^2 - 10,94X + 74,71$ | R ² = 0,999 |
| 28 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,094X^2 - 3,782X + 52,67$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,000X^2 + 0,254X + 49,91$ | R ² = 0,944 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,108X^2 - 4,276X + 42,96$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,295X^2 - 4,533X + 35,46$ | R ² = 0,993 |
| 29 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,095X^2 - 4,158X + 60,07$ | R ² = 0,990 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,044X^2 + 1,847X + 33,04$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,174X^2 - 6,778X + 66,93$ | R ² = 0,995 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,201X^2 + 10,96X - 89,99$ | R ² = 0,997 |
| 30 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,163X^2 - 5,951X + 70,01$ | R ² = 0,992 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,098X^2 + 3,184X + 23,29$ | R ² = 0,889 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,227X^2 - 7,993X + 71,54$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,179X^2 + 9,739X - 76,90$ | R ² = 0,976 |

Anexo 3- Equações estabelecidas para estimar características da produção de celulose dos híbridos de *E. globulus*.

| Híbrido | Variáveis | Análise de Regressão | |
|---------|---|---|------------------------|
| | | Equação | R ² |
| 31 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,1841X^2 - 6,6339X + 76,763$ | R ² = 0,916 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,3627X^2 + 11,709X - 42,661$ | R ² = 0,808 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,4847X^2 - 16,292X + 139,74$ | R ² = 0,908 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,98X^2 + 38,104X - 316,19$ | R ² = 0,920 |
| 32 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,093X^2 - 3,966X + 57,45$ | R ² = 0,975 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,049X^2 + 1,776X + 35,27$ | R ² = 0,804 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,176X^2 - 6,760X + 66,73$ | R ² = 0,974 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,210X^2 + 10,14X - 81,25$ | R ² = 0,993 |
| 33 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,081X^2 - 3,711X + 57,81$ | R ² = 0,992 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,056X^2 + 2,241X + 27,83$ | R ² = 0,922 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,126X^2 - 5,424X + 58,65$ | R ² = 0,989 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,185X^2 + 11,72X - 102,8$ | R ² = 0,969 |
| 34 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,137X^2 - 5,324X + 65,97$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,153X^2 + 5,277X + 7,189$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,171X^2 - 6,483X + 61,52$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,263X^2 + 15,27X - 134,5$ | R ² = 0,999 |
| 35 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,091X^2 - 4,045X + 60,08$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,035X^2 + 1,496X + 37,49$ | R ² = 0,894 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,182X^2 - 7,306X + 75,55$ | R ² = 0,993 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,965X^2 + 37,71X - 319,0$ | R ² = 0,973 |
| 36 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,240X^2 - 8,985X + 99,44$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,080X^2 + 3,098X + 18,39$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,312X^2 - 11,57X + 107,3$ | R ² = 0,991 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,512X^2 + 21,84X - 185,2$ | R ² = 0,998 |

Anexo 3- Equações estabelecidas para estimar características da produção de celulose dos híbridos de *E. globulus*.

| Híbrido | Variáveis | Análise de Regressão | |
|---------|---|--|------------------------|
| | | Equação | R ² |
| 37 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,072X^2 - 3,411X + 53,94$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,088X^2 + 3,196X + 24,17$ | R ² = 0,984 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,186X^2 - 7,335X + 73,46$ | R ² = 1,0 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,091X^2 + 2,703X - 28,83$ | R ² = 0,998 |
| 38 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,249X^2 - 9,122X + 99,22$ | R ² = 0,944 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,128X^2 + 4,518X + 12,71$ | R ² = 0,942 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,450X^2 - 15,75X + 139,1$ | R ² = 0,971 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,731X^2 + 29,17X - 236,6$ | R ² = 0,932 |
| 39 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,104X^2 - 4,170X + 57,17$ | R ² = 1,0 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,044X^2 + 1,677X + 36,29$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,190X^2 - 6,930X + 65,66$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,145X^2 - 0,783X + 4,464$ | R ² = 0,999 |
| 40 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,143X^2 - 6,134X + 81,15$ | R ² = 0,978 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,069X^2 + 2,798X + 20,48$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,177X^2 - 7,513X + 79,05$ | R ² = 0,959 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,485X^2 + 22,60X - 197,3$ | R ² = 0,913 |
| 41 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,111X^2 - 4,665X + 64,59$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,036X^2 + 1,483X + 34,14$ | R ² = 0,904 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,151X^2 - 6,150X + 63,43$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,210X^2 + 11,54X - 100,7$ | R ² = 0,995 |
| 42 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,114X^2 - 4,710X + 63,96$ | R ² = 0,991 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,025X^2 + 1,209X + 37,96$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,169X^2 - 6,663X + 66,72$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,863X^2 + 33,78X - 274,9$ | R ² = 0,942 |

Anexo 3- Equações estabelecidas para estimar características da produção de celulose dos híbridos de *E. globulus*.

| Híbrido | Variáveis | Análise de Regressão | |
|---------|---|--|------------------------|
| | | Equação | R ² |
| 43 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,136X^2 - 5,493X + 71,07$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,130X^2 + 4,666X + 9,074$ | R ² = 0,953 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,191X^2 - 7,427X + 73,58$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,897X^2 + 32,48X - 253,8$ | R ² = 0,963 |
| 44 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,098X^2 - 4,271X + 61,68$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,010X^2 + 0,536X + 43,47$ | R ² = 0,896 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,177X^2 - 7,080X + 71,82$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,140X^2 + 10,48X - 96,15$ | R ² = 0,991 |
| 45 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,005X^2 - 1,067X + 34,77$ | R ² = 0,989 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = 0,027X^2 - 0,841X + 56,25$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,175X^2 - 6,803X + 67,24$ | R ² = 0,983 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,234X^2 - 3,671X + 28,75$ | R ² = 0,959 |
| 46 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,097X^2 - 4,295X + 63,22$ | R ² = 0,987 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,079X^2 + 3,167X + 18,96$ | R ² = 0,975 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,144X^2 - 6,121X + 65,92$ | R ² = 0,993 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,060X^2 + 6,214X - 55,24$ | R ² = 0,990 |
| 47 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,079X^2 - 3,665X + 58,24$ | R ² = 0,990 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,026X^2 + 1,122X + 38,45$ | R ² = 0,984 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,129X^2 - 5,637X + 62,97$ | R ² = 0,993 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,129X^2 + 8,001X - 67,75$ | R ² = 0,984 |
| 48 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,117X^2 - 4,982X + 68,30$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = 0,008X^2 + 0,041X + 46,38$ | R ² = 0,953 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,183X^2 - 7,341X + 74,95$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,109X^2 + 0,826X - 14,29$ | R ² = 0,999 |

Anexo 3- Equações estabelecidas para estimar características da produção de celulose dos híbridos de *E. globulus*.

| Híbrido | Variáveis | Análise de Regressão | |
|---------|---|--|------------------------|
| | | Equação | R ² |
| 49 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 1X + 1E-13$ | R ² = 1,0 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,028X^2 + 0,752X + 46,31$ | R ² = 0,916 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,069X^2 - 1,362X + 5,424$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,681X^2 - 31,60X + 391,0$ | R ² = 1,0 |
| 50 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,074X^2 - 3,556X + 58,30$ | R ² = 0,984 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,028X^2 + 1,275X + 35,20$ | R ² = 0,937 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,118X^2 - 5,398X + 62,80$ | R ² = 0,996 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,130X^2 + 8,181X - 75,51$ | R ² = 0,970 |
| 51 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,069X^2 - 3,254X + 54,06$ | R ² = 0,996 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,014X^2 + 0,795X + 41,04$ | R ² = 0,996 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,101X^2 - 4,595X + 53,44$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,100X^2 + 7,261X - 63,54$ | R ² = 0,987 |
| 52 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,1841X^2 - 6,6339X + 76,763$ | R ² = 0,916 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,119X^2 + 4,2289X + 11,57$ | R ² = 0,971 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,1X^2 - 4,5084X + 51,842$ | R ² = 0,991 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,012X^2 + 5,066X - 47,546$ | R ² = 0,996 |
| 53 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,012X^2 - 1,424X + 35,50$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,059X^2 + 1,974X + 36,42$ | R ² = 0,921 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,061X^2 - 3,006X + 34,96$ | R ² = 0,996 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,741X^2 - 15,85X + 105,1$ | R ² = 0,994 |
| 54 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,1841X^2 - 6,6339X + 76,763$ | R ² = 0,916 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = 0,0401X^2 - 0,9382X + 56,073$ | R ² = 0,936 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,1639X^2 - 5,9358X + 55,552$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,2736X^2 - 3,4537X + 19,122$ | R ² = 0,996 |

Anexo 3- Equações estabelecidas para estimar características da produção de celulose dos híbridos de *E. globulus*.

| Híbrido | Variáveis | Análise de Regressão | |
|---------|---|--|------------------------|
| | | Equação | R ² |
| 55 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,143X^2 - 5,503X + 67,22$ | R ² = 0,994 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,093X^2 + 3,259X + 25,11$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,159X^2 - 6,060X + 57,8$ | R ² = 0,992 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,469X^2 + 20,85X - 165,9$ | R ² = 1,0 |
| 56 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,089X^2 - 3,933X + 58,87$ | R ² = 0,995 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,043X^2 + 1,803X + 31,77$ | R ² = 0,988 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,146X^2 - 6,026X + 62,97$ | R ² = 0,995 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,579X^2 - 16,10X + 135,1$ | R ² = 0,985 |
| 57 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,134X^2 - 5,651X + 75,48$ | R ² = 0,996 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,037X^2 + 1,652X + 31,22$ | R ² = 0,981 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,186X^2 - 7,640X + 79,16$ | R ² = 0,993 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,314X^2 + 16,05X - 146,0$ | R ² = 0,999 |
| 58 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,065X^2 - 3,053X + 49,67$ | R ² = 0,992 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,019X^2 + 1,062X + 40,38$ | R ² = 0,990 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,131X^2 - 5,280X + 53,77$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,031X^2 + 5,103X - 40,91$ | R ² = 0,983 |
| 59 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,085X^2 - 3,835X + 58,54$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,036X^2 + 1,671X + 32,41$ | R ² = 0,987 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,131X^2 - 5,516X + 58,93$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,067X^2 + 7,562X - 65,07$ | R ² = 0,996 |
| 60 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,100X^2 - 4,202X + 59,06$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = 0,008X^2 + 0,014X + 48,90$ | R ² = 0,949 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,183X^2 - 6,922X + 66,85$ | R ² = 0,993 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,271X^2 - 2,429X + 12,19$ | R ² = 0,993 |

Anexo 3- Equações estabelecidas para estimar características da produção de celulose dos híbridos de *E. globulus*.

| Híbrido | Variáveis | Análise de Regressão | |
|---------|---|--|------------------------|
| | | Equação | R ² |
| 61 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,184X^2 - 7,499X + 91,81$ | R ² = 0,993 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,081X^2 + 3,303X + 16,03$ | R ² = 0,987 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,237X^2 - 9,612X + 96,47$ | R ² = 0,981 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,712X^2 + 31,20X - 279,4$ | R ² = 1,0 |
| 62 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,057X^2 - 3,018X + 53,89$ | R ² = 1,0 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,036X^2 + 1,803X + 27,45$ | R ² = 0,965 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,067X^2 - 3,463X + 42,84$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,279X^2 + 15,85X - 152,4$ | R ² = 0,998 |
| 63 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,101X^2 - 4,544X + 66,63$ | R ² = 0,99 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,046X^2 + 2,120X + 27,63$ | R ² = 0,955 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,134X^2 - 5,843X + 63,45$ | R ² = 1,0 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,383X^2 + 19,09X - 169,9$ | R ² = 0,980 |
| 64 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,048X^2 - 2,474X + 47,65$ | R ² = 0,990 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,032X^2 + 1,448X + 33,02$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,079X^2 - 3,726X + 44,67$ | R ² = 0,985 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,248X^2 - 4,611X + 40,43$ | R ² = 0,997 |
| 65 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,142X^2 - 5,379X + 65,88$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,033X^2 + 1,536X + 37,38$ | R ² = 0,933 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,185X^2 - 6,815X + 63,21$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,703X^2 + 30,06X - 242,9$ | R ² = 0,997 |
| 66 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,042X^2 - 2,283X + 46,02$ | R ² = 0,990 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,017X^2 + 0,904X + 37,88$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,052X^2 - 2,746X + 35,48$ | R ² = 0,984 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,188X^2 + 11,42X - 105,1$ | R ² = 0,999 |

Anexo 3- Equações estabelecidas para estimar características da produção de celulose dos híbridos de *E. globulus*.

| Híbrido | Variáveis | Análise de Regressão | |
|---------|---|--|------------------------|
| | | Equação | R ² |
| 67 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,288X^2 - 11,00X + 120,6$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,036X^2 + 1,729X + 29,76$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,394X^2 - 14,87X + 139,9$ | R ² = 0,997 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -1,143X^2 + 46,80X - 417,1$ | R ² = 0,990 |
| 68 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,099X^2 - 4,363X + 64,03$ | R ² = 0,996 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,103X^2 + 3,911X + 12,92$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,151X^2 - 6,344X + 67,48$ | R ² = 1,0 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,330X^2 + 16,42X - 142,3$ | R ² = 0,978 |
| 69 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,23X^2 - 8,393X + 91,50$ | R ² = 1,0 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,137X^2 + 4,934X + 7,441$ | R ² = 0,933 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,281X^2 - 10,18X + 91,35$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,535X^2 + 22,20X - 178,1$ | R ² = 0,998 |
| 70 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,155X^2 - 5,994X + 72,16$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,092X^2 + 3,403X + 21,28$ | R ² = 0,998 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,168X^2 - 6,427X + 61,29$ | R ² = 0,996 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,356X^2 + 16,52X - 135,6$ | R ² = 0,999 |
| 71 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,183X^2 - 6,844X + 79,75$ | R ² = 0,981 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,156X^2 + 5,322X + 8,007$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,262X^2 - 9,547X + 88,81$ | R ² = 0,969 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,024X^2 + 7,384X - 66,06$ | R ² = 0,999 |
| 72 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,347X^2 - 11,79X + 115,8$ | R ² = 0,996 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,130X^2 + 4,513X + 12,09$ | R ² = 0,975 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,436X^2 - 14,65X + 123,9$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,580X^2 + 24,62X - 199,2$ | R ² = 0,995 |

Anexo 3- Equações estabelecidas para estimar características da produção de celulose dos híbridos de *E. globulus*.

| Híbrido | Variáveis | Análise de Regressão | |
|---------|---|--|------------------------|
| | | Equação | R ² |
| 73 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,142X^2 - 5,490X + 68,03$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,000X^2 + 0,456X + 45,97$ | R ² = 0,957 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,177X^2 - 6,706X + 64,15$ | R ² = 0,995 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = -0,438X^2 + 20,59X - 169,9$ | R ² = 0,999 |
| 74 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,053X^2 - 2,589X + 45,21$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,027X^2 + 1,201X + 41,45$ | R ² = 0,987 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,138X^2 - 5,388X + 53,80$ | R ² = 0,999 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,382X^2 - 5,8X + 36,54$ | R ² = 0,999 |
| 75 | Kappa (X) e Álcali Ativo (Y) | $\hat{Y} = 0,141X^2 - 5,468X + 67,79$ | R ² = 0,992 |
| | Kappa (X) e Rendimento Depurado (Y) | $\hat{Y} = -0,163X^2 + 5,744X + 2,195$ | R ² = 0,962 |
| | Kappa (X) e Álcali Efetivo Residual (Y) | $\hat{Y} = 0,200X^2 - 7,427X + 70,38$ | R ² = 0,991 |
| | Kappa (X) e Viscosidade (Y) | $\hat{Y} = 0,125X^2 + 2,107X - 25,71$ | R ² = 0,999 |

Anexo 4 - Análises químicas das madeiras e cozimentos kraft, para número kappa 17, dos clones híbridos de urograndis.

| Clone de urograndis (E. urograndis) | Densidade Básica, Kg m ⁻³ | Extrativos em etanol/tolueno, % | Extrativos em DCM, % | Lignina Klason, % | Lignina Solúvel, % | Lignina Total, % | Álcali Ativo, % | Rendimento Depurado, % | Viscosidade, cP |
|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------|--------------------|------------------|-----------------|------------------------|-----------------|
| 3 anos | 455 | 1,52 | 0,16 | 24,1 | 3,8 | 27,9 | 17 | 51,9 | 55,4 |