

Determinação de Propriedades Químicas e Anatômicas de Madeira com o Uso da Reflexão Difusa de Infravermelho Próximo

Washington Luiz Esteves Magalhães¹

José Carlos Duarte Pereira²

Graciela Ines Bolzon Muñiz³

Umberto Klock⁴

José Reinaldo Moreira da Silva⁵

RESUMO

Foi estudado o uso da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) em conjunto com a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) na determinação de propriedades químicas e anatômicas da madeira. As amostras de madeira de sete espécies de eucaliptos e uma de pinus foram analisadas quanto aos teores de lignina e extrativos totais, comprimento e largura de fibra, espessura de parede e poder calorífico superior. Os espectros de NIR foram obtidos a partir de amostras de serragem de madeira. A calibração dos espectros mostrou-se eficiente para uso na predição das propriedades teor de lignina e espessura de parede, com os coeficientes de correlação acima de 0,9 e 0,8, respectivamente. Obteve-se uma única curva de calibração do teor de lignina para todas as espécies de eucaliptos testadas. Outros tratamentos estatísticos devem ser, ainda, testados para melhorar a predição das outras propriedades analisadas.

Palavras-chave: infravermelho próximo, pinus, eucaliptos, propriedades químicas, propriedades anatômicas.

¹ Engenheiro Químico, Doutor, Pesquisador da *Embrapa Florestas*. wmagalha@cnpf.embrapa.br

² Engenheiro-Agrônomo, Doutor, Pesquisador da *Embrapa Florestas*. jcarlos@cnpf.embrapa.br

³ Engenheira Florestal, Doutora, Professora da Universidade Federal do Paraná.

⁴ Engenheiro Florestal, Doutor, Professor da Universidade Federal do Paraná.

⁵ Engenheiro Florestal, Doutor, Professor da Universidade Federal de Lavras.

Determination of Wood Chemical and Anatomical Properties by Difuse Reflectance of Near Infrared

ABSTRACT

Near infrared spectroscopy (NIR) and partial least square (PLS) were used to determine chemical and anatomical wood properties. Solid wood samples from seven eucalyptus and one pine species were characterized for lignin content, total extractives, fiber length and diameter, cell wall thickness and heat content. NIR spectra were obtained from wood flour samples and used to generate calibrations for the measured chemical and anatomical properties. Relationships were good for lignin content and cell wall thickness with coefficients of determination greater than 0.9 and 0.8, respectively. The calibrations developed for lignin content had the highest coefficients of determination and show that it is possible to develop general calibration for this important wood property across the tested eucalyptus species. Other statistical tools should be studied for improvements in the predictions of the measured properties.

Keywords: near infrared, pine, eucalyptus, chemical properties, anatomical properties.

1. INTRODUÇÃO

A análise da madeira é geralmente demorada, cara, imprecisa e, na maioria das vezes, utiliza métodos destrutivos. Isso implica em várias características tecnológicas não poderem ser analisadas em grande escala por empresas florestais, até mesmo na pesquisa. Adicionalmente, os métodos e normas disponíveis, em geral, não acompanham o desenvolvimento tecnológico que se observa em áreas afins ou de suporte.

Entre as mudanças técnico-programáticas previstas pela estratégia gerencial da Embrapa, encontram-se a revisão, a incorporação de propostas de alteração e o

estímulo para a adoção de métodos de pesquisa mais modernos, visando reduzir custos e o tempo na geração de soluções, assim como aumentar as chances de se obter tecnologias que tenham espaço no mercado (EMBRAPA, 1997).

Os programas de melhoramento dos plantios florestais sofre com o problema do grande tempo despendido na caracterização da qualidade da madeira. A determinação de propriedades físicas, químicas e anatômicas consome muitos dias desde o preparo das amostras até a análise propriamente dita. De um modo geral, por métodos convencionais, o número máximo de caracterizações que um laboratório de qualidade da madeira consegue realizar é cerca de 2000 análises por ano. A técnica de análise por reflectância difusa de infravermelho próximo (NIR) consome cerca de 90 segundos para a realização de uma análise. Outras vantagens do método são a não utilização de quaisquer substâncias químicas e a quase total independência de erros de operador. As radiações eletromagnéticas na faixa do NIR apresentam pequena absorção pelo material lignocelulósico, permitindo o uso de amostras com quase nenhuma preparação prévia. O método consiste em associar espectros de NIR com propriedades da madeira determinadas convencionalmente. Desenvolve-se, então, uma curva de calibração usando estatística multivariada.

A técnica da reflexão difusa de infravermelho próximo (NIR) já vem sendo usada para a determinação de rendimento de pasta de celulose (RAYMOND et al. 2001), densidade, ângulo microfibrilar e resistência mecânica com rapidez e pequenos erros de predição (SCHIMLECK et al. 2001a; SCHIMLECK et al. 2001b; SCHIMLECK & EVANS, 2002a; SCHIMLECK & EVANS, 2002b; HOFFMEYER & PEDERSEN, 1995).

Este trabalho tem o objetivo de desenvolver e aprimorar métodos e técnicas de amostragem e análise de madeira, incorporando avanços científicos ocorridos em outras áreas da ciência. Ele está voltado aos princípios de gestão de qualidade, ao aumento da eficiência dos laboratórios de análise da madeira e à redução dos custos da pesquisa. Neste artigo, é apresentado o uso da reflexão difusa de infravermelho próximo para a predição de propriedades químicas e anatômicas de madeira de pinus e eucalipto. A metodologia permite a predição dessas propriedades com rapidez e quase nenhuma preparação da amostra.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram usadas madeiras das espécies *Pinus maximinoi*, *Eucalyptus grandis*, *E. badjensis*, *E. paniculata*, *E. robusta*, *E. smithii*, *E. viminalis* e do híbrido cambiju. As amostras de *Eucalyptus grandis* foram caracterizadas no trabalho de Silva (2002). As demais amostras de eucalipto foram caracterizadas no trabalho de Pereira et al. (2003).

Pinus maximinoi

As amostras foram coletadas em um teste combinado de procedências e progênies de *Pinus maximinoi*, localizado em Ponta Grossa, PR, com 10 anos de idade. Vinte árvores foram abatidas, tendo-se coletado discos com cerca de cinco centímetros de espessura. Eles foram retirados da base e a 25, 50, 75 e 100% da altura comercial, definida como aquela correspondente ao diâmetro de 6,0 centímetros, com casca. De cada disco, foram retiradas duas cunhas com ângulo interno de 30°, as quais foram utilizadas para formar duas amostras compostas por árvore. Cinco cunhas (1 cunha de cada disco) foram misturadas para formar uma amostra composta. Procedeu-se de igual forma com as outras cinco cunhas para formar a segunda amostra. A primeira destinou-se à avaliação das dimensões das fibras. A outra foi transformada em serragem para as determinações do poder calorífico superior (método da bomba calorimétrica), dos teores de extrativos totais e de lignina, segundo as normas ABCP M3/69 e M10/71, respectivamente (ASSOCIAÇÃO ..., 1968).

Para as medições das fibras, as amostras foram preparadas e submetidas ao processo de maceração em solução constituída por uma mistura de ácido nítrico e ácido acético, conforme procedimentos descritos por Barrichelo & Foelkel (1983), para a individualização dos elementos anatômicos da madeira. As fibras individualizadas foram medidas em câmara clara e mesa digitalizadora, conforme descrito por Schaitza et al. (1998). Mediram-se o comprimento e a largura de 50 fibras por árvore, assim como os respectivos diâmetros do lúmen. A espessura da parede foi representada pela metade da diferença entre a largura da fibra e o diâmetro do lúmen.

As análises foram efetuadas no Laboratório de Qualidade da Madeira da *Embrapa Florestas*.

Eucalyptus spp.

As amostras de madeira foram coletadas em um arboreto localizado em Colombo, PR. Foram utilizadas três árvores de cada uma das seguintes espécies: *E. badjensis*, *E. paniculata*, *E. robusta*, *E. smithii*, *E. viminalis* e do híbrido cambiju, todas com quinze anos de idade. Os fustes foram divididos em toras de 3,0 m de comprimento, até o diâmetro mínimo de 20,0 cm, com casca. Na base de cada árvore e nas posições compreendidas entre duas toras consecutivas, foram coletados discos com 2,5 cm de espessura. De cada disco, retirou-se uma cunha com ângulo interno de 30° para formar uma amostra composta por árvore. Essa amostra foi transformada em serragem e utilizada para a determinação dos teores de extrativos totais e de lignina (ASSOCIAÇÃO ..., 1968). As análises foram efetuadas no Laboratório de Qualidade da Madeira da Embrapa Florestas.

Eucalyptus grandis

As amostras dessa espécie, obtidas pelo mesmo procedimento adotado para *Eucalyptus* spp., foram coletadas de seis árvores com 24 anos de idade, localizadas na Fazenda Monte Alegre, de propriedade da Klabin Fabricadora de Papel e Celulose S.A. Essas amostras foram transformadas em serragem e peneiradas, tendo-se utilizado as frações que passaram pela peneira de malha 40 mesh e ficaram retidas na de 60 mesh. Os teores de extrativos e de lignina foram determinados conforme as normas TAPPI (TECHNICAL ..., 1994), no laboratório da Universidade Federal do Paraná.

O tempo gasto em uma análise química por via úmida da madeira foi na melhor das hipóteses de 8 dias, com frequência este tempo ultrapassa os 15 dias de trabalho. Dependendo da infra-estrutura do laboratório, essa produtividade pode ser aumentada com a realização concomitante de diversas análises.

Medições de NIR

Parte das amostras de madeira moída, retidas entre as peneiras de número 30 e 60, foram usadas para a obtenção dos espectros de infravermelho próximo por reflectância. Todas as amostras foram secas a 60°C durante 24 h para garantir umidade igual entre elas.

Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro de infravermelho próximo, NIRS System 6500, equipado com porta amostras do tipo célula "spining", apropriado para uso no modo reflectância. Esta célula com fundo de quartzo tem o diâmetro de 3,8 cm e 0,9 cm de profundidade. A célula é semipreenchida com o pó de madeira que é mantido comprimido em seu interior por uma tampa de papelão dura (batoque). O instrumento opera no modo de reflectância difusa registrando o $\log(1/R)$ a cada 2 nm numa faixa de comprimento de onda entre 400 e 2500 nm. Portanto, o equipamento registra 1050 medidas de absorbância em cada espectro obtido. Cada espectro foi obtido a partir de uma média de 16 espectros de uma mesma amostra, o tempo necessário para a obtenção dessa média é menor que 1 min. O tempo total de uma análise é cerca de 1,5 min uma vez que se deve considerar o tratamento matemático do espectro para determinação da propriedade desejada.

Foi usado o método modificado dos mínimos quadrados parciais para levantamento das curvas de calibração entre os valores previstos pela técnica do NIR e os valores das propriedades medidas em laboratório. As calibrações foram feitas usando-se o software NSAS do equipamento de NIR (INFRASOFT INTERNATIONAL, 1995).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra 4 espectros típicos de reflexão difusa de NIR, na região com comprimento de onda entre 1300 e 2500 nm, obtidos do material de pinus e de eucaliptos. Esses espectros apresentam o mesmo aspecto para a serragem de madeira reportados na literatura, não ocorrendo a superposição das curvas. Devido a esta não superposição foi possível o uso de métodos estatísticos para a predição de propriedades físicas e químicas.

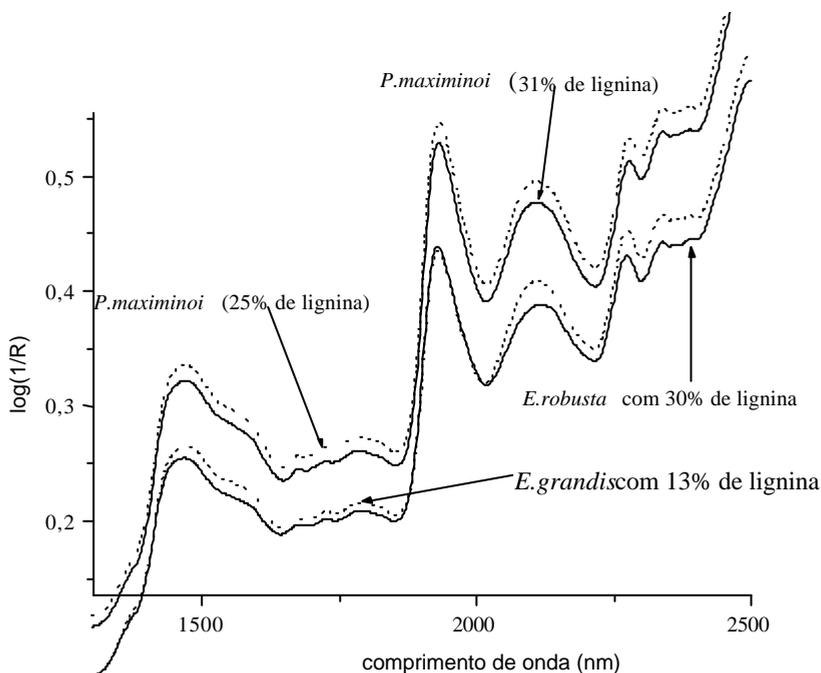


Figura 1. Espectros de reflectância difusa de NIR em serragem de madeira. Dois espectros referem-se a madeira de *P. maximinoi* com teor de lignina de 25 e 31%, e os outros dois a madeira de *E. grandis* e *robusta*.

A tabela 1 mostra os valores dos coeficientes de determinação (R^2 e $1-VR$), assim como a média, o número de amostras usadas na correlação e os erros de calibração (SEC) e de validação cruzada (SECV) para a madeira de pinus.

Vinte amostras de pinus foram usadas no levantamento da curva de predição das propriedades listadas na tabela 1 e, em alguns casos, ocorreram discrepâncias que o programa estatístico detectou. Para a melhor predição das propriedades químicas e físicas, as curvas de calibração foram obtidas após a exclusão desses dados discrepantes. O número máximo de dados descartados chegou a 20% para o valor de referência teor de lignina.

Tabela 1. Número de amostras de pinus analisadas depois de excluídos os discrepantes (N), média dos valores, coeficientes de determinação (R^2 e 1-VR) e os erros de calibração (SEC) e validação cruzada (SECV) para cada uma das propriedades medidas em laboratório.

Variáveis	Nº de amostras	Média (valor de referência)	SEC	R^2	SECV	1-VR
Extrativos totais (%)	19	5,41	0,53	0,42	0,67	0,15
Lignina Klason (%)	17	27,73	0,27	0,95	0,44	0,85
Poder calorífico (cal/g)	18	4.713,40	75,61	0,51	124,56	0,00
Largura de fibra (μm)	20	44,99	2,38	0,42	3,87	0,00
Comprimento de fibra (mm)	20	2,69	0,15	0,40	0,29	0,00
Espessura de parede (μm)	18	6,43	0,20	0,83	0,34	0,49

O maior valor para o coeficiente de determinação, após a validação cruzada (1-VR), ocorreu para a predição do teor de lignina Klason; as piores correlações foram obtidas para a largura e comprimento de fibra. Como o número de amostras era pequeno, esperava-se que ocorressem falhas na predição de algumas propriedades, principalmente quando os valores de referência das propriedades não têm uma distribuição normal. Atribuiu-se ao preparo da amostra a principal razão para uma má predição para o comprimento de fibra. As amostras foram moídas e peneiradas ficando com partículas irregulares com tamanho aproximado de 0,25 mm. Dessa forma, a previsão de comprimento de fibras com média de 2,69 mm fica prejudicada. Reforçando esse argumento, como a espessura de parede tem dimensão muito menor que o tamanho de partícula da amostra, a curva de calibração, nesse caso apresentou um bom coeficiente de correlação. Entretanto, alguns artifícios devem ser estudados para avaliação do comprimento de fibras. Assim, podem-se adicionar aos valores de referência outras propriedades com alta correlação com o comprimento de fibra. Como sugestão, por exemplo, cita-se o ângulo microfibrilar.

Da tabela 1 observa-se que o coeficiente de determinação após a validação cruzada foi igual a zero para as propriedades largura de fibra e poder calorífico. Permanece sem explicação plausível o fato dessas propriedades não apresentarem uma boa curva de calibração.

Para o teor de extrativos totais não se obteve um bom coeficiente de correlação. Um provável motivo é o fato dos extrativos totais serem uma mistura de diferentes substâncias. A quimiometria por espectroscopia de NIR será mais eficiente se os valores de referência forem separados em grupos mais homogêneos de substâncias. Uma recomendação para outros estudos é a separação dos extrativos em classes, por exemplo, extrativos em água, em álcool, em NaOH, em tolueno, entre outras.

A tabela 2 mostra os valores médios das variáveis analisadas para as madeiras de eucalipto, o número de amostras usadas na curva de calibração, os coeficientes de correlação (R^2 e 1-VR) e também os valores dos erros de calibração (SEC) e de validação cruzada (SECV) das propriedades com o uso do NIR.

Tabela 2. Número de amostras de eucaliptos analisadas, média dos valores, erro padrão de calibração (SEC), coeficientes de correlação (R^2 e 1-VR), o erro padrão de validação cruzada (SECV), para cada uma das propriedades medidas em laboratório.

Variáveis	Nº de amostras	Média (%)	SEC	R^2	SECV	1-VR
Lignina Klason	45	19,10	1,31	0,92	1,49	0,90
Extrativos totais	46	5,02	0,53	0,80	0,61	0,75

O coeficiente de correlação obtido na predição do teor de lignina nas madeiras de eucalipto foi bastante elevado (0,92). Todavia, os erros padrões de calibração (SEC=1,31) e de validação cruzada (SECV=1,49) para eucalipto foram superiores aos encontrados na curva de calibração da madeira de pinus (SEC=0,27 e SECV=0,44). A razão para uma diminuição no poder de previsão desta propriedade está no fato de que as amostras são compostas por 7 espécies distintas de eucaliptos, além dos valores de referência terem sido obtidos em dois laboratórios distintos. Entretanto, o alto valor do coeficiente de

correlação revela as possibilidades desta nova metodologia, sugerindo ser possível uma curva de calibração universal para todas as espécies de eucaliptos. Comprovada essa hipótese, não será necessário o desenvolvimento de curvas distintas para cada espécie do gênero.

Os erros padrões SEC e SECV, para as madeiras de eucalipto (0,53 e 0,61) e pinus (0,53 e 0,67), foram semelhantes na previsão do teor de extrativos totais.

4. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O método quimiométrico por reflexão difusa de NIR em serragem de madeiras de pinus e eucaliptos mostrou-se adequado para a determinação dos teores de lignina Klason. A metodologia também mostrou ser possível a obtenção de uma curva universal de predição do teor de lignina para espécies do gênero *Eucalyptus*.

O tempo para uma análise com o uso dessa nova metodologia é extremamente reduzido, cerca de 1,5 min, quando comparado ao tempo de 8 dias para uma análise química convencional.

A nova metodologia é capaz de prever rapidamente a espessura de parede de traqueídeos do lenho de pinus.

Novas pesquisas deverão ser feitas para explicar a falha na estimativa de propriedades como a largura de fibra e o poder calorífico, bem como para melhorar as curvas de calibração já obtidas. Deverão, também, ser feitos estudos para madeiras de outras espécies e para outras variáveis tecnologicamente importantes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO TÉCNICA BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Normas de ensaio**. São Paulo, 1968. Não paginado.

BARRICHELO, L. E. G.; FOELKEL, C. E. B. Processo nítrico-acético para maceração de madeira. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 4., 1982, Belo Horizonte. **Anais**. São Paulo: Sociedade Brasileira de Silvicultura, 1983. p. 732-733.

EMBRAPA. Gabinete da Presidência. **Estratégia gerencial da Embrapa: macroprioridades/1997**. Brasília, 1997. 27 p.

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, p. 165-170, 1995.

INFRAISOFT INTERNATIONAL. **NIRS 2** version 3.10: routine operation and calibration development software for near infrared instruments. [S.L.], 1995. 321 p. Manual.

PEREIRA, J. C. D.; MATTOS, P. P. de; SCHAITZA, E. G. **Características da madeira de seis espécies de eucalipto plantadas em Colombo - PR**. Colombo: Embrapa Florestas, 2003. 14 p. (Embrapa Florestas. Boletim de pesquisa e desenvolvimento, 15).

RAYMOND, C. A.; SCHIMLECK, L. R.; MUNERI, A.; MICHELL, J. Nondestructive sampling of *Eucalyptus globulus* and *E. nitens* for wood properties: III. predicted pulp yield using near infrared reflectance analysis. **Wood Science and Technology**, v. 35, p. 203-215, 2001.

SCHAITZA, E. G.; MATTOS, P. P.; PEREIRA, J. C. D. Metodologías sencillas y baratas para análisis de imagen en laboratorios de calidad de la madera. In: CONGRESO LATINOAMERICANO IUFRO, 1., 1998, Valdivia, Chile. **El manejo sustentable de los recursos forestales, desafío del siglo XXI**: actas. [S.I.]: CONAF: IUFRO, 1998. 1 CD Rom.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R. Estimation of microfibril angle of increment cores by near infrared spectroscopy. **IAWA Journal**, v. 23, p. 225-233, 2002a.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R. Estimation of wood stiffness of increment cores by near infrared spectroscopy: the development and application of calibrations based on selected cores. **IAWA Journal**, v. 23, p. 217-224, 2002b.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R; ILIC, J. Application of near infrared spectroscopy to a diverse range of species demonstrating wide density and stiffness variation. **IAWA Journal**, v. 22, n. 4, p. 415-429, 2001a.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R; ILIC, J. Estimation of *Eucalyptus delegatensis* wood properties by near infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 31, n. 10, p. 1671-1675, 2001b.

SILVA, J. R. M. da. **Relações da usinabilidade e aderência do verniz com as propriedades fundamentais do *Eucalyptus grandis* Hill ex. Maiden**. 2002. 179 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Paraná, Curitiba.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY. **Testing and methods**. Atlanta, 1994. Não paginado.

Agradecimentos

Os autores agradecem à técnica MSc Claudete Hara Klein da Embrapa Suínos e Aves na obtenção dos espectros de NIR.