

DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES DE MADEIRA ATRAVÉS DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO.

Washington Luiz Esteves Magalhães

Embrapa Florestas – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
(wmagalha@cnpf.embrapa.br)

José Carlos Duarte Pereira

Embrapa Florestas – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
(jcarlos@cnpf.embrapa.br)

Graciela Ines Bolzon Muniz

UFPR - Universidade Federal do Paraná
(gbmunize@ufpr.br)

Umberto Klock

UFPR - Universidade Federal do Paraná
(klockuer@floresta.ufpr.br)

José Reinaldo Moreira da Silva

UFLA - Universidade Federal de Lavras
(reinaldo@ufla.br)

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 madeiras de sete espécies de eucaliptos e uma de pinus foram analisadas quanto aos teores de lignina e extractivos 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. Também foi obtida uma única curva de predição para os teores de extractivos totais e de lignina para amostras de pinus e eucaliptos conjuntamente. 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.

Abstract

Near infrared spectroscopy (NIR) and partial least square (PLS) were used to determine chemical and anatomical wood properties. Solid wood 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 showed that it is possible to develop

general calibration for this important wood property across the tested eucalyptus and pinus species. Other statistical tools should be studied for improvements in the predictions of the measured properties.

Key words: 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 que várias características tecnológicas não possam ser analisadas em grande escala por empresas florestais e 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). Assim, este trabalho teve 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.

Entre as características da madeira, foram considerados o poder calorífico superior, os teores de lignina e de extrativos totais e as dimensões das fibras. A lignina é considerada o constituinte mais importante na produção de carvão. Seu teor relaciona-se positivamente com o rendimento gravimétrico em carvão e com o teor de carbono fixo do carvão produzido e negativamente com aqueles de voláteis e de cinzas. Na produção de chapas duras, a lignina é um componente desejável, proporcionando a ligação entre fibras. Na produção de celulose por meio de processos químicos, é um constituinte não desejável. Durante as operações de cozimento e branqueamento, procura-se removê-la, tanto quanto possível, sem causar danos apreciáveis às fibras.

Extrativos são compostos químicos acidentais, considerados não essenciais para a estrutura das paredes celulares e lamela média. São solúveis em água ou outros solventes orgânicos neutros. Entre os extrativos, encontram-se os terpenos, as resinas, os óleos voláteis, as graxas, as ceras e os taninos. Para a produção de celulose por meio de processos químicos, os extrativos são compostos indesejáveis, reduzindo o rendimento e prejudicando a qualidade da polpa; para a produção de energia, alguns deles, como as resinas, contribuem para aumentar o poder calorífico da madeira.

O poder calorífico pode ser superior ou inferior, conforme o calor liberado pela condensação da água de constituição do combustível seja considerado ou não.

Embora, para efeitos práticos, o poder calorífico inferior seja mais adequado, o método calorimétrico determina o poder calorífico superior. Seus valores variam muito pouco entre as diferentes espécies de madeira quando não há contribuição de alguns extrativos, como resinas.

As dimensões das fibras têm grande importância para a produção de celulose e papel, permitindo antever algumas das propriedades do material a ser obtido. Citam-se algumas propriedades físicas, como peso específico, porosidade, opacidade e resistências do papel.

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*.

2.1 *Pinus maximinoi*

As amostras foram coletadas em um teste combinado de procedências e progêneres 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 na 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. A primeira destinou-se para a avaliação das dimensões das fibras. A outra foi transformada em serragem para as determinações do poder calorífico superior (método da bomba calorimétrica) e dos teores de extrativos totais (norma ABCP M3/69) e de lignina (norma ABCP M 10/71).

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.

2.2 *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*, com quinze anos de idade. Os fustes foram divididos em toras de

3,0 m 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 30º para formar uma amostra composta por árvore. Essa amostra foi transformada em serragem e utilizada para a determinação dos teores de extrativos totais (norma ABCP M3/69) e de lignina (norma ABCP M 10/71). As análises foram efetuadas no Laboratório de Qualidade da Madeira da Embrapa Florestas.

2.3 *Eucalyptus grandis*

As amostras dessa espécie, obtidas pelo mesmo procedimento adotado para *Eucalyptus* spp., foram coletadas de seis árvores com 24 anos de idade, plantadas 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 em conformidade com as normas TAPPI (1994), no laboratório da Universidade Federal do Paraná.

2.4 Medições de NIR

Parte das amostras de madeira moída, retidas entre as peneiras de número 40 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 a 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.

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.

3. Resultados e discussão

A figura 1 mostra 4 espectros típicos de reflexão difusa de NIR, na região com comprimento de onda entre 400 e 2500 nm, obtidos do material de pinus e de eucaliptos. Esses espectros apresentam o mesmo aspecto dos espectros de madeira reportados na literatura, sendo que as curvas não se superpõem. Devido

a esta não superposição foi possível o uso de métodos estatísticos para a predição de propriedades físicas e químicas.

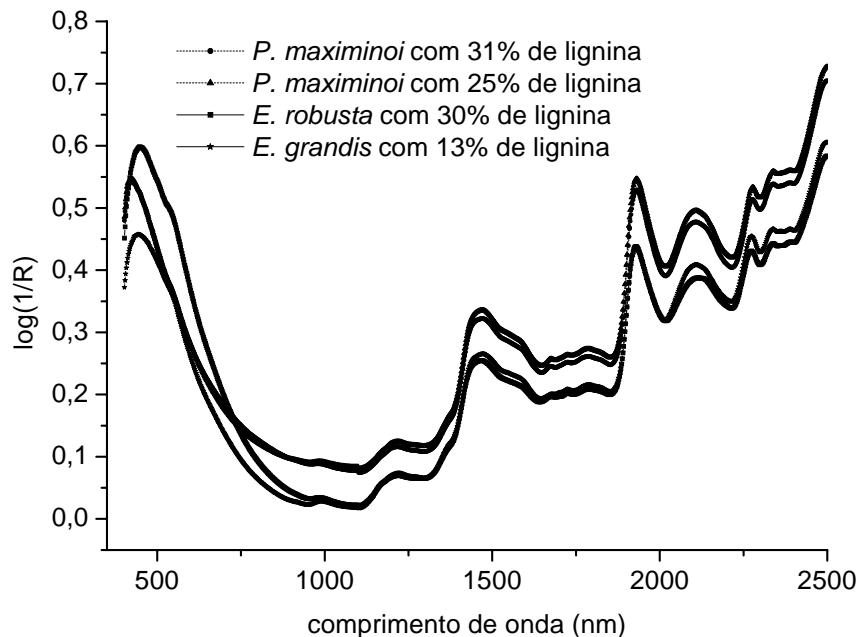


Figura 1. Espectros de reflectância difusa de NIR em serragem de madeira.

A tabela 1 mostra os valores dos coeficientes de correlação (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 correlação (R^2 e 1-VR) e os erros de calibração (SEC) e validação cruzada (SECV) para cada uma das propriedades medidas em laboratório para a madeira de pinus.

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 correlação, 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. Desta 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 neste 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. As curvas de calibração para a largura de fibra e também para o poder calorífico não foram boas, fato que permanece sem explicação plausível.

Para o teor de extrativos totais não se obteve um bom coeficiente de correlação. Um provável motivo é o fato de que os extrativos totais são uma mistura de substâncias. A quimiometria por espectroscopia de NIR será mais eficiente se os valores de referência forem separados por grupos mais homogêneos de substâncias. Uma recomendação para outros estudos é a separação dos

extrativos em classes, por exemplo, extractivos em água, em álcool, em NaOH, em tolueno, etc.

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

Variáveis	Nº de amostras	Média	SEC	R^2	SECV	1-VR
Lignina Klason (%)	45	19,10	1,31	0,92	1,49	0,90
Extractivos 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) e de validação cruzada (SECV) foram superiores aos encontrados na curva de calibração da madeira de pinus. 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 de que os valores de referência foram 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 na previsão do teor de extractivos totais para os eucaliptos foram semelhantes aos da madeira de pinus.

A tabela 3 mostra os valores médios das variáveis analisadas para as madeiras de eucalipto e de pinus, 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 3. Número de amostras analisadas, média dos valores, erro padrão de calibração (SEC), coeficientes de correlação (R^2 e 1-VR) e erro padrão de validação cruzada (SECV), para cada uma das propriedades medidas em laboratório para as madeiras de eucaliptos e pinus.

Variáveis	Nº de amostras	Média	SEC	R^2	SECV	1-VR
Lignina Klason (%)	65	21,588	0,983	0,969	1,358	0,940
Extrativos totais (%)	66	5,152	0,547	0,737	0,616	0,684

De um modo geral, o poder de previsão do NIR para as propriedades químicas dos teores de extrativos totais e de lignina melhoraram após serem misturadas as amostras das diversas madeiras de pinus e de eucaliptos. A melhoria foi atingida em virtude do aumento do número de amostras submetidas à calibração e também pela maior variação dos valores das propriedades analisadas. Dentre as duas propriedades analisadas, a melhor previsão foi conseguida para o teor de lignina Klason. Os resultados sugerem a possibilidade de uma curva universal para a previsão do teor de lignina também para as espécies de pinus e eucaliptos, conjuntamente.

A figura 2 mostra a correlação entre os valores previstos pelo NIR e os valores determinados em laboratório para o teor de lignina Klason. Na mesma figura está colocado o ajuste linear realizado para estes dados, sendo que a inclinação da reta é igual a 0,95.

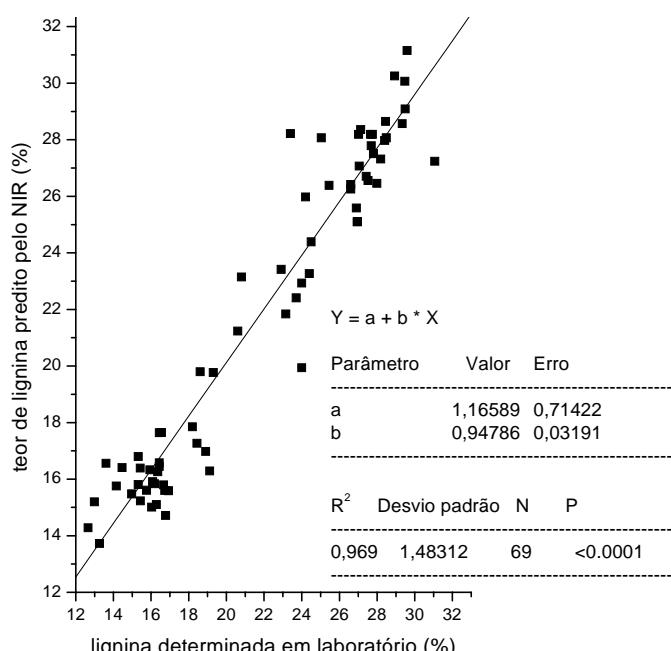


Figura 2. Correlação entre o teor de lignina Klason determinado pelo NIR e o teor de lignina Klason medido em laboratório.

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 as espécies do gênero *Eucalyptus*, assim como para *Eucalyptus* e *Pinus*, conjuntamente.

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 se 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. Agradecimentos

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

6. Referências bibliográficas

ABTCP – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel (São Paulo, S.P.)
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, Belo Horizonte, 1982. **Anais**. São Paulo, Sociedade Brasileira de Silvicultura, 1983. p.732-733.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Estratégia gerencial da Embrapa : macroprioridades/1997**. Brasília, 1997. 27p.

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: CONGRESSO LATINOAMERICANO. IUFRO, 1., 1998, Valdivia, Chile. El manejo sustentable de los recursos forestales, desafío del siglo XXI: **acta**. [S.I.] CONAF/IUFRO, 1998. **1 CD Rom**.

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