



## Anais do 10º Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira - EBRAMEM 2006

30 de Julho a 02 de Agosto, São Pedro – SP

CEVEMAD/UNESP - IBRAMEM

### ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ANATÔMICAS DE *Pinus greggii* ENGELM. PREDITAS CONVENCIONALMENTE E ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO.

**Franciele Scorsin** (francielescorsin@hotmail.com), **Graciela I. B. de Muñiz** (gmuniz@ufpr.br)

Universidade Federal do Paraná;

**Washington Luiz E. Magalhães** (wmagalha@cnpf.embrapa.br)

Embrapa Florestas

**RESUMO:** O setor madeireiro e de celulose e papel necessitam uniformizar e otimizar seus produtos, e o controle da qualidade da madeira usada como matéria-prima é uma exigência cada vez maior. A espectroscopia de infravermelho próximo vem se difundindo como método de análise devido a rapidez, a pequena preparação de amostras, nenhum uso de reagentes químicos. Este trabalho objetiva correlacionar os espectros de NIR com as dimensões de fibras de amostras de madeira de *Pinus greggii* Engelm.. A técnica envolve a aquisição de espectros de reflectância difusa na faixa do NIR de amostras que são também submetidas às análises convencionais. A seguir é feita uma análise estatística multivariada para construir um modelo de predição das propriedades. As medidas convencionais foram feitas usando-se microscopia óptica em lâmina de macerado. Nas análises anatômicas, verificou-se uma variação de comprimento de traqueídeos entre 4100 µm e 2300 µm, diâmetro entre 71 µm e 50 µm e espessuras de parede entre 10 µm e 19 µm. O equipamento utilizado para obtenção dos espectros foi um espectrofotômetro FemWin900. Os cálculos matemáticos foram realizados utilizando o software Unscrambler® 9.2. As correlações encontradas para calibração e validação respectivamente foram: comprimento dos traqueídeos 68 % e 41 %; diâmetro externo 54 % e 41 %; diâmetro interno 19 % e 0,6 %; espessura de parede 64 % e 53 %. Conseguiu-se uma correlação baixa para as propriedades de comprimento e espessura dos traqueídeos, já para as duas outras propriedades não houve uma boa correlação.

**Palavra-Chave:** Infravermelho Próximo, *Pinus greggii* Engelm., madeira.

### ESSAY ABOUT ANATOMICAL QUALITIES OF *Pinus greggii* ENGELM. CONVENTIONALLY REALIZED AND DUE THE NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

**ABSTRACT:** The lumber and cellulose and paper sector needs to standard and to optimize its products, and the quality control of the wood that was used, as raw material is becoming a growing exigence. The near infrared spectroscopy is spreading out as a method of analysis due the rapidity, due the preparation of samples and due the inexistence of chemical reagents. The objective of this essay is to correlate the spectra of NIR with the fiber dimensions of wood samples of the *Pinus greggii* Engelm. The technique involves the acquisition of spectra of diffuse reflectance in the band of the NIR samples that are also submitted to the conventional analyses. Next, a statistics analysis multivariate is made to construct a prediction model for the properties. The conventional measurements were made using optic microscopy in macerated lamina. In the anatomical analyses, was verified the variation of tracheid length between 4100 µm and 2300 µm, the diameter between 71 µm and 50 µm and the cell wall thickness between 10 µm and 19 µm. The spectra were obtained using the spectrophotometer FemWin900. The mathematical calculations were carried through using software Unscrambler 9.2. The correlations found for calibration and validation had been respectively: tracheid length 68% and 41%; external diameter 54% and 41%; internal diameter 19% and 0,6%, cell wall thickness 64% and 53%. It was obtained a low correlation for the tracheid dimensions, and for the two other proprieties there wasn't a good correlation.

**Keywords:** Near infrared spectroscopy, *Pinus greggii* Engelm., Wood.

## 1. INTRODUÇÃO

A madeira, composta por agregações de células vegetais, é uma das principais matérias-primas industriais. Para se entender muitas das propriedades da madeira e de seu comportamento em serviço, torna-se necessário o estudo da anatomia da madeira, a ultraestrutura da parede celular e suas variações (ZOBEL et al., 1959; DINWOODIE, 1965). O principal objetivo da investigação anatômica é verificar a relação existente entre as características estruturais da madeira e seu uso (HUGHES, 1973).

As técnicas convencionais para a determinação principalmente as propriedades anatômicas da madeira, são geralmente demoradas, com custos elevados, imprecisas e na maioria dos casos utiliza métodos destrutivos.

Vários estudos estão sendo feitos para o desenvolvimento de metodologia mais rápida, não-destrutiva e de baixos custos. Podem-se citar algumas técnicas como a microscopia óptica e eletrônica, a difração de raios-X, as espectroscopias de infravermelho e de ultravioleta, entre outras (NISGOSKI, 2005).

A aplicação do infravermelho próximo teve um crescimento muito rápido com o desenvolvimento da eletrônica e dos computadores mais rápidos e potentes, e também das técnicas estatísticas multivariada. As aplicações mais usuais desta técnica ocorrem na análise quantitativa de matérias-primas e produtos industriais e agrícolas e no controle de processos industriais.

A espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) mede a intensidade de luz infravermelha próxima espalhada por uma amostra em função do comprimento de onda, em uma faixa de 800 a 2500 nm. Essa técnica é tipicamente usada no estudo de quimiometria de grupos funcionais orgânicos, especialmente O-H, N-H, e C=O.

Um espectro de reflexão pode ser obtido com um espectrofotômetro, que consiste de uma fonte luminosa, um seletor de comprimento de onda tipo prisma ou uma rede de difração, um receptor para amostras, um fotodetector e uma impressora ou computador.

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a técnica de espectroscopia de infravermelho próximo para saber se ela prediz propriedades anatômicas da madeira, utilizou-se tratamento estatístico multivariados para desenvolver uma curva de calibração correlacionando os espectros no infravermelho próximo e a técnica convencional de análise das propriedades anatômica da madeira.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a análise convencional e para obtenção dos espectros, foram estudadas anatomicamente as mostras de *Pinus greggii*, provenientes de florestas com 13 anos da Klabin-SC, analisou-se 20 árvores, onde foram retirados discos ao longo da altura das mesmas a cada 2,30 m (cerca de sete em cada árvore em média nas seguintes alturas: 2,3 m, 4,6 m, 6,9 m, 9,2 m, 11,5 m, 13,8 m, 16,1 m). Desses discos foram retirados cunhas, para a maceração e para serem moídas.

Foi utilizado o método nítrico-acético de maceração para separar as fibras que foram usadas na montagem de lâminas provisórias para as medidas anatômicas. Este procedimento consiste na maceração de palitos de madeira com espessura de 2 mm em uma solução de ácido nítrico concentrado e ácido acético glacial na proporção de 1:3 em tubos de ensaio. Os palitos devem ser completamente submersos na solução macerante. Os tubos de ensaio são levados para banho-maria em ebulição dentro de capela com exaustor. O tempo de maceração foi de aproximadamente uma hora, seguido de lavagem com água destilada e desintegração do resíduo (BARRICHELO, et al. 1983). As medições foram feitas em microscópio óptico em  $\mu\text{m}$ ; para medição do comprimento foi utilizada a objetiva de 5x e para a medição dos diâmetros interno e externo foi usada a objetiva de 10x. Os resultados foram dados em micrômetros.

Devido à grande variação das propriedades anatômicas no sentido base-topo e medula-casca, dentro de uma árvore, foram feitas 30 medidas ao microscópio, para em seguida realizar uma média aritmética. Foram medidos por lâmina temporária o comprimento e o diâmetro externo dos traqueídeos. O microscópio óptico utilizado foi o AXIOPLAN 2 “ZEISS”.

Os espectros de NIR foram obtidos a partir da serragem de cunhas dos discos das toras. As médias dos valores medidos foram utilizadas como referências para a calibração do NIR.

O equipamento empregado foi o espectrofotômetro FenWin900 (FEMTO) de fabricação nacional. Os espectros foram coletados de 1 em 1 nm, em um intervalo variando de 1100 a 2500 nm. O equipamento utiliza um corpo de teflon como referência e foi operado em modo de reflectância difusa ( $\log 1/R$ ). Foram coletados 101 espectros de 20 árvores de *P. greggii*.

Os dados foram analisados com o software Unscrambler® 9.2, utilizando calibração multivariada feita por uma regressão pela técnica dos mínimos quadrados parciais (PLS), com o total de 5 fatores (variáveis latentes), com validação cruzada (full cross validation) e na forma direta (sem utilizar derivações). Foram obtidos os erros padrões de calibração e validação. O PLS utiliza a modelagem de componentes principais usando a informação da amostras na obtenção dos fatores, esta análise decompõe valores, no caso a matriz inicial é decomposta em outras três matrizes. Sobre essa técnica pode-se consultar Ferreira M.M.C. et. al. que descreve detalhadamente a análise estatística.

### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os valores mínimos, médios e máximos das dimensões dos traqueídeos medidos convencionalmente são mostrados na Tabela 1, juntamente com a média dos desvios padrão de cada amostra. O desvio padrão mostra o erro embutido na medida convencional e é comparada com o erro de calibração e validação das amostras, para saber se a metodologia NIR é confiável na leitura e tratamento dos espectros.

Nota-se que as propriedades analisadas possuem uma considerável variância dentro das amostras, devido ao material ser heterogêneo e de origem natural. As fibras (traqueídeos) podem variar muito de dimensões conforme a região que se coleta a amostra, bem como a que condições a árvore é submetida, alterando assim sua composição e formação.

Tabela 1 - Dimensões dos traqueídeos de *Pinus greggii* obtidos de árvores com 13 anos de idades.

Propriedades Anatômicas	Mínimo ( $\mu\text{m}$ )	Médio ( $\mu\text{m}$ )	Máximo ( $\mu\text{m}$ )	Desvio Padrão
Comprimento	2300	2950	4100	650
Diâmetro Externo	50	57	71	7
Diâmetro Interno (lúmen)	20	30	38	10
Espessura da Parede	10	13	19	3

O tratamento multivariado feito com os espectros no infravermelho próximo utilizou 71 amostras (espectros) para a calibração do modelo (curva de calibração) e outras 30 amostras para a validação externa (predição) que vai comprovar se o modelo é confiável. Na Tabela 2 estão mostrados os valores dos coeficientes de correlação, de variâncias para a calibração e a validação cruzada, assim como, os valores do coeficiente de correlação externa.

Tabela 2. Coeficientes de correlação e variâncias para a calibração e a validação cruzada e o coeficiente de correlação para validação externa de valores de propriedades anatômicas de *P. greggii* pelo programa Unscrambler 9.2.

Propriedades anatômicas	R (calibração)	R (validação cruzada)	Variância (calibração)	Variância (validação cruzada)	R (validação externa)
Comprimento	0,679	0,407	1600,147	2172,031	0,617
Diâmetro externo	0,539	0,412	40,654	44,732	0,399
Diâmetro interno	0,185	0,006	30,243	31,28	0,086
Espessura de parede	0,639	0,526	7,607	8,548	0,05

Ao se fazer uma curva de calibração obtemos o erro de calibração SEC, que é comparado com o erro de validação SEP que prediz o quanto que minha curva de calibração é confiável. Na Figura 01 encontramos a forma de um espectro de NIR para a madeira.

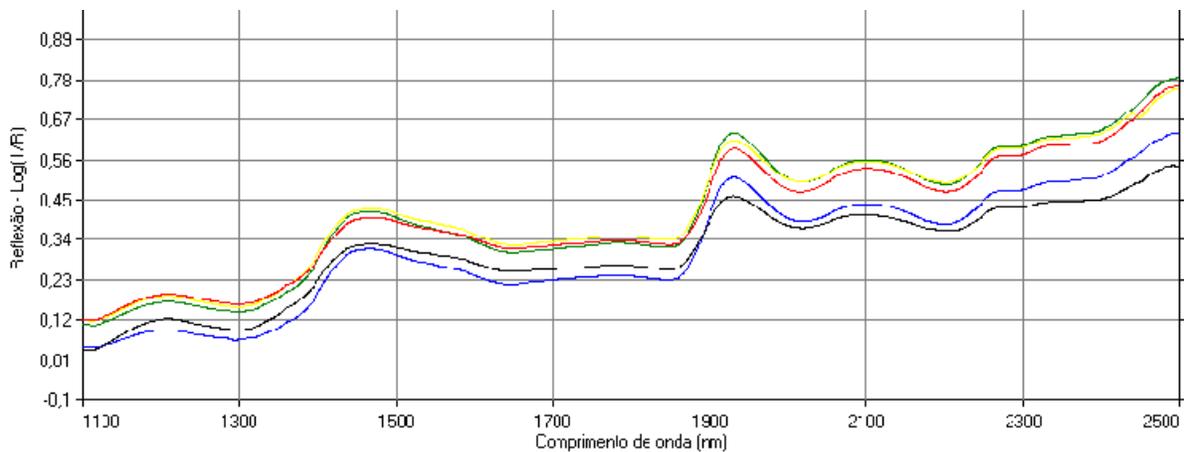


Figura 1 – Espectro da madeira de *Pinus greggii*, obtido pelo equipamento Femwin900.

Observa-se que a propriedade anatômica diâmetro interno não obteve correlação com os espectros de NIR e que para espessura de parde, embora se tenha conseguido uma boa calibração e validação cruzada, a predição não foi boa. Estudos relacionados a tratamentos estatísticos alternativos, como derivações, tratamento de ruído das amostras, orientação de corpo de prova, entre outros serão testados.

A Figura 2 mostra os valores preditos pela regressão PLS comparados com os valores referência medidos para o comprimento dos traqueídeos. Os erros padrões encontrados para calibração e validação foram, respectivamente, 263  $\mu\text{m}$  e 340  $\mu\text{m}$ , que são valores menores que a metade do desvio padrão da medida convencional. As correlações encontradas para calibração e validação cruzada foram, respectivamente, 68 % e 41 %.

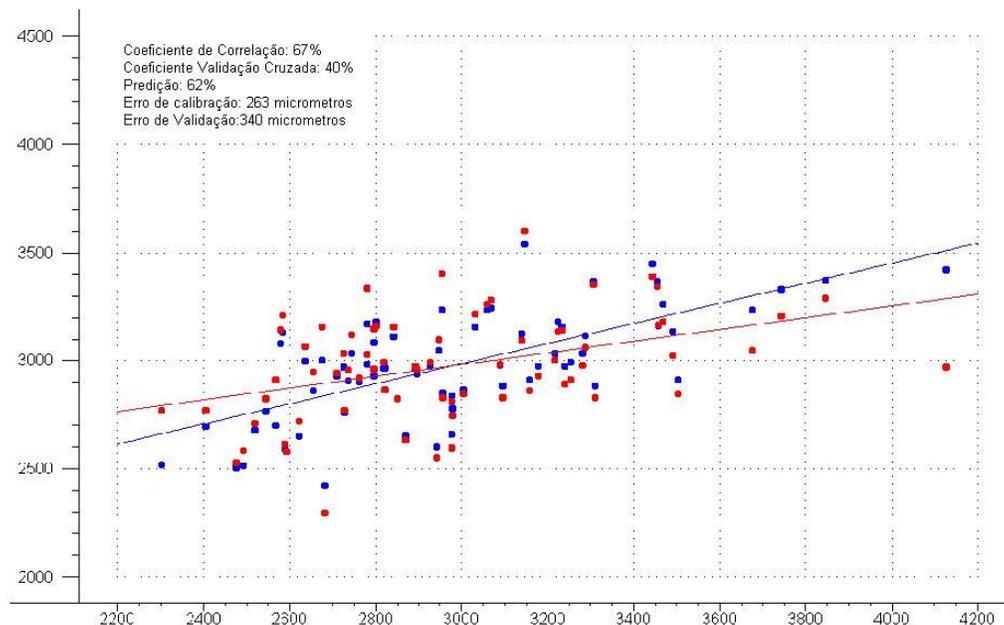


Figura 2 - Coeficientes de correlação (azul) e variâncias (vermelho) para comprimento dos traqueídeos de *P. greggii* pelo programa Unscrambler 9.2.

NISGOSKI (2005) relatou coeficientes de correlação para calibração e validação cruzada de 73 % e 63 % para amostras de *P. taeda* usando a mesma técnica. A discrepância entre os resultados deste trabalho e o da literatura pode ser decorrente da diferença de metodologia de amostragem além da diferença de espécies. Neste trabalho foi usada serragem e no trabalho de NISGOSKI foram empregados cubos de madeira, além disso, as análises realizadas nas amostras de serragem compreenderam uma porção de um disco do tronco, já os cubos de madeira continham a variação de uns poucos anéis de crescimento.

A Figura 3 mostra a predição externa do modelo de calibração para o comprimento dos traqueídeos. Foram utilizados espectros de amostras com seus valores de referência diferentes dos usados durante a calibração e validação cruzada.

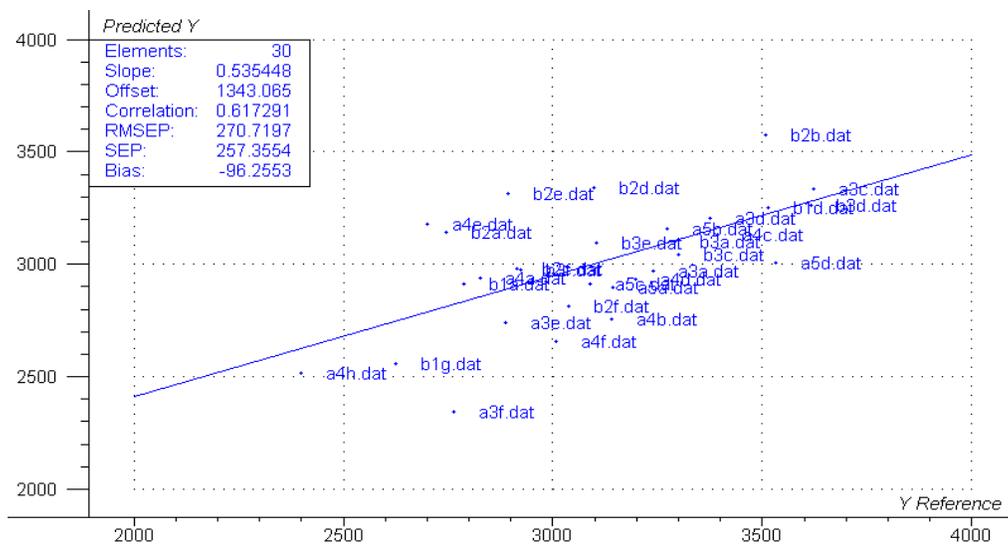


Figura 3: Predição externa para comprimento dos traqueídeos.

Na validação externa o valor obtido para o coeficiente de correlação foi de 62 % sendo que as amostras foram diferentes das usadas para a calibração e o erro padrão de predição foi de 257  $\mu\text{m}$ . Apesar do baixo valor para o coeficiente de correlação o erro padrão está muito abaixo do desvio padrão da média dos valores medidos convencionalmente.

A Figura 4 mostra os valores preditos pela regressão PLS comparados com os valores referência medidos para o diâmetro externo dos traqueídeos. Os erros padrões encontrados para calibração e validação foram, respectivamente, 3,5  $\mu\text{m}$  e 3,8  $\mu\text{m}$ .

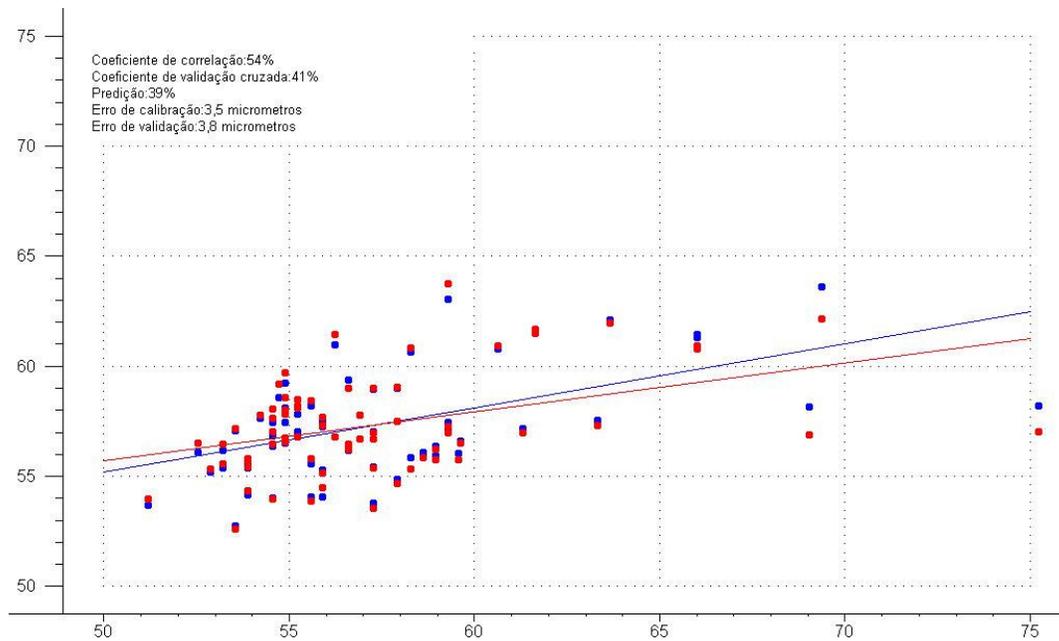


Figura 4.: Coeficientes de correlação (azul) e variâncias (vermelho) para diâmetro externo dos traqueídeos de *P. greggii* pelo programa Unscrambler 9.2.

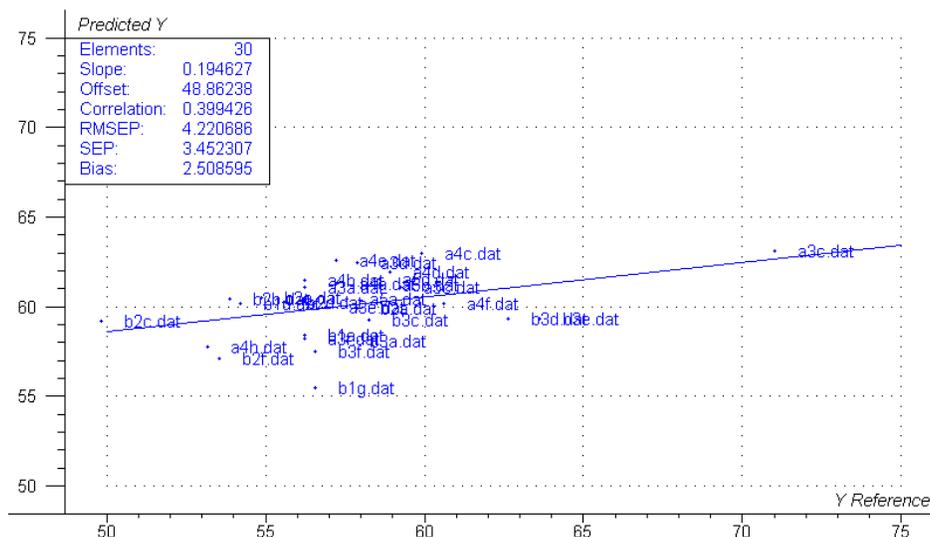


Figura 5: Predição externa para diâmetro externo dos traqueídeos.

A figura 5 mostra os valores de diâmetro externo de fibras preditas para amostras que não foram usadas durante a calibração e validação cruzada.

Os resultados encontrados para as outras propriedades com seus valores de coeficiente de correlação para calibração e validação cruzada respectivos foram: Diâmetro externo 54 % e 41 %; Diâmetro Interno 19 % e 0,6 %; Espessura de parede 64 % e 53 %. Na literatura (NISGOSKI, 2005) foram encontrados para as mesmas propriedades do *Pinus taeda* os seguintes valores: Diâmetro externo 13 % e 21 %; Diâmetro Interno 5 % e 16 %; Espessura de parede 58 %

e 51 %. Como já comentado anteriormente, isso pode ser em decorrência do formato das amostras, bem como devido a variação existente dentro delas.

## 6. CONCLUSÃO

Ao avaliar as propriedades anatômicas da madeira de *Pinus greggii*, conseguiu-se uma correlação baixa para as propriedades de comprimento e diâmetro externo dos traqueídeos, já para as duas outras propriedades não houve uma boa correlação, isso pode ser devido a uma amostragem insuficiente, ou pela morfologia da amostra.

Deve-se considerar o erro da medida convencional. Além do erro da medida dos valores de referência ainda há que se observar a considerável variação natural dentro de uma mesma amostra por ser um material heterogêneo.

Este trabalho encontra-se em fase de desenvolvimento e pesquisa, o próximo passo é obter um maior número de espectros de madeira de *Pinus greggii*, e aplicar novos tratamentos matemáticos para melhorar as correlações, alguns tratamentos que podem ajudar a melhorar esses resultados são as correções de sinais (OSC), derivadas, correção de ruído (MSC), entre outros.

Este método é eficaz do ponto de vista econômico e prático, já que não exige preparo elaborado de amostras e nem utiliza reagentes químicos, além de independer da experiência do operador.

As análises das propriedades anatômicas da madeira usando-se a nova metodologia são realizadas em menos de dois minutos, já na metodologia convencional precisa-se de cerca de um dia, isso mostra que a técnica pode ser adaptada em escala industrial.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NIGOSKI, S. (2005) **Espectroscopia de Infravermelho Próximo no Estudo de Características da Madeira e do Papel de *Pinus taeda* L.** Curitiba-PR. Tese de doutorado, Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

HECK, T. C.; RAMOS, M. G.; MENDES, F. S. **Tratamento de sementes de *Pinus greggii* Egelmann Ex Parlatore, para produção de mudas.** Folha Florestal, Viçosa, n. 101, p. 25-26, 2002.

BORSATO, R. (2000) **Variação genética em *Pinus greggii* Engelm. e seu potencial para reflorestamento no sul do Brasil.** Dissertação Mestrado em Ciências Florestais - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

FERREIRA, M.; COUTO, H.T.Z.; MASCARENHAS SOBRINHO, J. **Introdução de pinus mexicanos na região de Poços de Caldas IPEF,** Piracicaba, n.4, p.95-109, 1972.

MAGALHÃES, W. L. E.; PEREIRA, J. C. D.; BOLZON MUNIZ, G. I.; KLOCK, U.; SILVA, J. R. M. da. **Determinação de propriedades de madeira através do infravermelho próximo.** In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 8., 2003, São Paulo. Benefícios,

produtos e serviços da floresta: oportunidades e desafios do século XXI. São Paulo: Sociedade Brasileira de Silvicultura: Sociedade Brasileira de Engenheiros Florestais, 2003. Staff cnpf.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.**

EWING, G.W. **Métodos Instrumentais de Análise Química.** Ed. Edgard Blucher Ltda, 1972.

**Pinus ‘Alternativa para o crescimento’**, Revista da Madeira Edição Especial.

KLOCK, U. (2000) **Qualidade da Madeira Juvenil de *Pinus maximinoi* H.E. Moore.** Tese de doutorado – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná - Curitiba-PR.

BARRICHELO, L. E. G.; FOELKEL, C. E. B. (1983). Processo nítrico-acético para maceração de madeira. **Silvicultura**, São Paulo, v. 8, n. 28, p. 732-733, 1983.

FERREIRA M. M.C.; ANTUNES A. M. ; MELGO M .S.; VOLPE P.L.O. (1999) **Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial.**