Raphael Jaquier Bossler Pigozzo

Espectroscopia de infravermelho-próximo
em madeiras neotropicais: aplicação na
identificação e predição de propriedades
físicas.

Near-infrared spectroscopy in neotropical woods:
application to identification and prediction of
physical properties

São Paulo

2011

Raphael Jaquier Bossler Pigozzo

Espectroscopia de infravermelho-próximo em
madeiras neotropicais: aplicação na identificação e
predição de propriedades físicas.

Near-infrared spectroscopy in neotropical woods: application to
identification and prediction of physical properties

Dissertação apresentada ao Instituto
de Biociências da Universidade de
São Paulo, para a obtenção de Título
de Mestre em Ciências, na Área de
Botânica.

Orientador(a): Gregório Cardoso
Tápias Ceccantini

São Paulo

2011

Ficha Catalográfica

Pigozzo, Raphael Jaquier Bossler
Espectroscopia de infravermelho-
próximo em madeiras neotropicais:
aplicação na identificação e predição de
propriedades físicas.
97 páginas

Dissertação (Mestrado) - Instituto de
Biociências da Universidade de São Paulo.
Departamento de Botânica.

1. Espectroscopia de Infravermelho-
próximo 2. Madeira 3. Anatomia. I.
Universidade de São Paulo. Instituto de
Biociências. Departamento de Botânica.

Comissão Julgadora:

Prof(a). Dr(a).

Prof(a). Dr(a).

Prof(a). Dr.(a).

Orientador(a)

Dedicatória

Dedico à minha família
pela compreensão, paciência e
a especial força nos momentos finais.

Epígrafe

"Nothing is as simple as we hope it will be."

Jim Horning

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Gregório Cardoso Tápias Ceccantini pela oportunidade, orientação e paciência.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A - IPT, pela disponibilidade e recursos cedidos para realização deste trabalho.

Ao Diretor do Centro de Tecnologia de Recursos Florestais do IPT, Geraldo José Zenid, pelo incentivo para o desenvolvimento do trabalho e sua continuidade posterior.

À responsável do Laboratório de Madeira e Produtos Florestais do IPT, Maria José de Andrade C. Miranda, pelo apoio, compreensão, liberação de tempo e da estrutura do Laboratório para realização deste trabalho.

Aos pesquisadores Dr. Takashi Yojo e Dr. Rubens Dias Humphreys, pela paciência em explicar respectivamente sobre propriedades físicas e mecânicas da madeira e metodologias estatísticas, além do empréstimo da valiosa bibliografia, sem a qual seria impossível analisar os dados deste trabalho.

Ao maestral técnico em microtomia Antonio Carlos Franco Barbosa, por, mesmo com todas as adversidades, não medir esforços no polimento e preparo dos cortes histológicos e também por todas as horas de conversas inspiradoras.

Aos técnicos do Laboratório Paulo de Assis e Zinaldo pela ajuda na confecção e preparo dos corpos-de-prova e na determinação da densidade básica das amostras.

Aos colegas de Laboratório Claudia, Francisco e Richard pelo auxílio nas identificações e preparo de materiais deste trabalho.

À Profª. Dra. Graciela Inês Bolzon de Muniz por apresentar a espectroscopia de infravermelho-próximo, plantar a idéia do projeto e por me recepcionar na Universidade Federal do Paraná em meu primeiro contato com o equipamento.

À banca de qualificação, composta pelos Profs. Drs. Verônica Angyalossy, Márcio Augusto Rabelo Nahuz e Antonio Salatino, pelas valiosas críticas ainda no começo do desenvolvimento deste trabalho.

À Lina Maria Almeida da Silva, pela companhia nos momentos difíceis, por ser o porto seguro da minha sanidade mental e pelo abrigo.

Aos amigos do IPT por ouvirem minhas reclamações, por darem força e caronas quando preciso, pelos almoços descontraídos e ouvirem as diversas prévias e divagações sobre o trabalho. Citando o Antonio Carlos, somos uma grande família.

Aos meus amigos dentro e fora da biologia, que de sua forma, deram o suporte psicológico e inclusive as distrações necessárias para abrir espaço para novas idéias.

Índice

INTRODUÇÃO GERAL.....	1
Propriedades da madeira	1
Identificação de madeiras	2
ESPECTROSCOPIA NIR	4
Quimiometria	5
Pré-tratamentos	6
Análise qualitativa	7
Análise quantitativa	7
Espectroscopia NIR na madeira	8
OBJETIVOS GERAIS	11
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
 CAPITULO 1	
RELAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS ANATÔMICAS DA MADEIRA COM ESPECTRO DE INFRAVERMELHO-PRÓXIMO.	12
RESUMO	12
ABSTRACT.....	12
INTRODUÇÃO	13
MATERIAIS E MÉTODOS	15
Amostras de Madeira	15
Espectro de infravermelho-próximo (NIR).....	16
Pré-tratamento do espectro NIR.....	17
Análise anatômica.....	17
Determinação da densidade de massa básica.....	18
Correlação entre características e o espectro NIR.....	19
RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
Características anatômicas e densidade básica	20
Espectros de infravermelho-próximo	22
Correlação entre características e o espectro NIR.....	26
Análise dos escores.....	30
Análise dos loadings-X.....	33
CONCLUSÕES	37
 CAPITULO 2	
PREDIÇÃO DA DENSIDADE BÁSICA DE MADEIRAS PELA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO.....	38
RESUMO	38
ABSTRACT.....	38
INTRODUÇÃO	39
MATERIAIS E MÉTODOS	42
Amostras de madeira	42
Densidade	42
Espectros de infravermelho próximo (NIR)	43
Pré-tratamento do espectro NIR.....	43
Calibração	44
Validação.....	45
RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
Densidade	47
Espectro de infravermelho	50
Modelos de calibração	52
Validação.....	55
CONCLUSÕES	59

CAPITULO 3

DISCRIMINAÇÃO DAS MADEIRAS DE *DALBERGIA NIGRA* E *DALBERGIA SPRUCEANA* PELA ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO-PRÓXIMO.....60

RESUMO	60
ABSTRACT.....	60
INTRODUÇÃO	61
MATERIAIS E MÉTODOS	64
Amostras de madeira.....	64
Espectros de infravermelho próximo (NIR)	64
Análise de componentes principais	65
Classificação SIMCA.....	66
RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
Análise de componentes principais	68
Classificação SIMCA (Soft independent modelling of class analogies).....	70
CONCLUSÕES	73
CONSIDERAÇÕES FINAIS	74
CONCLUSÕES GERAIS.....	76
RESUMO	77
ABSTRACT	78
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

Índice de Figuras

INTRODUÇÃO GERAL

FIGURA 1 – EXEMPLO DE ESPECTROS SEM PRÉ-TRATAMENTO.....	6
---	---

CAPÍTULO 1

FIGURA 1 - EXEMPLO DOS TIPOS DE PARÊNQUIMA AXIAL UTILIZADOS PARA FORMAÇÃO DOS GRUPOS	16
FIGURA 2 – MÉDIA DOS ESPECTROS BRUTOS DE TODAS AS 25 AMOSTRAS PARA CADA SUPERFÍCIE.	23
FIGURA 3 – ESPECTROS NIR DOS 25 CORPOS-DE-PROVA DA SUPERFÍCIE TRANSVERSAL.....	24
FIGURA 4 – ESPECTROS NIR DA CELULOSE (VERDE), LIGNINA (PRETO) E ÁGUA (VERMELHO).....	26
FIGURA 5 – PORCENTAGEM ACUMULADA DA VARIÂNCIA DOS ESPECTROS DE CADA SUPERFÍCIE (VARIÂNCIA X) EXPLICADA PELOS FATORES DOS MODELOS.	27
FIGURA 6 – PORCENTAGEM ACUMULADA DA VARIÂNCIA-Y TOTAL E DE CADA UMA DAS VARIÁVEIS-Y EXPLICADA PELOS DIFERENTES MODELOS.....	30
FIGURA 7 – DISTRIBUIÇÃO DOS ESCORES DO FATOR 1 E DO FATOR 2, DESTACADOS POR SÍMBOLOS SEGUNDO O GRUPO DO PARÊNQUIMA AXIAL.	32
FIGURA 8 – LOADINGS-X DOS MODELOS PARA CADA FATOR PLS.....	36

CAPÍTULO 2

FIGURA 1 – ESPECTRO NIR DA SUPERFÍCIE RADIAL DE CINCO AMOSTRAS DO GRUPO DE CALIBRAÇÃO..	51
FIGURA 2 – CORRELAÇÃO ENTRE VALORES DE DENSIDADE BÁSICA ESTIMADOS PELO NIR (SNV) E VALORES DE DENSIDADE BÁSICA MEDIDOS PARA O GRUPO DE CALIBRAÇÃO.	54
FIGURA 3 – COMPARAÇÃO ENTRE VALORES MEDIDOS DA DENSIDADE BÁSICA E OS ESTIMADOS PELOS MODELOS UTILIZANDO A PADRONIZAÇÃO SNV DO ESPECTRO..	57

CAPÍTULO 3

FIGURA 1 – EXEMPLO ESPACIAL HIPOTÉTICO DA CLASSIFICAÇÃO SIMCA.	67
FIGURA 2 – DISTRIBUIÇÃO DOS SCORES DAS AMOSTRAS DO GRUPO DE CALIBRAÇÃO ENTRE OS PRIMEIRO E SEGUNDO COMPONENTE.....	68
FIGURA 3 – CONJUNTO DE ESPECTROS DE <i>DALBERGIA NIGRA</i> (LINHAS VERMELHAS) E <i>D. SPRUCEANA</i> (LINHAS AZUIS) DO GRUPO DE CALIBRAÇÃO E OS LOADINGS DO PRIMEIRO COMPONENTE (LINHA VERDE)..	70
FIGURA 4 – DISTÂNCIA EUCLIDIANA ORTOGONAL DAS AMOSTRAS PARA OS MODELOS (Si).	71
FIGURA 5 – DISTÂNCIAS DAS AMOSTRAS DO GRUPO DE VALIDAÇÃO PARA O MODELO <i>DABERGIA NIGRA</i>	72

Índice de Tabelas

CAPÍTULO 1

TABELA 1 – RELAÇÃO DAS AMOSTRAS DE MADEIRA UTILIZADAS E OS VALORES DA DENSIDADE BÁSICA (D_B) E DAS CARACTERÍSTICAS ANATÔMICAS DETERMINADAS.....21

TABELA 2 – COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO DE PEARSON ENTRE TODAS AS CARACTERÍSTICAS ANATÔMICAS E A DENSIDADE BÁSICA.22

CAPÍTULO 2

TABELA 1: DENSIDADE BÁSICA (D_B) DOS CORPOS-DE-PROVA UTILIZADOS, SEPARADOS NOS GRUPOS DE CALIBRAÇÃO E DE VALIDAÇÃO.....48

TABELA 2: PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DOS MODELOS DE CALIBRAÇÃO OBTIDOS A PARTIR DO ESPECTRO BRUTO OU COM APLICAÇÃO DOS PRÉ-TRATAMENTOS..52

TABELA 3: PARÂMETROS ESTATÍSTICOS DA VALIDAÇÃO COM 15 CORPOS-DE-PROVA DOS MODELOS DE DESENVOLVIDOS.....55

CAPÍTULO 3

TABELA 1 – AMOSTRAS DE *D. NIGRA* E *D. SPRUCEANA* UTILIZADAS PARA CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO.64

Introdução Geral

A madeira sempre acompanhou a humanidade ao longo de sua história, sendo utilizada como combustível, na construção de abrigos e na confecção de ferramentas e outros objetos (RISBRUDT, 2005). Ainda hoje, mesmo com o desenvolvimento de outros materiais como plástico, metais e concreto, a madeira possui espaço amplo no mercado, sendo que no Brasil representa 3,4% do PIB nacional (SBS, 2008).

Dentre as qualidades da madeira, destacam-se a alta resistência mecânica em relação à sua densidade, o baixo custo de processamento e propriedades que permitem o isolamento térmico e elétrico. Além disso, é um dos poucos materiais de uso estrutural com possibilidade de ser renovável e que, quando usado na produção de um bem, possui emissão de gás carbônico negativa (RISBRUDT, 2005; ZENID, 1997).

Contudo, por ter uma origem biológica, a madeira possui grande variabilidade em suas propriedades físicas, mecânicas e químicas. Esta variação pode ocorrer dentro de uma mesma árvore (variação intra-individual), entre indivíduos de uma mesma população (variação intraespecífica) e principalmente entre as diferentes espécies (variação interespecífica).

Propriedades da madeira

Como todo material, é preciso conhecer as características e propriedades da madeira para permitir o melhor aproveitamento e a utilização deste recurso natural.

Densidade de massa, teor de umidade e retratibilidade são as propriedades físicas da madeira que mais se destacam, sendo importantes na maior parte das aplicações, desde fonte de energia até como material estrutural (HAYGREEN & BOWYER, 1989). A densidade de massa está relacionada à quantidade de espaços vazios na madeira. O teor de umidade trata-se da presença de água dentro da madeira (WINANDY, 1994). Devido à natureza higroscópica da madeira, a densidade de massa varia com o teor de umidade da madeira. A retratibilidade representa as mudanças dimensionais

que ocorrem na madeira com a redução do teor de umidade (SIMPSON & TENWOLDE, 1999).

As propriedades mecânicas da madeira são essenciais no uso estrutural, pois determinam a resistência aos esforços a que será submetido o material. No dimensionamento de postes e colunas, por exemplo, é necessário ter conhecimento da resistência a compressão axial e flexão estática da madeira empregada. Na escolha de madeiras para caixotaria, é importante saber a resistência ao choque e ao cisalhamento (IPT, 1985).

Teor de celulose, lignina e extrativos estão entre as propriedades químicas da madeira fundamentais na determinação do processo de produção de celulose, e junto com o comprimento da fibra, afetam a qualidade final do papel. A resistência ao ataque de organismos xilófagos também tem relação com as propriedades químicas, sendo importante na escolha das madeiras para aplicação em ambientes propícios a biodeterioração, como torres de resfriamento, deques e dormentes ferroviários (LOPEZ & MILANO, 1986).

Devido a variabilidade interespecífica, ao longo da história da utilização da madeira foram desenvolvidos métodos para verificar as propriedades em madeiras de diferentes espécie. Estes dados tem como objetivo estabelecer parâmetros para o planejamento adequado na utilização da madeira. Portanto, para madeiras de diversas espécies são encontradas informações sobre suas propriedades (MAINIERI & CHIMELO, 1989).

Portanto, para satisfazer com melhor eficiência a aplicação desejada para madeira, é fundamental saber corretamente a qual espécie ela pertence. Isso se faz necessário, por exemplo, no dimensionamento de estruturas (telhados, pontes, embarcações), na produção de papel (espécies com alto teor de celulose e baixa quantidade de extrativos) e outros usos.

Identificação de madeiras

Para identificação taxonômica das espécies vegetais, são utilizados ramos com as estruturas reprodutivas maduras. Pela dificuldade de coleta de flores e frutos de espécies arbóreas nas florestas, na dendrologia é feita a identificação pelas características vegetativas das árvores. Todavia, quando a

árvore é abatida e processada, ocorre a perda de todas as características acima, restando somente a madeira.

Analisando a variação dos elementos que compõem o xilema secundário das espécies arbóreas, nota-se que algumas características possuem valor taxonômico, às vezes sendo típicas para algumas famílias, gêneros ou mesmo espécies (METCALFE; CHALK, 1950). Com isso, a análise da anatomia do lenho permite a identificação das madeiras.

Décadas de estudo de numerosos pesquisadores da anatomia da madeira geraram uma grande quantidade de publicações descrevendo as características de diversos grupos. Para madeiras com ocorrência no Brasil, podem-se citar alguns exemplos como os trabalhos de MAINIERI *et al.* (1983) e DÉTIENNE e JACQUET (1983). O arranjo do parênquima axial, o agrupamento e tamanho dos poros, a demarcação de camadas de crescimento, a frequência, largura e altura dos raios parenquimáticos, são algumas das características diagnósticas levantadas nesses trabalhos.

No processo de identificação de madeiras utilizam-se chaves de identificação ou programas de computador (Ex. Guess, IMAC, Insidewood, Madeiras Comerciais do Brasil¹), iconografias ilustradas (MAINIERI *et al.* 1983; DÉTIENNE & JACQUET 1983) e, finalmente, a comparação da anatomia do segmento de madeira desconhecida com amostras de referência de xilotecas (HOADLEY, 1990). Para identificação de madeiras, a observação da anatomia pode ser feita através de uma lupa de dez aumentos (processo macroscópico) ou com a preparação de cortes histológicos analisados através de microscópio de luz transmitida, em diversos aumentos (processo microscópico).

Apesar de muito útil, existem algumas dificuldades na identificação de madeiras pela anatomia do lenho. A primeira está relacionada ao treinamento e subjetividade do identificador no reconhecimento das características da madeira. Outro problema é o acesso à superfície transversal do segmento, na qual se encontra a maior parte dos caracteres para identificação. Por fim, em geral, a definição da madeira ao nível específico é raramente possível, devido

¹ Guess 1.1: WHEELER *et al.* (1986); InsideWood (2004), IMAC – CHIMELO *et al.* (1993), Madeiras Comerciais do Brasil: CORADIN *et al.*, (2009)

à semelhança das características anatômicas entre espécies de um mesmo gênero (METCALFE; CHALK, 1950). Essa limitação se torna relevante para gêneros nos quais as espécies possuem variação nas propriedades físicas e mecânicas e para espécies que se encontram ameaçadas de extinção.

O avanço tecnológico possibilitou o aprimoramento e surgimento de técnicas para identificação e verificação das propriedades das madeiras. Dentre as novas metodologias está a espectroscopia de infravermelho-próximo. Esta técnica é considerada bastante atrativa por ser rápida, possuir equipamentos de relativo baixo custo e exigir pouco ou nenhum preparo da amostra (SO *et al.*, 2004). Por esse último motivo, é classificada como uma metodologia não-destrutiva (BRASHAW *et al.*, 2009).

Espectroscopia NIR

A base da espectroscopia de infravermelho-próximo (NIR, *near-infrared*) está na interação da luz, na faixa do espectro eletromagnético entre 750 e 2500 nm, com as ligações moleculares do material (PASQUINI, 2003).

Os feixes de luz, ao incidirem sobre um material, são em parte refletidos, em parte refratados e em parte absorvidos. Na faixa do infravermelho, os fótons absorvidos são aqueles que possuem energia igual à necessária para mudança no estado vibracional das ligações de uma molécula. Esta mudança depende dos átomos e do tipo de ligação presente na molécula (GROOT, 2004). Nos espectrofotômetros NIR, os feixes de luz que retornam do material são captados por sensores especiais para a faixa do infravermelho-próximo. O espectro resultante é composto por diferentes níveis de absorbância entre os comprimentos de onda (as bandas de absorção), formadas pelos sobretons e combinações das frequências vibracionais fundamentais das moléculas, o que é característico da composição do material (SIESLER, 2002).

Sendo assim, a espectroscopia NIR pode ser utilizada para quantificar compostos no material, pois segundo a lei de Beer-Lambert, a concentração de um absorsor (substância) é proporcional a absorbância da amostra. Contudo, o espectro NIR não carrega apenas informações sobre a composição química da amostra. Em especial, quando adquirido por reflexão difusa, a

superfície e tamanho das partículas na amostra apresentam influência no espectro (DAHM & DAHM, 2004).

O emprego da espectroscopia NIR para análises é recente, com início na década de 1950. Isso deve-se provavelmente à natureza complexa do espectro NIR, o qual contém regiões de absorção amplas e muitas vezes sobrepostas, em contraposição com outros tipos de espectroscopia como a do infravermelho-médio (2500 nm à 50 000 nm), na qual o espectro é formado por picos bem definidos e podem ser utilizados para identificar a composição do material (HINDLE, 2008). As primeiras aplicações da espectroscopia NIR foram feitas por Karl Norris e visavam descobrir maneiras de quantificar rapidamente o teor de óleo, proteína e umidade no trigo (HINDLE, 2008). Contudo, a aplicação da técnica em larga escala começou há cerca de 20 anos, como provável resultado do avanço tecnológico dos computadores, possibilitando o processamento dos dados necessários para interpretação do espectro (SIESLER, 2002).

Atualmente, a espectroscopia NIR tem sido aplicada a produtos agrícolas como grãos e sementes (WILLIAMS & SOBERING, 1993), na indústria alimentícia (INDAHL *et al.*, 1999), farmacêutica (VREDENBREGT *et al.*, 2008), petrolífera (SOTELO, 2006) e, até mesmo, na medicina (GILLER *et al.*, 2003).

Quimiometria

Conforme mencionado, o espectro NIR é complexo e marcado pelo efeito das combinações dos movimentos harmônicos das diferentes moléculas que compõem um material heterogêneo como a madeira. Sendo assim, de modo a entender e captar este conjunto de dados que contém uma ou mais características de interesse, são utilizadas técnicas de quimiometria.

A quimiometria é um ramo da química que se utiliza de metodologias matemáticas e estatísticas para análise de dados químicos, visando extrair informações de estrutura, composição e propriedades físico-químicas dos materiais testados (GROOT, 2004). Em espectroscopia NIR, as técnicas de quimiometria são utilizadas para transformação dos espectros NIR (pré-

tratamento) e para análise das relações dos espectros com as características de interesse na madeira.

Pré-tratamentos

Na espectroscopia NIR é possível obter os espectros de um material de interesse com pouco preparo das amostras. Contudo, em especial ao utilizar a reflexão difusa para a captação do espectro, variações no tamanho das partículas ou na rugosidade da superfície das amostras causam o espalhamento da luz, resultando em interferências no espectro. Estas interferências dificultam ou mesmo impossibilitam encontrar a relação entre o espectro e as características de interesse do material.

O efeito do espalhamento é notado principalmente como o deslocamento vertical dos espectros de um conjunto (Figura 1). Em vista disso, algumas transformações matemáticas podem ser aplicadas ao espectro de forma a minimizar tais diferenças. Essas modificações, feitas antes do estabelecimento da relação do espectro com as características das amostras, são denominadas de pré-tratamento (BLANCO *et al.*, 1997).

Figura 1 – Exemplo de espectros sem pré-tratamento. As linhas vermelhas no lado esquerdo mostram o deslocamento vertical entre os espectros. Modificado de NÆS *et al.*, (2004).

Análise qualitativa

As diferenças nos espectros NIR entre amostras de um conjunto tornam possível a separação de grupos. Quando essa discriminação é feita sem que os grupos sejam definidos previamente fala-se em métodos sem supervisão e tratam por agrupar as amostras pelas similaridades que possuem. Na espectroscopia NIR isso é considerado uma forma exploratória de analisar as relações entre as amostras (NÆS *et al.*, 2004).

Por outro lado, também é possível aplicar a espectroscopia NIR na classificação de novas amostras em um grupo de interesse. Nesse caso, utilizando o espectro NIR das amostras de grupos pré-definidos, são construídas regras de alocação a qual serão aplicadas as amostras desconhecidas (INDAHL *et al.*, 1999). Os procedimentos para criação destas regras podem utilizar toda a informação do espectro, como no método SIMCA (*Soft independent modelling of class analogies*) e a análise discriminante por mínimos-quadrados parciais (PLS-DA, *Partial least-square discriminant analysis*), ou a partir da seleção de alguns comprimentos de onda, como análise discriminante linear (MARK, 2004; NÆS *et al.*, 2004).

Análise quantitativa

Muitas vezes, o que se procura com a espectroscopia NIR é a determinação de uma ou mais características de interesse (concentração de um composto ou valor de uma propriedade) no material testado com utilizando apenas o espectro. Com isso evita-se o uso de metodologias de laboratório mais caras e lentas (métodos de referência). Na agricultura, por exemplo, aplica-se a espectroscopia NIR para determinação da quantidade de proteína em grãos de trigo, em substituição ao teste de Kjeldahl, feito a partir de reações químicas e destilação, o qual consome mais tempo e possui alto custo (MARTENS & NÆS, 2004).

Contudo, para a substituição do método de referência pela espectroscopia NIR é necessário que se estabeleça a correlação entre o espectro e a característica de interesse. A esta etapa chama-se *calibração* e envolve encontrar a regressão entre o espectro e os valores determinados pelo método de referência para um grupo de amostras (HRUSCHKA, 2004).

A maior parte dos casos de calibração do espectro NIR para determinação de alguma propriedade demanda que a regressão seja obtida por algum método de estatística multivariada. Isso ocorre porque o espectro NIR, é composto por muitas variáveis, que são os valores de absorbância dos comprimentos de onda em um intervalo (por exemplo, 1100nm à 2400nm. Estas variáveis são correlacionadas entre si e apresentam-se, em geral, em maior número que o de dados, o que leva a multicolinearidade. Devido a essas características, a regressão é calculada utilizando-se combinações lineares (componentes ou fatores) das variáveis independentes (espectro) (NÆS *et al.*, 2004). Dentre os métodos mais aplicados estão a regressão por componentes principais (PCR, *Principal component regression*) ou por mínimos quadrados parciais (PLS, *Partial least-square*) (MARTENS & NÆS, 2004).

Espectroscopia NIR na madeira

O início da aplicação da espectroscopia NIR em madeiras foi estimulado em grande parte para solução de problemas na indústria de celulose e papel, como a estimativa da porcentagem de matéria seca e densidade básica em grandes lotes (THYGESEN, 1994), ou na determinação de parâmetros ligados ao processo de polpação da madeira (MICHELL, 1995). Assim, propostas de calibrações do espectro NIR para avaliação da composição química de madeiras começaram a ser apresentadas em diversos trabalhos citados na revisão de TSUCHIKAWA (2007). Dentre eles, vale ressaltar o trabalho desenvolvido por POKE e RAYMOND (2006) com *Eucalyptus globulus*, no qual os espectros NIR de amostras de madeira sólida de várias árvores foram utilizados para estimar o teor de celulose e o conteúdo de extrativos e de lignina da madeira.

As propriedades físicas e mecânicas da madeira, como densidade de massa, rigidez, módulo de elasticidade e módulo de ruptura, também podem ser estimadas pela espectroscopia NIR (TSUCHIKAWA, 2007). Modelos usando o espectro para previsão da densidade de massa da madeira foram desenvolvidos para diferentes espécies de coníferas (THYGESEN, 1994; HAUKSSON *et al.*, 2001; SCHIMLECK *et al.*, 2002; ACUNA; MURPHY,

2006), eucalipto (SCHIMLECK *et al.*, 1999 e 2001a; HEIN *et al.*, 2009; VIANA *et al.*, 2009) e outras espécies de angiospermas (SCHIMLECK *et al.* 2001b e 2003a; DEFO *et al.*, 2007).

O espectro NIR também já foi utilizado para avaliar características anatômicas de coníferas, como número e largura das camadas de crescimento, comprimento e diâmetro das traqueídes e espessura da parede celular (HAUKSSON *et al.*, 2001; SCHIMLECK & EVANS, 2004; JONES *et al.*, 2005; VIA *et al.*, 2005). Além desses, o ângulo das microfibrilas de celulose na parede celular das traqueídes foi estimado pela espectroscopia NIR com erro máximo de cinco graus (SCHIMLECK *et al.*, 2003b e 2005; JONES *et al.*, 2005).

A multiplicidade de informação contida no espectro NIR, aliada à rapidez e baixo custo com que é feita a aquisição do espectro, despertou interesse no uso da espectroscopia NIR como ferramenta em programas de melhoramento genético de plantações florestais comerciais (SCHIMLECK, 2008). Com esse objetivo, em BAILLÈRES *et al.*, (2002) foram desenvolvidas calibrações para estimar tanto características químicas (lignina e extrativos) quanto propriedades mecânicas e físicas (tensão de crescimento e contração) em híbridos de eucalipto de um programa de melhoramento genético.

A identificação de madeiras foi objetivo de estudo já no início da aplicação da espectroscopia NIR, com equipamentos capazes de detectar apenas alguns comprimentos de onda na faixa do infravermelho (NAIR & LODDER, 1993). Com o acesso a equipamentos mais precisos e cobrindo de forma mais ampla o espectro NIR, novos trabalhos, focados na discriminação de madeiras pela espectroscopia e técnicas de classificação multivariada, foram desenvolvidos (BRUNNER *et al.*, 1996; TSUCHIKAWA *et al.*, 2003; ADEDIPE *et al.*, 2008).

No Brasil, a aplicação da espectroscopia NIR na madeira tem acompanhado as pesquisas no exterior, com o desenvolvimento de calibrações para determinação de características físicas, mecânicas, químicas e anatômicas de *Pinus* sp. (NISGOSKI, 2005; (MAGALHÃES *et al.*, 2005) CARNEIRO, 2008) e eucalipto (HEIN *et al.*, 2009; VIANA *et al.*, 2009),

assim como a discriminação de madeiras brasileiras pelo espectro NIR (PASTORE *et al.*, 2011).

Embora o uso da espectroscopia NIR em produtos florestais venha crescendo nos últimos anos, ainda existem lacunas de conhecimento sobre essa técnica quando aplicada à madeira. A maior parte das calibrações com o espectro NIR tem focado principalmente as madeiras de coníferas e de eucalipto. Mesmo em estudos com outras angiospermas, as calibrações são desenvolvidas utilizando-se madeiras da mesma espécie ou gênero. Portanto o efeito da variabilidade entre as espécies de madeiras foi pouco abordado na literatura (SCHIMLECK *et al* 2001b e 2003a).

A base da identificação de madeiras está principalmente nas variações de suas características anatômicas. Apesar do uso da espectroscopia NIR na discriminação de espécies, é pouco conhecida a relação do espectro com tais características, em especial àquelas importantes para identificação de madeiras, como a disposição do parênquima axial, diâmetro dos vasos, largura dos raios e outras.

Objetivos Gerais

Em vista da lacuna de conhecimento sobre o uso da espectroscopia de infravermelho-próximo em madeiras de angiospermas das florestas tropicais, o presente estudo teve como objetivo geral, prospectar a relação do espectro NIR com características anatômicas importantes para identificação de madeiras e sua aplicação para estimar propriedades físicas e para identificação, utilizando espécies de angiospermas encontradas no Brasil.

Objetivos específicos

- 1) Analisar a relação do espectro NIR da madeira com características anatômicas ligadas aos vasos e ao parênquima axial e radial.
- 2) Utilizar a espectroscopia NIR para desenvolver modelos de calibração para estimar a densidade básica da madeira de diferentes espécies.
- 3) Aplicar a espectroscopia NIR na discriminação de espécies próximas e de difícil distinção: *Dalbergia nigra* e *D. spruceana*.

Capítulo 1:

Relação das características anatômicas da madeira com espectro de infravermelho-próximo.

Resumo

A identificação de madeiras pela anatomia do lenho baseia-se principalmente nas variações do arranjo, de abundância e da frequência dos tipos celulares do xilema secundário. A espectroscopia de infravermelho-próximo (NIR), técnica que vem sendo aplicada para estimar diferentes propriedades físicas, mecânicas e químicas da madeira, também tem sido utilizada para discriminação de madeiras de algumas espécies. Assim, o presente trabalho teve como objetivo estudar a relação do espectro NIR com as características anatômicas e a densidade básica de madeiras. Foram escolhidas seis características anatômicas, consideradas importantes no processo de identificação do lenho, as quais foram analisadas em 25 amostras de diferentes espécies. As amostras foram agrupadas segundo a disposição do parênquima axial. A aquisição dos espectros foi feita nas superfícies transversal, longitudinal radial e longitudinal tangencial de cada corpo-de-prova. Para análise foi utilizado o método de mínimos-quadrados parciais (PLS), no qual o espectro NIR foi relacionado à frequência e diâmetro dos vasos, frequência, largura e altura dos raios, arranjo do parênquima axial e a densidade básica. Os resultados mostraram que a densidade básica está mais relacionada ao espectro NIR que às características anatômicas da madeira. As características anatômicas, frequência e largura dos raios foram as que apresentaram a maior relação com espectro das superfícies longitudinais. Os resultados sugerem que o espectro NIR está mais relacionado a caracteres anatômicos ligados a aspectos químicos das madeiras. Logo, a espectroscopia de infravermelho-próximo pode ser muito útil como ferramenta complementar para identificação de madeiras.

Abstract

Wood identification by anatomical features is based primarily on the variations of arrangement, abundance and frequency of cell types in the secondary xylem between tree species. The near-infrared spectroscopy, a technique that has been used to predict physical, mechanical and chemical properties, has been applied to wood discrimination of some species. The aim of the present work was to study the NIR spectra relation with wood anatomical features and basic density. Six anatomical features important to wood identification were choose and analyzed in 25 samples of different species. Samples were grouped according to their axial parenchyma type. NIR spectra were acquired from transversal radial and tangential longitudinal surfaces from each wood block. The analysis was made using partial least-squares (PLS) method, in which the NIR spectra was related to vessel frequency and diameter; rays frequency, width and height; axial parenchyma arrangement and basic density. The results showed that basic density is more related to NIR spectrum than the wood's anatomical features. Rays frequency and width were the anatomical features with best relation to NIR spectrum from longitudinal faces. The results suggest that the NIR spectrum is more related to anatomical features linked to woods' chemical aspects. Therefore, the near-infrared spectroscopy can be very useful as a complementary tool for wood identification.

Introdução

A madeira, antes de um recurso natural utilizado pelo homem, constitui parte do corpo de diversos grupos vegetais. Assim, ela também é referida como lenho ou xilema secundário, um complexo tecido formado por diferentes tipos celulares que juntos atuam nas funções de condução da seiva xilemática, sustentação mecânica e reserva (EVERT, 2006).

No grupo mais diverso de plantas vasculares, as angiospermas, os principais tipos celulares presentes no xilema secundário são: elementos de vasos, fibras e parênquima. Em geral, cada tipo está relacionado com uma das três funções principais do tronco: condução, sustentação e armazenamento de metabólitos.

Variações de forma, arranjo e abundância dessas células são encontradas nas diferentes essências florestais. A disposição do parênquima axial, frequência e diâmetro dos vasos, e frequência, largura e altura de raios são alguns dos caracteres mais importantes na diagnose de uma espécie pela anatomia da madeira (METCALFE; CHALK, 1950). Por esse motivo, a análise dessas características é fundamental na identificação de madeiras pela anatomia do lenho.

A espectroscopia de infravermelho-próximo (NIR) é uma técnica nova que vem sendo utilizada para classificação e determinação de propriedades das madeiras (TSUCHIKAWA, 2007). O uso potencial para identificação de madeiras já foi estudado com diferentes espécies (NAIR & LODDER, 1993; BRUNNER *et al.*, 1996; TSUCHIKAWA *et al.*, 2003), assim como a aplicação para estimar propriedades físicas, mecânicas e químicas das madeiras (BAILLÈRES *et al.*, 2002; SCHIMLECK *et al.*, 2002; POKE & RAYMOND, 2006).

A maior parte dos trabalhos que relacionam o espectro NIR com características anatômicas da madeira utilizou espécies de coníferas, para estimar o comprimento de traquídes e espessura de sua parede, as quais têm importante influência na qualidade da polpa de celulose para fabricação de papel (HAUKSSON *et al.*, 2001; SCHIMLECK & EVANS, 2004; NISGOSKI, 2005; MAGALHÃES *et al.*, 2005; VIA *et al.*, 2005).

A relação do espectro NIR com anatomia ainda é pouco estudada em madeiras de angiospermas. Também com interesse na melhoria dos processos e produtos da indústria de papel e celulose, a espectroscopia tem sido aplicada em espécies de eucalipto para estimar características das fibras, como comprimento, largura e diâmetro do lume, e espessura da parede (HEIN *et al.*, 2009; VIANA *et al.*, 2009).

Além dos estudos com a espectroscopia NIR estão principalmente relacionados às madeiras de coníferas ou de eucalipto, a relação do espectro NIR com outros tecidos do xilema secundário ainda não foi abordada pela literatura trabalhos. Portanto pouco se conhece da influência que a grande variação de características anatômicas e propriedades das madeiras tropicais apresentam sobre o espectro NIR.

Em vista disto, o presente trabalho teve como objetivo verificar a relação do espectro NIR com características anatômicas de madeiras brasileiras, dando ênfase às variações do lenho apresentadas por vasos e pelos parênquimas, axial e radial, as quais são importantes para identificação de madeira. Comparativamente foi investigada também a relação entre a densidade básica e o espectro NIR.

Materiais e métodos

Amostras de Madeira

O arranjo do parênquima axial do xilema secundário é uma das características mais importantes na diagnose de espécies de angiospermas no processo de identificação pela anatomia da madeira. Na lista de características microscópicas para identificação de madeiras (IAWA COMMITTEE, 1989) são elencadas 14 definições para a disposição do parênquima axial.

Devido a esse grande valor para identificação foi verificada a capacidade do espectro NIR em discriminar as madeiras pela disposição do parênquima axial. Para isso, foram estabelecidos cinco grupos de acordo com o tipo de parênquima axial (Figura 1): indistinto; difuso em agregados; linhas, faixas, reticulado e escalariforme; marginal; vasicêntrico ou aliforme (IAWA COMMITTEE, 1989). Para cada um desses grupos, foram selecionadas cinco amostras de madeira de espécies diferentes e representativas do tipo de parênquima axial a ela designado (**Tabela 1**). Prezou-se pela escolha de amostras de cerne que não apresentassem defeitos aparentes, como grã revessa e/ou presença de ataque de fungos. As espécies utilizadas estão depositadas na Xiloteca Calvino Mainieri (BCTw)

De cada amostra foi retirado um corpo-de-prova de formato cúbico e de dimensões aproximadas de dois centímetros de aresta. Para a remoção de irregularidades, as superfícies transversal e longitudinais radial e tangencial de cada corpo-de-prova foram polidas em micrótomo de deslize com navalha tipo C.

Figura 1 - Exemplo dos tipos de parênquima axial utilizados para formação dos grupos. A – Indistinto, *Tapirira guianensis* (BCTw 12019). B – Difuso e em agregados – *Caryocar vilosum* (BCTw 691). C – Linhas, faixas ou reticulado, *Cariniana legalis* (BCTw 60). D – Marginal, *Cedrela odorata* (BCTw 19582). E – Vasicêntrico, *Parkia multijuga* (BCTw 15255). F – Aliforme, *Tabebuia aurea* (BCTw 9456). Escala: 0.5 mm.

Espectro de infravermelho-próximo (NIR)

Os espectros foram obtidos por reflexão difusa por sonda de fibra óptica do espectrofotômetro *Ocean Optics NIR 256-2.5*, posicionada perpendicularmente à superfície polida dos corpos-de-prova. A faixa de comprimento de onda (λ) do infravermelho-próximo utilizada foi de 1100 à 2400 nm, dividida em intervalos de cerca de sete nanômetros. Cada espectro corresponde à média de duas mil aquisições de um milissegundo, obtidas em

diferentes posições da superfície dos corpos-de-prova. Os valores de reflexão (R) foram transformados para absorbância pelo cálculo de $\log 1/R$ (MARTENS & NÆS, 2004).

Pré-tratamento do espectro NIR

Em espectroscopia NIR é comum aplicar transformações matemáticas aos espectros, visando minimizar o efeito do espalhamento da luz causado por variações no tamanho das partículas ou na rugosidade da superfície das amostras (NÆS *et al.*, 2004). Essas transformações são chamadas de pré-tratamentos. No presente estudo, como pré-tratamento do espectro, foi aplicada a padronização SNV (*Standard normal variate*).

Na padronização SNV, primeiro o espectro é centralizado a partir da subtração do valor de absorbância de cada comprimento de onda pela absorbância média do espectro. Em seguida, cada valor dos comprimentos de onda é dividido pelo desvio-padrão das absorbâncias do espectro. Nessa transformação, os espectros são dimensionados de forma a terem média zero e variância unitária (DHANOA *et al.*, 1994).

Análise anatômica

Após a obtenção dos espectros dos corpos-de-prova, foram preparados cortes histológicos das superfícies transversais e longitudinais. Os corpos-de-prova foram colocados para fervura em solução de glicerina (20%) por diferentes intervalos de tempo até seu amolecimento. Em seguida, foram seccionados os cortes histológicos em micrótomo de deslize com espessuras variando de 15 μm a 30 μm . A superfície utilizada para retirada dos cortes histológicos foi a mesma da qual se obtiveram os espectros NIR. Parte dos cortes de cada superfície foi clarificada com hipoclorito de sódio 60% e lavadas com água corrente. Estes cortes foram então corados com safranina (1% em solução etanólica 50%). A outra parte dos cortes foi mantida com sua coloração natural. Os cortes foram, por fim, desidratados em série etanólica, transferidos para acetado de butila e montados em bálsamo do Canadá, entre lâmina e lamínula de vidro.

As medidas anatômicas das lâminas foram baseadas nas “Normas de Procedimentos em Estudos de Anatomia de Madeira” (CORADIN & MUÑIZ, DE, 1992). Foram determinados: frequência de vasos por mm² (FV), frequência de raios por mm linear (FR), diâmetro tangencial e radial dos vasos (DTV e DRV, respectivamente), altura dos raios (AR) e largura dos raios (LR). Tais siglas são utilizadas ao longo do texto.

Determinação da densidade de massa básica

Para medição da densidade de massa básica (D_b), o volume das amostras foi calculado por deslocamento de água e a massa das amostras medida em balança analítica. A razão entre massa inicial e volume inicial do corpo-de-prova possibilitou a obtenção dos valores de densidade aparente (D_{ap}). Em seguida determinou-se a porcentagem de umidade inicial através da fórmula:

$$U(\%) = \frac{(m_i + m_s)}{m_s} \times 100$$

onde U é a umidade, m_i é a massa inicial e m_s é a massa final do corpo-de-prova após secagem em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ por 48h.

Utilizando os valores de D_{ap} e U , foi calculada a densidade básica (D_b) de cada corpo-de-prova utilizando-se a equação abaixo, a qual está baseada em (SIAU, 1971):

$$D_b = \frac{1000 \times \frac{D_{ap}}{1 + 0,01 U}}{1000 + \frac{0,01 \times D_{ap}}{1 + 0,01 U} \times \left(26,9 - \frac{U}{1,2}\right)}$$

Após a determinação da densidade de massa básica foi realizado um teste de correlação linear de Pearson ($p = 0,05$) entre cada característica anatômica e a densidade básica das amostras selecionadas (**Tabela 2**).

Correlação entre características e o espectro NIR

Para correlacionar o espectro com a densidade básica e as características anatômicas das amostras foi empregado o método de mínimos-quadrados-parciais (PLS – *Partial Least Square*). Para os cálculos estatísticos utilizou-se o programa *Unscrambler*® v9.7 (*Camo Software AS*).

Primeiramente, os comprimentos de onda do espectro (variáveis x) são organizados na matriz X , e a densidade básica e as características anatômicas (variáveis y) são organizadas na matriz Y . Cada variável y é dividida por seu desvio-padrão para padronização. Esse procedimento é necessário, pois a densidade básica e as características anatômicas foram mensuradas em unidades diferentes e possuem intervalos de valores distintos.

No método PLS, os elementos da matriz X são transformados em combinações lineares (fatores), que utilizam o máximo da variância de X e explicam a variância da matriz Y ($var-Y$). Com o algoritmo PLS2 é possível utilizar um único modelo para analisar as relações entre o espectro e o grupo de variáveis y (densidade básica e características anatômicas).

Para o conjunto de espectros de cada superfície foi calculado por PLS um modelo diferente relacionando os espectros e as características (anatomia e densidade básica). Portanto foram desenvolvidos três modelos: modelo-radial, modelo-tangencial e modelo-transversal. O número de fatores incorporado em cada modelo foi definido pela porcentagem acumulada da variância dos espectros ($var-X$) utilizados.

Para cada modelo obteve-se a porcentagem da variância Y total e de cada característica explicada pelos fatores. Com isso, foi possível avaliar com quais fatores do modelo cada característica mais se relacionava. Os *loadings*- x representam a influência dos comprimentos de onda e indicam quais regiões do espectro estão mais relacionadas a cada fator. A análise combinada desses dois resultados permitiu a interpretação da relação entre o espectro NIR e as características mensuradas.

Resultados e discussão

Características anatômicas e densidade básica

Na **Tabela 1** são apresentadas as frequências e medidas lineares das características anatômicas e as densidades básicas de cada amostra. Os valores obtidos de cada característica para as espécies encontram-se dentro do intervalo apresentado na literatura (MAINIERI & CHIMELO, 1989; DÉTIENNE & JACQUET, 1983; ARAUJO & FILHO, 1973).

O resultado da análise de correlação linear de Pearson entre cada característica anatômica e a densidade básica das amostras selecionadas é apresentado na **Tabela 2**.

Os diâmetros dos vasos (DTV e DRV) apresentaram alta correlação entre si ($r = 0,95$) e correlação negativa com FV (para DTV, r de $-0,56$, e para DRV, r de $-0,55$). A relação inversamente proporcional entre diâmetro e frequência dos vasos é conhecida para o lenho de árvores (WHEELER *et al.*, (2007).

Dentre as características dos raios, foi encontrada correlação negativa significativa ($p < 0,05$) entre essas LR e FR ($r = -0,54$) e correlação positiva de LR com AR ($r = 0,79$; $p < 0,05$). Porém, estes valores são significativamente influenciados pela amostra de *Sterculia apeibophylla*, a qual apresentou valores extremos de altura (AR) e largura (LR) dos raios. Com a remoção destes valores, a correlação entre FR e LR aumenta ($r = -0,71$) e entre LR e AR torna-se não significativa ($p > 0,05$).

Nenhuma das características anatômicas apresentou correlação significativa com a densidade básica. Essa propriedade possui maior relação com proporção e espessura da parede de fibras (HAYGREEN & BOWYER, 1989; WIEDENHOEFT & MILLER, 2005), cujas características não foram foco de estudo no presente trabalho.

Tabela 1 – Relação das amostras de madeira utilizadas e os valores da densidade básica (Db) e das características anatômicas determinadas. FV: frequência de vasos por mm²; FR: frequência de raios por mm linear; DTV: diâmetro tangencial dos vasos; DRV: diâmetro radial dos vasos; AR: altura dos raios; e LR: largura dos raios.

BCTw	Espécie	D _b (kg/m ³)	FV	FR	DTV (μm)	DRV (μm)	AR (μm)	LR (μm)
Parênquima ausente e raro								
16248	<i>Aspidosperma polyneuron</i> , Apocynaceae	623	54	7	65	90	255	20
19511	<i>Calycophyllum multiflorum</i> , Rubiaceae	601	124	12	45	45	305	20
3422	<i>Ocotea tenuiflora</i> , Lauraceae	546	9	5	130	140	450	35
12019	<i>Tapira guianensis</i> , Anacardiaceae	435	14	8	100	110	305	30
11868	<i>Bicuiba oleifera</i> , Myristicaceae	616	5	9	240	320	455	45
Parênquima difuso e em agregados								
18674	<i>Aspidosperma desmanthum</i> , Apocynaceae	636	9	6	155	175	330	35
691	<i>Caryocar villosum</i> , Caryocaraceae	668	2	14	110	130	1015	25
17632	<i>Endopleura uchi</i> , Humiriaceae	771	5	11	135	170	1060	25
12544	<i>Goupia glabra</i> , Goupiaceae	742	5	12	140	180	1215	30
10219	<i>Hieronyma alchorneoides</i> , Phyllanthaceae	603	5	7	160	210	1315	65
Parênquima em linha, faixas e reticulado								
60	<i>Cariniana legalis</i> , Lecythidaceae	511	7	7	90	100	325	40
3640	<i>Duguetia lanceolata</i> , Annonaceae	772	15	3	90	90	1085	75
16552	<i>Huberodendron swietenoides</i> , Malvaceae	563	3	4	235	265	775	55
14457	<i>Hymenolobium modestum</i> , Leguminosae	527	2	6	250	325	390	45
12500	<i>Manilkara amazonica</i> , Sapotaceae	846	7	10	110	145	375	30
Parênquima marginal								
19582	<i>Cedrela odorata</i> , Meliaceae	573	3	5	155	165	280	55
17637	<i>Copaifera duckei</i> , Leguminosae	779	3	6	150	165	375	30
17042	<i>Cryptocarya moschata</i> , Lauraceae	646	8	8	120	145	360	45
12042	<i>Hymenaea courbaril</i> , Leguminosae	780	2	5	260	250	450	45
18698	<i>Sterculia apeibophylla</i> , Malvaceae	462	3	2	200	225	2425	270
Parênquima vasicentrico e aliforme								
17175	<i>Buchenavia grandis</i> , Combretaceae	743	4	10	165	160	255	25
15255	<i>Parkia multijuga</i> , Leguminosae	587	4	11	210	220	180	20
12525	<i>Qualea paraensis</i> , Vochysiaceae	687	3	4	230	240	405	55
19618	<i>Simarouba amara</i> , Simaroubaceae	344	2	5	165	220	440	40
9436	<i>Tabebuia aurea</i> , Bignoniaceae	509	7	9	155	175	250	30

Tabela 2 – Coeficiente de correlação de Pearson entre todas as características anatômicas e a densidade básica.

Correlação	D _b	FV	FR	DTV	DRV	AR	LR
D _b	1,00						
FV	-0,03	1,00					
FR	0,27	0,26	1,00				
DTV	-0,06	-0,56*	-0,35	1,00			
DRV	-0,13	-0,55*	-0,27	0,95*	1,00		
AR	-0,01	-0,18	-0,19	0,09	0,13	1,00	
LR	-0,26	-0,17	-0,54*	0,25	0,22	0,79*	1,00

* correlação de Pearson significativa para $p = 0,05$.

Espectros de infravermelho-próximo

A **Figura 2** apresenta os espectros NIR médios das 25 amostras de cada uma das superfícies. Observa-se que o espectro da superfície transversal possui valores de absorção maiores que os obtidos nos espectros das superfícies longitudinais. Isso ocorre pela maior penetração do feixe de luz em decorrência dos espaços vazios deixados pelo lume das células (TSUCHIKAWA *et al.*, 1991; DAHM & DAHM, 2004; DEFO *et al.*, 2007). Nota-se também que a absorção do espectro tangencial é um pouco maior que no espectro radial. DEFO *et al.*, (2007) obtiveram diferença análoga para os espectros de carvalho e atribuíram este fato à maior penetração dos feixes pelas células dos raios, que estão orientadas perpendicularmente a essa superfície.

Na **Figura 3** estão representados os espectros da superfície transversal das 25 amostras de madeira sem e com a padronização SNV. No conjunto de espectros sem pré-tratamento (espectros brutos) há um deslocamento vertical de um espectro em relação ao outro (**Figura 3A**). Essa é uma característica do efeito de espalhamento da luz que dificulta a obtenção da correlação com as características de interesse. Com a padronização SNV, os espectros são aproximados e escalados, reduzindo esse efeito (**Figura 3B**) e mantendo a forma geral do espectro, o que auxilia na interpretação deste (GELADI *et al.*, 1985).

Figura 2 – Média dos espectros brutos de todas as 25 amostras para cada superfície. Nota-se que o espectro da superfície transversal possui valor de absorbância muito maior em relação as superfícies longitudinais.

Figura 3 – Espectros NIR dos 25 corpos-de-prova da superfície transversal. **A** – Espectros sem nenhum pré-tratamento (bruto). **B** – Espectros após a transformação SNV.

Na literatura há referências que atribuem determinados comprimentos de onda do espectro NIR aos diversos grupos químicos (MILLER, 2004; WORKMAN & WEYER, 2007). Na **Figura 4** é apresentado o espectro NIR de três dos principais compostos químicos encontrados na madeira: celulose, lignina e água.

Comparando os espectros NIR da **Figura 4** aos obtidos das madeiras no presente trabalho (**Figura 3**), nota-se que o primeiro pico destacado no espectro das madeiras, ao redor de 1440 nm, coincide com a região de sobreposição dos picos de celulose, lignina e água. Já o segundo pico do espectro das madeiras, em aproximadamente 1920 nm, coincide com a sobreposição de lignina e água. KELLEY *et al.*, (2004), em estudo para predição do teor de lignina, extrativos e carboidratos em madeira sólida, relatam regiões semelhantes e também atribuem à região de 2020-2250 nm à celulose e os picos ao redor de 1250 nm, 1635 nm e 1825 nm à lignina.

Com relação aos extrativos, no trabalho de BAILLÈRES *et al.*, (2002) foi feita a comparação entre o espectro NIR da madeira de eucalipto com e sem extrativos, obtendo diferenças acentuadas nas regiões 1350–1450 nm, 1848–1968 nm e 2050–2150 nm. A região próxima a 2132 nm foi atribuída pelos autores aos movimentos vibracionais do anel aromático e da dupla ligação C=C presentes na lignina e em extrativos.

Essas informações são importantes para a interpretação do espectro.

Figura 4 – Espectros NIR da celulose (verde), lignina (preto) e água (vermelho). Modificado de WILLIAMS e NORRIS (2004).

Correlação entre características e o espectro NIR

A **Figura 5** mostra a porcentagem acumulada da variância dos espectros (*var-X*) utilizada pelos quatro primeiros fatores do modelo PLS (*Partial Least Square*) de cada superfície. Nos modelos PLS com os espectros das superfícies longitudinais (modelo-radial e modelo-tangencial), 93% da variação dos espectros foi utilizada pela soma dos quatro fatores. Portanto, a análise da variância do conjunto de características anatômicas e densidade básica (*var-Y*) obtida pelo modelo PLS foi feita com base nesses quatro fatores. Com relação ao modelo PLS obtido para os espectros da superfície transversal (modelo-transversal), foram considerados apenas os dois primeiros fatores, pois com estes representam 93% da variância dos espectros.

Figura 5 – Porcentagem acumulada da variância dos espectros de cada superfície (variância X) explicada pelos fatores dos modelos.

Tanto o modelo-radial como o modelo-tangencial, quando utilizados todos os quatro fatores PLS, explicam aproximadamente 35% da variância da matriz Y (*var-Y*), formada pela combinação das variáveis densidade básica e características anatómicas (Figura 6A e B). O modelo-transversal explica somente 19% da *var-Y* com os dois fatores (Figura 6C).

A densidade básica é a característica melhor explicada pelos modelos de qualquer uma das superfícies, sendo que mais da metade da variância desta variável é explicada quando utilizados todos os fatores de cada modelo (**Figura 6**). Na espectroscopia NIR de um material complexo como a madeira, o espectro relaciona-se com os diferentes componentes químicos e segundo a lei de Beer-Lambert, a absorção dos comprimentos de onda tem uma relação com a concentração do absorvor, ou seja, as moléculas do material (DAHM & DAHM, 2004). Nesse caso, a densidade básica deve representar a expressão geral da concentração desses diversos componentes que formam a madeira, sendo, portanto a característica com mais influência no espectro.

No modelo–radial (**Figura 6A**), a máxima variância de FR e LR explicada é atingida com a soma dos fatores 1 e 3, sendo que o fator 1 é mais importante para FR e o fator 3 para LR. Os fatores 3 e 4 são os mais relacionados com os diâmetros dos vasos (DTV e DRV), com a soma dos dois explicando aproximadamente 50% da variância dessas características. As características FV e AR são fracamente relacionadas a este modelo, apresentando variância explicada de aproximadamente 15% com a soma dos quatro fatores.

A espectroscopia NIR por reflexão difusa capta a informação de uma pequena camada da superfície. Mesmo com a preparação e orientação da superfície radial das amostras, muito dificilmente é exposta a altura completa dos raios parênquimáticos. Contudo, quanto maior a frequência de raios parênquimáticos e maior sua largura, maior é a presença de pelo menos parte dessa estrutura na superfície radial. Portanto, é possível que a relação destas características com o espectro NIR esteja ligada a exposição dos raios à sonda de fibra óptica do equipamento.

No modelo–tangencial (**Figura 6B**), todas as características ligadas aos raios atingem o máximo da variância explicada com os três primeiros fatores. LR e AR estão bem relacionadas com o fator 2, sendo que só ele contribui respectivamente com 31% e 25% da variância explicada destas características. Neste modelo, o fator 1 também é o mais relacionado com FR. O diâmetro dos vasos (DTV e DRV) está principalmente relacionado com o fator 3. Porém, diferente do modelo–radial, a porcentagem máxima da variância explicada pelos quatro fatores do modelo–tangencial é de 30%.

O espectro da superfície tangencial possui absorção um pouco maior do que o espectro da radial (**Figura 2**), como consequência da maior penetração dos feixes pelas células dos raios. Logo, largura, altura e frequência são claramente visualizadas no plano tangencial. Portanto, é possível que a relação com o espectro NIR decorra da influência que tais características exercem na penetração da luz.

No modelo-transversal (**Figura 6C**), somente LR e HR têm suas variâncias explicadas em mais de 10% pelos dois fatores do modelo. A relação destas características é maior com o fator 2, que explica

respectivamente 33% e 20% da var- y de cada uma. No plano transversal, também é possível observar mais claramente a largura dos raios. Pensando na estrutura do lenho em três dimensões, a altura dos raios tem ligação com a frequência de raios observados nessa superfície. Logo, essas duas características são expostas a sonda de fibra óptica quando o espectro NIR é captado na superfície transversal. A baixa relação do espectro NIR com a frequência de raios pode estar ligada à diferença na metodologia utilizada para a determinação deste caráter na análise anatômica, a qual utilizou o plano tangencial.

A absorção do espectro da superfície transversal é maior em relação às outras superfícies (**Figura 2**), decorrente da maior penetração do feixe de luz nos espaços vazios deixados pelo lume das células (TSUCHIKAWA *et al.*, 1991). Em vista disto, era esperada uma relação com características ligadas aos vasos, cuja variação de frequência e diâmetro do lume definem grande parte da quantidade destes espaços vazios. No entanto, neste modelo, tais características (FV, DTV e DRV) obtiveram menos de 10% da sua variância explicada pelos dois fatores (**Figura 6C**).

Nos modelos das superfícies longitudinais, os diâmetros dos vasos se relacionaram com o espectro NIR, porém em menor grau que as características ligadas aos raios, visto que sua variância foi explicada em grande parte pelos fatores 3 e 4 desses modelos, os quais representam apenas cerca de 10% da variação dos espectros. É possível que a maior parte da influência dessas características no espectro NIR seja na difração do feixe de luz. Porém, de forma a possibilitar a análise do espectro foi aplicado o pré-tratamento de padronização SNV, que reduziu o efeito do espalhamento, o qual a difração da luz é um dos fatores causadores (DAHME & DAHME, 2004).

Figura 6 – Porcentagem acumulada da variância-Y total ($var-Y$) e de cada uma das variáveis-y ($var-y$) explicada pelos diferentes modelos. A: Modelo-radial. B: Modelo-tangencial. C: Modelo-transversal.

Análise dos escores

Por se tratar de uma das características mais importantes na identificação de madeiras pela anatomia do lenho, a disposição do parênquima axial foi utilizada como premissa na seleção das amostras para estudar a relação das características anatômicas com o espectro NIR.

Logo, foi avaliada a aplicação da espectroscopia NIR na discriminação das madeiras pelo tipo de parênquima axial, de forma a verificar se essa característica influencia a capacidade do espectro NIR em separar espécies de madeiras (BRUNNER *et al.*, 1996; TSUCHIKAWA *et al.*, 2003).

Para testar tal hipótese, foi analisada a distribuição dos escores das amostras entre dois fatores PLS (*Partial Least Square*) para cada um dos modelos.

Para nenhum dos modelos desenvolvidos com o espectro das superfícies transversal e longitudinal radial e tangencial, a distribuição dos escores resultou na separação dos grupos definidos com base na disposição do parênquima axial, conforme elencados na **Tabela 1**. Contudo, na distribuição dos escores do fator 1 contra fator 2 do modelo-tangencial (**Figura 7**) é observado que as amostras do grupo de parênquima difuso ou difuso em agregados se encontram todas no lado esquerdo do fator 1 (escores negativos) e quatro das amostras do grupo de parênquima marginal e quatro do grupo de parênquima linhas/faixas/reticulado/escalariforme encontram-se do lado direito deste mesmo fator (escores positivos).

O fator 1 desse modelo expressa a densidade básica das amostras (**Figura 7**). Em parte, isso explica os escores das amostras presentes no lado negativo deste fator. Contudo, amostras de densidade básica alta, como *Copaifera duckei* e *Duguetia lanceolata* encontram-se no lado dos escores positivos.

Apesar dessas observações, os resultados geralmente mostraram que o espectro NIR não fornece informações suficientes sobre a disposição do parênquima axial nas amostras. Portanto, é provável que outras características das madeiras, como as diferenças químicas dos extrativos ou a proporção dos diferentes tipos celulares sejam determinantes para a capacidade da espectroscopia NIR em discriminar as espécies.

Figura 7 – Distribuição dos escores do fator 1 e do fator 2, destacados por símbolos segundo o grupo do parênquima axial: ▲ – ausente e raro; ☆ – difuso e em agregados; ■ – linhas, faixas e reticulado; ● – marginal; e ◆ – vasicêntrico e aliforme.

Análise dos *loadings-X*

Com o objetivo de identificar as regiões do espectro NIR relacionadas à densidade básica e às características anatômicas, foram analisados os *loadings-X* de cada modelo (**Figura 8**).

Os *loadings-X* representam as regiões do espectro NIR mais correlacionadas com o fator. Logo, os picos e vales (regiões com maior valor, em módulo, de *loading-X* de um fator, correspondem aos comprimentos de onda relacionados com as características melhores explicadas para esse fator.

Comparando os *loadings-X* do fator 1 para os três modelos, foi observado que os comprimentos de onda mais relacionados com esse fator nos modelos radial e tangencial são praticamente coincidentes (**Figura 8A**). A região do começo (1100-1200 nm) e do fim (2300-2400nm) do intervalo do espectro NIR utilizado, assim como a região de 1600 nm à 1870 nm apresentaram os maiores valores, em módulo, de *loading-X*. Destacam-se também os picos de 1920 nm e 2090 nm, e os vales de 2000 nm e 2185 nm. Para estes modelos, o fator 1 está relacionado à densidade básica e à frequência dos raios.

No modelo-transversal, nos *loadings-X* do fator 1, o qual está relacionado principalmente a densidade básica, destacam-se a região de 1400 nm à 1550 nm e a região de 2240 nm à 2350 nm, assim como o início do intervalo do espectro utilizado (aproximadamente 1100-1150 nm). Nota-se também um pico largo próximo a 2100 nm e um mais conspícuo em 1920 nm.

No fator 2, os *loadings-X* dos modelos radial e tangencial também são próximos, considerando o módulo de seus valores. Porém as curvas de distribuição dos *loadings-X* possuem sentidos opostos (**Figura 8B**), mostrando que a relação da absorção dos comprimentos de onda (variáveis- x) com este fator no modelo-radial é inversa à existente no modelo-tangencial. As regiões ao redor de 1420 nm e 1920 nm se destacam nestes modelos, assim como a região de 2100 a 2200 nm.

Os *loadings-X* do fator 2 do modelo-transversal apresentam semelhança com aqueles obtidos no modelo-tangencial para o mesmo fator, principalmente no pico de 1920 nm. Essa semelhança pode ser o reflexo da

coincidente relação do fator 2 à altura e largura dos raios nestes dois modelos. No modelo-radial, a característica mais relacionada ao fator 2 é a densidade básica.

Os fatores 3 e 4 foram considerados apenas nos modelos radial e tangencial. No fator 3 é observada diferenças nos *loadings-X* entre os dois modelos principalmente na região entre 1850 nm e 2000 nm (**Figura 8C**). Na região entre 1100 nm e 1850 nm, os valores de *loadings-X* entre os dois modelos são semelhantes. Este fator é relacionado aos diâmetros dos vasos nos dois modelos e no modelo-radial está ligado também com a largura dos raios.

Para o fator 4, os *loadings-X* dos dois modelos foram muito semelhantes, com destaque para o pico em 1890 nm e o vale em 2100 nm. No modelo-radial, esse fator é relacionado com os diâmetros dos vasos que no modelo-tangencial.

A região de 1400 nm à 1550 nm corresponde a combinação dos picos de celulose e lignina (KELLEY *et al.*, 2004). As regiões de 1655–1715 nm e 2300–2360 nm foram relatadas como importantes em calibrações para determinação de celulose e lignina (WORKMAN & WEYER, 2007). Já o pico de 1920 nm é atribuído somente à lignina (WILLIAMS & NORRIS, 2004). Nos três modelos, o fator 1 é relacionado à densidade básica e as regiões do espectro importantes neste fator se assemelham às citadas na literatura para lignina e celulose. Portanto, é possível que as regiões do espectro ligadas a estes dois componentes químicos estejam mais relacionadas com a densidade básica madeira.

Em contrapartida, no caso dos modelos radiais e tangenciais, para as características ligadas aos raios, como a frequência, o espectro pode estar relacionado a outras substâncias. Em análise de infravermelho-médio (8300 nm à 12500 nm) cortes histológicos do lenho de coníferas, no espectro das células dos raios alguns dos picos foram atribuídos às pectinas (HORI & SUGIYAMA, 2003). Provavelmente as diferenças nas paredes celulares dos tecidos que compõem o xilema secundário influenciem o espectro NIR.

As características físicas das amostras, como a rugosidade causada pelos lumes das células também afetam o espectro NIR, mesmo com a aplicação de pré-tratamento para minimizar o efeito do espalhamento. O grau de interferência varia em relação aos comprimentos de onda (DAHM & DAHM, 2004). Com a aplicação do pré-tratamento aos espectros, é possível que o efeito do espalhamento tenha sido incorporado apenas nos fatores 3 e 4 dos modelos radial e tangencial. Esses fatores utilizam somente cerca de 7% da variância X, ou seja, representam uma pequena parcela da informação relevante contida no espectro. Além disso, eles estão relacionados com os diâmetros dos vasos, uma característica ligada a textura ou rugosidade da madeira nas superfícies longitudinais. Logo, os *loadings*-X desses fatores podem estar relacionados aos efeitos físicos nos comprimentos de onda do espectro.

Por fim, os resultados obtidos sugerem que a espectroscopia NIR capta informações primeiramente de características químicas e em menor grau, de características físicas das madeiras. É possível que as diferenças químicas entre as espécies sejam mais relevantes para discriminação de madeiras pela espectroscopia de infravermelho-próximo (BRUNNER *et al.*, 1996; TSUCHIKAWA *et al.*, 2003).

Figura 8 – Loadings-X dos modelos para cada fator PLS. Foi colocado como referência o espectro médio de todas as 25 amostras (linha pontilhada), representando um espectro típico de madeira. A – fator 1, B – fator 2, C – fator 3, D – fator 4.

Conclusões

No presente estudo foi verificada a relação do espectro de infravermelho-próximo com características anatômicas e a densidade básica da madeira de 25 diferentes espécies de angiospermas.

O espectro NIR está mais relacionado à densidade básica que às características anatômicas das madeiras. Isso indica que é possível a utilização da espectroscopia NIR para estimar a densidade básica de madeiras de diferentes espécies, mesmo com a variação de suas características anatômicas.

A absorbância do espectro NIR do plano transversal é maior em relação aos planos longitudinais. Contudo, os modelos desenvolvidos com o espectro das superfícies longitudinais relacionam-se mais a características anatômicas que o modelo obtido com o espectro da superfície transversal. Dentre estas características, a frequência dos raios apresenta melhor relação com o espectro NIR, seguida da largura dos raios. Já a relação do espectro NIR com as características ligadas aos vasos foi menor. Tal fato está ligado, provavelmente, à maior influência no espectro NIR dos aspectos químicos relacionados com a anatomia da madeira (composição da parede celular e presença de extrativos) em comparação aos aspectos físicos (diâmetro do lume).

Nas espécies escolhidas e nos grupos de parênquima axial estipulados, com a espectroscopia NIR não foi possível discriminar as madeiras pelo tipo de distribuição deste parênquima. O arranjo do parênquima axial, uma das características mais importantes para identificação de madeiras pela anatomia do lenho, parece não ser relacionado com o espectro NIR. Porém, conforme mencionado, parte da informação contida no espectro NIR está relacionada com a composição química da madeira, a qual é variável entre as espécies. Logo, a espectroscopia de infravermelho-próximo pode ser muito útil como ferramenta complementar para identificação de madeiras.

Capítulo 2

Predição da densidade básica de madeiras pela espectroscopia de infravermelho próximo

Resumo

A densidade de massa básica está entre as propriedades tecnológicas mais importantes da madeira. Sua aplicação na construção civil, na indústria de celulose e papel e como fonte de combustível são influenciadas pela variação dessa propriedade. É, portanto, desejável o desenvolvimento de técnicas para determiná-la com rapidez. Vários trabalhos têm demonstrado o uso da espectroscopia de infravermelho-próximo (NIR) para estimar a densidade básica, utilizando para calibração e validação madeiras da mesma espécie. No presente trabalho foram desenvolvidas calibrações com o espectro NIR para estimar a densidade básica de madeiras de diferentes espécies nativas ou plantadas no Brasil. O experimento consistiu na coleta de espectros das superfícies transversal e longitudinais radial e tangencial de 83 corpos-de-prova. Os pré-tratamentos aplicados ao espectro foram normalização, padronização SNV (*Standard normal variate*) e obtenção da segunda-derivada. Os modelos de calibração baseados nos espectros pré-tratados com SNV ou segunda derivada apresentaram maior coeficiente de determinação ($r^2 > 0,75$). Na validação, o menor erro de predição (*Standard error of prediction* - SEP) foi obtido com os espectros da superfície transversal (SEP 62 kg/m³). Estes resultados apontam para o potencial de utilização da espectroscopia NIR como ferramenta para classificação das madeiras de diferentes espécies com base na densidade básica.

Abstract

Basic density is one of the most important wood technological properties. The key features for wood application in construction, pulp and paper industry and as fuel source are influenced by variation of this property. Therefore it's desirable to develop methods to fast determine it. Many papers have used near-infrared spectroscopy (NIR) to predict basic density, using for calibration and wood validation from the same species. In this work we developed calibration with NIR spectrum to predict the wood basic density from different native or planted species in Brazil. Spectra were collected from radial and tangential longitudinal surfaces of 83 samples. The NIR spectral data were pretreated with normalization, standard normal variate (SNV) and second derivative calculation. Calibration models based on spectral data pretreated with SNV or second derivative showed the highest coefficient of determination ($r^2 > 0,75$). The validation showed that the spectra from transversal face had the lowest standard error of prediction (SEP = 62 kg/m³). The results indicate the potential use of NIR spectroscopy as a tool for classification of wood from different species based on their basic density.

Introdução

Na escolha da madeira para uso na construção civil, fabricação de móveis, como matéria-prima energética ou para indústria de papel e celulose, a densidade de massa é uma das primeiras características a ser avaliada. A densidade de massa explica grande parte das propriedades mecânicas das madeiras, em especial aquelas relacionadas à resistência e dureza. Outros aspectos da madeira como rendimento de polpa, poder calorífico, estabilidade dimensional e durabilidade natural ao ataque de organismos biodeterioradores também estão relacionadas à densidade (HAYGREEN & BOWYER, 1989).

A densidade de massa na madeira está ligada principalmente à proporção de espaços vazios do lenho, a qual, por sua vez é relacionada às características anatômicas do xilema, como a espessura da parede celular e a proporção dos diferentes tipos celulares: elementos de vasos, fibras e parênquima (HAYGREEN & BOWYER, 1989; WIEDENHOEFT & MILLER, 2005).

Sendo a madeira um material higroscópico, sua densidade varia conforme seu teor de umidade (U). A diminuição do teor de umidade da madeira abaixo de 30% causa alterações em seu volume em decorrência da perda da água impregnada nas paredes celulares. Tal limite de umidade é denominado de “ponto de saturação das fibras” e acima deste, é considerado que a água presente na madeira se encontra dentro ou entre as cavidades das células (SIAU, 1971). Portanto, dependendo da forma de cálculo a denominação do tipo de densidade se altera. No presente estudo, foi utilizada a densidade básica (D_b), razão entre a massa (m) da madeira seca ($U = 0\%$) e seu volume (V) saturado ($m_{u=0\%}/V_{u>30\%}$), por se tratar de uma medida muito útil para estimar o peso de carregamentos de madeira ou o rendimento de polpa no processo de produção de celulose (HAYGREEN & BOWYER, 1989).

Além das aplicações acima relacionadas, a densidade básica é uma das propriedades utilizadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), na norma NBR 7190: 1997 – “Projeto de estrutura de madeiras”, para o estabelecimento de classes de resistência de madeiras de coníferas e de angiospermas, nortando o dimensionamento e a escolha das espécies para a

construção civil. Nessa norma, o procedimento adotado para determinação da densidade exige a confecção de corpos-de-prova de peças amostradas em um lote para ensaio em laboratório segundo o procedimento de medição ou deslocamento em água.

Portanto, em vista da importância da densidade básica como parâmetro na escolha e planejamento das diversas aplicações da madeira, é desejável o desenvolvimento de métodos para sua determinação em grandes lotes sem a necessidade da retirada de corpos-de-prova das peças para ensaio em laboratório. A espectroscopia de infravermelho-próximo (NIR) preenche tal requisito, por ser uma metodologia rápida, já que a aquisição do espectro é feita em alguns segundos e com pouco preparo do material (BRASHAW *et al.*, 2009). Contudo, o espectro NIR contém a informação de diferentes propriedades da madeira e para sua utilização na determinação da densidade é necessário fazer a calibração entre a espectroscopia NIR e a metodologia de referência utilizada para se obter a densidade básica (HRUSCHKA, 2004).

O interesse em estimar rapidamente a densidade básica para a produção de polpa de celulose, estimulou o primeiro trabalho no desenvolvimento de modelos de calibração utilizando o espectro NIR de raspas e discos da madeira de *Picea abies* (THYGESEN, 1994). Logo, as madeiras de coníferas foram muito utilizadas em calibrações da espectroscopia NIR para determinação da densidade da madeira na forma de serragem ACUNA; MURPHY (2006) ou de madeira sólida (SCHIMLECK *et al.*, 2001b e 2003a; NISGOSKI, 2005; CARNEIRO, 2008), estudando a influência do local de plantio (JONES *et al.*, 2005) e a variação da densidade dentro da árvore (VIA *et al.*, 2003).

Entre as angiospermas, os modelos para estimativa da densidade tem se concentrado na madeira de eucalipto (*Eucalyptus* spp.), visando avaliar seu rendimento para produção de celulose e papel (SCHIMLECK *et al.*, 1999; HEIN *et al.*, 2009; VIANA *et al.*, 2009) e para programas de melhoramento genético (SCHIMLECK *et al.*, 2001a; BAILLÈRES *et al.*, 2002).

A aplicação da espectroscopia NIR para determinação da densidade utilizando amostras de diferentes espécies não foi alvo de muitos estudos. No trabalho de SCHIMLECK *et al.*, (2001b) foi desenvolvida a calibração para

predição da densidade aparente (m/V para mesmo U), utilizando amostras de madeira sólida de 53 espécies, cobrindo um grande intervalo de variação (97 a 1005 kg/m^3). Como teste o modelo foi aplicado na estimativa da densidade aparente de amostras de *Eucalytus delegatensis* e *Pinus radiata*, obtendo-se um erro de predição de $\pm 65,4 \text{ kg/m}^3$ e $\pm 34,7 \text{ kg/m}^3$ respectivamente. Contudo, nesse trabalho, havia apenas duas espécies de ocorrência no Brasil.

Em vista da lacuna de estudos aplicando a espectroscopia NIR em madeiras tropicais, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver modelos de calibração para estimar a densidade básica de madeiras de espécies de angiospermas, nativas ou plantadas no Brasil, a partir do espectro infravermelho-próximo (NIR) de amostras de madeira serrada.

Materiais e métodos

Amostras de madeira

Foram selecionadas 83 amostras de madeiras com ocorrência no Brasil, representando 33 gêneros e 15 famílias (**Tabela 1**) da coleção de permuta do Laboratório de Madeira e Produtos Derivados (LMPD) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). De cada amostra foi produzido um corpo-de-prova com secção transversal de 2 x 2 cm e comprimento longitudinal de 4 cm utilizado para determinação da densidade de massa básica e obtenção do espectro. As amostras foram separadas aleatoriamente em dois grupos: um para calibração, contendo 68 corpos-de-prova, e outro para validação, contendo 15 corpos-de-prova.

Para remoção das irregularidades e homegeinização, as superfícies de cada corpo-de-prova foram lixadas com lixa d'água granulação 120.

Densidade

Para determinação da densidade de massa básica (D_b) dos corpos-de-prova foi utilizado o procedimento de ensaio do Laboratório de Madeiras e Produtos Derivados do IPT, baseado na norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 7190:1997 – “Projeto de estrutura de madeiras”. O volume dos corpos-de-prova foi calculado por deslocamento de água e a massa foi medida em balança analítica. Em seguida foi obtida a densidade aparente (D_{ap}) pela razão entre massa inicial e volume inicial do corpo-de-prova. Foi então determinado o teor de umidade inicial pela seguinte fórmula:

$$U(\%) = \frac{(m_i + m_s)}{m_s} \times 100$$

onde U é a umidade, m_i é a massa inicial e m_s é a massa final do corpo-de-prova após secagem em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ por 48h.

A partir da D_{ap} e U , foram obtidos os valores da densidade básica (D_b) de cada corpo-de-prova segundo equação abaixo (SIAU, 1971):

$$D_b = \frac{1000 \times \frac{D_{ap}}{1 + 0,01 U}}{1000 + \frac{0,01 \times D_{ap}}{1 + 0,01 U} \times \left(26,9 - \frac{U}{1,2}\right)}$$

Espectros de infravermelho próximo (NIR)

Para a aquisição dos espectros, cada superfície (transversal, tangencial e radial) do corpo de prova foi lixada e posicionada perpendicularmente à sonda de fibra óptica. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro *Ocean Optics* NIR 256-2.5, o qual utiliza a faixa de comprimento de onda (λ) que vai de 1100 a 2400 nm, com intervalos de cerca de sete nanômetros. O espectro é fruto da média de duas mil aquisições de um milissegundo em cada superfície, e os valores de reflexão obtidos (R) são transformados em absorbância a partir do cálculo do $\log 1/R$ (MARTENS & NÆS, 2004).

Pré-tratamento do espectro NIR

Transformações matemáticas, utilizadas em espectroscopia NIR e conhecidas como pré-tratamento foram aplicadas aos espectros. O pré-tratamento tem como objetivo minimizar o efeito do espalhamento da luz, o qual pode interferir na estimativa da propriedade de interesse pelo espectro NIR (NÆS *et al.*, 2004).

No presente estudo foram utilizados três pré-tratamentos do espectro NIR: normalização, padronização SNV (*Standard normal variate*) e obtenção da segunda derivada do espectro.

A normalização do espectro NIR foi obtida pela divisão do valor de absorbância de cada comprimento de onda de um espectro pela média da absorbância de todos os comprimentos de onda do espectro, de forma a aproximar o conjunto de espectros para uma mesma escala em relação ao valor da absorbância (BLANCO *et al.*, 1997).

A padronização SNV foi obtida com a centralização e redimensionamento do espectro, a partir da subtração do valor de absorbância de cada comprimento de onda pela absorbância média do espectro, com

posterior divisão do valor encontrado pelo desvio padrão da absorbância do espectro. Com isso os espectros passaram a ter média zero e variância unitária (DHANOA *et al.*, 1994).

Para o cálculo diferencial do espectro foi utilizado o método de Savitzky e Golay, no qual, por mínimos-quadrados, é ajustado a intervalos do espectro uma função polinômial, para em seguida obter-se a derivada dessas funções (HRUSCHKA, 2004). No presente estudo, foram utilizados sete pontos adjacentes para definir os intervalos do espectro (comprimentos de onda) para ajuste do polinômio de segunda ordem. Na segunda derivada do espectro, os picos estão relacionados com a curvatura do espectro original (BLANCO *et al.*, 1997) o que anula as diferenças verticais entre os espectros e separa os picos sobrepostos do espectro (HRUSCHKA, 2004).

Calibração

O processo de calibração na espectroscopia NIR consiste no pré-tratamento dos dados e estabelecimento de regressões entre as variáveis independentes (x), que correspondem aos comprimentos de onda do espectro e a variável dependente (y), que corresponde a propriedade de interesse determinada pelo método de referência (HRUSCHKA, 2004). No presente estudo, a variável y é a densidade básica (D_b) e as variáveis x foram obtidas dos espectros adquiridos dos 68 corpos-de-prova do grupo de calibração

No processo de calibração foi utilizado o método de regressão por mínimos-quadrados-parciais (PLS – *Partial Least Square*). Por esta metodologia, os comprimentos de onda do espectro (variáveis x) são transformados em combinações lineares (fatores), que utilizam o máximo da variância de X ($var-X$) para explicar a variância Y (densidade básica). Com esse cálculo, os fatores iniciais contem a maior parte da informação relevante para estimar a densidade básica e formam o modelo de calibração.

O ajuste da reta de regressão dos modelos é avaliado pelo desvio-padrão dos resíduos da calibração (do inglês, *Standard error of calibration* – SEC) e pelo coeficiente de determinação (r^2), o qual expressa o quanto da variância da densidade básica é explicada pelo modelo (WILLIAMS, 2004; NÆS *et al.*, 2004).

No processo de calibração, a escolha do número de fatores utilizados na regressão é uma importante etapa. A inclusão de fatores resulta em melhor ajuste da reta de regressão à variável y , reduzindo o SEC e aumentando o r^2 . Contudo, a utilização de muitos fatores torna a reta de regressão única, pois é incorporado ao modelo ruídos do espectro que não são importantes para a determinação da densidade. Tal fato eleva o erro de estimativa da variável y pelo modelo (NÆS *et al.*, 2004).

Para a seleção do número de fatores foi aplicado o processo de validação cruzada à cada modelo. Nesse tipo de validação, do conjunto de calibração é retirada uma das amostras e recalculada a regressão. Em seguida é utilizada a regressão recalculada para estimar o valor da densidade básica da amostra retirada e os resíduos dessa predição são armazenados. O processo se repete até que todas as amostras tenham sido utilizadas na predição. Todos os resíduos obtidos são combinados e transformados na variância- Y explicada e no erro padrão da validação cruzada (do inglês, *Standard error of cross validation* – SECV). Para cada modelo, o número de fatores foi definido pelo menor SECV e pelo valor máximo de variância- Y explicada.

A organização, transformação e obtenção das regressões entre o espectro e a densidade básica foram executadas no programa Unscrambler® versão 9.7 (Camo Software AS).

Validação

Os parâmetros de ajuste da calibração expressam a relação entre o espectro e a densidade básica dos corpos-de-prova deste grupo. Contudo, a avaliação real da qualidade da calibração é obtida na etapa de validação, na qual, os espectros de amostras que não foram utilizadas no cálculo da regressão são aplicados aos modelos para a estimativa da densidade básica. A diferença entre o valor obtido pelo método de referência e o valor estimado pelo modelo ($D_{b(\text{ref})} - D_{b(\text{NIR})}$, resíduos da predição), é a base para o cálculo do erro real da calibração (HRUSCHKA, 2004).

No presente estudo, nessa etapa foram utilizados os espectros dos 15 corpos-de-prova do grupo de validação nos diferentes modelos obtidos para

as superfícies transversal, longitudinal radial e tangencial com cada um dos pré-tratamentos do espectro.

No resultado da validação, o modelo é avaliado pelos valores do erro padrão da predição (do inglês *Standard error of prediction* – SEP), viés e relação de desempenho do desvio (do inglês, *ratio of performance to deviation* - RPD). O SEP e o viés são respectivamente o desvio-padrão e a média dos resíduos da predição, representando os erros aleatório e sistemático do modelo (HRUSCHKA, 2004). O RPD é a razão entre o desvio-padrão do método de referência (S_{ref}) e o SEP (WILLIAMS, 2004). Esse índice demonstra a capacidade de estimativa do modelo em relação à variação dos valores da propriedade de interesse das amostras. No presente estudo, foi utilizado como S_{ref} o desvio-padrão da densidade básica obtido para o grupo de validação.

Resultados e discussão

Densidade

A densidade de massa básica (D_b) dos corpos-de-prova dos grupos de calibração e de validação é apresentada na **Tabela 1**.

Os valores de D_b do grupo de calibração apresentaram distribuição normal e intervalo entre 326 e 856 kg/m³, representando a maioria dos valores de densidade de massa básica encontrados no comércio de madeiras e contemplando as diferentes classes de resistência da norma ABNT/NBR 7190:1997.

Durante o processo de validação, é importante que as amostras utilizadas tenham a mesma variação encontrada nas amostras utilizadas para calibração. O grupo de validação apresentou intervalo de 441 a 979 kg/m³, com três amostras de valores acima do valor máximo encontrado no grupo de calibração. Contudo os resultados dos testes *t-student* e de homogeneidade de variâncias mostraram que as médias e a variâncias entre os dois grupos não são estatisticamente diferentes ($p>0,05$).

Tabela 1: Densidade básica (D_b) dos corpos-de-prova utilizados, separados nos grupos de calibração e de validação.

Nome científico	Nome popular	D_b (kg/m ³) Calibração	D_b (kg/m ³) Validação
<i>Anacardium giganteum</i>	cajuaçu	371	
<i>Anacardium giganteum</i>	cajuaçu	371	
<i>Anadenanthera colubrina</i>	angico-preto	838	
<i>Anadenanthera colubrina</i>	angico-preto	832	
<i>Aspidosperma</i> sp.	peroba	710	
<i>Aspidosperma</i> sp.	peroba	691	
<i>Astronium lecointei</i>	muiracatiara-rajada	673	
<i>Astronium lecointei</i> .	muiracatiara-rajada	671	
<i>Batesia floribunda</i>	acapurana	573	
<i>Batesia floribunda</i>	acapurana	564	
<i>Caraipa</i> sp.	tamaquaré	598	
<i>Caraipa</i> sp.	tamaquaré	614	
<i>Cariniana</i> sp.	jequitibá	502	
<i>Cariniana</i> sp.	jequitibá	504	
<i>Caryocar glabrum</i>	piquiarana	642	
<i>Caryocar glabrum</i>	piquiarana	644	
<i>Cedrelinga</i> sp.	cedrorana	578	
<i>Cedrelinga</i> sp.	cedrorana	574	
<i>Chrysophyllum lucentifolium</i>	goiabão	672	
<i>Chrysophyllum lucentifolium</i>	goiabão	677	
<i>Dipteryx</i> sp.	cumaru	846	
<i>Dipteryx</i> sp.	cumaru	856	
<i>Enterolobium schomburgkii</i>	fava-orelha-de-negro	624	
<i>Enterolobium schomburgkii</i>	fava-orelha-de-negro	625	
<i>Erisma uncinatum</i>	cedrinho	492	
<i>Erisma uncinatum</i>	cedrinho	498	
<i>Eucalyptus</i> sp.	eucalipto	675	
<i>Eucalyptus</i> sp.	eucalipto	677	
<i>Fagara rhoifolia</i>	mamica-de-porca	441	
<i>Fagara rhoifolia</i>	mamica-de-porca	442	
<i>Hymenaea</i> sp.	jatobá	725	
<i>Hymenaea</i> sp.	jatobá	721	
<i>Mezilaurus itauba</i>	itaúba	706	
<i>Mezilaurus itauba</i>	itaúba	715	
<i>Micropholis</i> sp.	rosadinho	600	
<i>Micropholis</i> sp.	rosadinho	600	
<i>Myrocarpus</i> sp.	cabreúva-parda	680	
<i>Myrocarpus</i> sp.	cabreúva-parda	688	
<i>Nectandra</i> sp.	canela	479	
<i>Nectandra</i> sp.	canela	485	
<i>Ocotea</i> sp.	canela	562	

Nome científico	Nome popular	D _b (kg/m ³) Calibração	D _b (kg/m ³) Validação	
<i>Ocotea</i> sp.	canela	561		
<i>Parahancornia</i> sp.	amapá	500		
<i>Parahancornia</i> sp.	amapá	508		
<i>Parkia</i> sp.	faveira	509		
<i>Parkia</i> sp.	faveira	510		
<i>Parkia</i> sp.	faveira	571		
<i>Parkia</i> sp.	faveira	551		
<i>Platonia</i> sp.	bacuri	752		
<i>Platonia</i> sp.	bacuri	741		
<i>Pouteria</i> sp.	abiurana	648		
<i>Pouteria</i> sp.	abiurana	641		
<i>Pouteria</i> sp.	abiurana	822		
<i>Pouteria</i> sp.	abiurana	824		
<i>Pseudobombax</i> sp.	embiruçu	333		
<i>Pseudobombax</i> sp.	embiruçu	326		
<i>Sacoglottis</i> sp.	uxirana	671		
<i>Sacoglottis</i> sp.	uxirana	670		
<i>Swartzia</i> sp.	coração-de-negro	754		
<i>Swartzia</i> sp.	coração-de-negro	757		
<i>Tachigali</i> sp.	taxi	490		
<i>Tachigali</i> sp.	taxi	489		
<i>Terminalia</i> sp.	tanibuca	685		
<i>Terminalia</i> sp.	tanibuca	685		
<i>Vochysia</i> sp.	quaruba	381		
<i>Vochysia</i> sp.	quaruba	362		
<i>Vochysia</i> sp.	quaruba	396		
<i>Vochysia</i> sp.	quaruba	395		
<i>Anadenanthera columbrina</i>	angico-preto		859	
<i>Astronium lecointei</i>	muiracatiara		701	
<i>Batesia floribunda</i>	acapurana		510	
<i>Batesia floribunda</i>	acapurana		524	
<i>Caryocar villosum</i>	piquiá		635	
<i>Cedrelinga</i> sp.	cedrorana		626	
<i>Enterolobium schomburgkii</i>	fava-orelha-de-negro		578	
<i>Fagara rhoifolia</i>	mamica-de-porca		441	
<i>Licania</i> sp.	caraipé		772	
<i>Micropholis</i> sp.	curupixá		510	
<i>Micropholis</i> sp.	rosadinho		533	
<i>Myracrodum urundeuva</i>	aroeira		969	
<i>Parkia</i> sp.	faveira		473	
<i>Parkia</i> sp.	faveira		503	
<i>Zollernia</i> sp.	pau-santo		979	
<i>Média da densidade de Calibração = 602 kg/m3; Desvio-padrão = 134 kg/m3</i>				
<i>Média da densidade de Validação = 641 kg/m3; Desvio-padrão = 178 kg/m3</i>				

Espectro de infravermelho

Na **Figura 1** estão representados os espectros da superfície radial das amostras de *Pouteria* sp. (D_b 822 kg/m³), *Caryocar glabrum* (D_b 642 kg/m³), *Pseudobombax* sp. (D_b 333 kg/m³), *Sacoglottis* sp. (D_b 671 kg/m³) e *Vochysia* sp. (D_b 381 kg/m³) do grupo de calibração.

Nos espectros sem pré-tratamento (espectros brutos) é observado o deslocamento vertical de um espectro em relação ao outro (**Figura 1A**). Em parte, essa é uma característica do efeito de espalhamento da luz, resultante das variações na rugosidade da superfície das amostras (NÆS *et al.*, 2004). Contudo, é possível notar que as amostras com menor D_b apresentam baixa absorvância em relação as madeiras de maior D_b . Pela lei de Beer-Lambert o valor da absorvância é proporcional ao aumento da concentração do absorsor (DAHME & DAHM, 2004).

Os pré-tratamentos visam reduzir o efeito do espalhamento da luz, procurando reter a informação relevante do espectro para determinação da propriedade nas amostras. A normalização e a padronização SNV dos espectros mantêm seu formato geral, aproximando-os (**Figura 1B e 1C**). Já no espectro expresso no formato de sua segunda derivada, os picos e vales encontrados (**Figura 1D**) representam mudanças na curvatura no espectro e anulam o efeito do deslocamento vertical (BLANCO *et al.*, 1997).

Apesar das regiões do espectro NIR da madeira serem atribuídas a seus principais compostos químicos, a densidade básica é uma propriedade física da madeira mais relacionada com a espessura da parede celular do lenho do que com os tipos de substâncias químicas que a compõem (HAYGREEN & BOWYER, 1989; WIEDENHOEFT & MILLER, 2005). Portanto, no presente estudo não foi feita a interpretação química do espectro NIR.

Figura 1 – Espectro NIR da superfície radial de cinco amostras do grupo de calibração. A – Espectro sem pré-tratamento (bruto). B – Espectro normalizado. C – Espectro com tratamento da variável normal padronizada (SNV). D – Segunda derivada do espectro.

Modelos de calibração

Para cada combinação entre os espectros de uma superfície com um dos pré-tratamentos foi gerado um modelo distinto. O número de fatores, a porcentagem da variância-X utilizada, o coeficiente de determinação (r^2) e o SEC (*Standard error of calibration*) de cada modelo são apresentados na **Tabela 2**.

Tabela 2: Parâmetros estatísticos dos modelos de calibração obtidos a partir do espectro bruto ou com aplicação dos pré-tratamentos. Var-X – Variância X explicada pelos fatores do modelo; r^2 : coeficiente de determinação da regressão PLS; SEC – erro padrão da calibração.

Superfície	Pré-tratamento	Fatores	Var- X	r^2	SEC (kg/m ³)
Radial	Bruto	1	99%	0,50	95
	Normalização	4	98%	0,59	86
	SNV	6	97%	0,81	58
	2ª derivada	3	87%	0,79	62
Tangencial	Bruto	1	99%	0,51	94
	Normalização	5	98%	0,73	70
	SNV	5	95%	0,79	62
	2ª derivada	3	86%	0,75	67
Transversal	Bruto	3	100%	0,47	98
	Normalização	5	98%	0,72	72
	SNV	7	98%	0,82	57
	2ª derivada	4	90%	0,80	60

A aplicação do pré-tratamento do espectro resultou em modelos com maior r^2 e menor SEC em relação aos modelos utilizando o espectro bruto. Com exceção do modelo do espectro normalizado da superfície radial ($r^2 = 0,59$), mais de 70% da variação da densidade foi explicada pelos modelos com algum tipo de pré-tratamento ($r^2 > 0,7$) (**Tabela 2**).

Nos modelos desenvolvidos a partir do espectro bruto das superfícies longitudinais, apenas um fator PLS (*Partial least squares*) foi utilizado, pois representava 99% da variação do espectro. O fator seguinte representou menos de 1% da variação do espectro e, portanto não foi incorporado.

No conjunto de espectros brutos (**Figura 1**), grande parte da variação é devida ao deslocamento vertical causado pelo efeito de espalhamento da luz e

não pela informação química da madeira. Contudo, nota-se que essa variação chega a explicar metade da variação da densidade básica das amostras ($r^2 = 0,5$). Na análise visual do espectro, foi notado que a absorbância do espectro aumenta com a elevação da densidade básica da madeira. Essa relação foi observada na aplicação do NIR para predição da densidade da madeira de eucalipto (SCHIMLECK *et al.*, 1999) e *Pinus* spp. (SCHIMLECK *et al.*, 2002; VIA *et al.*, 2003). Ou seja, parte desse deslocamento vertical pode decorrer da variação na capacidade de absorção da madeira relacionada à sua densidade básica.

Com a padronização SNV, obtiveram-se os modelos com melhor ajuste da regressão para o espectro de cada superfície, com SEC de 57 a 62 kg/m³ e r^2 de 0,79 a 0,82. A **Figura 2** mostra a relação entre o valor da densidade básica e o valor estimado para cada modelo. Em comparação com a literatura, esses valores foram menores que os encontrados por SCHIMLECK *et al.*, (2001b), ao desenvolverem um modelo de calibração com o espectro de madeiras de diferentes espécies e ampla variação nos valores de densidade de massa (97 a 1005 kg/m³), no qual foi obtido SEC de 67 kg/m³. Em contrapartida, HEIN *et al.*, (2009) utilizando a espectroscopia NIR para determinação da densidade básica de duas espécies de eucalipto (*Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis*), cujos valores estavam entre 407 e 708 kg/m³, obtiveram valores de SEC entre 21 e 31 kg/m³. No modelo desenvolvido por JONES *et al.*, (2005) para determinação da densidade de massa ao longo das camadas de crescimento de *Pinus taeda* (337 a 833 kg/m³), o SEC obtido foi de 41 kg/m³. Portanto, nota-se que o ajuste dos modelos de calibração dependem do intervalo de variação da densidade. Nos trabalhos acima, o SEC representa de 7% à 10% do intervalo de valores da densidade básica utilizado em cada um. No presente trabalho, o SEC representou cerca de 11% do intervalo de 326 kg/m³ a 856 kg/m³, estando próximo ao relatado na literatura.

Figura 2 – Correlação entre valores de densidade básica estimados pelo NIR (SNV) e valores de densidade básica medidos para o grupo de calibração. Em preto está a reta de regressão. A linha em vermelho indica a correspondência entre o valor estimado e o valor medido. A – modelo-radial; B – modelo-transgencial; C – modelo-transversal.

Validação

Os espectros NIR dos 15 corpos-de-prova do grupo de validação foram aplicados a cada um dos modelos para determinação da densidade básica. Na **Tabela 3** são apresentados as medidas de erro (SEP e viés) e o RPD (*Ratio of performance to deviation*) obtido para os modelos.

Tabela 3: Parâmetros estatísticos da validação com 15 corpos-de-prova dos modelos de desenvolvidos. SEP – erro padrão da calibração. RPD – relação de desempenho do desvio.

Superfície	Pré-tratamento	SEP (kg/m ³)	Viés (kg/m ³)	RPD
Radial	Bruto	123	-46	1,44
	Normalização	143	-59	1,24
	SNV	84	-5	2,12
	2ª derivada	106	-21	1,68
Tangencial	Bruto	114	-36	1,56
	Normalização	91	-4	1,96
	SNV	84	2	2,12
	2ª derivada	92	-3	1,95
Transversal	Bruto	168	-52	1,06
	Normalização	111	-18	1,60
	SNV	62	-2	2,87
	2ª derivada	81	-16	2,19

Os modelos desenvolvidos a partir da transformação SNV do espectro apresentaram os menores valores de SEP (62 a 84 kg/m³) e RPD acima de 2,0. No modelo desenvolvido por SCHIMLECK *et al.*, (2001b), foi utilizado para previsão da densidade *Eucalyptus delegatensis* e *Pinus radiata*, obtendo-se SEP de 65 e 35 kg/m³ respectivamente. Já no modelo de HEIN *et al.*, (2009) com as duas espécies de eucalipto, foi obtido SEP de 24 kg/m³ e RPD de 2,7. No modelo desenvolvido por JONES *et al.*, (2005) para *Pinus taeda*, em um grupo de validação com intervalo de densidade entre 378 a 811 kg/m³, foi obtido SEP de 46 kg/m³ e RPD de 2,28. Ao levar em em conta a variação da densidade básica encontrada no grupo de validação do presente estudo, o SEP obtido se encontra próximo aos apresentados na literatura, principalmente quando levamos em conta o RPD. WILLIAMS (2004) recomenda valores de RPD acima de cinco para controle de qualidade, enquanto SCHIMLECK *et*

al., (2003a) citam valores acima de 1,5 como satisfatórios para triagens iniciais.

Na **Figura 3** são apresentados os gráficos relacionando os valores de densidade básica determinados pelos modelos com os valores obtidos pelo método de referência. No modelo construído com a padronização SNV do espectro da superfície transversal, foi obtido o maior valor de RPD (2,87). Além disso, o SEP resultante desse modelo (62 kg/m^3) foi próximo ao SEC (57 kg/m^3), indicando a consistência da regressão.

A espectroscopia NIR por reflexão difusa é uma técnica superficial e, portanto, o espectro da madeira sólida traz informações apenas da região localizada a alguns milímetros da superfície do corpo-de-prova. Já pelo método de referência, obtém-se a densidade básica do corpo-de-prova inteiro. Contudo, a luz penetra mais profundamente na madeira pela superfície transversal, razão pela qual o espectro desta apresenta valor maior de absorção (TSUCHIKAWA *et al.*, 1991; DAHM & DAHM, 2004; DEFO *et al.*, 2007). Portanto, é possível que o espectro da superfície transversal contenha informações sobre uma maior região do corpo-de-prova, sendo mais relacionado à densidade total da madeira que o espectro das outras superfícies.

O fato acima condiz com os resultados obtidos no modelo desenvolvido com a segunda derivada do espectro transversal, o qual apresentou RPD acima de 2,0. No entanto, o modelo do espectro transversal bruto apresentou o pior valor de RPD (1,06). Esse modelo não foi capaz de determinar a densidade, visto que o erro de predição (SEP) é quase igual ao desvio-padrão da densidade básica do grupo de validação. Isso indica que, apesar da maior informação presente no espectro transversal, há também mais interferência causada pelo espalhamento da luz (TSUCHIKAWA *et al.*, 1991), sendo que o pré-tratamento do espectro antes da construção do modelo eleva a sua capacidade de predição.

Figura 3 – Comparação entre valores medidos da densidade básica e os estimados pelos modelos utilizando a padronização SNV do espectro. A linha em vermelho indica a correspondência entre o valor estimado e o valor medido da densidade básica. A – modelo-radial; B – modelo-trangencial; C – modelo-transversal.

Como ferramenta para o melhoramento genético de plantações, a espectroscopia NIR tem sido aplicada em baquetas retiradas de árvores para determinação de diferentes características físicas e químicas da madeira (SCHIMLECK, 2008). Na predição da densidade básica de coníferas ao longo das camadas de crescimento, normalmente o espectro NIR é adquirido da superfície longitudinal radial (JONES *et al.*, 2005; SCHIMLECK *et al.*, 2007). Pelos resultados do presente trabalho, nas madeiras de angiospermas, seria possível utilizar a superfície transversal para amostras de trado e assim avaliar a madeira com a árvore ainda plantada.

Nos modelos SNV das superfícies radial e longitudinal os valores de SEP e RPD foram iguais (84 kg/m^3 e 2,12 respectivamente). DEFO *et al.*, 2007 encontraram erro de previsão maior para modelos da superfície tangencial ($33,7 \text{ kg/m}^3$) em comparação com modelos da superfície transversal e radial ($17,6$ e $19,8 \text{ kg/m}^3$, respectivamente) ao utilizar o espectro NIR para determinação da densidade em *Quercus* spp. Tal fato foi atribuído pelos autores a grande variação entre a densidade de massa do lenho inicial e do lenho tardio. Nenhuma das espécies utilizadas no presente trabalho apresentam diferença tão grande entre lenho inicial e lenho tardio como a encontrada nas madeiras de *Quercus* sp. Portanto os corpos-de-prova são mais homogêneos com relação a densidade básica, o que leva a pequena diferença entre a capacidade de previsão dos modelos desenvolvidos a partir dos espectros das superfícies longitudinais.

A semelhança dos resultados das previsões dos modelos radial e tangencial, com valores de RPD acima de 2,0 é interessante, mostrando ser possível a aplicação da espectroscopia NIR para classificação das madeiras no comércio e na indústria, situações nas quais, em geral, essas superfícies são as mais acessíveis.

Conclusões

Os resultados do presente estudo mostraram o desenvolvimento de modelos para estimar a densidade básica da madeira com o espectro de infravermelho-próximo de amostras de diferentes espécies

No processo de calibração da espectroscopia NIR para predição da densidade básica, os pré-tratamentos dos espectros, em especial a padronização SNV (*Standard normal variate*), melhoraram o ajuste da reta de regressão e a estimativa da densidade básica obtida pelo espectro NIR na etapa de validação em relação ao espectro sem pré-tratamento (bruto). Contudo, parte das diferenças de absorbância do conjunto de espectros bruto estão relacionadas a densidade básica da madeira.

Os espectros das superfícies longitudinais, radial e tangencial, forneceram estimativas semelhantes de densidade básica, portanto a aplicação da espectroscopia NIR em peças de madeiras processada poderia ser feita em qualquer uma das superfícies longitudinais disponíveis. Contudo, o menor erro de predição da densidade básica no processo de validação foi obtida com o espectro da superfície transversal. Provavelmente a maior penetração dos feixes de luz pela abertura dos vasos e fibras faz com que o espectro expresse mais a densidade básica da madeira.

Por fim, os resultados da estimativa da densidade básica no grupo de validação mostraram que, apesar de modelos de calibração utilizando madeiras de uma única espécie ou gênero apresentarem maior capacidade de predição dessa propriedade, é possível utilizar os modelos desenvolvidos com o espectro de diferentes espécies para classificação inicial de madeiras com base na densidade básica.

Capítulo 3

Discriminação das madeiras de *Dalbergia nigra* e *Dalbergia spruceana* pela espectroscopia de infravermelho-próximo

Resumo

A semelhança entre as madeiras de *Dalbergia nigra* e *D. spruceana* torna difícil sua distinção, mesmo pelas características anatômicas. Apesar disso, a discriminação entre estas espécies é necessária, visto que a comercialização de *D. nigra* é proibida entre os países signatários do CITES (*Convention on International Trade in Endangered Species*). No presente trabalho, foi verificada a aplicabilidade da espectroscopia de infravermelho-próximo (NIR), combinada ao método de classificação SIMCA (*Soft independent modelling of class analogies*) para separação de madeiras dessas duas espécies. O espectro NIR de 10 amostras de cada espécie foi coletado no intervalo de 1100 nm a 2400 nm. Foram construídos modelos baseados na análise de componentes principais para cada espécie. Na aplicação dos modelos para classificação de madeiras do grupo de validação apenas uma das amostras de *D. nigra* não foi identificada como pertencente à essa espécie pela espectroscopia NIR. Os resultados mostraram, portanto, que a espectroscopia NIR é uma ferramenta muito útil para separação das madeiras de *D. nigra* e *D. spruceana*.

Abstract

The similarity between the wood of *Dalbergia nigra* and *D. spruceana* makes it difficult to distinguish them even with the analysis of their anatomical features. Nevertheless, discrimination of these species is necessary, since *D. nigra* trade is prohibited among the signatory countries of CITES (*Convention on International Trade in Endangered Species*). In this study, we verified the applicability of near-infrared spectroscopy (NIR), combined with the classification method SIMCA (*Soft independent modelling of class analogies*) to separate the wood of these two species. The NIR spectra of 10 samples from each species were collected in the range of 1100 nm-2400 nm. Models were constructed based on principal component analysis for each species. In the classification based on these models, only one sample of *D. nigra* from the validation wood group was not identified as that species by the NIR spectroscopy. The results show that NIR spectroscopy is a very useful tool to separate the woods from *D. nigra* and *D. spruceana*.

Introdução

A espécie *Dalbergia nigra* (Vell.) Allem. ex Benth., conhecida como jacarandá-da-bahia, é uma das mais valorizadas essências florestais brasileiras devido ao grande interesse comercial em sua madeira. Esta possui características excelentes para confecção de mobiliário de luxo, instrumentos musicais e laminas faqueadas decorativas, como a aparência agradável e propriedades acústicas (RECORD & HESS, 1943; MAINIERI & CHIMELO, 1989). Devido a exploração intensa, hoje em dia é classificada como uma espécie ameaçada de extinção (VARTY, 1998) e em 1992 foi listada no apêndice I da CITES (*Convention on International Trade in Endangered Species*), proibindo sua comercialização entre os países signatários da Convenção (CITES, 1992).

No Brasil, existem outras três espécies de *Dalbergia* que também possuem madeira com importância comercial: *D. decipularis* Rizzini & A.Mattos, *D. cearensis* Ducke e *D. spruceana* Benth (RECORD & HESS, 1943; KRIBS, 1959). Nenhuma dessas espécies é considerada ameaçada ou está listada nos apêndices do CITES. Portanto, de forma a cumprir a legislação, é preciso distinguir a madeira de *D. nigra* das demais espécies comercializadas e com isso, detectar ações fraldulentas, como declarar madeiras de *D. nigra* como *D. sprucena*, por exemplo.

A identificação botânica pela anatomia do lenho é uma ferramenta utilizada na fiscalização do comércio de madeiras. Por este processo *D. decipularis* é diferenciada de *D. nigra* pela presença de anéis semi-porosos, e *D. cearensis* se diferencia por possuir vasos numerosos e com diâmetro menor que 10 μm (INSIDEWOOD, 2004). Contudo, por esse método é difícil a distinção entre *D. nigra* e *D. spruceana*, visto que ambas possuem madeira de cor castanho-escuro e características anatômicas semelhantes (MAINIERI *et al.*, 1983; INSIDEWOOD, 2004). Mesmo com técnicas estatísticas de classificação aplicadas a dados quantitativos de anatomia, amostras de *D. spruceana* foram identificadas incorretamente como *D. nigra* (GASSON *et al.*, 2010).

Caso conhecida e declarada corretamente, a informação sobre a procedência da madeira é de grande auxílio na separação entre as duas

espécies. *Dalbergia nigra* é uma espécie de Mata Atlântica, com ocorrência na costa nos estados do Paraná até a Paraíba e em matas interiores de Minas Gerais. *Dalbergia spruceana* é uma espécie restrita à floresta amazônica, com ocorrência nos estados da região Norte do Brasil (LIMA, 2010).

Em vista das dificuldades para separação entre as duas espécies, MILLER e WIEMANN (2006) sugerem o uso da densidade e da fluorescência do extrato aquoso e etanólico para diferenciar as duas espécies. Recentemente, KITE *et al.* (2010) identificaram um neoflavonóide nos extrativos de *D. nigra* e sugerem seu uso como marcador químico para essa espécie. As desvantagens destas metodologias residem no fato de não poderem ser executadas no momento da inspeção em campo ou em uma grande quantidade de madeiras, visto que são laboriosas e exigem grande capacitação. Assim, técnicas precisas, porém mais fáceis de aplicar, são desejáveis.

A espectroscopia de infravermelho-próximo (NIR) é uma técnica de baixo custo e rápida, que pode ser empregada com pouco preparo da amostra e no local onde se encontra a madeira (SO *et al.*, 2004; BRASHAW *et al.* 2009). Já vem sendo aplicada às madeiras para quantificar características químicas (POKE & RAYMOND; 2006), densidade de massa (THYGESSEN, 1994; SCHIMLECK *et al.*, 1999; DEFO *et al.*, 2007), comprimento de traqueídes (SCHIMLECK & EVANS, 2004) e outras propriedades das madeiras visando o controle de qualidade (SO *et al.*, 2004).

O potencial da espectroscopia NIR para discriminação de madeiras foi inicialmente identificado em material de prédios e mobiliário com valor histórico (NAIR & LODDER, 1993). Neste pioneiro trabalho, os autores utilizaram apenas 19 comprimentos de onda entre 1445 e 2348 nm. Posteriormente, BRUNNER *et al.* (1996) dispoñdo de um espectrofotômetro mais moderno, capaz de adquirir 500 pontos no intervalo de 1000 à 2500 nm, obtiveram a separação de seis espécies de madeiras, utilizando como técnica estatística a análise de componentes principais (PCA, *Principal component analysis*). Mais recentemente, TSUCHIKAWA *et al.* (2003) utilizaram distâncias de Mahalanobis como forma mensurar a discriminação pelo espectro NIR entre nove espécies de madeiras.

A espectroscopia NIR também foi utilizada como ferramenta para controlar o comércio ilegal de mogno (*Swietenia macrophylla*), e modelos de análise discriminante foram desenvolvidos para separar essa espécie de outras três madeiras brasileiras semelhantes (PASTORE *et al.*, 2011). ADEDIPE *et al.* (2008), com o espectro NIR e o método de classificação SIMCA (*Soft independent modelling of class analogies*), conseguiram diferenciar duas espécies de carvalho (*Quercus rubra* e *Quercus alba*).

Para coibir a comercialização ilegal da madeira de *D. nigra* é necessário garantir sua correta identificação, diferenciando-a de *D. spruceana*. Portanto, é desejável o desenvolvimento de ferramentas que possibilitem a discriminação das madeiras destas duas espécies de forma rápida e que possam ser utilizadas durante inspeções. Assim, o objetivo do presente trabalho foi utilizar a espectroscopia NIR para discriminação entre as madeiras de *D. nigra* e *D. spruceana* e o desenvolver um modelo para identificação de *D. nigra*.

Materiais e métodos

Amostras de madeira

Foram utilizadas 28 amostras de madeira da Xiloteca Calvino Mainieri (BCTw) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), sendo 16 amostras de *Dalbergia nigra* e 12 amostras de *Dalbergia spruceana*. Dez amostras de cada espécie foram selecionadas para compor o grupo de calibração, enquanto as outras compuseram o grupo de validação para identificação pelo espectro NIR (**Tabela 1**).

Previamente à aquisição do espectro NIR, foi realizado o teste de fluorescência do extrato aquoso e etanólico, segundo o procedimento descrito na lista de características da IAWA (IAWA COMMITTEE, 1989) para cada amostra.

Todas as amostras foram lixadas em uma de suas superfícies longitudinais com lixa de granulação 120.

Tabela 1 – Amostras de *D. nigra* e *D. spruceana* utilizadas para calibração e validação.

Espécie	Localidade	Calibração	Validação
		BCTw	BCTw
<i>Dalbergia nigra</i>	Bahia	1480, 5055	12176
	Espírito Santo	4590, 6731, 10990	1473, 9377, 18776
	Minas Gerais	1475, 1476, 2773, 12041	1477, 4292
	Pernambuco	8360	-
<i>Dalbergia spruceana</i>	Pará	7241; 7304*; 10821; 11079; 13116; 13349; 16612	90; 13326
	Rondônia	14315	-

*triplicatas

Espectros de infravermelho próximo (NIR)

Os espectros foram obtidos por reflexão difusa por sonda de fibra óptica posicionada perpendicularmente a superfície longitudinal lixada das amostras. Foi utilizado o espectrofotômetro *Ocean Optics* NIR 256-2.5, equipamento robusto e pequeno, com possibilidade de aplicação no campo.

Por se tratarem de exemplares da Xiloteca, as amostras apresentavam diferentes tamanhos, formas e orientação radial à tangencial da superfície longitudinal. Logo, não foi possível identificar a superfície utilizada como estritamente longitudinal radial ou tangencial.

A escolha de utilizar a superfície longitudinal, mesmo que em diferentes orientações, baseia-se na necessidade de simular a mesma variação que é encontrada na inspeção de lotes de madeira serrada ou em folhas faqueadas, visando à aplicação da espectroscopia NIR como ferramenta de identificação em campo.

A faixa de comprimento de onda do NIR utilizada foi de aproximadamente 1100 a 2400 nm, dividida em intervalos de cerca de sete nanômetros. Cada espectro corresponde à média de duas mil aquisições de um milissegundo, obtidas em diferentes posições da superfície dos corpos-de-prova. Os valores de reflexão (R) foram transformados para absorbância pelo cálculo de $\log 1/R$ (MARTENS & NÆS, 2004).

De forma a minimizar o efeito do espalhamento da luz causado por variações no tamanho das partículas ou na rugosidade da superfície das amostras, aos espectros foi aplicado o pré-tratamento de padronização SNV (do inglês, *Standard normal variate*). Neste pré-tratamento, cada espectro é centralizado a partir da subtração do valor de absorbância de cada comprimento de onda pela absorbância média do espectro. Em seguida, estes valores são divididos pelo desvio-padrão das absorbâncias do espectro individual. Nessa transformação os espectros são dimensionados de forma a terem média zero e variância unitária (DHANOA *et al.*, 1994).

Análise de componentes principais

A avaliação da discriminação das duas espécies pela espectroscopia NIR foi feita pela análise de componentes principais (do inglês *Principal component analysis* – PCA). Para essa análise, foram utilizados os espectros das amostras do grupo de calibração.

O objetivo da PCA em espectroscopia NIR é reduzir as variáveis do espectro (comprimentos de onda) a combinações lineares (componentes) não correlacionadas que expressão a maior parte da variabilidade dos dados. No

cálculo das combinações lineares, os primeiros componentes contêm a maior parte da variância dos espectros (NÆS *et al.*, 2004).

A correlação das variáveis originais com cada componente calculado é dada pelo valor do *loading*. Em espectroscopia NIR, o valor dos *loadings* representa as regiões do espectro importantes para cada componente.

O escore da amostra representa a sua projeção no componente. Com isso, é possível analisar visualmente a distribuição das amostras nos componentes pelo gráfico de dispersão dos escores entre componentes.

Na aplicação da espectroscopia NIR para discriminação de grupos, espera-se que os espectros das amostras de um mesmo grupo apresentem menos diferenças que amostras de grupos distintos (MARK, 2004). Nesse caso, a maior variância será encontrada nos primeiros componentes.

Classificação SIMCA

O método de classificação SIMCA, acrônimo para o termo em inglês *Soft independent modelling of class analogies*, tem como base a análise de componentes principais (MARK, 2004).

Para as amostras de *D. nigra* do grupo de calibração, foi feita a PCA e obtiveram-se os componentes principais que explicam a variância dos espectros NIR dessa espécie, constituindo o modelo *D. nigra*. O mesmo procedimento foi executado para construção do modelo *D. spruceana*.

Com o método SIMCA, a classificação de uma amostra teste ou desconhecida é baseada na distância euclidiana ortogonal dessa amostra para os modelos (S_i) e na distância da projeção da amostra para o centro do modelo (H_i). Na **Figura 1** estão ilustradas as distâncias utilizadas para classificação SIMCA de duas amostras em dois modelos hipotéticos. Para classificação foram utilizados os espectros das amostras do grupo de validação.

O limite que define inclusão ou não de uma nova amostra ao modelo é chamado de nível de significância. No presente estudo foi utilizado o limite significância de 0,05, ou seja, há a chance de 5% de uma amostra que pertence a um grupo seja classificada fora desse grupo.

Figura 1 – Exemplo espacial hipotético da classificação SIMCA. A e B são modelos construídos com amostras de grupos diferentes. Para classificação a um dos grupos, as amostras x_1 e x_2 são avaliadas pela distância euclidiana ortogonal até o modelo (S_1 e S_2) e pela distância da projeção ao centro do modelo (H_1 e H_2). Baseado em NÆS *et al.*, (2004).

Resultados e discussão

Análise de componentes principais

Com a análise de componentes principais (PCA) foi possível observar a separação, pelo espectro NIR, das amostras de *D. nigra* e *D. spruceana* do grupo de treino, contendo 10 amostras de cada espécie.

Todas as amostras de *D. spruceana* utilizadas, apresentaram fluorescência do extrato aquoso e etanólico, característica descrita para madeira dessa espécie (MILLER & WIEMANN, 2006), enquanto nenhuma das amostras de *D. nigra* apresentou tal característica.

Na **Figura 2** está representado o gráfico de distribuição dos escores das amostras para o primeiro e segundo componentes. É possível notar que a separação entre as duas espécies ocorreu com base no primeiro componente, que explica 71% da variância dos espectros.

Figura 2 – Distribuição dos escores das amostras do grupo de calibração entre os primeiro e segundo componente. ■ amostras de *Dalbergia nigra*. ● amostras de *D. spruceana*.

No gráfico dos *loadings* do primeiro componente (**Figura 3**), os picos e vales encontrados representam as regiões do espectro mais relacionadas a esse componente. Os maiores valores dos *loadings* para o primeiro componente, encontrados nos comprimentos de onda de 1460, 1845, 1925, 2000, 2085 e 2200 nm, coincidem com as regiões do espectro NIR com maior diferença entre *D. nigra* e *D. spruceana*.

O pico de 1460 nm, atribuído à combinação da absorbância da celulose e lignina, o pico de 1925 nm, atribuído a lignina e água, e a região ao redor de 2100 nm, atribuída a celulose, são comuns no espectro NIR de madeiras (KELLEY *et al.*, 2004). A região de 1640-1900 nm é associada aos movimentos moleculares das ligações dos grupos C-H, C-H₂, CO₂H, presentes na celulose e dos grupos C=O e dos anéis aromáticos, encontrados na lignina e extrativos (BAILLÈRES *et al.*, 2002).

Em estudo dos extrativos das madeiras de *Dalbergia*, foi identificado um novo composto fenólico do tipo neoflavonóide, denominado de dalnigrin apenas em *D. nigra* (KITE *et al.*, 2010). Na estrutura molecular desse composto, estão presentes anéis aromáticos e ligações C=O relacionadas às regiões do espectro NIR que foram importantes para discriminação entre as duas espécies (WORKMAN & WEYER, 2007). Porém, o espectro NIR das madeiras é marcado pela presença de regiões de sobreposições e combinações de absorções dos diferentes compostos que a formam, sendo difícil uma interpretação mais aprofundada que a visual (SHENK *et al.*, 2008). Para se obterem mais informações sobre a influência dos extrativos das madeiras de *D. nigra* e *D. spruceana* na diferença de seus espectros NIR, esses devem ser analisados pela espectroscopia de forma isolada da madeira.

Figura 3 – Conjunto de espectros de *Dalbergia nigra* (linhas vermelhas) e *D. spruceana* (linhas azuis) do grupo de calibração e os *loadings* do primeiro componente (linha verde). Os maiores valores de *loadings* coincidem com as regiões de maior diferença entre os espectros das espécies.

Classificação SIMCA (Soft independent modelling of class analogies)

Pelo método SIMCA, foram construídos modelos para cada uma das espécies, *D. nigra* e *D. spruceana*. Para *D. nigra*, o modelo PCA foi construído com três componentes. Para *D. spruceana*, o modelo foi construído com dois componentes.

Foram classificadas corretamente, as duas amostras de *D. spruceana* e cinco das seis amostras de *D. nigra*. A **Figura 4** mostra a distância das amostras do grupo de calibração para cada um dos modelos e a distribuição das amostras do grupo de validação dentro dos modelos. A amostra não identificada como *D. nigra* (BCTw 18776) encontra-se afastada dos dois modelos. Apesar disto, a distância euclidiânica dessa amostra para o modelo *D. nigra* ($d = 0,11$) é menor que para o modelo *D. spruceana* ($d = 0,18$).

Figura 4 – Distância euclidiana ortogonal das amostras para os modelos (Si). ■ amostras de *Dalbergia nigra*. ● amostras de *D. spruceana*. Os símbolos cheios são amostras do grupo de calibração e os vazios são as amostras do grupo de validação.

A **Figura 5** representa os dois parâmetros utilizados para classificação das amostras do grupo de validação no modelo *D. nigra*: a distância euclidiana ortogonal para o modelo (Si) e a distância da projeção para o centro do modelo (Hi). No quadrante destacado em cinza, que representa o limite de significância de 5%, estão as amostras designadas como *D. nigra*. A distância das amostras de *D. spruceana* para o modelo encontra-se dentro do limite de significância, porém a distância da projeção para o centro do modelo é muito maior do que o limite.

A amostra BCTw 18776 representa um *outlier*, estando distante dos dois modelos. Observando novamente a amostra, notou-se que se trata de um segmento coletado próximo a medula, existindo a possibilidade de se tratar de madeira de galho e contendo lenho juvenil. VIA *et al.*, (2003) relataram que modelos baseados no espectro NIR de lenho adulto são mais imprecisos quando utilizados para estimar as propriedades do lenho juvenil. Os autores sugerem utilizar modelos diferentes para cada situação. A construção de um modelo, incorporando o espectro NIR de mais amostras representativas das variações radiais do tronco da árvore pode melhorar a capacidade de classificação de *D. nigra*. Porém, deve-se considerar que a maior parte das madeiras de *Dalbergia* comercializadas são provenientes de lenho adulto.

Portanto, a espectroscopia NIR possui potencial para separar tais espécies na fiscalização de lotes de madeiras.

Figura 5 – Distâncias das amostras do grupo de validação para o modelo *Dabergia nigra*. A área destacada em cinza indica o limite de 5% de significância do modelo. □ amostras de *D. nigra*. ○ amostras de *D. spruceana*. Si - distância euclidiana ortogonal até o modelo. Hi - distância da projeção ao centro do modelo.

Conclusões

Os resultados do presente estudo mostraram que com a espectroscopia de infravermelho-próximo foi possível distinguir as madeiras de *Dalbergia nigra* daquelas de *D. spruceana*. No resultado da análise de componentes principais, as duas espécies foram separadas pelo primeiro componente. Os comprimentos de onda mais relacionados a esse componente se localizam nas regiões do espectro NIR com maior diferença entre as duas espécies (ao redor de 1460 nm e 1925 nm, e na região de 1650 nm à 1850 nm).

Com a classificação SIMCA, foi possível identificar corretamente todas as amostras de *D. spruceana* e cinco em seis amostra de *D. nigra*. A amostra de *D. nigra* não identificada na classificação SIMCA trata-se de um segmento de lenho juvenil e, possivelmente por isso, apresenta comportamento distinto das outras amostras.

Por fim, a espectroscopia NIR representa uma ferramenta com grande potencial para auxiliar na identificação correta das madeiras de *D. nigra* comercializadas.

Considerações finais

No presente estudo verificou-se o potencial da espectroscopia de infravermelho-próximo (NIR) para predição da densidade básica e para identificação de madeiras neotropicais.

Considerando as características anatômicas e a densidade básica da madeira, esta última foi a que apresentou maior influência nas variações do espectro NIR. Os modelos de calibração para estimá-la mostraram que é possível utilizar a espectroscopia NIR na classificação de madeiras de diferentes espécies.

No setor florestal brasileiro, a aplicação dessa técnica para estimar as propriedades da madeira de árvores nativas no manejo florestal, possibilitaria a avaliação da qualidade dessas antes de sua derrubada. Contudo, a influência do teor de umidade da madeira precisa ser mais estudada. Para coníferas, as calibrações obtidas com o espectro de madeira verde possuíam erro de predição maior que as obtidas com a madeira seca, mas mesmo assim serviram para o propósito de classificação (THYGESEN, 1994; SCHIMLECK *et al.*, 2003a). Estudos semelhantes na madeira de angiospermas são necessários para determinar o efeito do teor de umidade em modelos para avaliação de propriedades físicas da madeira de árvores de plantações ou de programas de manejo florestal.

Já o uso da espectroscopia NIR em lotes de madeira serrada pode ser útil como forma de avaliar as propriedades como a densidade básica, em cada peça, sem a necessidade de retirada de amostras. Tal aplicação possibilitaria o controle de qualidade e melhoria dos processos industriais na linha de produção de materiais derivados da madeira como painéis de partículas, chapas de fibras e outros. Apesar da técnica ser superficial, a rapidez com que se adquire o espectro torna possível amostrar diferentes regiões de uma peça de madeira, podendo ser obtida uma representatividade maior do que aquela obtida com a retirada de amostras para determinação da densidade básica pelo método de referência, no qual é determinado a massa e o volume de corpos-de-prova.

Os resultados do presente estudo também mostraram que a maior parte das características anatômicas importantes para identificação de madeiras possui baixa relação com o espectro NIR. A espectroscopia NIR é uma metodologia de análise química e, apesar da influência de aspectos físicos das amostras como a rugosidade, os pré-tratamentos reduzem o efeito do espalhamento. A madeira possui uma composição química complexa, mesmo em suas moléculas mais abundantes como a celulose e a lignina. Além disso, os extrativos são muito variáveis entre as madeiras, com sua composição estando relacionada ao espectro NIR. Estudos posteriores como o de HORI e SUGIYAMA (2003), que utilizem a espectroscopia de infravermelho acoplada à microscopia poderão fornecer mais informações sobre a influência das características anatômicas da madeira nas variações do espectro NIR.

Por outro lado, verificou-se que a espectroscopia NIR pode ser utilizada como ferramenta complementar no processo de identificação. Com o espectro NIR foi possível a discriminação da madeira de duas espécies (*Dalbergia nigra* e *D. spruceana*) com características anatômicas muito semelhantes. Por tal fato, é interessante estudar a aplicação da espectroscopia NIR para discriminação de espécies de outros grupos cujas madeiras são de difícil distinção pelas características anatômicas.

Em alguns desses grupos, as madeiras apresentam grande variabilidade das propriedades de importância tecnológica como a densidade de massa e a durabilidade natural, como por exemplo as madeiras do gênero *Qualea*. Em outros, assim como no caso da madeira de *D. nigra*, uma ou algumas das espécies do gênero possuem restrições legais do corte e a correta identificação em relação às outras espécies do grupo é necessária para uma eficiente fiscalização.

Desse modo, principalmente quando se trata de sua aplicação em madeiras de angiospermas neotropicais, a espectroscopia NIR, ainda está no começo do seu desenvolvimento, mesmo com suas duas décadas de aplicação em produtos florestais. Mais estudos com estas madeiras são necessários visando a utilização mais ampla dessa metodologia.

Conclusões gerais

Os resultados do presente estudo permitem concluir que:

1. A maioria das características anatômicas escolhidas, apresentou baixa relação com o espectro NIR e não foi verificado o agrupamento das amostras selecionadas que apresentavam arranjo do parênquima axial semelhante.
2. A densidade básica da madeira possui maior relação com o espectro NIR que as características anatômicas. Logo, a espectroscopia NIR mostrou-se uma potencial ferramenta para estimar essa propriedade independente da espécie e das variações das características anatômicas das madeiras.
3. A espectroscopia NIR mostrou grande potencial para discriminação de *Dalbergia nigra* e *D. spruceana*, madeiras com características anatômicas semelhantes e portanto difícil identificação.
4. Por fim, a espectroscopia NIR apresenta grande potencial como técnica no setor florestal para identificação e predição de propriedades das madeiras nativas.

Resumo

A madeira é uma excelente matéria-prima renovável, sendo empregada como fonte de celulose e na construção civil, e sendo usada ainda como combustível. Contudo, as propriedades da madeira variam muito entre as espécies. Logo, saber a qual espécie pertence a madeira, assim como algumas de suas propriedades é essencial para um planejamento adequado de sua aplicação, evitando desperdícios e melhorando a qualidade dos produtos derivados do material. No presente estudo, analisou-se a aplicação da espectroscopia de infravermelho-próximo (NIR) na identificação e predição de propriedades físicas de madeiras nativas ou plantadas no Brasil, as quais apresentam grande variação entre suas propriedades e características anatômicas. Primeiramente, foi verificada a relação do espectro NIR com a densidade básica e algumas das características anatômicas importantes para identificação de madeiras, em especial aquelas ligadas aos raios parênquimáticos. Em seguida, com a espectroscopia NIR, foram desenvolvidos modelos para predição da densidade básica em madeiras de várias espécies brasileiras. Por fim, aplicou-se a espectroscopia NIR para discriminação entre as madeiras de *Dalbergia nigra* e *D. spruceana*, as quais são muito semelhantes em aspecto e características anatômicas. Os resultados sugerem que a espectroscopia de infravermelho-próximo é uma potencial ferramenta para classificação das diferentes madeiras brasileiras de acordo com suas propriedades físicas. Os resultados sugerem ainda uma metodologia auxiliar no processo de identificação pela anatomia do lenho.

Abstract

Wood is an excellent renewable raw material, used as fuel, pulp and as building material. However, the properties of wood vary widely among species. Therefore, knowing the wood' species as well as some of its properties is essential for proper planning of its application, avoiding waste and improving the quality of wood based products. In this study it was analysed the application of the near infrared spectroscopy (NIR) to identification and prediction of physical properties of native or planted timbers from Brazil, which show great variation on their properties and anatomical features. First, it was verified the relationship between the NIR spectrum and the basic density as well as some important anatomical features for wood identification, especially those related to ray parenchyma. Then, using NIR spectroscopy, models were developed to predict the wood basic density from various Brazilian species. It was also applied NIR spectroscopy to separate the woods from *Dalbergia nigra* and *D. spruceana*, two woods that are very similar in appearance and anatomical features. The results suggest that near-infrared spectroscopy is a potential tool for classification of various Brazilian woods based on their physical properties, as well as an auxiliary method in wood anatomy identification.

Referências Bibliográficas

Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. NBR 7190 Projeto de estruturas de madeira. Rio de Janeiro, 1997.

ACUNA, M. A.; MURPHY, G. E. Use of near infrared spectroscopy and multivariate analysis to predict wood density of Douglas-fir from chain saw chips. **Forest Products Journal**, v. 56, n. 11/12, p. 67-72, 2006.

ADEDIPE, O. E.; DAWSON-ANDOH, B.; SLAHOR, J.; OSBORN, L. Classification of red oak (*Quercus rubra*) and white oak (*Quercus alba*) wood using a near infrared spectrometer and soft independent modelling of class analogies. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 16, p. 49-57, 2008.

ARAÚJO, P. A. DE M.; FILHO, A. DE M. Estrutura das madeiras de Caryocaraceae. **Arquivos do Jardim Botânico do Rio de Janeiro**, v. 19, p. 5-47, 1973.

BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVANT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program. **Annals of Forest Science**, v. 59, p. 479-490, 2002.

BLANCO, M.; COELLO, J.; ITURRIAGA, H.; MASPOCH, S.; PEZUELA, C. DE LA. Effect of data preprocessing methods in near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for the determination of the active compound in a pharmaceutical preparation. **Applied Spectroscopy**, v. 51, n. 2, p. 240-245, 1997.

BRASHAW, B. K.; BUCUR, V.; DIVOS, F.; *et al.* Nondestructive Testing and Evaluation of Wood: A Worldwide Research Update. **Forest Products Journal**, v. 59, n. 3, p. 7-14, 2009.

BRUNNER, M.; EUGSTER, R.; TRENKA, E.; BERGAMIN-STROTZ, L. FT-NIR spectroscopy and wood identification. **Holzforschung**, v. 50, n. 2, p. 130-134, 1996.

CARNEIRO, M. E. **Classificação de lâminas de madeira de *Pinus* spp por espectroscopia óptica**. Dissertação de mestrado. p. 97. Curitiba, 2008.

CHIMELO, J. P.; ZENID, G. J.; MIRANDA, M. J. DE A. C.; CECCANTINI, G. C. T. IMAC - Identificação de madeiras brasileiras com auxílio do computador. Congresso Florestal Panamericano. **Anais**. p.641-643. Curitiba: Sociedade Brasileira de Silvicultura (SBS), 1993.

Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora - CITES. Base de dados disponível em <<http://www.cites.org>> 1992. Acessado em 7/02/2011.

IAWA COMMITTEE. List of microscopic features for hardwood identification. **IAWA Bulletin**, v. 10, n. 3, p. 219-332, 1989.

CORADIN, V. T. R.; CAMARGOS, J. A. A.; CHRISTO, A. G. Madeiras Comerciais do Brasil. . Brasília: Serviço Florestal Brasileiro, 2009. CD-ROM.

CORADIN, V. T. R.; MUÑIZ, G. I. B. DE. Normas de procedimentos em estudos de anatomia de madeira: I. Angiospermae. II. Gimnospermae. **Laboratório de Produtos Florestais - Série Técnica**, v. 15, p. 1-19, 1992.

DAHM, D. J.; DAHM, K. D. The physics of near-infrared scattering. In: P. Williams; K. Norris (Eds.); **Near-infrared Technology in the agricultura and food industries**. 2nd ed., p.296. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, INC, 2004.

DEFO, M.; TAYLOR, A. M.; BOND, B. Determination of moisture content and density of fresh-sawn red oak lumber by near infrared spectroscopy. **Forest Products Journal**, v. 57, n. 5, p. 68-72, 2007.

DHANOA, M. S.; LISTER, S. J.; SANDERSON, R.; BARNES, R. J. The link between Multiplicative Scatter Correction (MSC) and Standard Normal Variate (SNV) transformations of NIR spectra. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 2, p. 43-47, 1994.

DÉTIENNE, P.; JACQUET, P. **Atlas d'identification des bois de l'amazone et des régions voisines**. p.640. Nogent-sur-Marne: Centre Technique Forestier Tropical, 1983.

EVERT, R. F. **Esau's Plant AnatomyDevelopment**. 3rd ed., p.607, 2006.

GASSON, P.; MILLER, R. B.; STEKEL, D. J.; WHINDER, F.; ZIEMINSKA, K. Wood identification of *Dalbergia nigra* (CITES Appendix I) using quantitative wood anatomy, principal components analysis and naive Bayes classification. **Annals of botany**, v. 105, n. 1, p. 45-56, 2010.

GELADI, P.; MACDOUGALL, D.; MARTENS, H. Linearization and scatter-correction for near-infrared reflectance spectra of meat. **Applied Spectroscopy**, v. 39, n. 3, p. 491-500, 1985.

GILLER, C. A.; LIU, H.; GURNANI, P.; *et al.* Validation of a near-infrared probe for detection of thin intracranial white matter structures. **Journal of neurosurgery**, v. 98, n. 6, p. 1299-1306, 2003.

GROOT, P. DE. **Chemometrical Contributions Extending the Application of Near-Infrared and Raman Spectroscopy**. p.120. Apeldoorn: VDA, 2004.

HAUKSSON, J. B.; BERGQVIST, G.; BERGSTEN, U.; SJOSTROM, M.; EDLUND, U. Prediction of basic wood properties for Norway spruce. Interpretation of Near Infrared Spectroscopy data using partial least squares regression. **Wood Science and Technology**, v. 35, p. 475-485, 2001.

HAYGREEN, J. G.; BOWYER, J. L. **Forest products and wood science: a introduction**. 2nd ed., p.500. Ames: Iowa State University Press, 1989.

HEIN, P. R. G.; CAMPOS, A. C. M.; TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; CHAIX, G. Near Infrared Spectroscopy for estimating wood basic density in *Eucalyptus urophylla* and *Eucalyptus grandis*. **Cerne**, v. 15, n. 2, p. 133-141, 2009.

HINDLE, P. H. Historical Development. In: D. A. Burns; E. W. Ciurczak (Eds.); **Handbook of Near-Infrared Analysis**. 3rd ed., p.3-6. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008.

HOADLEY, R. B. **Identifying wood: accurate results with simple tools**. p.223. Newtown: The Taunton Press, 1990.

HORI, R.; SUGIYAMA, J. A combined FT-IR microscopy and principal component analysis on softwood cell walls. **Carbohydrate Polymers**, v. 52, n. 4, p. 449-453, 2003.

HRUSCHKA, W. R. Data analysis: Wavelength selection methods. In: P. Williams; K. Norris (Eds.); **Near-infrared Technology in the agricultura and food industries**. 2nd ed., p.296. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, INC, 2004.

INDAHL, U. G.; SAHNI, N. S.; KIRKHUS, B.; NÆS, T. Multivariate strategies for classification based on NIR-spectra with application to mayonnaise. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 49, p. 19-31, 1999.

InsideWood. (2004 continua). Base de dados disponível em <<http://insidewood.lib.ncsu.edu/search>> Acessado em 7/02/2011.

Instituto de Pesquisa Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT. Madeira: o que é e como pode ser processada e utilizada. **Boletim ABPM 37**. São Paulo, 1985.

JONES, P. D.; SCHIMLECK, L. R.; PETER, G F; DANIELS, R. F.; III, A. C. Nondestructive estimation of *Pinus taeda* L. wood properties for samples from a wide range of sites in Georgia. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 35, p. 85-92, 2005.

JONES, P. D.; SCHIMLECK, L. R.; PETER, G. F.; DANIELS, R. F.; CLARK III, A. Non-destructive estimation of *Pinus taeda* L tracheid morphological characteristics for samples from a wide range of sites in Georgia. **Wood Science and Technology**, v. 39, n. 7, p. 529-545, 2005.

KELLEY, S. S.; RIALS, T. G.; SNELL, R.; GROOM, L. H.; SLUITER, A. Use of near infrared spectroscopy to measure the chemical and mechanical properties of solid wood. **Wood Science and Technology**, v. 38, n. 4, p. 257-276, 2004.

KITE, G. C.; GREEN, P. W. C.; VEITCH, N. C.; *et al.* Dalnigrin, a neoflavonoid marker for the identification of Brazilian rosewood (*Dalbergia nigra*) in CITES enforcement. **Phytochemistry**, v. 71, n. 10, p. 1122-1131, 2010.

KRIBS, D. A. **Commercial foreign woods on the american market**. p.203. Ann Arbor: Edwards Brothers, INC., 1959.

LIMA, H. C. *Dalbergia* in: Lista de Espécies da Flora do Brasil. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. 2010. Base de dados disponível em <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/2010/FB022915>>. Acessado em 7/2/2011

LOPEZ, G. A. C.; MILANO, S. Avaliação da durabilidade natural da madeira e de produtos usados na sua proteção. In: E. S. Lepage (Ed.); **Manual de preservação de madeiras**. p.708. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1986.

MAGALHÃES, W. L. E.; PEREIRA, J. C. D.; MUÑIZ, G. I. B. DE; KLOCK, U.; SILVA, J. R. M. DA. Determinação de Propriedades Químicas e Anatômicas de Madeira com o Uso da Reflexão Difusa de Infravermelho Próximo. **Boletim de Pesquisa Florestal, Colombo**, v. 50, p. 25-36, 2005.

MAINIERI, C.; CHIMELO, J. P. **Ficha de características das madeiras brasileiras**. p.418. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1989.

MAINIERI, C.; CHIMELO, J. P.; ANGYALOSSY, V. **Manual de identificação das principais madeiras comerciais brasileiras**. p.241. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1983.

MARK, H. Qualitative near-infrared analysis. In: P. Williams; K. Norris (Eds.); **Near-infrared Technology in the agricultura and food industries**. 2nd ed., p.296. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, INC, 2004.

MARTENS, H.; NÆS, T. Multivariate calibration by data compression. In: P. Williams; K. Norris (Eds.); **Near-infrared Technology in the agricultura and food industries**. 2nd ed., p.296. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, INC, 2004.

METCALFE, C. R.; CHALK, L. **Anatomy of the dicotyledons**. 1st ed., p.1500. Oxford: Clarendon Press, 1950.

MICHELL, A. J. Pulpwood quality estimation by near-infrared spectroscopic measurements on eucalypt woods. **Appita Journal**, v. 48, n. 6, p. 425-428, 1995.

MILLER, C. E. Chemical principles of near-infrared technology. In: P Williams; K. Norris (Eds.); **Near-infrared Technology in the agricultura and food industries**. 2nd ed., p.19-37. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, INC, 2004.

MILLER, R. B.; WIEMANN, M. C. Separation of *Dalbergia nigra* from *Dalbergia spruceana*. **Research Paper FPL-RP**, v. 632, p. 1-5. Madison, WI, 2006.

NAIR, P.; LODDER, R. A. Near-IR Identification of woods for restoration of historic buildings and furniture. **Applied Spectroscopy**, v. 47, n. 3, p. 287-291, 1993.

NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** Tese de doutorado. Curitiba, 2005.

NÆS, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, TO.; DAVIES, T. **A user-friendly guide to Multivariate Calibration and Classification**. p.344. Chichester, UK: NIR publications, 2004.

PASQUINI, C. Review Near Infrared Spectroscopy : Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198-219, 2003.

PASTORE, T. C. M.; BRAGA, J. W. B.; CORADIN, V. T. R.; *et al.* Near infrared spectroscopy (NIRS) as a potential tool for monitoring trade of similar woods: Discrimination of true mahogany, cedar, andiroba, and curupixá. **Holzforschung**, v. 65, n. 1, p. 73-80, 2011.

POKE, F.; RAYMOND, C. Predicting Extractives, Lignin, and Cellulose Contents Using Near Infrared Spectroscopy on Solid Wood in *Eucalyptus globulus*. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 26, n. 2, p. 187-199, 2006.

RECORD, S. J.; HESS, R. W. **Timbers of the new world**. p.640. New Haven: Yale University Press, 1943.

RISBRUDT, C. D. Wood and Society. In: R. M. Rowell (Ed.); **Handbook of wood chemistry and wood composites**. p.473. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.

Sociedade Brasileira de Silvicultura - SBS. **Fatos e Números do Brasil Florestal**. p.93. São Paulo, 2008.

SCHIMLECK, L. R. Near-infrared spectroscopy : a rapid non-destructive method for measuring wood properties, and its application to tree breeding. **New Zealand Journal of Forestry Science**, v. 38, p. 14-35, 2008.

SCHIMLECK, L. R.; DORAN, J. C.; RIMBAWANTO, A. Near infrared spectroscopy for cost effective screening of foliar oil characteristics in a *Melaleuca cajuputi* breeding population. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 51, n. 9, p. 2433-7, 2003a.

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. R.; EVANS, R.; MATHESON, A. C. Estimation of *Pinus radiata* D. Don clear wood properties by near-infrared spectroscopy. **Journal of Wood Science**, v. 48, p. 132-137, 2002.

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

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, 2001b.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R.; ILIC, J. Application of near infrared spectroscopy to the extracted wood of a diverse range of species. **IAWA Journal**, v. 24, n. 4, p. 429 - 438, 2003b.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R.; JONES, P. D.; *et al.* Estimation of Microfibril angle and stiffness by near infrared spectroscopy using sample sets having limited wood density variation. **IAWA Journal**, v. 26, n. 2, p. 175 -187, 2005.

SCHIMLECK, L. R.; MICHELL, A. J.; RAYMOND, C. A. Estimation of basic density of *Eucalyptus globulus* using near-infrared spectroscopy. , v. 201, n. 1995, p. 194-201, 1999.

SCHIMLECK, L. R.; MORA, C.; DANIELS, R. F. Estimation of the physical wood properties of green *Pinus taeda* radial samples by near infrared spectroscopy. , v. 2305, p. 2297-2305, 2003b.

SCHIMLECK, L. R.; TYSON, J.; JONES, P. D.; *et al.* *Pinus taeda* L. wood property calibrations based on variable numbers of near infrared spectra per core and cores per plantation. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 15, n. 4, p. 261, 2007.

SHENK, J. S.; WORKMAN, J.; WESTERHAUS, M. O. Application of NIR Spectroscopy to Agricultural Products. In: D. A. Burns; E. W. Ciurczak (Eds.); **Handbook of Near-Infrared Analysis**. 3rd ed., p.836. CRC Press, 2008.

SIAU, J. F. **Flow in wood**. p.131. Syracuse: Syracuse University Press, 1971.

SIESLER, H. W. Introduction. In: H. W. Siesler; Y. Ozaki; S. Kawata; H. M. Heise (Eds.); **Near-Infrared Spectroscopy Principles, Instruments, Applications**. p.1-73. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

SIMPSON, W.; TENWOLDE, A. Physical Properties and Moisture Relations of Wood. **Wood Handbook: wood as an engineering material**. p.1-24. Madison, WI: Forest Products Laboratory, USDA Forest Service, 1999.

SO, C.-LEUNG; VIA, B. K.; GROOM, L. H.; *et al.* Near infrared spectroscopy in the forest products industry. **Forest Products Journal**, v. 54, n. 3, p. 6-16, 2004.

SOTELO, F. F. **Aplicação da espectroscopia de Infravermelho próximo na caracterização de petróleo. Simulação de uma unidade de destilação atmosférica**. Tese de doutorado. São Paulo, 2006.

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

TSUCHIKAWA, S. A Review of Recent Near Infrared Research for Wood and Paper. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 42, n. 1, p. 43-71. 2007.

TSUCHIKAWA, S.; HAYASHI, K.; TSUTSUMI, S. Application of NIRS to wood. In: I. Murray; I. A. Cowe (Eds.); **Making Light Work: Advances in Near infrared Spectroscopy**. p.569-576. Weinheim: VCH, 1991.

TSUCHIKAWA, S.; INOUE, K.; NOMA, J. Application of near-infrared spectroscopy to wood discrimination. **Journal of Wood Science**, v. 49, p. 29-35, 2003.

VARTY, N. 1998. *Dalbergia nigra*. in: **IUCN 2010. IUCN Red List of Threatened Species**. Versão 2010.4. Base de dados disponível em <www.iucnredlist.org> . Acessado em 7/2/2011.

VIA, B. K.; SHUPE, T. F.; STINE, M.; SO, C.-LEUNG; GROOM, L. H. Tracheid length prediction in *Pinus palustris* by means of near infrared spectroscopy: the influence of age. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 63, n. 3, p. 231-236, 2005.

VIA, B. K.; SHUPE, TODD F; GROOM, L. H.; STINES, M.; SO, C. LEUNG. Multivariate modelling of density, strength and stiffness from near infrared spectra for mature, juvenile and pith wood of longleaf pine (*Pinus palustris*). **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 11, p. 365-378, 2003.

VIANA, L. C.; TRUGILHO, P. F.; HEIN, P. R. G.; LIMA, J. T.; SILVA, J. R. M. DA. Predicting the morphological characteristics and basic density of *Eucalyptus* wood using the NIRS technique. **Cerne**, v. 15, n. 4, p. 421-429, 2009.

VREDENBREGT, M. J.; MOOIBROEK, D.; HOOGERBRUGGE, R. Your Viagras: Genuine, Imitation, or Counterfeit? In: D. A. Burns; E. W. Ciurczak (Eds.); **Handbook of Near-Infrared Analysis**. 3rd ed., p.631-645. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008.

WHEELER, E. A.; BAAS, P.; RODGERS, S. Variations in dicot wood anatomy: a global analysis based on the insidewood database. **IAWA Journal**, v. 28, n. 3, p. 229-258, 2007.

WHEELER, E. A.; PEARSON, R. G.; LAPASHA, C. A.; ZACK, T.; HATLEY, W. General Unknown Entry and Search System. Raleigh: Agricultural Research Service, 1986.

WIEDENHOEFT, A. C.; MILLER, R. B. Structure and Function of Wood. In: R. M. Rowell (Ed.); **Handbook of wood chemistry and wood composites**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.

WILLIAMS, P. C. **Implementation of near-infrared technology** (P. C. Williams & K. Norris, Eds.). 2nd ed., p.296. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, INC, 2004.

WILLIAMS, P. C.; SOBERING, D. C. Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 1, p. 25-32, 1993.

WILLIAMS, PHIL; NORRIS, K. (EDS.). **Near-infrared technology in the agricultural and food industries**. 2nd ed., p.296. St. Paul: American Association of Cereal Chemists, INC, 2004.

WINANDY, J. E. Wood Properties. In: C. J. Arntzen (Ed.); **Encyclopedia os Agricultural Science**. 1st ed., v. 4, p.549-561. Orlando, FL: Academic Press, 1994.

WORKMAN, J.; WEYER, L. **Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy**. p.345. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007.

ZENID, G. J. **Identificação e grupamento das madeiras serradas empregadas na construção civil**. Dissertação de mestrado. Piracicaba, 1997.