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

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.

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 mecância 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 Brasil[1]), 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 espectofotômetros 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).

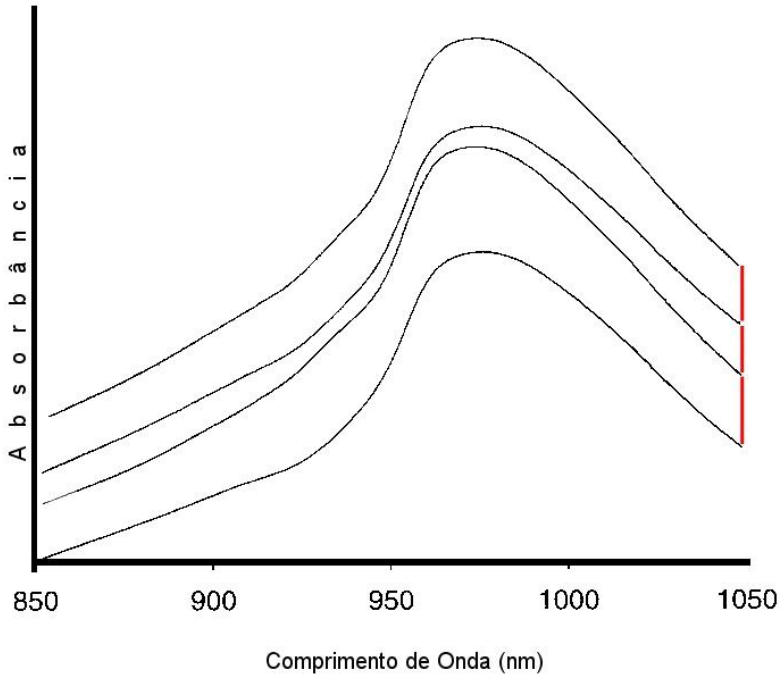

Figura 1 – Exemplo de espectros sem pré-tratamento. As linhas vermelhas no lado esquerdo mostram o deslocamento vertical entre os espectros. Modificado de NÆS *et al.*, (2004).

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 similaridadaes 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 construidas 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) quando 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*.

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 espectrocopia NIR apresenta grande potencial como técnica no setor florestal para identificação e predição de propriedades das madeiras nativas.

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.

ARAUJO, 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'amazonie 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 Spectro- scopy 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: Wavelenght 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 radiate* 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. Syaracuse: Syaracuse 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 techonology 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.