

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA MADEIRA DE
Eucalyptus urophylla POR MEIO DA ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

PAULO RICARDO GHERARDI HEIN

2008

PAULO RICARDO GHERARDI HEIN

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA MADEIRA DE
Eucalyptus urophylla POR MEIO DA ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Prof. Ph.D. José Tarcísio Lima

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL
2008

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Hein, Paulo Ricardo Gherardi.

Avaliação das propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla* por meio da espectroscopia no infravermelho próximo / Paulo Ricardo Gherardi Hein. - Lavras : UFLA, 2008.

75 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Lavras, 2008.

Orientador: José Tarcísio Lima.

Bibliografia.

1. Madeira. 2. *Eucalyptus urophylla*. 3. Propriedades. 4. Espectroscopia no infravermelho próximo. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD - 674.13

PAULO RICARDO GHERARDI HEIN

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA MADEIRA DE
Eucalyptus urophylla POR MEIO DA ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, para obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 7 de agosto de 2008

Prof. Ph.D. Gilles Chaix

CIRAD

Prof. Dr. Matheus Puggina de Freitas

UFLA

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho

UFLA

Prof. Ph.D. José Tarcísio Lima
UFLA
(Orientador)

LAVRAS
MINAS GERAIS – BRASIL

AGRADECIMENTOS

“A ambição envenenou a alma dos homens, ergueu um muro de ódio ao redor do mundo, nos atirou dentro da miséria e também do ódio. Desenvolvemos a velocidade, mas nos fechamos em nós mesmos. As máquinas que trouxeram mudanças nos deixaram desamparados, nossos conhecimentos nos deixaram cínicos, nossa inteligência nos deixou duros e impiedosos. Nós pensamos demais e sentimos muito pouco. Mais do que maquinaria nós precisamos de humanidade, mais do que inteligência precisamos de bondade e compreensão. Sem estas qualidades a vida será violenta e estaremos todos perdidos. O aeroplano e o rádio nos aproximam e a própria natureza destes inventos demonstra a divindade do homem. Exige uma fraternidade universal para a unidade de todos nós.”

Charles Chaplin

À tia Rê e ao tio Toninho, pelo apoio, confiança e carinho,

OFEREÇO

Aos meus pais, Ricardo e Daisy;
aos meus irmãos, Daniel, Dudu, Tatá e Cláudia; as minhas tias Leny e Lélia;
ao meu padrinho Reinaldo e a minha avó Ivone.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores, José Tarcísio Lima e Gilles Chaix, pela seriedade, competência e dedicação na orientação deste trabalho. Muito obrigado pela amizade, pela confiança e pelas oportunidades.

Aos meus pais, Ricardo Rubens Hein e Daisy Maria Gherardi, pelo apoio, confiança e carinho e aos meus queridos tios Antônio Borsoi Filho e Regina Hein, meus “pais de coração”, pela amizade, apoio emocional, financeiro e técnico, pela confiança e pelo carinho.

Ao professor Paulo Fernando Trugilho, pela dedicação e pelas oportunidades. Obrigado pelo convite à visita técnica e pelo treinamento em espectroscopia de NIR na Empresa FEMTO, em São Paulo e pelo curso de análise multivariada, promovido pela CAMO, na Embrapa-Solos do Rio de Janeiro.

Ao pesquisador Alfredo Napoli do CIRAD, pela disponibilidade, atenção e paciência durante nossa estada em Montpellier; ao pesquisador Fabrice Devrieux do CIRAD, pela disponibilidade e dicas importantes em espectroscopia de NIR; ao pesquisador Denis Bastinelli e à Laurent Bonnal, (Cirad-emvt), pelo apoio e disposição; à Thomas Giordanengo, pelas dicas e aos pesquisadores Nicola Macchioni e Michela Nocetti do CNR-IVALSA (Istituto per La Valorizatione Del Legno e delle Specie Arboree), em Firenze na Itália, pela atenção e pela paciência durante o treinamento.

Ao professor Célio Pasquini, do Instituto de Química da UNICAMP, que sempre atendeu, com muita boa vontade e disponibilidade, minhas solicitações, dúvidas solucionadas por email e pessoalmente, além das inúmeras e valiosas dicas.

À amiga Ana Carolina Maioli Campos, pela agradável convivência e aprendizado; ao Renato da Silva Vieira, pela amizade, disponibilidade e

presteza; à professora de francês Karine Dennis, pela amizade, pelos passeios e momentos engraçados e ao amigo Luc Martin, pela hospedagem e pela agradável convivência durante os 11,5 meses em Montpellier.

Ao pessoal do laboratório de Ciência e Tecnologia da madeira da UFPA: Selma, Edy, Polliana, Vássia, Alessandra, Vanessa, Gabi, Lívia Soragi, Carlos Rogério, Marisa, Marina, Luana, Raphael, Juliana, Marcelo, Pedro Paulo, Petusk, Clécio, Meire, Luciana, Stella, Érica, Michelle, Natalie, Allan, Gabriel, Rogério, Simone, Nerci, Vânia, Natália, Natálie, Kallienny, Thaísa, Andressa, Hudson, Iêdo, Thiago Monteiro, Thiago, Victor, Thiza, Lívia, Andressa, Betão, Clair, Juninho, Franciane, Claret, Bira, Gilson, Hernani, Nory, Lu e Meire, Cris, Héber, Chica, Marluce, Teresinha, Rose e Seu Zé.

Aos colegas de turma: Mauro, Izaías, Rodrigo, Andréia, Guto, Daniele, Denis, Gabriel, Emílio, Grazianne, Pira, Ingrid, Rafaela, Maestro, Grandão, Letícia, Luiz Czank, Mayesse, Rodrigo, Regis, Simone, Anna Hoffmann, Sandrinho, Letícia, Piu, Bob, Crec e, em especial, aos amigos Leonardo Massamitsu Ogusuku, Ricardo Ayres Loschi, pelo companheirismo e amizade.

Aos colegas da República Casa Rosa: Lucas (Agro), Bruno, Carnevalle, Lamartine, Paulo Henrique, Mudinho, Durok, Leoconha, Lucas (Adm), Philippe, Tatu, Ricardo, Flávio, Josué Animal, Guilherme Cachaça, Tripa seca e Quase nada, e às colegas da República Curva di Rio: Aline, Selma, Bel, Natalie e Michele, pela amizade, convivência e lições de vida.

À Aline Marques Mesquita, pela convivência, conversas, passeios e momentos felizes. Você se tornou pessoa muito especial pra mim!

À Universidade Federal de Lavras, ao CIRAD e ao INRA, que cordialmente me receberam em suas instalações, propiciando a execução deste trabalho; à Commission European, pela concessão da bolsa no primeiro ano de mestrado e à CAPES, pela concessão da bolsa no segundo ano e

Ao inventor da bicicleta.

SUMÁRIO

Resumo.....	i
Abstract.....	ii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	2
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	3
3.1 O gênero Eucalyptus: considerações gerais	3
3.2 Caracterização da madeira	3
3.3 Propriedades químicas da madeira.....	4
3.3.1 Teor de lignina	4
3.3.2 Relaçãoiringil/guaiacil (S/G).....	6
3.3.3 Teor de extrativos	7
3.4 Propriedades físicas da madeira.....	8
3.4.1 Densidade básica da madeira	8
3.5 Técnicas espectroscópicas	9
3.6 Espectroscopia no infravermelho próximo	10
3.7 Princípios da medição NIRS	11
3.8 NIRS e a madeira	16
3.9 Vantagens e limitações da técnica	18
3.10 Quimiometria	20
3.11 Análise dos componentes principais.....	21
3.12 Calibração do modelo	23
3.13 Validação da calibração	25
3.13.1 Validação externa.....	25
3.13.2 Validação cruzada.....	25
3.14 Parâmetros de calibração	26
3.14.1 Pré-tratamento espectral.....	26
3.14.2 Seleção de comprimentos de onda.....	29
3.14.3 Detecção e descarte de outliers	30
3.14.4 Definição do número de componentes principais.....	32

4	MATERIAL E MÉTODOS	34
4.1	Origem do material e amostragem	34
4.2	Preparação dos corpos-de-prova	35
4.3	Parâmetros de aquisição espectral.....	36
4.4	Leitura dos espectros na madeira	38
4.5	Análises químicas e físicas de referência.....	39
4.6	Estatística multivariada.....	40
4.7	Seleção das calibrações.....	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1	Características de crescimento	43
5.2	Análises químicas da madeira do lote de calibração.....	43
5.3	Análises físicas da madeira do lote de calibração.....	45
5.4	Correlação entre os resultados das análises químicas	46
5.5	Informação espectral	47
5.5.1	Espectros da madeira	47
5.5.2	Análise dos componentes principais dos espectros de calibração.....	48
5.6	Calibração multivariada	49
5.6.1	Calibração para teor de lignina klason.....	49
5.6.2	Calibração para teor de lignina solúvel em ácido	52
5.6.3	Calibração para teor de lignina total	53
5.6.4	Calibração para teor de extrativos.....	54
5.6.5	Calibração para relação S/G	55
5.6.6	Calibração para densidade básica da madeira.....	56
5.7	Modelos de calibração utilizados para predição	59
5.8	Predição das propriedades químicas da madeira.....	59
5.9	Predição da densidade básica da madeira	61
6	CONCLUSÕES	63
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Representação esquemática da lignina.....	5
FIGURA 2	Descrição do espectro eletromagnético.....	9
FIGURA 3	Esquema da absorção de luz por um material qualquer	12
FIGURA 4	Esquema de um espectrômetro de transmitância	13
FIGURA 5	Esquema de um polímero e seus modos vibracionais	14
FIGURA 6	Espectros de infravermelho próximo da madeira de <i>Eucalyptus</i> e regiões de sobreposição e combinação das bandas de absorção.....	15
FIGURA 7	Espectros originais da madeira de <i>E. urophylla</i>	27
FIGURA 8	Espectros de <i>E. urophylla</i> , sob tratamento da 1ª derivada + snv	28
FIGURA 9	Espectros de <i>E. urophylla</i> , sob tratamento da 2ª derivada.....	28
FIGURA 10	Variação de diâmetros das amostras e esquema de corte.....	34
FIGURA 11	Moinho, granulometria do pó de madeira e verificação da temperatura após operação de moagem	36
FIGURA 12	Espectrômetro Bruker Vector 22/NI e esquema NIRS.	37
FIGURA 13	Padrão de medidas, temperatura e umidade da sala de climatização e aquisição espectral na madeira sólida	38
FIGURA 14	Amostras moídas e <i>spinning cup</i>	39
FIGURA 15	Relação entre lignina solúvel em ácido e a relação S/G	47
FIGURA 16	Espectros de reflexão difusa da madeira.....	48

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Bandas de absorção do infravermelho próximo	29
TABELA 2	Tipos de espectro	39
TABELA 3	Faixa de número de ondas utilizado na calibração.....	41
TABELA 4	Características de crescimento de 341 <i>Eucalyptus urophylla</i> , aos 14 anos (altura - HT169 e circunferência à altura do peito – C169).....	43
TABELA 5	Resumo das análises químicas da madeira do lote de calibração...	44
TABELA 6	Resumo das análises físicas da madeira do lote de calibração.....	45
TABELA 7	Correlação entre os resultados das análises químicas	46
TABELA 8	Porcentagem de variância (var) e porcentagem de variância acumulada (var ac) para a análise de PCA dos quatro tipos de espectro. ...	49
TABELA 9	Calibrações para o teor de lignina.....	50
TABELA 10	Calibrações para teor de lignina solúvel em ácido.....	52
TABELA 11	Calibrações para teor de lignina total.....	53
TABELA 12	Calibrações para teor de extrativos	54
TABELA 13	Calibrações para relação S/G	56
TABELA 14	Calibrações para densidade básica da madeira	56
TABELA 15	Calibrações para propriedades químicas e físicas da madeira	59
TABELA 16	Predições das características químicas das madeiras	60
TABELA 17	Predições de densidade básica da madeira.....	61

RESUMO

HEIN, Paulo Ricardo Gherardi. **Avaliação das propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla* por meio da espectroscopia no infravermelho próximo.** 2008. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

Companhias florestais, como as produtoras de polpa celulósica e papel, aço e madeiras em geral, requerem métodos rápidos e precisos que possam ser aplicados em um grande número de amostras para a caracterização de suas matérias-primas. A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS - Near Infrared Spectroscopy) é uma técnica de avaliação considerada rápida, não-destrutiva e aplicável em produtos cujas moléculas contenham, principalmente, ligações C-H, O-H, N-H, S-H ou C=O. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar, por meio de NIRS, as propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla*, plantado em um teste de descendência na estação florestal de Kissoko, em Point-Noire, na República do Congo. Os ensaios de laboratório e análises estatísticas foram conduzidos na *Maison de La Technologie* do *Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement* (CIRAD), em Montpellier, França. As calibrações para prever as características químicas e físicas da madeira foram ajustadas a partir de um lote de 60 amostras, representativo em termos de informação espectral e características físico-químicas. As calibrações para a estimativa das propriedades da madeira dessas árvores apresentaram coeficientes de determinação entre 0,65 e 0,88 e relação de desempenho do desvio entre 1,7 a 2,9. Esses modelos foram utilizados para estimar as propriedades de 280 árvores desconhecidas.

Palavras-chave: madeira, *Eucalyptus urophylla*, propriedades, espectroscopia no infravermelho próximo*

* Comitê de orientação: José Tarcísio Lima - UFLA (orientador)
Co-orientadores: Gilles Chaix – CIRAD/França, Paulo Fernando Trugilho - UFLA e José Reinaldo Moreira da Silva - UFLA.

ABSTRACT

HEIN, Paulo Ricardo Gherardi. **Evaluation of the technological properties of the wood of *Eucalyptus urophylla* by near infrared spectroscopy**. 2008. 75 p. Dissertation (Master in Wood Science and Technology) – Federal University of Lavras, Lavras, MG.*

Forestry companies such as pulp and paper, steel and timber producers, require fast and accurate methods to be applied in a large number of samples for characterization of their raw material. The Near InfraRed Spectroscopy-NIRS is a technique considered fast, non-destructive, applicable in products whose molecules contain mainly CH, OH, NH, HS or C=O bonds. Thus, the aim of this study was to evaluate, through near infrared spectroscopy, the wood properties of *Eucalyptus urophylla* planted in a descendent test in the Station forest of Kissoko in Point-Noire, Republic of Congo. The laboratorial methods and the statistical analysis were carried out at La Maison de Technologie of the Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Development (CIRAD), in Montpellier, France. The calibrations to predict the chemical and physical wood properties have been adjusted from a representative set of 60 samples in terms of spectral information and physical and chemical characteristics. The calibrations for estimating the wood properties of these trees presented coefficients of determination ranging from 0.65 to 0.88 and ratio performance to deviation from 1.7 to 2.9. These models were used to estimate the properties of 280 unknown trees.

Keywords: wood, *Eucalyptus urophylla*, properties, near infrared spectroscopy.

* Advising Committee: José Tarcísio Lima - UFLA (Adviser),
Co-advisers: Gilles Chaix – CIRAD/France, Paulo Fernando Trugilho - UFLA e José Reinaldo Moreira da Silva - UFLA

1 INTRODUÇÃO

Indústrias reflorestadoras, como as produtoras de papel e polpa celulósica, siderúrgicas e madeiras em geral, requerem métodos rápidos e precisos que possam ser aplicados em um grande número de amostras para a caracterização de seus produtos. Há alguns anos, vários trabalhos têm aplicado técnicas alternativas na investigação de algumas propriedades da madeira.

A espectroscopia no infravermelho próximo (*Near Infrared Spectroscopy*, NIRS) é uma técnica acurada, rápida, não-destrutiva, aplicável em um grande número de amostras em processos on-line e pode ser aplicada em qualquer substância cujas moléculas contenham, principalmente, ligações C-H, O-H, N-H, S-H ou C=O.

A técnica NIRS é baseada na espectroscopia vibracional e mede a interação da luz com o material, que é determinada pela vibração das ligações químicas dos constituintes da amostra. O método é fundamentado na absorção seletiva de luz pelos compostos químicos.

A análise das informações espectrais e o desenvolvimento de modelos preditivos baseados em espectros são possíveis com o uso de técnicas de análise univariada e ou multivariada de dados. Desse modo, dois conjuntos de informações são correlacionados: a matriz de informações espectrais (obtidos no espectrômetro) e a matriz de informações das propriedades da madeira, que são determinadas por métodos convencionais. Assim, a técnica NIRS fornece informação que torna possível a estimativa de propriedades da madeira.

A tecnologia pode ser utilizada, por exemplo, na esteira de cavacos em uma fábrica de papel e celulose, estimando o teor de lignina, evitando o desperdício de reagentes no cozimento, ataque aos carboidratos e reduzindo a emissão de poluentes no ambiente.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi aplicar a espectroscopia no infravermelho próximo para estimar propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla*, aos 14 anos de idade, provenientes da República do Congo.

Os objetivos específicos foram:

- ✓ estudar a influência do nível de preparação da amostra (madeira sólida, madeira usinada, pó grosso ou pó fino) na precisão das calibrações;
- ✓ determinar qual é a melhor face (transversal, radial ou tangencial) para calibrar propriedades em madeira sólida e
- ✓ avaliar a influência do tratamento matemático, da seleção de variáveis e do descarte de *outliers* na precisão das calibrações NIRS.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 O gênero *Eucalyptus*: considerações gerais

O nome genérico *Eucalyptus* é derivado do grego “eu”, que significa boa e “calyptus”, que significa cobertura, logo “boa cobertura”.

O gênero *Eucalyptus* pertence à família Myrtaceae (subfamília Leptospermoidae). Por meio de características fenológicas, como tipo de inflorescência, botão floral e frutos, são conhecidas mais de 650 diferentes espécies de *Eucalyptus*.

O *Eucalyptus urophylla* ocorre em populações selvagens das ilhas Flores, Timor, Pantar, Adonara, Alor, Loblem e Wetar, na República da Indonésia. Nas ilhas Flores, distribuem-se nas regiões próximas ao monte Egon, Wokoh, Leworahang e Mandiri, em tipos de solos geralmente basálticos e ricos em matéria orgânica (Martin & Cossalter, 1976).

No Brasil, o gênero *Eucalyptus* representa um dos mais importantes de espécie florestal exótica, tanto pela sua expressiva área plantada como pelo potencial de utilização múltipla de suas diferentes espécies como matéria-prima para a indústria celulósica, siderúrgica e madeireira, por exemplo.

3.2 Caracterização da madeira

A indústria florestal utiliza grandes volumes de madeira em processos de conversão. Seja nas indústrias de celulose e papel, ou nas siderúrgicas, a madeira é a principal matéria-prima e a sua conversão em papel ou carvão envolve reações físico-químicas dos seus componentes fundamentais, exigindo, por essa razão, melhor conhecimento da sua constituição.

Cada um dos grupos químicos constituintes das principais substâncias presentes na madeira (celulose, hemiceluloses, lignina, e extrativos) influi

grandemente na propriedade e no comportamento que caracteriza a madeira (Poke et al., 2006).

3.3 Propriedades químicas da madeira

As madeiras, de maneira geral, possuem três constituintes macromoleculares principais que formam sua parede celular: celulose, hemiceluloses e lignina. Além destes, encontram-se também (em menor proporção) os chamados “constituintes menores” ou “secundários”, que possuem baixa massa molecular e incluem compostos inorgânicos e orgânicos de diversas funções químicas (Sjöström & Alén, 1998 e Lima et al., 2007).

O conhecimento da composição química da madeira e seus componentes principais, como celulose, lignina e todo material extraído pelos solventes, é importante para interpretar o comportamento da madeira em processos industriais. Para produção de papel e celulose, madeiras com baixo conteúdo de lignina e alto conteúdo de carboidratos requerem condições menos severas de cozimento e conduzem a uma maior produção. Os outros componentes e extrativos têm também um papel chave na deslignificação e produção. Para polpa kraft, madeiras com menor conteúdo em lignina e solubilidade em álcali abaixo de 1% promovem fácil deslignificação e maior produção (Valente et al., 1992).

A composição química de uma madeira é importante, não só como indicativo de possíveis utilizações desse material pela indústria, mas também no que se refere aos aspectos relacionados com a sua durabilidade (Oliveira, 1971).

3.3.1 Teor de lignina

A palavra lignina vem do latim *lignum*, que significa madeira. Trata-se de um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas e tem importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólitos, sendo

responsável pela resistência mecânica de vegetais, além de proteger os tecidos contra o ataque de microrganismos (Fengel & Wegener, 1984).

A constituição química da lignina não é a mesma em todos vegetais. Segundo Philipp & D'Almeida (1988), a lignina deve ser considerada uma classe de materiais correlatos e não como substância química única.

As primeiras tentativas de proposição da estrutura química da lignina foram feitas por Freudenberg & Neish, em 1968. Ele combinou resultados da reação de polimerização desidrogenativa do álcool coníferílico com dados analíticos obtidos até então (Freudenberg & Neish, 1968). Hoje, sabe-se que a lignina é um polímero de natureza aromática e tridimensional. A substância apresenta alto peso molecular e tem como base estrutural unidades fenil-propano (Figura 1) ligados a grupos metoxílicos e hidroxílicos (Coimbra, 1993).

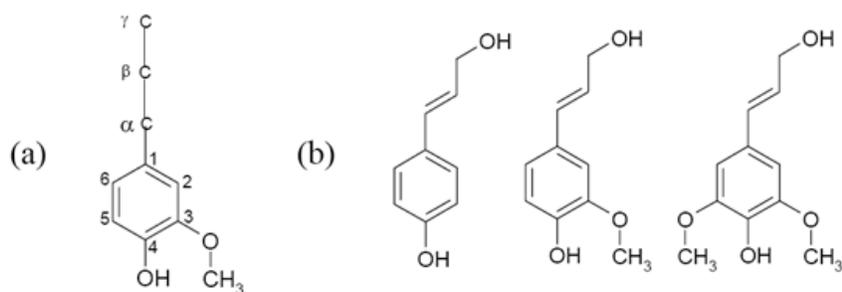


FIGURA 1 Representação esquemática das estruturas. (a) Unidade básica de fenil-propano C9 e (b) formas básicas dos álcoois precursores da lignina: álcool trans-coníferílico, álcool para-trans-cumárico e álcool trans-sinapílico.

De acordo com Saliba et al. (2001), a substância tem origem na polimerização desidrogenativa do álcool coníferílico. Assim, a lignina deriva de três precursores primários: álcool trans-coníferílico (grupo guaiacil), álcool trans-sinapílico (grupo siringil) e álcool para-trans-cumárico (grupo para hidroxifenil) (Figura 1 b). Esses álcoois, denominados monolignóis, possuem diferenças nos grupos substituintes do anel aromático e são os precursores

primários das unidades conhecidas como para-hidroxifenila (H), guaiacil (G) e siringil (S).

A presença da lignina na parede secundária das células diferenciadas (fibras, traqueídeos, esclereídeos) constitui uma matriz polimérica, que confere rigidez e resistência à compressão e também é responsável pelo caráter hidrofóbico da matriz de polissacarídeos da parede celular (Silva, 2006).

A composição, a quantidade e a distribuição da lignina afetam os usos agroindustriais do material. A lignina é um componente indesejável na conversão da madeira em polpa e papel e a sua remoção é a etapa principal nos processos de fabricação de papel. Além disso, a resistência da lignina à degradação microbológica agrava sua persistência nos solos. A lignina é, conseqüentemente, um componente significativo no ciclo de carbono global.

3.3.2 Relação siringil/guaiacil (S/G)

Para caracterizar e quantificar as unidades monoméricas estruturais da lignina, o parâmetro geralmente estabelecido é a relação siringil/guaiacil (S/G), ou seja, a proporção entre unidades siringil e guaiacil presentes na lignina (Oudia et al., 2007).

A lignina pode ser caracterizada por thioacidólise, um procedimento eficiente para estimar a quantidade e a composição monomérica (unidades de siringil, de guaiacil e de hidroxifenil) de estruturas descondensadas de ligninas pela quebra de ligações arylglycerol- β -aryl. Como um único método, a thioacidólise tem uma vantagem definitiva que pode ser usada para caracterizar estruturas típicas e proeminentes de lignina (Rolando et al., 1992).

De acordo com Chiang (2005), a reatividade da lignina depende da frequência de suas unidades de monômeros estruturais guaiacil (G) e siringil (S). Mais unidades dos monômeros do siringil, ou elevadas relações S/G, são conhecidas por induzir elevada reatividade da lignina.

Krishna (2003) comenta que a cinética da polpação mostra que o aumento em uma unidade na relação S/G facilita em aproximadamente duas vezes a remoção da lignina. Isso indica que a produção da polpa está baseada na quantidade e na reatividade da molécula de lignina, ou seja, na relação dos constituintes guaiacil e de siringil.

Um grande esforço tem sido feito para desenvolver árvores geneticamente modificadas, com ênfase em reduzir a quantidade do teor de lignina para melhorar a eficiência da produção de polpa celulósica (Hatfield & Fukushima, 2005). Entretanto, a reatividade química da lignina é também uma barreira crítica à produção de polpa celulósica porque a remoção da lignina da madeira é iniciada por degradações químicas ou, como em muitos casos, realizada inteiramente com as reações químicas. Assim, a ênfase atual da biotecnologia em desenvolver árvores com quantidade baixa de lignina deve ser expandida para incluir uma maior reatividade da lignina e, finalmente, uma combinação de tratos baixos e reativos de lignina (Hatfield & Fukushima, 2005).

3.3.3 Teor de extrativos

Os extrativos compreendem vasta gama de compostos. De maneira geral, são substâncias de baixa ou média massa molecular que podem ser extraídas em água, solventes orgânicos (éter, éter etílico, acetona etanol, tolueno) e, ainda, podem ser extraídos em vapor de água (Browning, 1967).

Os constituintes da madeira solúveis em água são, principalmente, alguns sais ou minerais inorgânicos, açúcares e polissacarídeos. Os compostos solúveis em solventes orgânicos pertencem às classes dos ácidos e ésteres graxos, alcoóis de cadeia longa, esteróides, compostos fenólicos e glicosídeos (Sjöström & Alén, 1998).

Os extrativos voláteis (óleos essenciais), que são responsáveis pelo odor característico, estão presentes em quantidades significativas nas gimnospermas e

em menor proporção nas angiospermas. Esses compostos constituem: terpenos, alcoóis, ésteres, aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos alifáticos e fenóis de baixa massa molecular (Lima et al., 2007).

3.4 Propriedades físicas da madeira

3.4.1 Densidade básica da madeira

A densidade básica da madeira é definida como a relação entre a massa absolutamente seca e o volume verde de uma amostra. A densidade básica é considerada propriedade chave, uma vez que apresenta forte correlação com as demais propriedades (Panshin & De Zeeuw, 1980), afetando, por exemplo, o rendimento em polpa celulósica (Zobel & Van Buijtenen, 1989).

Para a utilização da madeira em uma grande variedade de aplicações industriais, é desejável que a madeira apresente densidade básica alta e uniforme. No entanto, a densidade básica é uma propriedade que apresenta considerável variação entre e dentro de árvores da mesma espécie. Fatores genéticos e ambientais, e a interação entre ambos, são responsáveis por essa variação (Zobel & Jett, 1995). Segundo Zobel & Van Buijtenen (1989), a taxa de crescimento e, conseqüentemente, as propriedades das fibras e das madeiras são afetadas pela qualidade do sítio e pelos métodos silviculturais.

Kollmann & Côté (1968) afirmam que as variações na densidade da madeira são o resultado das diferenças anatômicas nas fibras, vasos, canais resiníferos, raios e por suas dimensões, especialmente a espessura das paredes celulares.

Existem muitos métodos para a determinação da densidade básica da madeira. Em comparação com os métodos indiretos, os tradicionais podem ser demorados e o custo da avaliação de grandes amostragens é limitante em programas de melhoramento genético. Pelo método tradicional, em muitos

casos, as amostras se tornam inutilizáveis, configurando, assim, outra desvantagem dos métodos de imersão em água e secagem.

Em termos químicos, a densidade da madeira é o reflexo da porcentagem dos diferentes constituintes que são celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos, além dos minerais.

3.5 Técnicas espectroscópicas

A radiação eletromagnética é a combinação de um campo elétrico e de um campo magnético que se propagam por meio do espaço transportando energia (Pasquini, 2003). O espectro eletromagnético é o intervalo completo da radiação eletromagnética e abrange uma extensa gama de comprimentos de onda e frequências. A faixa contém as ondas de rádio, o microondas, o infravermelho, a luz visível, os raios ultravioletas, os raios X e a radiação gama (Figura 2).

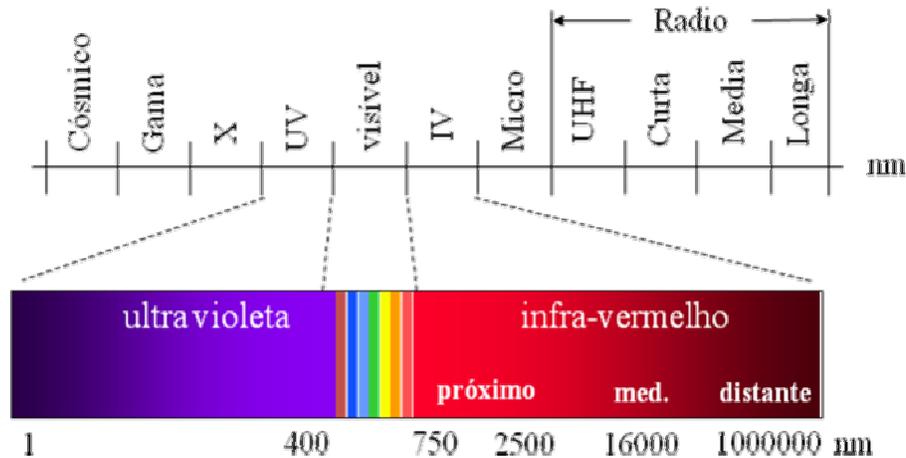


FIGURA 2 Descrição do espectro eletromagnético

O fundamento de qualquer espectroscopia é a interação de uma radiação eletromagnética e a matéria constituinte da amostra. Um exemplo bastante próximo do cotidiano das pessoas é o forno de microondas caseiro: as

microondas contêm baixa energia e, ao interagirem com o material que contém água, são capazes de induzir movimentos rotacionais nas moléculas de água, que resultam em aquecimento térmico. Já os raios X e gama têm muita energia e, por isso, as pessoas não devem ficar expostas a essas radiações.

A espectroscopia refere-se aos processos nos quais a luz ou a radiação visível, associada aos seus comprimentos de onda, é utilizada para produzir um espectro (Skoog & Laery, 1992). De maneira geral, o termo espectroscopia é a designação para toda técnica de levantamento de dados físico-químicos por meio da transmissão, absorção ou reflexão da energia radiante incidente em uma amostra.

O resultado gráfico da técnica espectroscópica é chamado espectro. Sua impressão gráfica pode ser chamada espectrograma, assinatura espectral ou, ainda, por comodidade, simplesmente espectro.

3.6 Espectroscopia no infravermelho próximo

De acordo com Sheppard et al. (1985), a técnica de espectroscopia no infravermelho próximo é baseada na radiação eletromagnética que se estende de 750 nm a 2.500 nm (Figura 2). Davies (1990) divide essa faixa em duas regiões: a gama de comprimento de onda de 780 nm a 1.200 nm, também chamada região de Herschel e a gama entre 1.100 e 2.500 nm.

Por meio dos espectros de infravermelho próximo é possível realizar análises qualitativas e quantitativas com diversos usos em numerosos campos da ciência. A técnica vem sendo utilizada desde os anos 1960 pela indústria agroalimentícia (Hart et al., 1962; Ben-Gera & Norris, 1968). Hoje existe uma larga escala de aplicações de NIRS, abrangendo setores, como agricultura, biocombustível, combustível fóssil, indústria de polímeros, fármacos e têxtil (Wold, 1978; Shenk & Westerhaus, 1993; Osborne et al., 1993; Bertrand & Dufour, 2000; Bertrand, 2002).

A técnica tem se expandido especialmente por fornecer medidas precisas, possibilitando o monitoramento e o controle de processos. Por isso, atualmente, a espectroscopia é alvo de muitos esforços e grandes investimentos no sentido de buscar o desenvolvimento de aplicações que resultem em informações concisas sobre processos em tempo real.

3.7 Princípios da medição NIRS

O NIRS é uma técnica baseada na espectroscopia vibracional, que mede a interação da luz com o material (Næs et al., 2002; Baillères et al., 2002; Pasquini, 2003). A técnica não mede diretamente o constituinte químico. O que a técnica de espectros de NIR mede é a interação da radiação com as ligações químicas dos constituintes da amostra. Haverá interação (absorção, transmissão ou reflexão) se houver ressonância entre dois entes: a onda eletromagnética e o campo elétrico gerado pela oscilação da ligação química. Assim, o método é fundamentado na absorção seletiva da luz pelos compostos químicos.

As ligações químicas constituem um sistema de vibração cuja frequência varia de acordo com a natureza da ligação atômica. Assim, a absorção de energia proveniente de um emissor de infravermelho é regulada pela frequência de vibração e pela natureza química da ligação (Pasquini, 2003; Burns & Ciurczak, 2008). O sistema molecular pode ter apenas níveis de energia discretos, que são definidos pela mecânica quântica por meio da expressão (Pasquini, 2003):

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

onde v é o número quântico vibracional, E_v é a energia associada com o v -ésimo nível quântico e ν é a frequência fundamental da vibração. No modelo clássico essa frequência é definida por (Pasquini, 2003):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

onde k é a constante de força.

O equipamento emite uma radiação sobre a madeira e os sensores captam variações nas vibrações moleculares dos constituintes químicos do material. Esses compostos contidos no material absorvem, refletem e transmitem de forma peculiar a radiação que lhes são incididas (Figura 3). De acordo com Ferrão et al. (2004), “a reflexão difusa é observada quando uma luz incide em uma matriz descontínua, penetra na amostra (tipo amostra em pó, papel) e reflete contendo informações espectrais”. Ainda segundo os mesmos autores, o caminho percorrido pela luz no interior da matriz pode ser considerado aleatório devido a múltiplas reflexões, algumas das quais após percorrer o interior de algumas partículas que constituem a amostra.

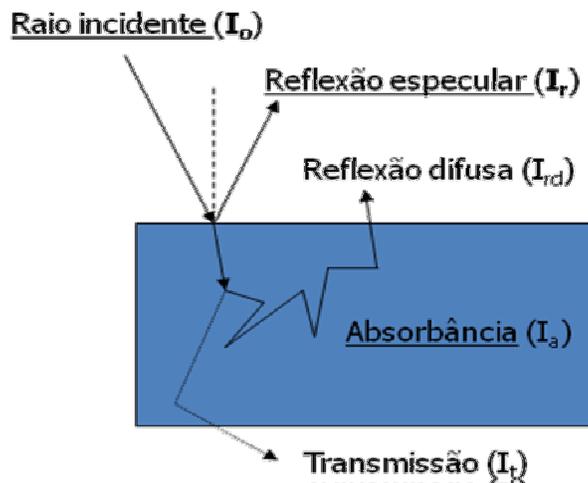


FIGURA 3 Esquema da absorção de luz por um material qualquer

Cada material (madeira, plástico, medicamento, mel, etc.) apresenta uma resposta peculiar de absorbância, refletância ou transmitância (depende do modo em que o equipamento opera) e, por isso, o termo assinatura espectral é freqüentemente usado (Giordanengo, 2005; Wiberg, 2004).

O equipamento é dotado de um sistema que separa a luz policromática em luz monocromática de determinados comprimentos de onda. A radiação infravermelha é emitida pelo equipamento numa faixa de comprimento de onda que se estende de 750 a 2500nm e interage com os grupos funcionais, principalmente ligações do tipo C-H, O-H e N-H, presentes no material. Captadores fotossensíveis detectam o feixe de luz após interação com o material e o instrumento, ligado a um microcomputador, produz um espectro. Um espectrômetro é composto de quatro partes fundamentais: *i*) uma fonte luminosa; *ii*) um sistema de separação da luz policromática em função de diferentes comprimentos de onda; *iii*) um sistema para suporte das amostras e *iv*) um fotodetector. Um esquema geral de espectrômetro é apresentado na Figura 4.

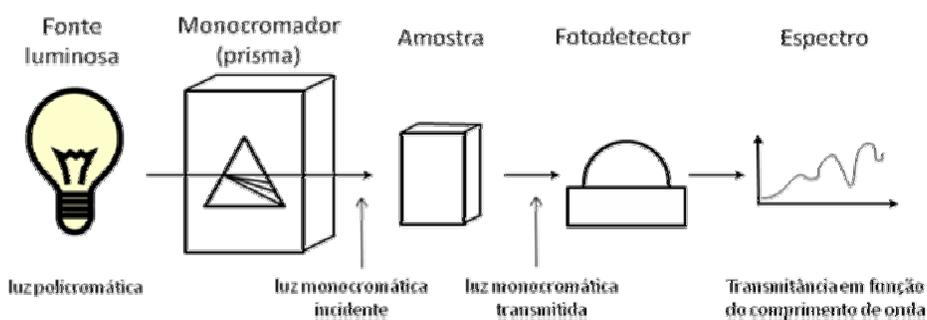


FIGURA 4 Esquema de um espectrômetro de transmitância (Adaptado de Taiz & Zeiger, 2004)

O esquema de espectrômetro apresentado na Figura 4 é de um equipamento dispersivo que opera em modo de transmitância, contudo, existem também espectrômetros equipados com sensores que medem a quantidade de luz absorvida ou refletida pelo material. Atualmente, os equipamentos de espectroscopia no infravermelho atingiram alto nível de sofisticação (transformada de Fourier, esfera de integração etc) e os equipamentos dispersivos que utilizam monocromadores estão em desuso.

Os átomos que compõem determinada molécula apresentam diferentes tipos de vibração (Figura 5). Dentre os modos vibracionais, os mais comuns são o alongamento simétrico e o assimétrico, a tesoura, o balanço, a torção e o abano de leque (Burns & Ciurczak, 2008).

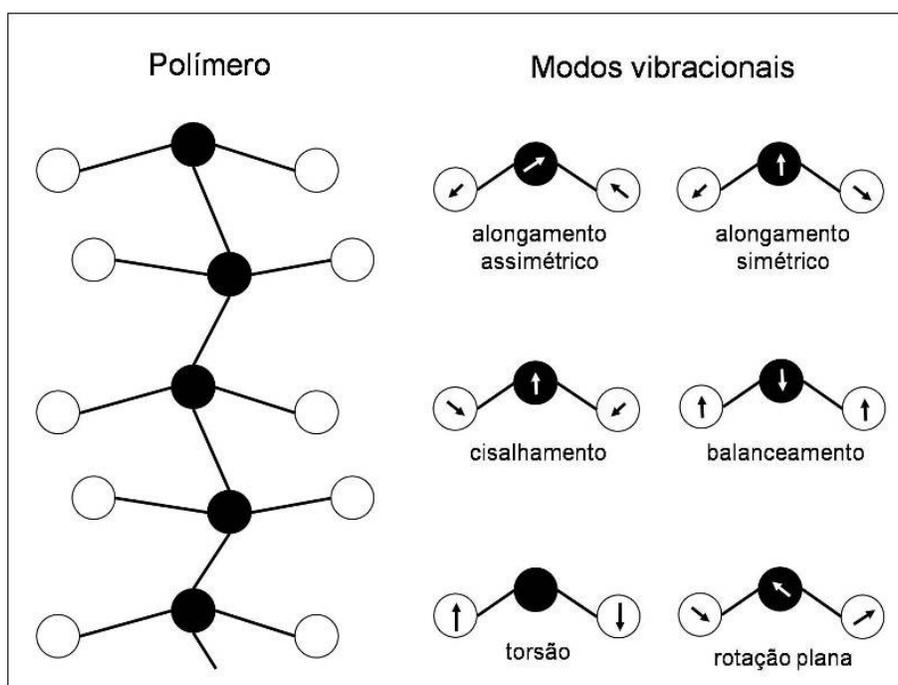


FIGURA 5 Modos vibracionais de moléculas com poucos átomos

Quando uma molécula absorve radiação na região do infravermelho, alterações no estado energético das ligações acontecem. A energia de um raio luminoso incidente é absorvida quando a frequência da luz é igual à frequência da ligação. Assim, o espectro é obtido por meio do registro da intensidade absorvida em função do comprimento de onda da luz incidente.

Dessa forma, a quantidade de luz que o material absorve, transmite ou reflete consiste em faixas de sobreposição e de bandas de combinação de

vibrações fundamentais (Figura 6) correspondentes aos grupos funcionais, principalmente CH, OH e NH, presentes na amostra (Burns & Ciurczak, 2008).

Segundo Skoog et al. (2002), moléculas constituídas por muitos átomos possuem um grande número de centros de vibração (além das interações entre vários centros) e apresentam grande variedade de vibrações possíveis, o que torna os espectros na região do infravermelho difíceis, senão impossíveis, de se analisar.

Anti (1999) afirma que, muitas vezes, a sobreposição de sinais dá origem a um espectro com picos largos, tornando difícil a interpretação, quando comparada ao convencional espectro da região do infravermelho médio.

Na Figura 6 são apresentados os espectros de absorção de infravermelho próximo para madeira de *Eucalyptus* e as regiões de sobreposição e combinação das bandas de absorção. Os espectros são apresentados na gama de 4.000 cm^{-1} a 12.500 cm^{-1} e foram adquiridos com uma resolução espectral de 8 cm^{-1} .

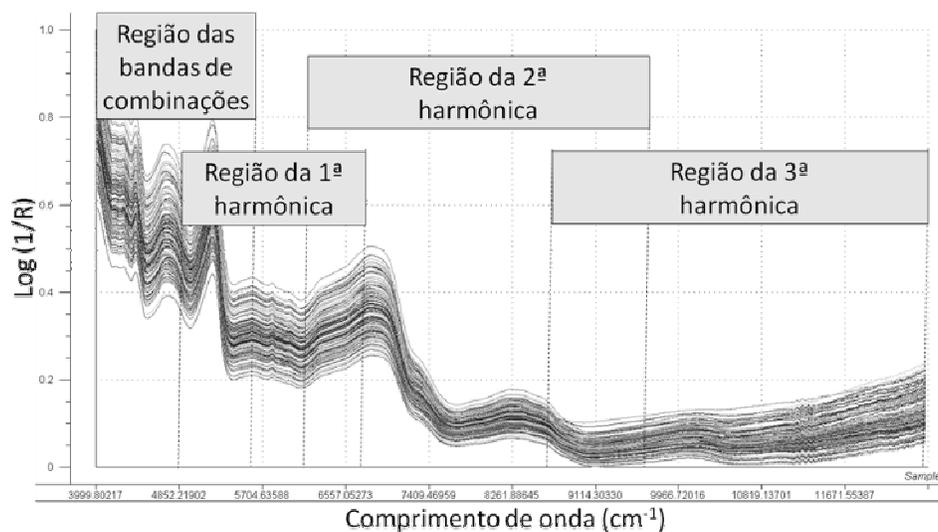


FIGURA 6 Espectros de infravermelho próximo da madeira de *Eucalyptus* e regiões de sobreposição e combinação das bandas de absorção.

De acordo com Workman & Weywer (2007), a faixa entre 4.000 e 5.000 cm^{-1} é a região das bandas de combinações. Esta região é composta por muita sobreposição dos picos de absorbância, que são resultantes da interação entre diferentes ligações químicas. Assim, é informativa, apresenta pouco ruído, mas não é tão evidente para ser analisada quimicamente. A faixa entre 5.000 e 9.000 cm^{-1} representa a região da primeira e da segunda harmônica. É uma região informativa, apresentando pouco ruído. A faixa espectral que se estende de 9.000 a 12.500 cm^{-1} apresenta bastante ruído. Esta gama de comprimentos de onda corresponde à região da terceira harmônica. Nesta faixa, a absorção é de baixa intensidade, o que resulta em má qualidade das informações adquiridas.

3.8 NIRS e a madeira

A técnica NIRS tem sido empregada de forma ampla na área florestal. Schimleck et al. (2000) apresentam algumas aplicações da espectroscopia de infravermelho próximo no campo das ciências florestais. Desde os anos 1980, o método tem sido usado para estimar diversas propriedades da madeira. Os primeiros trabalhos que aplicaram a técnica do NIRS em madeira investigaram as propriedades químicas, como teor de celulose (Birkett & Gambino, 1988; Birkett & Gambino, 1989; Easty et al., 1990; Wright et al., 1990; Wallbacks et al., 1991).

Como a NIRS é uma técnica baseada em espectroscopia vibracional (Pasquini, 2003), é ligada diretamente às propriedades químicas do material investigado. Devido a essas circunstâncias, autores como Baillères et al. (2002) sugerem que as predições das propriedades da madeira a partir de espectros de infravermelho próximo sejam realizadas somente para aquelas que dependem diretamente da composição e da estrutura química da madeira.

Assim, muitos estudos demonstraram que é possível, a partir unicamente dos espectros de infravermelho próximo, investigar diversas propriedades

tecnológicas da madeira como rendimento de pasta celulósica (Schimleck & Michell, 1998; Sefara et al., 2000; Raymond et al., 2001), teor de celulose (Michell, 1995; Schimleck et al., 1997), teor de lignina (Brinkman et al., 2002) e durabilidade natural (Jacques et al., 2002; Gierlinger et al., 2003), além de classificar madeiras (Schimleck et al., 1996; Tsuchikawa et al., 2003).

No entanto, vários trabalhos têm mostrado que outras propriedades da madeira, como densidade básica (Hoffmeyer & Pedersen, 1995; Via et al., 2003; Cogdill et al., 2004), resistência mecânica (Thumm & Meder, 2001), ângulo de microfibrila (Yang & Evans, 2003) e morfologia das fibras (Meder et al., 2003; Schimleck & Evans, 2004), podem ser estimadas por espectroscopia do infravermelho próximo.

O que torna possível a utilização da espectroscopia de infravermelho próximo na avaliação das propriedades não-químicas da madeira, como densidade, módulo de elasticidade, ângulo microfibrilar, etc., é o fato de que a expressão de todas essas propriedades sofre alguma influência da constituição química da madeira, conforme ressaltado por Burger & Richter (1991). Dessa forma, a técnica NIRS permite avaliar, simultaneamente, as propriedades químicas, físicas, mecânicas e anatômicas da madeira. O ângulo das microfibrilas, por exemplo, é influenciado pela ocorrência do lenho de tração, que, por sua vez, contém menor teor de lignina, conforme relatado por Jourez et al. (2001).

Para aplicar a técnica NIRS é muito importante estar atento a possíveis correlações entre diferentes constituintes da madeira (Gemperline, 2006). A concentração de certo constituinte pode influenciar os ajustes da calibração de outra propriedade.

Giordanengo (2005) afirma também que é necessário dar atenção particular ao modo de amostragem, o que tem impacto direto na representatividade do modelo. Caso contrário, métodos de referência são

influenciados fortemente nos resultados de calibração. Nesta perspectiva, é essencial conhecer incertezas de medida desses métodos para comparar aos valores característicos da calibração.

Dessa maneira, a técnica NIRS pode ser empregada como forma de avaliar a qualidade dos resultados do laboratório. Se a calibração para propriedades químicas da madeira não for satisfatória, os resultados dos ensaios de laboratório podem não ser confiáveis e precisam ser reavaliados.

3.9 Vantagens e limitações da técnica

O NIRS é um método considerado rápido (So et al., 2002), não-destrutivo, não-invasivo, com alta penetração da radiação emitida, aplicável em processos on-line e de aplicação universal (qualquer molécula que contenha, principalmente, ligações C-H, N-H, S-H ou O-H) e que exige mínima preparação de amostras (Pasquini, 2003). Esta é a descrição geral da técnica NIRS e pode ser verificada facilmente na vasta literatura. Vale esclarecer que o método é considerado como não-destrutivo e não-invasivo, por não exigir preparação prévia da amostra. Contudo, para algumas aplicações, como é o caso das investigações em madeiras, a necessidade da produção de corpos-de-prova e a conseqüente “destruição” do material tornam aquela descrição inicial imprecisa. De qualquer forma, os corpos-de-prova, mesmo após análise pelo NIRS, podem ser guardados e ou reaproveitados para futuras inspeções.

Existem outras várias vantagens em se trabalhar no comprimento de onda infravermelha. De acordo com Baillères et al. (2002), os espectros no infravermelho próximo apresentam vantagem substancial sobre outros indicadores porque contêm informação sobre todos os constituintes químicos do material orgânico. Esta vantagem elimina a necessidade inicial de localizar o fator chave que determina uma característica específica.

Como o método é considerado não-destrutivo, pois não exige preparação da amostra, as mesmas podem ser re-utilizadas depois da medida do NIRS ou, ainda, pode-se submetê-las à análise adicional. Segundo Antti (1999), isto é atraente por inúmeras razões: em casos nos quais a quantidade de amostras é limitada ou quando a amostra tem que ser utilizada em um tratamento adicional, por exemplo, em um processo corrente.

Além disso, a técnica NIRS, em conjunto com métodos quimiométricos, fornece calibrações robustas, ou seja, os parâmetros do modelo não se alteram de maneira significativa quando novas amostras são acrescentadas ou retiradas do conjunto de calibração (Geladi & Kowalski, 1986).

A rapidez das medidas no equipamento NIRS facilita a aquisição dos dados descritivos e também é uma condição prévia para criar sistemas de controle em tempo real. Além disso, os resultados da técnica NIRS dependem pouco da habilidade do operador (Antti, 1999).

No caso específico de medir refletância difusa, a análise do infravermelho próximo tem a vantagem de apresentar alta relação sinal-ruído. A relação sinal-ruído é dada pela razão entre a amplitude média do sinal e o desvio padrão do sinal medido.

Todavia, muitos problemas precisam ser resolvidos para aumentar a eficiência da espectroscopia no controle de processos. Estes problemas ocorrem, principalmente, devido às perturbações ambientais e constituem a limitação principal para todos os tipos de modelagem com NIRS.

O laboratório é um ambiente relativamente hospitaleiro para se trabalhar com a espectroscopia. No entanto, adequar a utilização do NIRS na linha de processo, que é um ambiente bastante severo, exige muita tecnologia (Antti, 1999). Enquanto no laboratório é possível controlar variáveis como temperatura e a umidade das amostras, no ambiente de processo, tais condições são altamente variáveis. Mudanças em temperatura e umidade, vibrações, partículas no ar e

outras perturbações inerentes aos ambientes de processo afetam o resultado das medidas.

Variações de temperatura, umidade, tamanho, heterogeneidade e impurezas podem constituir problemas ao aplicar a tecnologia em um processo. Alguns dos fatores que causam perturbação podem ser corrigidos antes da medida, enquanto muitos dos problemas têm que ser considerados. Tais problemas podem ser atenuados por meio da aplicação adequada de pré-tratamentos nos dados espectrais. O modelo pode ser melhorado por meio de uma adequada seleção de amostras de calibração de acordo com delineamento experimental, no qual todas as variações são incluídas, até mesmo as perturbações. Procedendo a uma seleção competente de amostras, podem ser utilizados análise multivariada de dados e métodos de filtragem espectrais. Dessa forma, é possível criar modelos robustos que permitam monitorar e controlar processos industriais.

De forma geral, pode-se dizer que a precisão de uma medida espectroscópica é limitada pelas incertezas ou ruídos associados ao instrumento utilizado (Oliveira et al., 2004).

3.10 Quimiometria

A obtenção de dados, principalmente na área de química analítica, atingiu um ponto sofisticado. A interface de instrumentos analíticos aos computadores produz enorme quantidade de informação, muitas vezes complexa e variada.

A quimiometria é a ciência que utiliza métodos matemáticos, estatísticos e informáticos, com o objetivo de extrair a informação obtida a partir de dados analíticos (Geladi et al., 1995). De acordo com Booksh (2000), as ferramentas desta ciência não podem ser diretamente aplicadas sem o conhecimento e o entendimento do sistema químico em questão.

O ponto chave no sucesso da aplicação da técnica NIRS é o desenvolvimento de métodos para manipular e interpretar os dados da análise. Assim, segundo Pasquini (2003), existe forte simbiose entre a técnica de NIRS e a análise multivariada dos dados.

Os métodos estatísticos multivariados mais comumente utilizados para modelar a dependência entre variáveis espectroscópicas e as concentrações são: regressão linear múltipla (MLR), regressão dos componentes principais (PCR) e regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS). Segundo Pasquini (2003), esses métodos pressupõem uma relação linear entre os espectros e as concentrações ou o valor da propriedade a ser determinado.

O objetivo da maioria das análises multivariadas é desenvolver modelos para prever uma propriedade de interesse (Workman & Weywer, 2007). A maior parte dos instrumentos fornece um sinal como resposta. No caso da espectroscopia, o sinal é a quantidade de luz que chega ao detector. O grande desafio da espectroscopia difusa é criar métodos rápidos, precisos e confiáveis para monitorar e controlar processos (Antti, 1999).

De acordo com Naes et al. (2002), a técnica mais empregada para análises qualitativas baseadas em espectros de infravermelho próximo é a análise de componentes principais, ou PCA (em inglês, *principal component analysis*).

3.11 Análise dos componentes principais

A extração de informações dos resultados de um experimento químico envolve a análise de grande número de variáveis. Muitas vezes, um pequeno número dessas variáveis contém as informações químicas mais relevantes, enquanto a maioria das variáveis adiciona pouco ou nada à interpretação dos resultados, em termos químicos. A decisão sobre quais variáveis são importantes é tomada, geralmente, com base na intuição química ou na experiência, ou seja,

é baseada em critérios que são mais subjetivos que objetivos (Neto & Moita, 1998).

Por meio de critérios objetivos, a redução de variáveis é realizada por meio da análise de componentes principais. A análise dos componentes principais permite a construção de gráficos bidimensionais contendo maior informação estatística. Também é possível construir agrupamentos entre as amostras de acordo com suas similaridades, utilizando todas as variáveis disponíveis e representá-los de maneira bidimensional. A análise de componentes principais e a de agrupamento hierárquico são técnicas complementares de estatística multivariada que têm grande aceitação na análise de dados químicos (Neto & Moita, 1998).

A PCA foi desenvolvida primeiramente por Pearson, em 1901, que descreveu que um grupo de componentes ou combinações lineares (CL) era gerado de um conjunto de variáveis originais, possuindo variâncias mínimas não explicadas. Essas combinações lineares geram um plano no qual o ajuste da nuvem de pontos será, em consequência, o melhor, em função de ser mínima a soma das distâncias de cada ponto ao plano (Lopes, 2001).

Há mais de uma década, Brown (1995) afirmava que a análise de componentes principais (PCA) era um dos métodos mais comuns empregados na análise de informações, devido à sua capacidade de compressão dos dados. Atualmente, segundo Agrawal (2008), está técnica continua sendo largamente empregada em diversas aplicações.

Quando um algoritmo de PCA é aplicado num conjunto de variáveis, como, por exemplo, espectros no infravermelho, o conjunto original dessas variáveis é substituído por um novo conjunto de variáveis denominado de componentes principais (Thomas, 1994).

A principal característica deste novo conjunto é a ortogonalidade, ou seja, são completamente não correlacionadas (Thomas, 1994). Como vantagem,

o novo conjunto de variáveis (PCs), geralmente, concentra a maior parte da informação (variância) em poucas variáveis, diminuindo, assim, a dimensionalidade dos dados, sem perda significativa da informação química.

De acordo com Brereton (2000), as novas coordenadas das amostras, no novo sistema de eixos das componentes principais, são denominadas de *scores*. Cada componente principal é construída pela combinação linear das variáveis originais. Os coeficientes da combinação linear (o peso, ou quanto cada variável antiga contribui) são denominados de *loadings*. Dessa forma, os *loadings* são capazes de mostrar quais variáveis originais têm maior importância na combinação linear de cada componente principal (Centner & Massart, 1996).

Lopes (2001) afirma que a técnica de análise de componentes principais é limitada, ou seja, é incapaz de captar comportamentos não-lineares. Esse método é muito difundido no campo multivariado, que permite a estruturação de um conjunto de dados multivariados, em que a distribuição de probabilidade não precisa ser conhecida.

Segundo Hawkins (1974), a análise de componentes principais permite detectar erros de forma tão eficiente quanto com a utilização dos dados originais, pois os vetores estarão expressando o comportamento conjunto das variáveis.

3.12 Calibração do modelo

Uma das técnicas mais utilizadas nos últimos anos, para inferir propriedades a partir de informação espectral, é a regressão dos mínimos quadrados parciais (*Partial Least Squares Regression* ou *PLS Regression*), que utiliza PCA nos dados de entrada e saída, de modo a maximizar a covariância entre os mesmos. O modelo resultante desta técnica é simplesmente a relação existente entre as variáveis latentes, que pode ser linear ou não.

O método de calibração por regressão PLS foi desenvolvido, inicialmente, por Herman e Svante Wold, na década de 1970. As informações

espectrais e as informações das concentrações são usadas ao mesmo tempo na fase de calibração. A matriz de espectros é decomposta em matrizes de variações dos espectros, que são os *loadings* e a posição das amostras, que são os *scores* (Geladi & Kowalsky, 1986).

Segundo Geladi & Kowalsky (1986), os espectros originais podem ser considerados como combinações lineares das variações dos espectros (*scores*), em que os *loadings* representam suas contribuições.

Na regressão PLS, tanto a matriz das variáveis independentes X como a das variáveis dependentes Y são decompostas como na análise de componentes principais, em que: $X = TP + E$ e $Y = UQ + F$.

Simas (2005) comenta que as informações são incorporadas de modo que cada componente principal (CP) do modelo seja modificada, fazendo com que as covariâncias de T e U sejam maximizadas. Nesta etapa, a CP recebe o nome de variável latente (VL) ou fatores PLS (R). Quando as matrizes X e Y são decompostas, T são *scores*; P e Q são *loadings* e E e F são matrizes de erro das decomposições de X e Y, respectivamente (Geladi & Kowalsky, 1986).

O processo de modelagem consiste em duas etapas: calibração e validação do modelo. Os métodos de calibração multivariada são particularmente úteis devido à precisão decorrente da evolução dos métodos estatísticos. Assim, a calibração é, geralmente, uma operação que estabelece a relação entre uma grandeza de saída com uma grandeza de entrada para um sistema de medida sob condições controladas (Workman & Weywer, 2007).

Uma grande vantagem do método de regressão PLS é a sua robustez. Isso significa que os parâmetros do modelo não se alteram de maneira significativa quando novas amostras são acrescentadas ou retiradas do conjunto de calibração (Geladi & Kowalsky, 1986). Essa robustez permite que seja possível trabalhar com sistemas industriais cujas características nem sempre são mantidas rigorosamente da mesma maneira durante todo o processo, ou seja, é

possível acrescentar estas “novas amostras” conforme elas apareçam, sem alterar os parâmetros do modelo criado inicialmente (Parreira, 2003).

3.13 Validação da calibração

Após a calibração de uma propriedade qualquer de um dado material por espectroscopia, é indispensável validar o modelo (Gemperline, 2006). De acordo com Wold (1978), as amostras do lote de validação devem apresentar valores que compreendam o intervalo de dados do lote de calibração e que devem apresentar desempenho muito semelhante em todos os parâmetros de avaliação dos modelos de calibração. A validação do modelo pode ser realizada por dois métodos: validação independente ou validação cruzada (Workman & Weywer, 2007).

3.13.1 Validação externa

Para realizar a validação externa ou independente, um segundo lote de amostras é analisado. Para validar um modelo a partir de um lote externo, as amostras precisam ter as mesmas características que as utilizadas na fase de calibração. Assim como para o lote de calibração, as amostras da validação externa também são analisadas pelo método de referência e formam o lote de validação. A calibração é, então, usada para estimar o valor das propriedades do lote de validação a partir dos seus espectros de infravermelho próximo. Dessa forma, é, então, possível comparar os valores estimados com os valores determinados em laboratório (Burns & Ciurczak, 2008).

3.13.2 Validação cruzada

Uma parte de amostras do lote de calibração é utilizada para a obtenção da equação de calibração, que é usada para estimar a propriedade do restante das amostras. A operação é repetida de maneira a obter a estimativa de todo o lote de

validação. Assim, Pasquini (2003) recomenda o uso da validação independente, pois o método produz resultados mais reais.

A validação cruzada é baseada na avaliação da grandeza dos erros de previsão, comparando-se os valores das variáveis dependentes das amostras do conjunto de calibração com as respectivas previsões, quando as mesmas não participam na construção do modelo de regressão (Simas, 2005).

Giordanengo (2005) sugere que a validação cruzada seja utilizada apenas nos casos em que o número de amostras é limitado. O método é frequentemente utilizado porque o custo das análises de laboratório é bastante elevado. Contudo, a recomendação é a validação de modelos a partir de um lote independente.

3.14 Parâmetros de calibração

As leituras obtidas pela técnica NIRS sofrem variação devido a um grande número de fatores: condições de aquisição dos espectros, diferenças na essência e natureza do material (madeira sólida, moída, deteriorada, usinada, tratada, etc.), método de amostragem, resolução espectral, comprimento de onda, número médio de leituras (varreduras) adotado para aquisição dos espectros etc.

Esses parâmetros, além de outros, influenciam diretamente a qualidade da calibração. Giordanengo (2005) enfatiza que é importante levar em conta todos esses parâmetros para efetuar uma calibração segura. Alguns dos parâmetros mais importantes são abordados a seguir.

3.14.1 Pré-tratamento espectral

Parte da informação espectral não possui correlação direta com a propriedade investigada, provocando distorções e erros no modelo. Martens & Tormod (1989) afirmam que, para minimizar este problema, diversos métodos de pré-tratamento têm sido utilizados, como normalização, correção da linha de base, cálculo da derivada, correção multiplicativa de sinal, escalonamento e filtragem digital para remoção de ruído.

Næs et al. (2002) afirmam que os filtros espectrais são técnicas matemáticas úteis para reduzir efeitos, tais como diferenças de espessura da amostra e espalhamento de luz, tipicamente freqüente em espectroscopia de reflexão difusa. A idéia do pré-tratamento consiste na remoção de informações irrelevantes para calibração, ou seja, melhorar a qualidade do sinal. Isto é importante tanto para a previsão de desempenho como para a interpretação dos resultados.

Os espectros originais de madeira são contaminados, freqüentemente, de imperfeições. Os pré-tratamentos são usados para melhorar a qualidade do sinal, reduzindo parte do ruído (Figuras 7, 8 e 9). Classicamente, para espectros obtidos a partir de madeira, a primeira e a segunda derivada são usadas, como também as normalizações. Em alguns casos, pré-tratamentos um pouco mais complexos são utilizados para suprimir uma parte do ruído contido na informação espectral, como a correção multiplicativa de sinal.

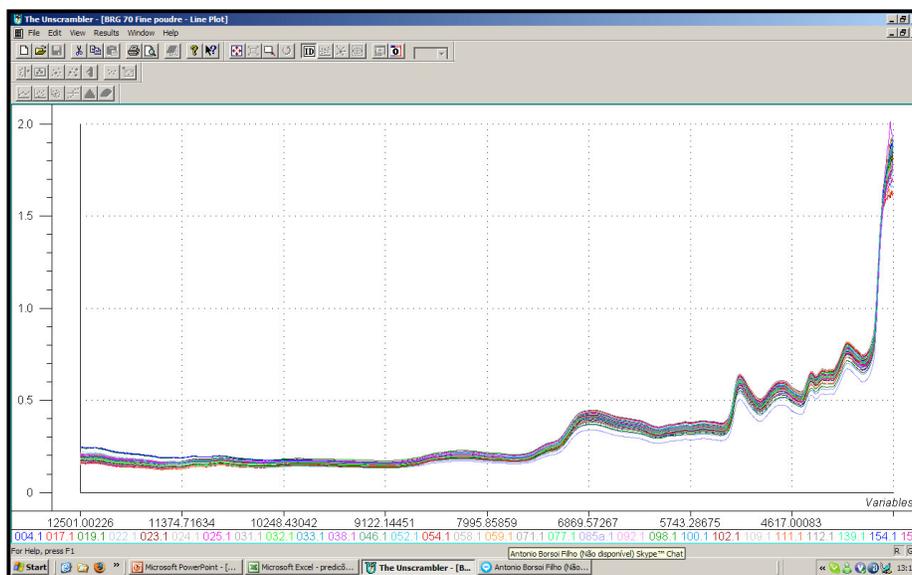


FIGURA 7 Espectros originais da madeira de *E. urophylla*

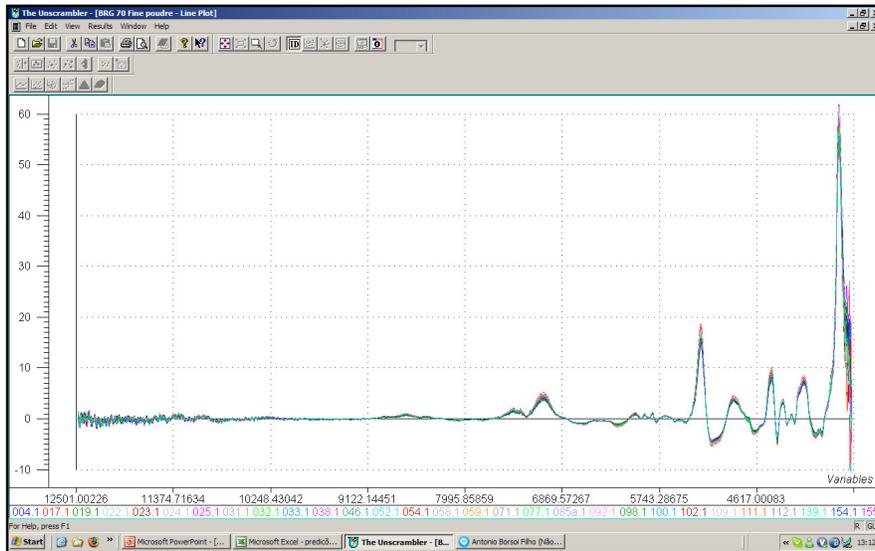


FIGURA 8 Espectros da madeira de *E. urophylla*, sob tratamento da 1ª derivada + snv



FIGURA 9 Espectros da madeira de *E. urophylla*, sob tratamento da 2ª derivada

A aplicação da primeira ou da segunda derivada sobre os dados espectrais brutos resulta em ampliação dos ombros espectrais e em redução do efeito das inclinações provocadas na linha de base do espectro, devido à morfologia das partículas (Martens & Tormod, 1989).

3.14.2 Seleção de comprimentos de onda

Segundo Delwiche & Reeves (2004), a seleção de variáveis permite eliminar os comprimentos de onda que não são relevantes para a modelagem. Dessa forma, gera-se um novo subconjunto com menor número de variáveis e com maior sensibilidade e linearidade em relação às propriedades estudadas.

As estruturas químicas, os respectivos comprimentos de onda que promovem a absorção da energia incidida sobre o material que as contêm, os tipos de deformação causados pela incidência dos comprimentos de onda e as regiões as quais pertencem são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1 Bandas de absorção do infravermelho próximo

Comprimento de onda (nm)	Estrutura química e tipo de deformação	Região
11760-11630	Aromática	3ª harmônica
11490-11300 e 11110-10990	-CH ₃ : estiramento assimétrico	3ª harmônica
10640-10470	-OH: bend	2ª harmônica
9350-9220	2*CH estiramento + 2*C-C estiramento	combinação
8850-8770	Aromática	2ª harmônica
8700-8580; 8840-8370 e 8400-8330*	-CH ₃ : estiramento assimétrico	2ª harmônica
7170-7020	-OH	1ª harmônica
7090-7040 e 6940-6900	2*CH estiramento + CH bend	combinação
5950-5920	Aromática	1ª harmônica
5850-5870; 5700-5630 e 5650-5600*	-CH ₃ : estiramento assimétrico	1ª harmônica
4850-4780	OH estiramento + OH bend	combinação
4400-4380	CH estiramento + CH bend	combinação
4220-4180	-OH: estiramento	2ª harmônica

Fonte: Schimleck et al. (2004) * estiramento simétrico

Com base nisso, é recomendado escolher a faixa espectral utilizada para realizar a calibração. Embora o método de regressão PLS determine as variáveis latentes em função de comprimentos de ondas mais informativos (cálculo da covariância entre valores de referência da propriedade calibrada e o espectro infravermelho próximo), às vezes, é vantajoso suprimir faixas espectrais também contaminadas ou não informativas.

A escolha da região espectral envolve a escolha de determinados canais espectrais (um comprimento de onda ou um conjunto de comprimentos de onda) que permitem ao modelo de calibração minimizar os erros de previsão.

Jiang et al. (2002) salientam que os benefícios da seleção da região espectral vão desde a estabilidade do modelo de calibração em relação à colinearidade, como também a interpretação das relações entre o modelo e a composição da amostra

A seleção de faixas espectrais resulta em melhor ajuste dos dados ao modelo de calibração. Vários estudos procuram pelas faixas espectrais que explicam as variáveis de interesse e, na maioria dos casos, os comprimentos de onda incidiram sobre a região da primeira e da segunda harmônicas, que são as regiões mais informativas (Leardi et al., 2002; Ghasemi et al., 2003). Algumas faixas de comprimento de onda são informativas para determinados componentes químicos da madeira.

As ligações químicas constituem um sistema de vibração cuja frequência varia de acordo com a natureza da ligação atômica. Assim, a absorção de energia proveniente de um emissor de infravermelho é regulada pela frequência de vibração e pela natureza química da ligação (Pasquini, 2003).

3.14.3 Detecção e descarte de *outliers*

A identificação de amostra muito diferente ou que apresenta erro grosseiro, quando comparado à maioria dos dados, representa a necessidade de sua eliminação no processo de calibração (Martens & Tormod, 1989).

Para isso, um cálculo de distância permite verificar a aderência de uma amostra ao lote de calibração. Se o dado apresenta uma variabilidade anormal, isso significa heterogeneidade em relação ao grupo. Trata-se de um dado *outlier* e deverá ser descartado do conjunto de amostras. A exclusão de algumas amostras é freqüente e, geralmente, contribui para uma melhoria da qualidade da calibração. No entanto, é necessário ser prudente, pois a supressão de uma grande quantidade de amostras *outliers* resulta na diminuição da representatividade.

Basicamente, existem dois tipos de substância química considerada como *outliers*:

- as amostras de predição contêm os mesmos componentes como as amostras de calibração, mas em concentrações diferentes, fora da gama na calibração fixada, de forma que a sua predição resulta em extrapolação do modelo, ou
- as amostras de predição contêm componentes que não estavam presentes nas amostras utilizadas para calibração.

Ferreira et al. (1999) afirmam que a detecção e a remoção de amostras consideradas como *outlier* são tão importantes quanto a determinação do número de componentes principais que serão empregadas na calibração do modelo. Ao verificar a qualidade do conjunto de amostras, deve-se assegurar a formação de um conjunto homogêneo, removendo-se aquelas amostras que são solitárias ou anômalas.

Uma forma de detectar a presença de *outliers* é a utilização de duas grandezas complementares: *leverage* e resíduos de *student*. A *leverage* é uma medida da influência de uma amostra no modelo de regressão. De acordo com Ferreira et al. (1999), um valor de *leverage* pequeno indica que a amostra em questão influencia pouco na construção do modelo de calibração. Por outro lado, se as medidas experimentais de uma amostra são diferentes das outras do

conjunto de calibração, ela, provavelmente, terá uma alta influência no modelo, que pode ser negativa. Em geral, as amostras anômalas são identificáveis facilmente no gráfico de *scores*.

3.14.4 Definição do número de componentes principais

O número de componentes principais (R) utilizados para calibração influencia bastante os resultados da modelagem. Calibração com um baixo R poderá fornecer resultados não satisfatórios, uma vez que toda a informação espectral disponível não é aproveitada. Por outro lado, se muitas componentes principais forem utilizadas na calibração, ruídos poderão ser incluídos no processo de modelagem, resultando em problemas na predição (Martens & Tormod, 1989)

De acordo com Johnson & Wichern (1992), a variância total da população $\sigma_{11} + \sigma_{22} + \dots + \sigma_{pp}$ é igual à soma dos autovalores $\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_p$ da matriz Σ e, conseqüentemente, a proporção da variância total explicada devido ao k-ésimo componente principal é $\frac{\lambda_k}{\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_p}$, $k = 1, 2, \dots, p$. Quando a maior parte da variância, por exemplo, 80% a 90% da variância total, para um número grande de p-variáveis, é atribuída a um, dois ou três componentes principais, então, esses componentes podem substituir as p-variáveis originais, sem muita perda de informação (Lopes, 2001).

Um dos critérios para selecionar o número de componentes consiste em incluir só aqueles cujos valores próprios sejam superiores à média, caso tenha sido utilizada a matriz de variância-covariância. Se for utilizada a matriz “r” de correlação, incluir-se-ão os componentes cujos valores próprios sejam maiores que 1. Esse é o critério de Kaiser (Mardia et al., 1979), o qual tende a incluir poucos componentes, quando o número original de variáveis é inferior a vinte (20).

Outra forma de definição do número de componentes principais é a utilização do critério gráfico de Cattell (Cattell, 1966), que diz que o número de

componentes principais será determinado por um corte na curva dos *loadings* dos autovalores, antes que ocorra uma estabilização dos *loadings*.

Um critério geral, empregado amplamente, é a utilização daqueles componentes que conseguem sintetizar uma variância acima de 70% (Lopes, 2001).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Origem do material e amostragem

O material vegetal foi proveniente de um teste de descendência de *Eucalyptus urophylla* iniciado em 1992, na estação florestal de Kissoko, em Point-Noire, na República do Congo (4°45'S, 12°00'E, 50 metros de altitude). A precipitação anual é de 1.200 mm. com quatro meses de estação seca. A temperatura anual média é de 24°C. Os solos são quimicamente pobres (areia>85%, CEC<0,5cmolc kg⁻¹) (Jamet, 1975). Uma fertilização de 150 g de NPK 13-13-21 foi realizada em cada árvore, 15 dias após a plantação. A parcela unitária é de 4x4 árvores plantadas a 667 mudas/hectare. A altura e a circunferência das árvores foram medidas antes do abate. As árvores foram abatidas aos 170 meses (14 anos), com altura média de 22,5 m e circunferência, a 1,3 m de altura do solo (DAP), de 53 cm. Um disco de 2 cm de espessura foi retirado no DAP de cada uma das 348 árvores. A variação diametral dos discos está representada na Figura 10 A.

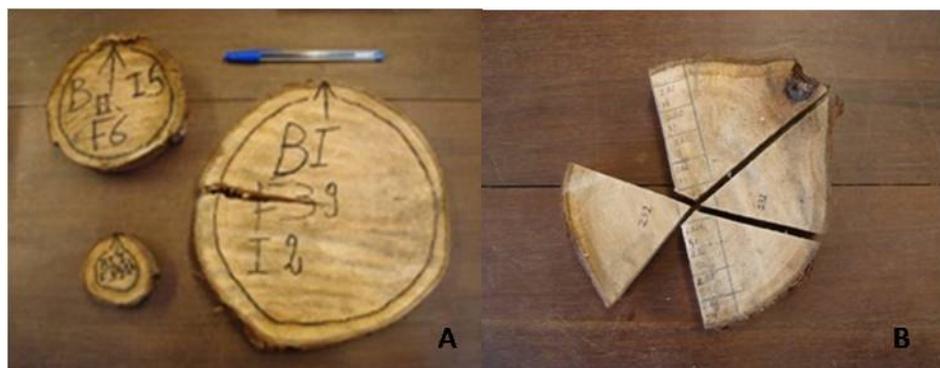


FIGURA 10 Variação de diâmetros das amostras (A) e esquema de corte (B)

4.2 Preparação dos corpos-de-prova

Os discos brutos (sem processamento) foram utilizados para aquisição espectral e, em seguida, foram usinados. Nova medição espectral foi realizada nos discos usinados por lixadeiras. De cada disco, foram retiradas duas cunhas opostas e livres de nós, além de uma faixa diametral (de uma extremidade a outra do disco) de dois centímetros de espessura, passando pela medula. As cunhas usinadas foram destinadas à moagem, tendo o pó produzido sido utilizado para a aquisição espectral e para as análises químicas.

A faixa diametral retirada de 20 árvores selecionadas aleatoriamente foi subdividida em corpos-de-prova, a cada 1,5 cm (Figura 10 B) e utilizada para a determinação da densidade básica média e sua variação radial. É importante notar que as propriedades físicas foram determinadas por meio da medida de 105 corpos-de-prova, ao passo que, para as propriedades químicas, foram utilizadas 60 amostras.

Os discos usinados foram moídos por um moinho *Retsch Strabe 36*, modelo FCP90L-M (Figura 11 A). A operação de moagem foi realizada em duas etapas, tendo a primeira produzido pó grosso (granulometria de 4 mm) e a segunda, pó fino (granulometria de 0,5 mm), como ilustrado na Figura 11 B. Após a operação de moagem, a temperatura da serragem foi determinada por um termômetro infravermelho da marca *Calex* (Figura 11 C). Altas temperaturas, durante e após o processo de moagem, podem causar termodegradação em alguns dos componentes da madeira. A serragem da madeira foi acondicionada em sala com umidade relativa e temperatura constante de 60% e 20°C, respectivamente e, posteriormente, armazenada em frascos hermeticamente fechados.

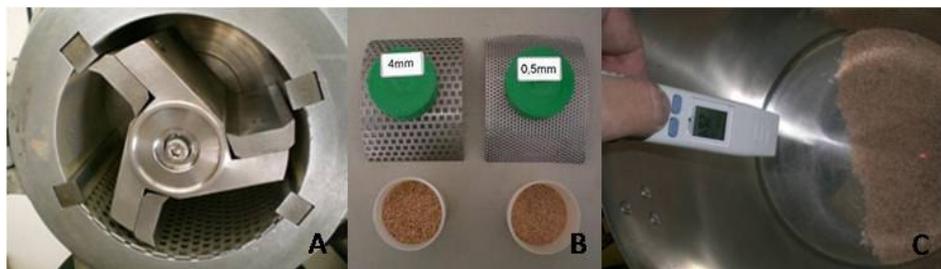


FIGURA 11 Moinho (A), granulometria do pó de madeira (4,0 mm e 0,5 mm) (B) e verificação da temperatura após operação de moagem (C)

Alguns discos continham bolsas de resina e regiões deterioradas. Entretanto, as amostras moídas estavam livres de bolsas de resina e outros eventuais problemas.

4.3 Parâmetros de aquisição espectral

A aquisição dos espectros infravermelho próximo foi realizada em modo de reflexão difusa, diretamente sobre o material, por meio de um espectrômetro Bruker Vetor 22/NI (Figura 12 A), em conjunto com o programa OPUS versão 4.2. Este espectrômetro é um equipamento que utiliza transformada de Fourier e é composto pelos seguintes elementos (Figura 12 B):

- uma fonte de radiação luminosa do tipo halogênio (1),
- um interferômetro de Michelson, com posicionamento de espelhos específico para a trajetória da luz (2),
- sistema de lentes para transferir o feixe (3),
- uma célula de medida (face superior do equipamento) (4),
- uma esfera de integração (sistema de detecção de sulfureto de chumbo), a qual recebe o raio depois da reflexão na amostra (5),

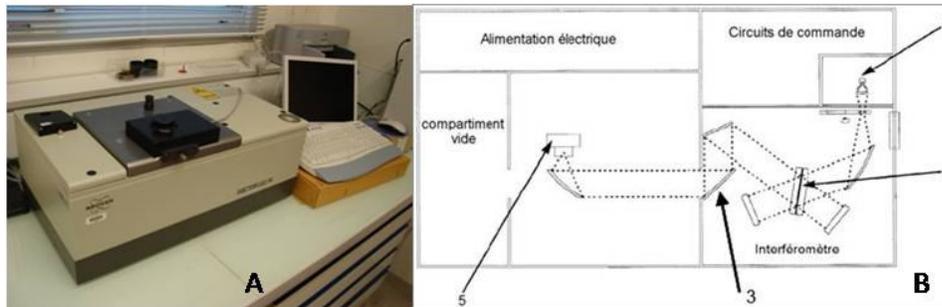


FIGURA 12 Espectrômetro Bruker Vector 22/NIR (A) e esquema NIRS [adaptado de Giordanengo (2005)] (B).

A aquisição dos espectros foi realizada na gama $12.500-3.500\text{ cm}^{-1}$ ($800 - 2.850\text{ nm}$), com resolução espectral de 8 cm^{-1} (um espectro é composto por 1.125 valores de absorbância). Uma referência foi usada para calibrar a absorção da luz infravermelha próxima. Este padrão tinha a superfície da base banhada em ouro e foi medido antes do início de cada série de leituras (Figura 13 A). Para cada amostra, foram efetuadas 64 medidas e, para adquirir um espectro de absorbância, o valor médio das 64 leituras foi comparado à referência; 64 medidas também são efetuadas para a medida de referência. A aquisição espectral foi realizada em sala climatizada, com temperatura média de 20°C e umidade relativa do ar de 60%.

Um teste de instrumentação automatizado foi realizado a cada nova experimentação. O teste verificou a confiabilidade do equipamento por meio de diferentes testes, como a reprodução de um espectro de referência, a amplitude e o posicionamento do interferograma em uma medida de referência e o poder da fonte luminosa.

4.4 Leitura dos espectros na madeira

Os discos de madeira foram mantidos em sala climatizada (Figura 13 B), de modo a estabilizar a sua umidade. Os espectros na madeira sólida foram obtidos diretamente nos discos brutos e usinados em três pontos distintos: ponto interno, mediano e externo (Figura 13 C).



FIGURA 13 Padrão de medidas (A), temperatura e umidade da sala de climatização (B) e aquisição espectral na madeira sólida (C)

As amostras de madeira moída (Figura 14 A) foram mantidas em sala climatizada (temperatura por volta de 20°C e umidade relativa do ar por volta de 60%) para a estabilização da umidade. Os espectros do pó grosso - 4,00 mm - e do pó fino - 0,5 mm - foram adquiridos a partir de um *spinning cup* (Figura 14 B), um acessório rotativo especialmente desenvolvido para leituras a partir de pó. O pó da madeira foi bem misturado de modo a homogeneizar a amostra. Para cada amostra, aproximadamente 10 gramas de pó de madeira foram utilizados para a aquisição espectral. A mesma amostra de pó de madeira foi destinada à análise química. O pó de madeira restante foi armazenado em recipientes lacrados para futuras investigações.



FIGURA 14 Amostras moídas (A) e *spinning cup* (B)

Na Tabela 2 é apresentado um resumo dos quatro tipos de informação espectral em relação ao grau de preparação da amostra, número de leituras por amostra e modo de aquisição espectral.

TABELA 2 Tipos de espectro

Preparação da amostra	Nº de leituras	Aquisição
madeira bruta	64 scans	3 pontos no disco
madeira usinada	64 scans	(EXT, MED e INT)
pó grosso (4,00 mm)	64 scans	
pó fino (0,50 mm)	64 scans	<i>spinning cup</i>

4.5 Análises químicas e físicas de referência

Para as 60 amostras selecionadas, 5 gramas de pó (0,5 mm) foram submetidos à extração exaustiva em aparelho *soxhlet* pelos solventes tolueno/etanol (2/1, v/v), etanol e água. O resíduo paretal (RP) assim obtido, constituído essencialmente de parede celular, foi seco e pesado. As dosagens de lignina insolúvel em ácido, denominada lignina Klason (LK), e de lignina solúvel em ácido (LAS) foram realizadas a partir de 300 mg de RP e seguiu a metodologia descrita por Dence (1992). A estrutura das ligninas foi estudada por thioacidólise a partir de 20 mg de RP e conforme a metodologia descrita

anteriormente (Lapierre et al., 1995). Os produtos monômeros do tipo siringil (S) e guaiacil (G) foram analisados sob forma de seus derivados trimetilsilílicos e por cromatografia em fase gasosa ligada à espectroscopia de massa (CPG-SM) (Lapierre et al., 1995). Todas as análises foram feitas em duplicata.

A densidade básica foi obtida pelo método da ABNT (2003) em que a densidade básica (g/cm^3) é obtida pela relação entre massa seca (g) e volume saturado (cm^3). As amostras foram saturadas em água e, com base no princípio de Arquimedes, seus volumes foram determinados pelo método da imersão. As amostras foram secas em estufa à temperatura de $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até atingirem massa constante. A massa absolutamente seca foi determinada em balança de precisão de 0,001 g.

Para a determinação da variação dimensional da madeira e da umidade, os corpos-de-prova foram medidos nas seguintes condições de umidade: *i*) umidade de equilíbrio (UE); *ii*) saturação em água e *iii*) absolutamente secos. A retração volumétrica foi determinada em função da relação entre diferentes os volumes nas condições saturada e seca.

4.6 Estatística multivariada

A análise de regressão dos mínimos quadrados parciais (*PLS regression*) foi usada para estabelecer a relação entre as informações espectrais e as propriedades investigadas por meio do programa *The Unscrambler*® versão 9.1. Os modelos foram ajustados com um máximo de doze fatores e o número de fatores adotado para cada modelo foi o valor que minimizou a variância residual da calibração e da validação cruzada. O método da validação cruzada completa (*full cross-validation*) foi adotado para a validação dos modelos de calibração.

Para calibrar os modelos preditivos das propriedades investigadas, utilizaram-se faixas espectrais específicas, conforme a Tabela 3.

TABELA 3 Faixa de número de ondas utilizado na calibração

Propriedade	Faixa de número de onda utilizado (cm ⁻¹)
lignina	6.140-5.488, 4.640-4.289
extrativo	12.500-7.702, 5.700-5.600, 5.002-4.887, 4.161-3.849
S/G	6.102-4.250

As calibrações foram realizadas a partir dos espectros originais e dos espectros tratados matematicamente pelo método da normalização, da primeira e da segunda derivada, pelo método *Savitzky-Golay* (Savitzky & Golay, 1964) e foram testadas combinações entre os métodos.

Amostras anômalas (*leverage* e os resíduos de *Student* visivelmente diferentes do restante das amostras) classificadas como *outliers* no gráfico de resíduos foram detectadas e excluídas dos modelos.

4.7 Seleção das calibrações

Os critérios adotados para selecionar o modelo de predição foram: (a) coeficiente de determinação do modelo na validação cruzada (R^2_{cv}); (b) erro padrão da validação cruzada (SECV); (c) relação de desempenho do desvio (RPD) e (d) número de fatores PLS (R) utilizado na calibração.

O SECV mede a eficiência do modelo de calibração na predição da propriedade de interesse em um lote de amostras desconhecidas, diferente das amostras que compõem o lote de calibração e é dado por:

$$SECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{NP} (y_i - \hat{y}_i)^2}{(NP - 1)}}$$

Em que y_i é o valor conhecido da propriedade analisada da amostra i , \hat{y}_i é o valor estimado da propriedade analisada da amostra i e NP é o número de amostras do lote de validação cruzada (Schimleck et al., 2001).

O valor de RPD representa a relação entre o desvio padrão dos valores da propriedade analisada pelo método convencional (SD) e o erro padrão da validação cruzada (SECV). Esta estatística fornece uma base de padronização do erro padrão da predição (Williams & Sobering, 1993) e torna possível a comparação entre calibrações de diferentes propriedades.

Para a aplicação de calibrações NIRS no campo da química analítica, Williams & Soberings (1993) classificam calibrações com valores de RPD entre 2 e 3 como “suficientes para predições aproximadas” e relações entre 3 e 5 como “satisfatórias para predição”. Para calibrações com valores de relação maiores que 5, os autores recomendam a “aplicação em análise de controle de qualidade” e calibrações com RPD superior a 8 são “utilizáveis em todo o tipo de situação analítica”.

Para utilizações no campo das ciências florestais, Schimleck et al. (2003) afirmam que um RPD maior que 1,5 é considerado satisfatório para leituras e predições preliminares (*screenings*) e, para seleção de árvores em programas de melhoramento, Schimleck & Evans (2004) consideram suficiente um RPD de 2,5.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Características de crescimento

As características de crescimento foram medidas antes do corte das árvores. Na Tabela 4 são apresentados os valores médios, mínimos (Min) e máximos (Max) das características de crescimento das árvores, aos 169 meses de idade, além dos coeficientes de variação.

TABELA 4 Características de crescimento de 341 *Eucalyptus urophylla*, aos 14 anos (altura - HT169 e circunferência à altura do peito - C169).

	Média	Min	Max	CV (%)	N
HT169 (m)	21,18	7,8	29,6	17,21	341
C169 (cm)	53,00	24	84	21,21	341

Em média, as árvores apresentaram 21,18 m de altura e 53 cm de circunferência, a 1,3 m do solo. A circunferência dessas árvores é inferior às das árvores estudadas por Cruz (2006), que avaliou *Eucalyptus urophylla*, aos 16 anos de idade, plantados em Paraopeba, MG, com altura média de 31,8 m e 35 cm de diâmetro (109,95 cm de circunferência).

As determinações químicas e físicas das madeiras do lote de calibração, as calibrações utilizadas para as estimativas, bem como as predições são apresentadas e discutidas separadamente.

5.2 Análises químicas da madeira do lote de calibração

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios, mínimos (Min) e máximos (Max) dos resultados das análises químicas das madeiras das árvores do lote de calibração, além dos coeficientes de variação (CV).

A variável RP expressa o resíduo paretal em porcentagem ponderal da massa inicial. As análises foram realizadas em duplicata e apresentam valores

bem reprodutivos. As amostras apresentaram valor médio de parede residual (RP) de 85,39%. A variação do teor de RP é baixa: 2,52% de coeficiente de variação e as amostras estão distribuídas no intervalo de 80,4% a 88,8%.

TABELA 5 Resumo das análises químicas da madeira do lote de calibração

	RP	LKRP	LASRP	LTRP	S/G	EXT
Média	85,39	28,49	1,63	30,12	2,39	14,61
Min	80,40	25,10	1,14	26,95	1,70	11,20
Max	88,80	31,95	2,12	33,25	3,04	19,60
CV (%)	2,52	4,80	13,19	4,36	14,48	14,75
N	60	60	60	60	60	60

RP – resíduo perietal (%); LKRP – lignina klason (%); LASRP – lignina ácido solúvel (%); LTRP – lignina total (%); S/G relação siringil e guaiacil; EXT – extrativos (%); CV – coeficiente de variação; n – número de amostras

O teor de lignina Klason (LKRP) variou significativamente, apresentando valores entre 25,1% e 31,95%, com média de 28,49% e coeficiente de variação de 4,8%. O teor de lignina total (LTRT) também variou, apresentando valor médio de 30,12%. A lignina solúvel em ácido (LASRP) apresentou variação em maior magnitude, com valor médio de 1,62% e coeficiente de variação de 13,19%.

A relação S/G média foi de 2,39, com coeficiente de variação de 14,48%. Os valores de S/G variaram de 1,7 a 3,04. O teor de extrativo foi alto e apresentou valor de 14,61%, variando de 11,20% a 19,60%.

É importante notar a amplitude de variação nos valores das propriedades. Com base nesses valores é que as calibrações serão ajustadas. Como as calibrações NIRS, realizadas por meio de regressão dos mínimos quadrados parciais, não permitem extrapolações, é importante que as amostras do lote de calibração representem todo o lote de amostras a serem analisadas. Por exemplo, o lote de calibração apresenta teor de lignina klason (LKRP) variando entre 25% e 31%. Por isso, é desejável que a coleção de amostras desconhecidas apresente

variação nesta mesma faixa. Ou seja, caso uma amostra apresente teor de lignina de 32%, a estimativa por NIRS nesta amostra para esta propriedade não será satisfatoriamente precisa.

5.3 Análises físicas da madeira do lote de calibração

As análises físicas das amostras do lote de calibração são apresentadas na Tabela 6. As amostras medidas apresentaram densidade básica média de 0,526 g/cm³, variando entre 0,401 e 0,746 g/cm³. Os valores de densidade básica apresentados na Tabela 6 estão compatíveis com aqueles obtidos por vários pesquisadores trabalhando com madeira de *E. urophylla* e *E. grandis*, no Brasil.

TABELA 6 Resumo das análises físicas da madeira do lote de calibração

	DB (g/cm ³)	U (%)	RV _{sat-0} (%)
Média	0,526	10,703	19,038
Min	0,401	8,601	12,088
Máx	0,746	38,600	30,597
CV (%)	15,29	33,24	15,8
n	105	105	105

DB – densidade básica da madeira; U – umidade de equilíbrio da madeira; RV_{sat-0} – retratibilidade volumétrica da condição saturada até 0% de umidade; CV – coeficiente de variação e n – número de amostras

Brito & Barrichelo (1977) encontraram *E. urophylla*, aos 7 anos, com densidade básica média de 0,51 g/cm³ e, aos 11 anos, com densidade de 0,75 g/cm³. Brito & Barrichelo (1980) encontraram madeira de *E. urophylla* com densidade de 0,594 g/cm³. Carvalho & Nahuz (2001), estudando *E. grandis* e *E. urophylla*, aos 7 anos de idade, encontraram árvores com densidade básica média de 0,505 g/cm³. Alencar et al. (2002) estudaram híbridos de *E. urophylla* e *E. grandis*, aos 7 anos de idade, com densidade básica de 0,521. Scanavaca Junior & Garcia (2004) estudaram *E. urophylla*, aos 7 anos, com densidades

básicas médias variando de 0,484 a 0,793 g/cm³. Cruz (2006) encontrou *E. urophylla*, aos 16 anos de idade, com densidade básica média de 0,615 g/cm³.

As amostras apresentaram contração volumétrica de 19,038%, com coeficiente de variação de 15,8%, como mostrado na Tabela 6. Esses valores são equivalentes aos encontrados por Scanavaca Junior & Garcia (2004), que relataram contração volumétrica média de 19,77%, variando de 14,59% até 23,34% do volume da madeira de *E. urophylla*, aos 7 anos. Os corpos-de-prova apresentaram umidade média de 10,7%, com coeficiente de variação de 33,24%.

5.4 Correlação entre os resultados das análises químicas

As correlações entre os resultados das análises químicas realizadas nas sessenta amostras do lote de calibração são apresentadas na Tabela 7.

TABELA 7 Correlação entre os resultados das análises químicas

	RP	LKRP	LASRP	LTRP	S/G	EXT
RP	1					
LKRP	-0,270	1				
LASRP	-0,019	-0,323	1			
LTRP	-0,284	0,988	-0,172	1		
S/G	0,046	-0,424	0,911	-0,292	1	
EXT	-1	0,270	0,019	0,284	-0,046	1

RP – resíduo paretal; LKRP – lignina klason; LASRP – lignina solúvel em ácido; S/G – relação siringil/guaiacil e EXT - extrativos

Pode-se observar que a relação siringil e guaiacil (S/G) apresentou forte correlação com os valores de lignina solúvel em ácido. A correlação entre SG e LASRP foi de 0,911.

De acordo com Musha & Goring (1974), a lignina solúvel em ácido é correlacionada com a riqueza em unidades do monômero siringil. Os resultados apresentados na Tabela 7 confirmam essa afirmativa. O ajuste da relação linear entre as variáveis SG e LASRP está ilustrado na Figura 15.

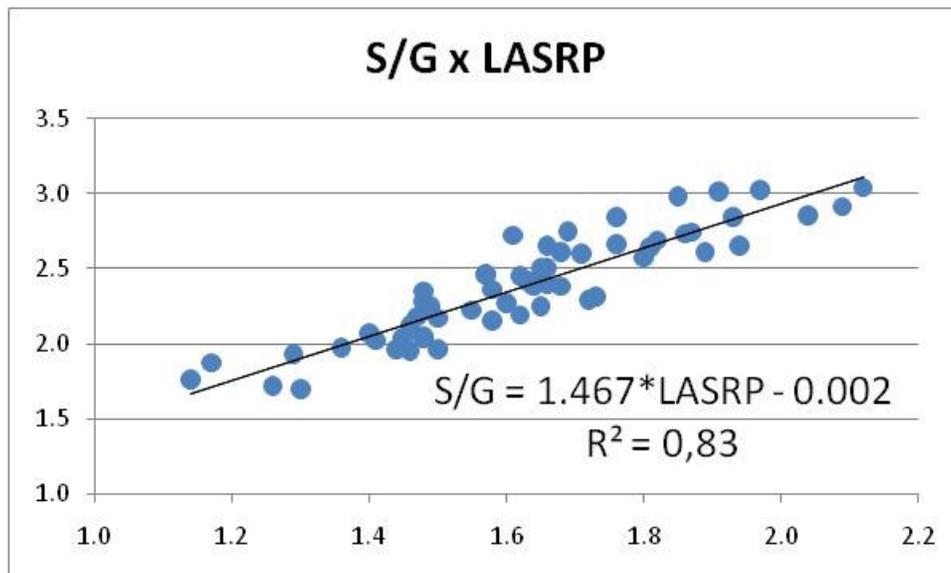


FIGURA 15 Relação entre os resultados de lignina solúvel em ácido (LASRP) e a relação S/G

Não houve correlação significativa entre os valores de lignina klason (LK) e lignina solúvel em ácido (LAS). Poke & Raymond (2006), estudando amostras de *Eucalyptus*, também não encontraram correlação significativa entre essas variáveis.

5.5 Informação espectral

5.5.1 Espectros da madeira

A aquisição dos espectros de infravermelho próximo foi realizada diretamente do material no modo de reflexão difusa. As assinaturas espectrais da madeira de *E. urophylla* podem ser vistas na Figura 16. As informações espectrais são apresentadas na gama de $12.500-3.500 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 8 cm^{-1} . Pode-se observar que a primeira metade da região espectral (de 12.500 cm^{-1} a 9.000 cm^{-1}) não é informativa e apresenta ruídos. Os picos de absorvância

podem ser observados a partir da segunda metade do espectro (de 9.000 cm^{-1} a 3.500 cm^{-1}).

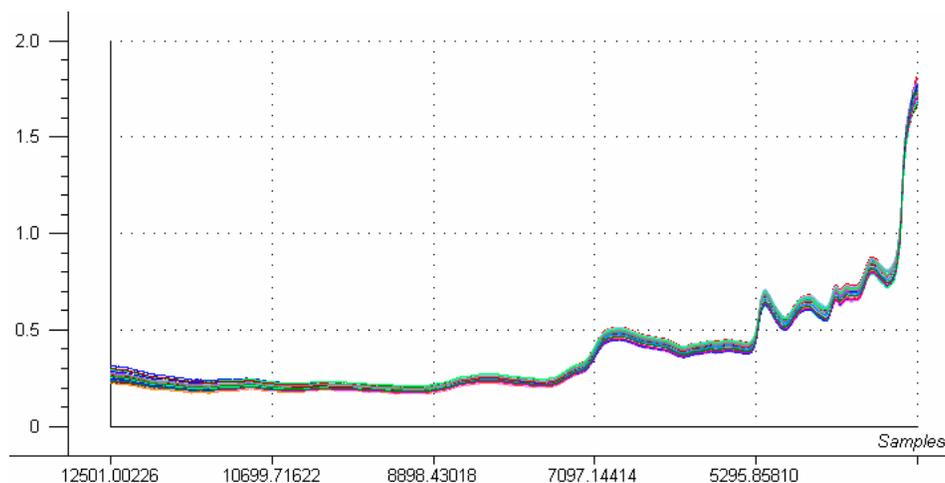


FIGURA 16 Espectros de reflexão difusa da madeira

5.5.2 Análise dos componentes principais dos espectros de calibração

A análise de componentes principais foi executada para avaliar os quatro tipos de preparação de amostras (madeira sólida bruta, sólida usinada, pó grosso e pó fino) que originaram os espectros e identificar amostras *outliers*.

Para os espectros obtidos a partir da madeira bruta, cinco componentes principais explicam 100% da variabilidade dos dados analisados, dos quais 55% são explicados pela componente principal 1 (PC1), 36% pela componente principal 2 (PC2) e 6% pela componente principal 3 (PC3). Para os espectros obtidos na madeira usinada, 81% da variabilidade é explicada pela componente principal 1 (PC1), 13% pela componente principal 2 (PC2) e 4% pela componente principal 3 (PC3).

A porcentagem de variância e de porcentagem de variância acumulada em cada componente principal pode ser vista na Tabela 8.

TABELA 8 Porcentagem de variância (var) e porcentagem de variância acumulada (var ac) para a análise de PCA dos quatro tipos de espectro.

<i>pc scores</i>	Bruta		Usinada		Pó grosso		Pó fino	
	var	var ac	var	var ac	var	var ac	var	var ac
1	55%	55%	81%	81%	72%	72%	69%	69%
2	36%	91%	13%	94%	17%	89%	17%	86%
3	6%	97%	4%	98%	6%	95%	11%	97%
4	2%	99%	2%	100%	2%	97%	2%	99%
5	1%	100%	0%	100%	1%	98%	1%	100%

Para os espectros obtidos a partir da madeira usinada e do pó (grosso e fino), grande parte da variância é captada pela primeira componente principal; a primeira componente principal consegue captar 81% da variabilidade da informação espectral da madeira usinada. Para o pó grosso e fino, a componente principal 1 (PC1) explica, respectivamente, 72% e 69% da variância e a componente principal 2 (PC2) explica 17%, para os dois tipos de espectro.

5.6 Calibração multivariada

As propriedades químicas da madeira, lignina klason (LGRP), lignina solúvel em ácido (LASRP) e lignina total (LGRP), estão expressas em porcentagem ponderal do resíduo paretal inicial das amostras, após extração em Soxhlet. A reprodutibilidade da madeira (instabilidade dimensional) não apresentou correlação com os espectros de infravermelho próximo.

5.6.1 Calibração para teor de lignina klason (LGRP)

A calibração com melhor desempenho para prever o teor de lignina em relação ao resíduo paretal (LGRP) foi ajustada com os espectros obtidos a partir do pó de 4,0mm. O modelo ajustado apresentou um coeficiente de determinação de 0,90 para o lote de calibração de 0,87 para a validação cruzada. A calibração com os espectros do pó grosso (4,0 mm) apresentou relação de desempenho do

desvio (RPD) de 2,8, que é considerado suficiente para predições aproximadas, de acordo com a tabela de Williams & Soberings (1993).

A análise dos resultados permite verificar que, à medida que o nível de preparação das amostras é refinado (sólida bruta, sólida usinada, pó grosso e pó fino), a relação de desempenho do desvio (RPD) aumenta e o número de variáveis latentes exigido na calibração diminui.

As estatísticas associadas às calibrações para predizer os teores de lignina klason (LKRK) estão apresentadas na Tabela 9.

TABELA 9 Calibrações para o teor de lignina (LKRK)

Espectro	Trat	R ² c	R ² cv	SEC	SECV	R	Outlier	%	RPD
Bruta	osd	0,792	0,670	0,579	0,735	7	3	5,17	1,9
Usinada	1d	0,875	0,751	0,437	0,623	8	6	10,00	2,2
Pó grosso	1d	0,900	0,869	0,423	0,484	4	3	5,00	2,8
Pó fino	osd	0,881	0,834	0,545	0,460	6	3	5,00	3,0

Bruta – madeira sólida bruta; Usinada – madeira sólida usinada; Pó grosso – pó de 4,00 mm; Pó fino – pó de 0,5 mm; trat – tratamento; osd – dados espectrais originais; 1d – primeira derivada; R²c - coeficiente de determinação da calibração; R²cv - coeficiente de determinação da validação cruzada; SEC – erro padrão da calibração; SECV – erro padrão da validação cruzada; R – número de variáveis latentes; *Outlier* – número de amostras descartadas; % - porcentagem de *outliers*; RPD – relação da desempenho do desvio.

Se for considerado o valor de RPD sugerido por Schimleck et al. (2003), em que um RPD maior que 1,5 é considerado satisfatório para leituras e predições preliminares, os quatro tipos de preparação de amostra fornecem modelos satisfatórios para a predição do teor de lignina klason. Essas calibrações têm as estatísticas semelhantes às de calibrações desenvolvidas em outros trabalhos.

Baillères et al. (2002) investigaram o teor de lignina (método klason) de 200 híbridos *E. urophylla* x *E. grandis* e calibraram um modelo com oito componentes principais, RPD de 2,3, SEC=0,29 e SECV=0,37. As amostras foram classificadas em peneira de mesh 40.

Meder et al. (1999) calibraram o teor de lignina klason de *Pinus radiata* e encontraram R^2 de 0,95 para calibração e R^2 de 0,79 para a validação de um lote independente. Os autores utilizaram sete componentes principais na modelagem.

Brinkmann et al. (2002) estudaram a predição de lignina por dois métodos distintos: ácido thioglicólico (TGA) e ácido detergente fibra (ADF) e encontraram os seguintes coeficientes de determinação: 0,989 para o método TGA e 0,996 para o método ADF.

Yeh et al. (2004) calibraram o teor de lignina de *Pinus taeda* e obtiveram $R^2=0,812$ para a relação entre os valores de laboratório e as predições. O SEC foi de 0,47 e o SECV foi de 0,73 para as estimativas.

Hodge & Woodbridge (2004) investigaram *Pinus* plantados no Brasil e, na Colômbia e ajustaram modelos usando espectros de reflectância para madeiras moídas e encontraram R^2 de 0,90 e SEC de 0,43% de lignina para a calibração e R^2_{cv} de 0,91 e SECV de 0,40%, para a validação do set. Os autores encontraram boas predições, com R^2 variando de 0,83 a 0,90 e SEP variando de 0,43% a 0,54% de lignina.

Kelley et al. (2004) avaliaram madeiras de *Pinus* provenientes de Arkansas. Ao utilizarem a faixa de 500nm a 2400nm, os autores calibraram modelos com quatro componentes principais. Os coeficientes de correlação (R) dos modelos foram de 0,81 e 0,71, para o conjunto de calibração e o conjunto de teste, respectivamente.

Sykes et al. (2005) estudaram madeiras de *Pinus* e encontraram calibrações para o teor de lignina com coeficiente de determinação (R^2) de 0,54, SEC de 0,857% e SECV de 1,098%. Para esses resultados, os autores utilizaram seis componentes principais na modelagem.

Magalhães et al. (2005) analisaram o teor de lignina de *Eucalyptus* e obtiveram calibrações com coeficiente de determinação de 0,92, SEC de 1,31 e SECV de 1,49.

É importante notar que alguns autores citam o coeficiente de correlação (R) como sendo o coeficiente de determinação (R^2) do modelo. Para comparar resultados, é preciso que se avalie a mesma estatística, tanto para a etapa de calibração como para a validação, seja na validação cruzada ou a validação a partir de um lote independente de amostras.

5.6.2 Calibração para teor de lignina solúvel em ácido (LASRP)

Para a predição do teor de lignina solúvel em ácido em relação ao resíduo paretal (LASRP), tanto o pó grosso (4,0mm) como o pó fino (0,50 mm) forneceram equações satisfatórias. As calibrações a partir do pó apresentaram um coeficiente de determinação de 0,77 na validação cruzada e um RPD superior a 1,5, o que é satisfatório para predições aproximadas (Schimleck et al., 2003). No entanto, a calibração do modelo a partir dos espectros provenientes do pó fino (0,5 mm) exigiu o descarte de seis amostras consideradas *outliers*, ao passo que os espectros do pó grosso originaram apenas duas amostras fora do padrão.

TABELA 10 Calibrações para teor de lignina solúvel em ácido (LASRP)

Espectro	Trat	R^2_c	R^2_{cv}	SEC	SECV	R	<i>Outlier</i>	%	RPD
Bruta	osd	0,836	0,629	0,085	0,129	12	3	5,17	1,6
Usinada	2d	0,893	0,690	0,070	0,123	11	0	0,00	1,7
Pó grosso	1d	0,925	0,772	0,057	0,101	10	2	3,33	2,1
Pó fino	osd	0,872	0,773	0,072	0,096	9	6	10,00	2,2

Bruta – madeira sólida bruta; Usinada – madeira sólida usinada; Pó grosso – pó de 4,00 mm; Pó fino – pó de 0,5 mm; trat – tratamento; osd – dados espectrais originais; 1d – primeira derivada; 2d – segunda derivada; R^2_c - coeficiente de determinação da calibração; R^2_{cv} - coeficiente de determinação da validação cruzada; SEC – erro padrão da calibração; SECV – erro padrão da validação cruzada; R – número de variáveis latentes; *Outlier* – número de amostras descartadas; % - porcentagem de outliers; RPD – relação da desvio do desvio.

De maneira geral, a análise da Tabela 10 permite dizer que a predição do teor de lignina solúvel em ácido (LASRP) exige um alto número de componentes principais na sua calibração, independente do tipo de preparação das amostras. Além disso, pode-se observar que o número de componentes principais diminui (12; 11; 10 e 9) e o RPD aumenta (1,6; 1,7; 2,1 e 2,2), à medida que a preparação do material é refinada (madeira bruta, madeira usinada, pó grosso e pó fino).

5.6.3 Calibração para teor de lignina total (LTRP)

O desempenho das calibrações para predizer o teor de lignina total em relação ao resíduo paretal (LTRP) também é muito semelhante para os modelos ajustados a partir dos pós da madeira (Tabela 11). Entretanto, a calibração a partir do pó grosso exigiu o uso de três componentes principais para o ajuste, ao passo que a calibração do pó fino exigiu seis componentes.

As calibrações apresentaram coeficiente de determinação de 0,84% para o lote de calibração e relação de desempenho do desvio (RPD) de 2,58 e 2,61 para o pó grosso e fino, respectivamente. Essas relações são consideradas suficientes para predições aproximadas, de acordo com a tabela de Williams & Soberings (1993).

TABELA 11 Calibrações para teor de lignina total (LTRP)

Espectro	Trat	R ² c	R ² cv	SEC	SECV	R	Outlier	%	RPD
Bruta	2d	0,808	0,679	0,549	0,718	6	2	3,45	1,8
Usinada	1d	0,762	0,643	0,627	0,774	5	2	3,33	1,7
Pó grosso	1d	0,879	0,843	0,447	0,509	3	2	3,33	2,6
Pó fino	osd	0,892	0,849	0,426	0,503	6	3	5,00	2,6

Bruta – madeira sólida bruta; Usinada – madeira sólida usinada; Pó grosso – pó de 4,00 mm; Pó fino – pó de 0,5 mm; trat – tratamento; osd – dados espectrais originais; 1d – primeira derivada; 2d – segunda derivada; R²c - coeficiente de determinação da calibração; R²cv - coeficiente de determinação da validação cruzada; SEC – erro padrão da calibração; SECV – erro padrão da validação cruzada; R – número de variáveis latentes; *Outlier* – número de amostras descartadas; % - porcentagem de outliers; RPD – relação da desempenho do desvio.

Para a calibração da lignina klason (LKRK), lignina solúvel em ácido (LASRP) e lignina total (LTRP) ajustada a partir do pó grosso, o número de amostras *outliers* descartadas na calibração foi, de maneira geral, menor quando comparado ao das calibrações do pó retido na peneira de 0,5 mm.

Schimleck et al. (2003) afirmam que um RPD de 1,5 pode ser usado como uma ferramenta inicial para o melhoramento e, em outro trabalho, Schimleck & Evans (2004) consideraram um valor de RDP maior que 2,5 como satisfatório para a seleção de árvores.

5.6.4 Calibração para teor de extrativos (EXT)

Os modelos para estimar o teor de extrativos (EXT) a partir de madeira sólida (bruta e usinada) e a partir do pó grosso (4,00 mm) não foram satisfatórios e apresentaram RDP inferior a 1,5.

As calibrações a partir do pó fino para predizer o teor de extrativos (EXT) apresentam alto coeficiente de determinação (0,929) e relação da desvio do desempenho (RPD=1,9) considerada suficiente.

As calibrações para o teor de extrativos dessas madeiras são apresentadas na Tabela 12.

TABELA 12 Calibrações para teor de extrativos (EXT)

Espectro	Trat	R ² c	R ² cv	SEC	SECV	R	Outlier	%	RPD
Bruta	2d	0,981	0,369	0,282	1,754	10	3	5,00	1,2
Usinada	osd	0,445	0,274	1,606	1,860	5	0	0,00	1,1
Pó grosso	1d + n	0,894	0,521	0,714	1,573	4	3	5,00	1,4
Pó fino	1d	0,945	0,929	0,520	1,137	4	4	6,67	1,9

Bruta – madeira sólida bruta; Usinada – madeira sólida usinada; Pó grosso – pó de 4,00 mm; Pó fino – pó de 0,5 mm; trat – tratamento; osd – dados espectrais originais; 1d – primeira derivada; 2d – segunda derivada; 1d + n – primeira derivada + normalização; R²c - coeficiente de determinação da calibração; R²cv - coeficiente de determinação da validação cruzada; SEC – erro padrão da calibração; SECV – erro padrão da validação cruzada; R – número de variáveis latentes; *Outlier* – número de amostras descartadas; % - porcentagem de outliers; RPD – relação da desvio do desempenho.

Meder et al. (1999) desenvolveram calibrações para prever o teor de extrativos de *Pinus radiata* e encontraram R^2 de 0,89 para calibração e R^2 de 0,59 para a validação de um lote independente. Os autores utilizaram sete componentes principais na modelagem.

Baillères et al. (2002), investigando o teor de extrativos de híbridos *E. urophylla* x *E. grandis*, calibraram um modelo com oito componentes principais, RPD de 2, SEC=0,29 e SECV=0,35. As amostras foram classificadas em peneira mesh 40.

Kelley et al. (2004) avaliaram os extrativos de madeiras de *Pinus* provenientes de Arkansas (EUA). Os autores utilizaram a faixa de 500nm a 2400nm e calibraram modelos com quatro componentes principais e coeficiente de correlação (R) de 0,93, tanto para o lote de calibração como para o lote de teste.

Magalhães et al. (2005) analisaram o teor de extrativo de *Eucalyptus* e obtiveram calibrações com coeficiente de determinação de 0,80, SEC de 0,53 e SECV de 0,61.

5.6.5 Calibração para relação S/G

Para prever a relação SG, o ajuste das calibrações foi satisfatório, tanto para madeira íntegra (sólida) quanto para madeira moída. A propriedade exige grande número de componentes principais na sua calibração e a relação de desempenho do desvio foi satisfatória ($RDP > 1,5$) para a madeira sólida bruta e usinada e para os pós da madeira (fino e grosso).

A melhor calibração pra relação S/G foi ajustada a partir do pó grosso, apresentando coeficiente de determinação (R^2_{cv}) de 0,88 e RPD de 2,93. No entanto, a calibração exigiu o uso de nove variáveis latentes. As calibrações para prever a relação S/G das amostras são apresentadas na Tabela 13.

TABELA 13 Calibrações para relação S/G

Espectro	Trat	R ² c	R ² cv	SEC	SECV	R	Outlier	%	RPD
Bruta	2d	0,929	0,738	0,082	0,160	11	4	6,67	2,2
Usinada	1d + n	0,868	0,679	0,124	0,196	10	2	3,33	1,8
Pó grosso	2d	0,984	0,880	0,043	0,118	9	2	3,33	2,9
Pó fino	1d	0,939	0,863	0,085	0,129	8	3	5,00	2,7

Bruta – madeira sólida bruta; Usinada – madeira sólida usinada; Pó grosso – pó de 4,00 mm; Pó fino – pó de 0,5 mm; trat – tratamento; osd – dados espectrais originais; 1d – primeira derivada; 2d – segunda derivada; 1d + n – primeira derivada + normalização; R²c - coeficiente de determinação da calibração; R²cv - coeficiente de determinação da validação cruzada; SEC – erro padrão da calibração; SECV – erro padrão da validação cruzada; R – número de variáveis latentes; *Outlier* – número de amostras descartadas; % - porcentagem de outliers; RPD – relação da desempenho do desvio.

A relação S/G de híbridos *E. urophylla* x *E. grandis* foi avaliada por Baillères et al. (2002), que calibraram um modelo com sete componentes principais, RPD de 3, SEC=0,17 e SECV=0,20. As amostras foram classificadas em peneira de mesh 40.

5.6.6 Calibração para densidade básica da madeira

As calibrações para prever a densidade básica da madeira são apresentadas na Tabela 14. As calibrações foram realizadas a partir da madeira maciça. Os espectros foram adquiridos sobre os três planos da madeira: axial, radial e tangencial. As faces axiais e radiais forneceram calibrações precisas, tendo a face radial fornecido o modelo de melhor desempenho.

TABELA 14 Calibrações para densidade básica da madeira (DB)

Face	Trat	R ² c	R ² cv	SEC	SECV	R	Outlier	%	RPD
transversal	osd	0,901	0,861	0,026	0,030	7	3	2,86	2,6
radial	1d	0,911	0,896	0,024	0,026	3	6	5,71	3,1
tangencial	osd	0,740	0,719	0,041	0,043	2	5	4,76	1,9

trat – tratamento; osd – dados espectrais originais; 1d – primeira derivada; R²c - coeficiente de determinação da calibração; R²cv - coeficiente de determinação da validação cruzada; SEC – erro padrão da calibração; SECV – erro padrão da validação cruzada; R – número de variáveis latentes; *Outlier* – número de amostras descartadas; % - porcentagem de outliers; RPD – relação da desempenho do desvio.

A partir da face radial, obteve-se uma calibração com coeficiente de determinação de 0,896 e relação de performance do erro de 3,1.

A calibração sobre a face tangencial foi a de desempenho mais baixo. Apesar do coeficiente de determinação de 0,713; a relação de performance do desvio foi de apenas 1,9; o que indica que essa face não fornece calibrações satisfatórias.

Segundo Panshin & De Zeeuw (1980), a densidade básica é uma característica resultante da interação entre as propriedades químicas e anatômicas da madeira, portanto, as variações na densidade são provocadas por diferenças nas dimensões celulares, das interações de fatores e pela quantidade de componentes extraíveis presentes por unidade de volume. Ainda segundo os mesmos autores, em termos químicos, a densidade da madeira é o reflexo da porcentagem dos diferentes constituintes que são celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos.

Assim, o que torna possível a utilização da espectroscopia de infravermelho próximo na avaliação das propriedades, como densidade básica, é o fato de que a expressão de todas essas propriedades sofre alguma influência da constituição química da madeira (Burger & Richter, 1991). Dessa forma, é possível determinar a densidade básica da madeira por meio de espectroscopia de infravermelho próximo, que é um método baseado em energia de vibração molecular.

Muitas pesquisas foram desenvolvidas, nos últimos anos, com o objetivo de calibrar modelos baseados em espectroscopia de infravermelho próximo para estimar a densidade básica das madeiras de árvores.

Thygesen (1994) investigou a densidade básica de 169 amostras de *Picea abies*, testando os métodos de refletância e transmitância no espectrômetro e obteve coeficientes de correlação que variam entre 0,71 a 0,89 ($R^2=0,504$ a $R^2=0,792$), usando entre seis e oito componentes principais, respectivamente.

Meder et al. (1999) calibraram a densidade básica da madeira de *Pinus radiata* e encontraram $R^2=0,96$ para calibração e $R^2=0,91$ para a validação.

Schimleck et al. (1999) investigaram a madeira de *Eucalyptus globulus*, aos oito anos de idade. As árvores apresentaram densidades básicas entre 0,378 e 0,656 g/cm³. Os autores calibraram modelos a partir de espectros médios, com coeficiente de correlação (R) variando de 0,62 a 0,77 ($r^2=0,384$ a $r^2=0,593$), utilizando de 4 a 10 componentes principais. No mesmo trabalho, Schimleck et al. (1999) mostraram que o uso do pré-tratamento espectral da segunda derivada melhorou os modelos. O filtro nas informações espectrais diminuiu o erro (SEC e SEP) e aumentou o R de 0,63 a 0,80 ($r^2=0,397$ a $r^2=0,64$).

Gindl et al. (2001) avaliaram madeiras de *Larix decidua* Mill. Os autores desenvolveram calibrações com sete componentes principais e coeficiente de correlação (R) de 0,986 na calibração e 0,975 na validação cruzada (o coeficiente de determinação foi de 0,972 na calibração e 0,95 na validação cruzada).

Jones et al. (2005) estudaram a densidade básica de 120 amostras de *Pinus taeda*. A partir dos espectros puros, estes autores encontraram R^2 de 0,82, SEP de 0,551 e RPD de 1,89. No mesmo trabalho, os autores mostraram que a aplicação do pré-tratamento espectral da primeira derivada não afetou o coeficiente de determinação, que permaneceu o mesmo ($R^2=0,82$), mas diminuiu o SEP de 0,551 para 0,458 e aumentou o RPD de 1,89 para 2,28.

O efeito do pré-tratamento espectral na redução do SEP e o aumento do RPD das calibrações também são relatados por Hein et al. (2008), que avaliaram 14 espécies de madeira. Esses autores encontraram calibrações para densidade básica com coeficientes de determinação na validação cruzada, variando entre 0,922 e 0,951 e relação de desempenho do desvio entre 3,55 e 4,47.

5.7 Modelos de calibração utilizados para predição

As calibrações que apresentaram melhores desempenhos foram selecionadas para prever as propriedades do lote de predição (Tabela 15).

TABELA 15 Calibrações para propriedades químicas e físicas da madeira

Prop	Espectro	Trat	R ² cv	R	SECV	Outlier %	RPD
LKRP	Pó grosso	1d	0,87	4	0,484	5,00	2,8
LASRP	Pó grosso	1d	0,77	10	0,101	3,33	2,1
LTRP	Pó grosso	1d	0,84	3	0,509	3,33	2,6
SG	Pó grosso	2d	0,88	9	0,118	3,33	2,9
EXT	Pó fino	1d	0,93	4	1137	6,67	1,9
DB	Transv	osd	0,86	7	0,030	2,86	2,6

Trat – tratamento; osd – dados espectrais originais; 1d – primeira derivada; 2d – segunda derivada; R²cv - coeficiente de determinação da validação cruzada; R – número de variáveis latentes; SECV – erro padrão da validação cruzada; *Outlier%* – número de amostras descartadas; RPD – relação da desempenho do desvio.

As propriedades LKRP, LASRP, LTRP e SG foram estimadas pelos modelos calibrados a partir do pó grosso. No entanto, a propriedade teor de extrativo foi estimada pelo modelo calibrado pelos espectros obtidos a partir do pó fino. A densidade básica foi estimada pelo modelo calibrado pelos espectros obtidos na face transversal, porque os espectros na face radial, que forneceram calibrações mais precisas, foram adquiridos apenas nos corpos-de-prova do lote de calibração.

5.8 Predição das propriedades químicas da madeira

As propriedades químicas da coleção de estudo (341 árvores) foram preditas a partir das calibrações NIRS apresentadas na Tabela 16. As estimativas do teor de lignina (LKRP), teor de lignina solúvel em ácido (LASRP), lignina total (LTRP), relação siringil e guaiacil (S/G) e do teor de extrativos (EXT) são apresentadas na Tabela 16.

O teor de lignina klason (LKRP) variou pouco, apresentando valor médio de 28,15% e coeficiente de variação de 4,31%. O teor de lignina total

(LTRP) também variou pouco, entre 26,64% e 33,06% e valor médio de 29,79%. A lignina solúvel em ácido (LASRP) apresentou maior variação, com valor médio de 1,63 e coeficiente de variação de 13,19%.

TABELA 16 Resumo das predições das características químicas das madeiras

	LKRP (%)	LASRP (%)	LTRP (%)	S/G	EXT (%)
Média	28,12	1,63	29,79	2,42	15,74
Min	24,82	1,12	26,64	1,67	10,69
Máx	31,76	2,52	33,06	3,13	22,22
CV (%)	4,32	13,19	3,88	12,38	14,29
n	341	341	341	341	341

Brito & Barrichelo (1977) investigaram *E. urophylla* cultivados em Rio Claro, com teores de lignina iguais a 23,6%, aos sete anos de idade e *E. urophylla* cultivados em Timor com 29,8% de lignina klason aos 11 anos. Carvalho & Nahuz (2001) estudaram híbridos de *E. grandis* e *E. urophylla*, com teor médio de lignina klason igual a 22,4% e teor de extrativos de 3,67%, aos sete anos de idade. Alencar et al. (2002) encontraram teores médios de 27,38% em híbridos de *E. grandis* e *E. urophylla* aos sete anos. Gomide et al. (2005) apresentaram resultados de lignina total que variam de 27,5% a 30,5%, para clones de *E. grandis* e *E. urophylla*. Para lignina insolúvel, os valores variam de 22,4% a 27% e para lignina solúvel a variação é de 3,1% a 5,1%.

A relação siringil e guaiacil (S/G) média foi de 2,42 e variou entre 1,67 e 3,13. Relações elevadas dos monômeros siringil e guaiacil são conhecidas por induzir uma elevada reatividade da lignina (Chiang, 2005). Esses valores de relação SG estão de acordo com a literatura.

Gomide et al. (2005) estudaram clones de *Eucalyptus*, aos 7 anos de idade e encontraram relações S/G que vão de 2,1 a 2,8. Silva (2006) estudou *E. grandis* e *E. urograndis* e encontrou valores médios de 2,1 e 2,5,

respectivamente, para a relação S/G e Yamada et al. (2004), investigando árvores transgênicas, relataram relação S/G média de 2,8.

5.9 Predição da densidade básica da madeira

Os resultados das predições da densidade básica da madeira são apresentados na Tabela 17. A reatibilidade e a umidade de equilíbrio da madeira não foram estimadas porque as calibrações não apresentaram bom desempenho.

TABELA 17 Resumo das predições de densidade básica da madeira (g/cm³)

	DB _{lc}	DB _{int}	DB _{med}	DB _{ext}	DB _m
média	0,526	0,444	0,529	0,590	0,521
sd	0,08	0,049	0,055	0,051	0,079
min	0,746	0,253	0,352	0,373	0,253
max	0,401	0,625	0,718	0,780	0,780
CV (%)	15,29	10,98	10,48	8,68	15,23
n	105	324	324	324	972

Os parâmetros DB_{int}, DB_{med} e DB_{ext} se referem aos valores estimados nos pontos interno, mediano e externo, respectivamente. A DB_{int} foi estimada pela calibração a partir da informação espectral adquirida nos pontos internos de cada cunha. O mesmo procedimento foi adotado para a estimativa da densidade básica da madeira no ponto mediano (DB_{med}) e a densidade básica, no ponto externo (DB_{ext}). Para a densidade básica média (DB_m), utilizou-se a média aritmética para todas as predições (972 estimativas).

Pela Tabela 17 foi possível constatar que a densidade básica dessas árvores aumentou no sentido medula-casca. As estimativas permitem constatar que a densidade básica média foi de 0,444 g/cm³, na parte interna do tronco; 0,529 g/cm³, na região intermediária e 0,590 g/cm³, na porção externa do caule.

A densidade básica média das árvores de toda população estudada foi de 0,521 g/cm³, com um desvio padrão de 0,079 g/cm³.

Brito & Barrichelo (1977) investigaram *E. urophylla*, aos 7 anos, com densidade básica média de 0,51 g/cm³ e, aos 11 anos, com densidade de 0,75 g/cm³. Carvalho & Nahuz. (2001), estudando *E. grandis* e *E. urophylla*, aos sete anos de idade, encontraram árvores com densidade básica média de 0,505 g/cm³. Alencar et al. (2002) estudaram híbridos de *E. urophylla* e *E. grandis*, aos sete anos de idade, com densidade básica de 0,521. Scanavaca Junior & Garcia (2004) estudaram *E. urophylla*, aos sete anos, com densidades básicas médias variando de 0,484 a 0,793 g/cm³.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados por este trabalho, pode-se concluir que:

- ✓ a técnica NIRS se mostrou promissora para prever propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla*;
- ✓ as calibrações ajustadas a partir dos espectros adquiridos no pó das madeiras forneceram modelos mais precisos para as propriedades químicas, no entanto, é possível utilizar a técnica NIRS em madeira sólida;
- ✓ os espectros provenientes das faces radiais das amostras da madeira forneceram os melhores resultados para calibração da densidade básica;
- ✓ a aplicação de tratamento matemático, a detecção e o descarte de amostras anômalas e a seleção de comprimento de ondas reduziram o erro padrão da calibração e da validação cruzada (SEC e SECV) e aumentaram o coeficiente de determinação (R^2) e a relação de desempenho do desvio (RPD);
- ✓ as madeiras do *Eucalyptus urophylla* avaliadas pela técnica NIRS apresentaram, em média, teor de lignina klason de 28,12%, teor de lignina solúvel em ácido de 1,63% e relação S/G de 2,42. A densidade básica média foi de 0,521 g/cm³ e
- ✓ houve aumento da densidade básica da madeira, no sentido medula-casca, sendo 0,444 g/cm³ na região interna, 0,529 g/cm³ na região intermediária e 0,590 na região externa dos caules.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGRAWAL, K.R.K. Perturbation scheme for online learning of features: Incremental principal component analysis. **Pattern Recognition**, v.41, p.1452-1460, 2008.

ALENCAR, G.S.B.; BARRICHELO, L.E.G.; JÚNIOR, F.G.S.J. Qualidade da madeira de híbrido de *E. grandis* x *E. Urophylla* e seleção precoce. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 35., 2002, São Paulo. **Anais...** Disponível em: <<http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/dc/dc054.pdf>>. Acesso em: 20 jan. 2008.

ANTTI, H. **Multivariate characterization of wood related materials**. 1999. 86p. Tese (Doutorado em matemática aplicada) - Umea University, Sweden.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941** – Madeira – Determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003. 6 p.

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.

BEN-GERA, I.; NORRIS, K.H. Determination of moisture content in soybeans by direct spectrophotometry. **Israel Journal of Agriculture Research**, v. 18, p. 125-132, 1968.

BERTRAND, D. La spectroscopie proche infrarouge et ses applications dans les industries de l'alimentation animale. **Journal of Animal Production**, v. 15, n. 3, p. 209-219, 2002.

BERTRAND, D.; DUFOUR, E. **La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques**. Collection sciences et techniques agroalimentaires, Éditions Tec et Doc, Paris, 566 p. 2000.

BIRKETT, M.D.; GAMBINO, M.J.T. Potential applications for Near Infrared Spectroscopy in the pulping industry. **Paper Southern Africa**, v.11, n.12, p.34-38, 1988.

BIRKETT, M.D.; GAMBINO, M. J. T. Estimation of pulp kappa number with near infrared spectroscopy. **Tappi Journal**, v.9, n.72, p.193-197, 1989.

BOOKSH, K.S. **Chemometric Methods in Process Analysis**. In: Encyclopedia of Analytical Chemistry. Tempe: Arizona State University, 2000. 27p.

BRERETON, R.G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. **Analyst**, v.125, p.2125-2154, 2000.

BRINKMANN, K.; BLASCHKE, L.; POLLE, A. Comparison of different methods for lignin determination as a basis for calibration of near-infrared reflectance spectroscopy and implications of lignoproteins. **Journal of Chemical Ecology**, v.28, n.12, p. 2483-2501, 2002.

BRITO, J.O.; BARRICHELO, L.E.G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão vegetal: I. densidade e teor de lignina da madeira de eucalipto. **IPEF**, n.14, p.9-20, 1977.

BRITO, J.O.; BARRICHELO, L.E.G. Correlações entre características físicas e químicas da madeira e a produção de carvão: 2. Densidade da madeira x densidade do carvão. **IPEF**, n.20, p.101-113, 1980.

BROWN, S.D. Has the chemometrics revolution ended? some views on the past, present and future of chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.30, p.49-58, 1995.

BROWNING, B.L. **Methods of wood chemistry**. 2.ed. New York: J. Wiley/Interscience, 1967. 498p.

BURGER, L.M.; RICHTER, H.R. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel, 1991. 154p.

BURNS, D.A.; CIURCZAK, E.W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3rded. Boca Raton: CRC, 2008. 808p.

CARVALHO, A.M.; NAHUZ, M.A.R. Valorização da madeira do híbrido *Eucalyptus grandis* x *urophylla* através da produção conjunta de madeira serrada em pequenas dimensões, celulose e lenha. **Scientia Forestalis**, n.59, p.61-76, 2001.

CATTEL, R.B. The screen test for the number of factors. **Multivariate Behavior Research**, v.1, p.245-276, 1966.

CENTNER, V.; MASSART, D. Elimination of uninformative variables for multivariate calibration. **Analytical Chemistry**, v.68, n.21, p.3851-3858, 1996.

CHIANG, V.L. Understanding gene function and control in lignin formation in wood. **Agricultural Biotechnology**, v.17, p.139-144, 2005.

COGDILL, R.P.; SCHIMLECK, L.R. JONES, P.D.; PETER, G.F.; DANIELS, R.F; CLARK, A. Estimation of the physical wood properties of *Pinus taeda* L. radial strips using least square support vector machines. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.12, p.263-269, 2004.

COIMBRA, M.A. **Isolamento e Caracterização dos Polissacarídeos das Paredes Celulares da Azeitona**. 1993. 205p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.

CRUZ, C.R. **Aplicação de ondas de tensão para a estimativa da umidade em madeira de *Eucalyptus***. 2006. 72 p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

DAVIES, A.M.C. A simple technique for obtaining the near-infrared spectra of small samples. **Applied Spectroscopy**, v.44, n.4, p.1417-1418, 1990

DENCE, C.W. The determination of lignin. In: LIN, S.Y.; DENCE, C.W. (Ed.). **Methods in lignin chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. p.33-61.

DELWICHE, S.R.; REEVES, J.B. The effect of spectral pretreatments on the pls modeling of agricultural products. **Near Infrared Spectroscopy Journal**, v.12, p.177-182, 2004.

EASTY, D.B.; BERBEN, S.A.; DETHOMAS, F.A.; BRIMMER, P.J. Near-infrared Spectroscopy for the analysis of wood pulp: quantifying hardwood-softwood mixtures and estimating lignin content. **Tappi Journal**, v.73, n.10, p.257-261, 1990.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Waster & Grugter, 1984. 613p.

FERRÃO, M.F.; CARVALHO, C.W.; MÜLLER, E.I.; DAVANZO, C.U. Determinação simultânea dos teores de cinza e proteína em farinha de trigo

empregando NIR-PLS E DRIFT-PLS. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.24, n.3, p.333-340, 2004

FERREIRA, M.M.C.; ANTUNES, A.M.; MELGO, M.S.; VOLPE, P.L.O. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, v.22, n.5, p.724-731, 1999

FREUDENBERG, K.; NEISH, A.C. **The constitution and biosynthesis of lignin**. Berlin: Springer-Verlag, 1968. 129 p.

GELADI, P.; DAVIES, A.M.C.; WILLIAMS, P. An overview of multivariate spectral data analysis. In: _____. **Near infrared spectroscopy: the future waves**. Chichester: NIR, 1995.

GELADI, P.; KOWALSKI, B.R. Partial Least-Square regression: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, v.185, p.1-17, 1986.

GEMPERLINE, P. **Practical guide to chemometrics**. 2.ed. Boca Raton: Taylor and Francis, 2006. 520p.

GHASEMI, J.; NIAZI, A.; LEARDI, R. Genetic-algorithm-based wavelength selection in multicomponent spectrophotometric determination by PLS: application on copper and zinc mixture. **Talanta**, v.59, p.311-317, 2003.

GIERLINGER, N.; JACQUES, D.; SCHWANNINGER, M.; WIMMER, R.; HINTERSTOISSER, B.; PÂQUES, L.E. Rapid prediction of natural durability of larch heartwood using Fourier transform near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, v.33, n.9, p.1727-1736, 2003.

GINDL, W., TEISCHINGER, A.; SCHWANNINGER, M.; HINTERSTOISSER, B. The relationship between Near Infrared Spectra of radial wood surfaces and wood mechanical properties. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.9, p.255-261, 2001.

GIORDANENGO, T. **Commentaire Bibliographique sur les Procédures d'évaluation de la composition chimique du bois par spectrométrie proche infrarouge**. 2005. p.106. Master em Sciences du Bois. ENGREF, Montpellier.

GOMIDE, J.L.; COLODETTE, J.L.; OLIVEIRA, R.C.; SILVA, C.M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de *Eucalyptus* do Brasil. **Árvore**, v.29, n.1, p.129-137, 2005.

HART, J. R.; NORRIS, K.H.; GOLUMBIC, C. Determination of the moisture content of seeds by near-infrared spectrophotometry of their methanol extracts. **Cereal Chemistry**, v.39, p.94-99, 1962.

HATFIELD, R.; FUKUSHIMA, R.S. Can lignin be accurately measured? **Crop Science Society of America**, v.45, p.832-839, 2005.

HAWKINS, D.M. The detection of error in multivariate data using principal components. **Journal American Statistical Association**, v.69, p.340-344, 1974.

HEIN, P.R.G.; CAMPOS, A.C.M.; LIMA, J.T.; CHAIX, G. Uso da espectroscopia para avaliação de densidade básica e propriedades colorimétricas da madeira de 14 espécies. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRAS, 11., 2008, Londrina. **Anais...** Londrina, IBRAMEM: 2008

HODGE, G.R.; WOODBRIDGE, W.C. Use of near infrared spectroscopy to predict lignin content in tropical and sub-tropical pines. **Journal Near Infrared Spectroscopy**, v.12, p.381-390, 2004.

HOFFMEYER P.; PEDERSEN J.G. Evaluation of density and strength of Norway spruce by near infrared reflectance spectroscopy. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v.53, p.165-170, 1995.

JACQUES, D.; PÂQUES, L.E.; GIERLINGER, N.; WIMMER, R.; MARCHAL, M.; SCHWANNINGER, M. Heartwood extractives and durability of larch: relationships and their prediction by FT-NIR spectroscopy. Improvement of larch (*Larix* sp.) for better growth, stem form and wood quality. **Proceedings of an International Symposium** Gap (Hautes-Alpes) - Auvergne & Limousin: INRA, 2002. p.414-421.

JAMET, R. **Evolution des principales caractéristiques des sols des reboisements de Pointe-Noire**. ORSTOM, Cote MC 189. Centre de Brazzaville, 1975. 35p.

JIANG, J.; BERRY, R. J.; SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; wavelength interval selection in multicomponent spectral analysis by moving window partial least-squares regression with applications to mid-infrared and near-infrared spectroscopic data **Analytical Chemistry**, v.74, p.35-55, 2002.

JOHNSON, R.A.; WICHERN, D.W. **Applied multivariate statistical analysis**. 3rd.ed. New Jersey: Prentice Hall, 1992.

JONES, P.D.; SCHIMLECK, L.R.; PETER, G.F. ; DANIELS, R.F.; CLARK, A. 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.

JOUREZ, B.; RIBOUX, A.; LECLERCQ, A. Anatomical characteristics of tension wood and opposite wood in young inclined stems of poplar (*Populus euramericana* CV “Ghoy”). **IAWA Journal**. v.22, p.133-157, 2001.

KELLEY, S.S.; RIALS, T.G.; GROOM, L.R.; SO, C-L. Use of near infrared spectroscopy to predict the mechanical properties of six softwoods. **Holzforschung**, v.58, p.252–260, 2004.

KOLLMANN, F.R.; COTÉ, W.A. **Principles of wood science and technology**. Berlin: Springer-Verlag, 1968. 592p.

KRISHNA, P.J. **Trangenic aspen trees with altered lignification: Good news for pulp and paper industry**. Hyderabad, ISB News Report: 2003. 2p.

LAPIERRE, C.; POLLET, B.; ROLANDO, C. New insights into the molecular architecture of hardwood lignins by chemical degradative methods. **Research on Chemical Intermediates**, v.21, p.397-412, 1995.

LEARDI, R.; SEASHOLTZ, M.B.; PELL, R.J. Variable selection for multivariate calibration using a genetic algorithm: prediction of additive concentrations in polymer films from Fourier transform-infrared spectral data. **Analytica Chimica Acta**, n.461, p.189-200, 2002.

LIMA, S.R.; OLIVEIRA, G.S.; MORAIS, S.A.L.; NASCIMENTO, E.A.; CHANG, R. Estudo dos constituintes macromoleculares, extrativos voláteis e compostos fenólicos da madeira de candeia – *Moquinia polymorpha* (LESS.) DC. **Ciência Florestal**, v.17, n.2, p.145-155, 2007.

LOPES, L.F.D. **Análise de componentes principais aplicada à confiabilidade de sistemas complexos**. 2001. 121p. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MAGALHÃES, W.L.E.; PEREIRA, J.C.D.; MUÑIZ, G.I.B.; KLOCK, U.; SILVA, J.R.M. Determinação de propriedades químicas e anatômicas de madeira com o uso da reflexão difusa de infravermelho próximo. **Boletim Pesquisa Florestal**, Colombo, n.50, p.25-36, 2005.

MARDIA, K.V.; KENT, J.T.; BIBBY, J.M. **Multivariate analysis**. London: Academic, 1979. 512p.

MARTENS, H.E.; TORMOD, N. **Multivariate calibration**. New York: J. Wiley, 1989.

MARTIN, B.; COSSALTER, C. Les *Eucalyptus* des Iles de La Sonda. **Bois et forêts des tropiques**, v.167, p.3-24, 1976.

MEDER, R.; GALLAGHER, S.; MACKIE, K.L.; BÖHLER, H.; MEGLEN, R.R. Rapid Determination of the Chemical Composition and Density of *Pinus radiata* by PLS Modelling of Transmission and Diffuse Reflectance FTIR Spectra. **Holzforschung**, v.53, p.261–266, 1999.

MEDER, R.; THUMM, A.; MARSTON, D. Sawmill trial of at-line prediction of recovered lumber stiffness by NIR spectroscopy of *Pinus radiata* cants. **Journal Near infrared spectroscopy**, v.11, p.137-143, 2003.

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

MUSHA, Y.; GORING, D.A.I. Klason and acid-soluble lignin content of hardwoods. **Journal of Wood Science**, v.7, p.133–134, 1974.

NÆS, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and classification. **NIR Publication**, Chichester, p.344, 2002.

NETO, J.M.; MOITA, G.C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v.21, n.4, 1998.

OLIVEIRA, F.C.C.; de SOUZA, A.T.P.C.; SILVIA, J.A.D.; DIAS, C.L.; RUBIM, J.C.; A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e Quimiométricos. **Química Nova**, v.27, n.2, p.218-225, 2004.

OLIVEIRA, J.S. Análise química de madeiras tropicais. **Ciências Agronômicas**, v.4, n.3, p.1-32, 1971.

OSBORNE, B.G.; FEARN, T.; HINDLE, P.H. **Practical NIR Spectroscopy with application in food and beverage analysis**. Harlow: Longman Scientific & Technical, 1993. 227p.

ODIA, A.; MÉSZÁROS, E.; SIMÕES, R.; QUEIROZ, J.; JAKAB, E. Pyrolysis-GC/MS and TG/MS study of mediated laccase biodelignification of *Eucalyptus globulus* Kraft pulp. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.78, p.233-242, 2007.

PANSHIN, A.J.; DE ZEEUW, C. **Textbook of wood technology**. 4.ed. New York: Mc Graw Hill, 1980. 722p.

PARREIRA, T.F. **Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada**. 2003. 91 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.14, n.2, p.198-219, 2003.

PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, M.L.O. **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2.ed. São Paulo: IPT, 1988. 964 p.

POKE, F.S.; POTTS, B.M.; VAILLANCOURT, R.E.; RAYMOND, C.A. Genetic parameters for lignin, extractives and decay in *Eucalyptus globulus*. **Annals of Forest Science**, v.63, p.813-821, 2006.

POKE, F.S.; RAYMOND, C.A. Predicting extractives, lignin and cellulose contents using near infrared spectroscopy on solid wood in *Eucalyptus globules*. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v.26, p.187-199, 2006.

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

ROLANDO, C.; MONTIES, B.; LAPIERRE, C. Thioacidolysis, In: STEPHEN, Y.L.; CARLTON, W.D. (Ed.). **Methods in lignin chemistry**. Timell: Springer-Verlag, 1992. p.334-350.

SALIBA, E.O.S.; RODRIGUES, N.M.; MORAIS, S.A.L. PILÓ-VELOSO, D. Ligninas – métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v.31, n.5, p.917-928, 2001.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M.J.E. Smoothing and differentiation of data by simplified least-squares procedures. **Analytical Chemistry**, v.36, n.8, p.1627-1639, 1964.

SCANAVACA JUNIOR, L.; GARCIA, J.N. Determinação das propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Eucalyptus urophylla*. **Scientia Forestalis**, n.65, p.120-129, 2004.

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, p.2433-2437, 2003.

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, 2001.

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.; JONES, P.D.; PETER, G.F.; DANIELS, R.F.; CLARK, A. Nondestructive estimation of tracheid length from sections of radial wood strips by near infrared spectroscopy. **Holzforschung**, v.58, p.375-381, 2004.

SCHIMLECK L.R.; MICHELL A.J. Determination of within-tree variation of Kraft pulp yield using near-infrared spectroscopy. **Journal Appita**, v.81, p.229-236, 1998.

SCHIMLECK, L.R.; MICHELL, A.J.; RAYMOND, C.A.; MUNERI, A. Estimation of basic density of *Eucalyptus globulus* using near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, v.29, p.194-201, 1999.

SCHIMLECK, L.R.; MICHELL, A.J.; VINDEN, P. Eucalypt wood classification by NIR spectroscopy and principal component analysis. **Tappi Journal**, v.49, p.319-324, 1996.

SCHIMLECK, L.R.; RAYMOND, C.A.; BEADLE, C.L.; DOWNES, G.M.; KUBE, P.D.; FRENCH, J. Some applications of NIR spectroscopy to forest research. **Journal Appita**, v.53, p.458-464, 2000.

SCHIMLECK L.R.; WRIGHT P.J.; MICHELL A.J.; WALLIS A.F.A. Near-infrared spectra and chemical compositions of *Eucalyptus globulus* and *E. nitens* plantation woods. **Journal Appita**, v.50, p.40-46, 1997.

SEFARA, N.L.; CONRADIE, D.; TURNER, P. Progress in the use of near-infrared absorption spectroscopy as a tool for the rapid determination of pulp yield in plantation eucalypts. **Tappsa Journal**, v.53, n.11, p.15-17, 2000.

SO, C.L.; GROOM, L.H.; RIALS, T.G.; SNELL, R.; KELLEY, S.S.; MEGLEN, R. Rapid assessment of the fundamental property variation of wood. In: BIENNIAL SOUTHERN SILVICULTURAL RESEARCH CONFERENCE, 11., 2002, Asheville, **Proceedings...** Asheville, NC: USDA/Forest Service, 2002. p.176-180.

SHENK, J.S.; WESTERHAUS, M.O. Near Infrared Reflectance Analysis with single and multiproduct calibration. **Crop Science**, v.33, p.582-584, 1993.

SHEPPARD, N.; WILLIS, H. A.; RIGG, J. C. **Pure and Applied Chemistry**, v.57, n.1, p.105-120, 1985.

SILVA, V.L. **Caracterização de ligninas de *Eucalyptus* spp. pela técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas.** 2006. 85p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

SIMAS, R.C. **Determinação de proteína bruta e aminoácidos em farelo de soja por espectroscopia no infravermelho próximo.** 2005. 119 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SJÖSTRÖM, E.; ALÉN, R. **Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking.** Berlin: Springer-Verlag, 1998. 316p.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de análise instrumental.** 5.ed. São Paulo: Bookman, 2002.

SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. **Principles of instrumental analysis.** 4.ed. Sounders: College, 1992.

SYKES, R.; LI, B.; HODGE, G.; GOLDFARB, B.; KADLA, J.; CHANG, H.M. Prediction of loblolly pine wood properties using transmittance near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, v.35, p.2423–2431, 2005.

- TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia Vegetal**. Porto Alegre: Artmed, 2004. 719p.
- THOMAS, E.V. A primer on multivariate calibration. **Analytical Chemistry**, v.66, n.15, p.795-803, 1994.
- THUMM, A.; MEDER, R. Stiffness prediction of radiata pine clearwood test pieces using near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.9, p.117-122, 2001.
- THYGESEN, L.G. Determination of dry matter content and basic density of Norway spruce by near infrared reflectance and transmission spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.2, p.127-135, 1994.
- TSUCHIKAWA, S.; INOUE, K.; NOMA, J.; HAYASHI, K. Application of near-infrared spectroscopy to wood discrimination. **Journal of Wood Science and technologies**, v.49, p.29-35, 2003.
- VALENTE, C.A.; FURTADO, F.P.; SOUZA, A.P.M. Improvement program for *Eucalyptus globulus* at PORTUCEL: Technological component. **Tappi Journal**, v.45, n.6, p.403-407, 1992.
- VIA, B.K.; SHUPE, T.F.; GROOM, L.H.; STINE, M. SO, C-H. 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.
- WALLBACKS, L.; EDLUND, U.; NORDEN, B.; BERGLUND, I. Multivariate characterization of pulp using ¹³C NMR, FTIR and NIR. **Tappi Journal**, v.74, n.10, p.201-206, 1991.
- WIBERG, K. **Multivariate spectroscopic methods for the analysis of solutions**. 2004. 73p. These (Ph.D. in Analytical Chemistry) - Stockholm University, Stockholm, Sweden.
- 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, n.1, p.25-33, 1993.
- WOLD, S. Cross-validation estimation of the number of components in factor and principal components models. **Technometrics** v.20, p.397-405, 1978.

WORKMAN, J.; WEYWER, L. **Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy**. Boca Raton: CRC, 2007. 332p.

WRIGHT, J.A.; BIRKETT, M.D.; GAMBINO, M.J.T. Prediction of pulp yield and cellulose content from wood samples using Near Infrared Reflectance Spectroscopy. **Tappi Journal**, v.73, n.8, p.164-166, 1990.

YAMADA, T.; YEH, T-F.; CHING, H-M.; LI, L.; KADLA, F.K.; CHIANG, V.L. Rapid analysis of transgenic trees using transmittance near-infrared spectroscopy **Journal Near Infrared Spectroscopy**, v.12, p.263-269, 2004.

YEH, T-F.; CHANG, H-M.; KADLA, J.F.; Rapid Prediction of Solid Wood Lignin Content Using Transmittance Near-Infrared Spectroscopy. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v.52, p.1435-1439, 2004.

ZOBEL, B.; JETT, J.B. **Genetics of wood production**. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 336p.

ZOBEL, B.J.; VAN BUIJTENEN, J.P. **Wood variation: its causes and control**. New York: Springer-Verlag, 1989. 363p.