

IX ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA
CUIABÁ – JULHO DE 2004

DETERMINAÇÃO RÁPIDA POR MÉTODOS ÓPTICOS DO TEOR DE LIGNINA E DA DENSIDADE BÁSICA EM MADEIRA DE *Pinus taeda*.

Washington Luiz Esteves Magalhães (wmagalha@cnpf.embrapa.br)
Embrapa Florestas

Graciela Inez Bolzon de Muniz (gbmunize@ufpr.br); **Umberto Klock** (klockuer@floresta.ufpr.br); **Rômulo Luis Simão** (rlsimao@klabin.com.br)

Universidade Federal do Paraná – Setor de Ciências Agrárias – Departamento de Engenharia Florestal

RESUMO: Foi investigado o uso da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), em conjunto com a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), na determinação do teor de lignina e da densidade básica da madeira de *Pinus taeda*. 75 amostras de madeira foram analisadas em laboratório por métodos convencionais quanto aos teores de lignina e densidade básica. Os espectros de NIR foram obtidos a partir de amostras de serragem de madeira. A calibração dos espectros mostrou-se eficiente para uso na predição dessas propriedades, com os coeficientes de correlação acima de 0,9 e 0,8, respectivamente. Pode-se usar o PLS 2 para predição conjunta das duas propriedades, todavia o erro na determinação da densidade é alto. O emprego de PLS 1 para obtenção de duas equações de calibração, uma para o teor de lignina e outra para a densidade básica, mostrou-se mais adequado à determinação dessas propriedades. O uso de correção do espalhamento do espectro melhora a sua correlação com o valor de referência para o teor de lignina. Durante o desenvolvimento das curvas de calibração para a densidade básica o melhor desempenho ocorreu quando não houve correção de espalhamento dos espectros de NIR.

Palavras-chave: infravermelho próximo, pinus, teor de lignina, densidade básica

**USING OPTIC METHOD FOR KLASON LIGNIN AND BASIC DENSITY
PREDICTION OF *Pinus taeda* SOLID WOOD.**

ABSTRACT: Near infrared spectroscopy (NIR) and partial least square (PLS) were used to determine chemical and physical wood properties. 75 solid wood samples from *Pinus taeda* specie were characterized for lignin content and basic density. NIR spectra were obtained from wood flour samples and used to generate calibrations for the measured properties. Relationships were good with coefficients of correlation greater than 0.9 and 0.8 for lignin content and basic density, respectively. PLS 2 can be used to calibrate simultaneously both properties, however the prediction errors for basic density is increased. The employment of PLS 1 two folds for the development of two calibration equations for the lignin content and basic density resulted in greater coefficient of correlation and lesser error of prediction than PLS 2 model. Scatter correction can improve the relationship between the NIR spectrum and the lignin content reference value. Otherwise, the best calibration curve for basic density is obtained without scatter correction.

Keywords: near infrared, pinus, Klason lignin, basic density

1. INTRODUÇÃO

A densidade constitui uma das propriedades físicas mais importantes da madeira, pois dela dependem a maior parte de suas qualidades físicas e tecnológicas, servindo na prática como referência para classificação da madeira.

A densidade básica da madeira de coníferas decresce, em geral, com a altura, devido a diminuição de anéis anuais de crescimento com a altura e pela diminuição da porcentagem de lenho tardio nestes, características da madeira juvenil, especialmente em árvores do gênero *Pinus*.

A determinação do conteúdo de lignina é importante para a caracterização da madeira, especialmente para a produção de polpas celulósicas. A madeira contém por volta de 20 a 30% de lignina. Sua remoção é o principal objetivo dos processos de polpação e branqueamento. A determinação do conteúdo de lignina na madeira e polpa celulósica proporciona informações para avaliação e aplicação do processo. Dureza, branqueabilidade e a cor são propriedades da polpa celulósica igualmente associadas com o conteúdo da lignina.

A técnica da reflexão difusa de infravermelho próximo (NIR) já vem sendo usada para a determinação de rendimento de pasta de celulose (RAYMOND et al. (2001)), densidade, ângulo microfibrilar e resistência mecânica (SCHIMLECK et al. (2001a); SCHIMLECK et al. (2001b); SCHIMLECK e EVANS (2002a); SCHIMLECK e EVANS (2002b); HOFFMEYER e PEDERSEN (1995)). MAGALHÃES et al (2003) também usaram o NIR e métodos estatísticos multivariados para a predição de propriedades químicas, físicas e anatômicas em madeiras de pinus e eucalipto.

Neste artigo é apresentado o uso da reflexão difusa de infravermelho próximo para a predição do teor de lignina e da densidade básica em madeira de *Pinus taeda*. A metodologia permite a predição dessas propriedades com rapidez, cerca de 90 s por amostra, e quase nenhuma preparação da amostra.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Foram selecionadas amostras de 23 famílias dos testes de progênies de *Pinus taeda*, sendo 3 árvores por família, além de 6 amostras testemunhas, totalizando 75 árvores.

Foram coletados dois discos de madeira de posições relativas à altura comercial, com aproximadamente 5 cm de espessura, do total de 75 árvores. O diâmetro comercial mínimo foi fixado em 8 cm. As posições de corte dos discos corresponderam as alturas: do DAP (diâmetro à altura do peito a 1,30 m), a 0,1 m (base), e a intervalos relativos a 25, 50, 75 e 100 % da altura correspondente ao diâmetro comercial.

Os discos foram inicialmente mensurados, descascados e acondicionados para as determinações de densidade básica e secagem ao ar livre para a análise química.

Após essa etapa, os discos para determinação da densidade foram submersos em água até atingirem o estado de completa saturação, sendo então obtido o volume do material através do método de deslocamento. Em seguida os discos foram secos em estufa a $103 \pm 1^\circ\text{C}$, obtendo-se o peso seco das amostras.

A densidade básica foi determinada para todos os discos ao longo do fuste de todas as árvores coletadas.

Para se obter a densidade média por árvore foi realizada ponderação das densidades dos discos em função do volume médio por seção e dos diâmetros, através da fórmula geral:

$$D_b = 0,5 \times \frac{(D_0^2 + D_{1,30}^2) \times (d_0 + d_{1,30}) + \dots + (D_{n-1}^2 + D_n^2) \times (d_{n-1} + d_n)}{D_0^2 + D_n^2 + 2 \times (D_{1,30}^2 + \dots + D_{n-1}^2)} \quad (2)$$

onde:

D_b : densidade média ponderada da amostra.

D_0 : Diâmetro médio da base

$D_{1,30}$: Diâmetro médio DAP

D_{n-1} : Diâmetro médio do penúltimo disco

D_n : Diâmetro médio do último disco a altura comercial

d_0 : densidade básica do disco da base

$d_{1,30}$: densidade básica DAP

d_{n-1} : densidade básica do penúltimo disco

d_n : densidade básica do último disco.

As análises químicas da madeira foram realizadas seguindo as normas estabelecidas pela TAPPI (1999). Utilizou-se os procedimentos da norma T222 om-88 da TAPPI para determinação do teor de lignina em amostras homogeneizadas para cada árvore amostrada.

Parte das amostras de madeira moída, retidas entre as peneiras de número 30 e 60, foram usadas para a obtenção dos espectros de infravermelho próximo por reflectância. Todas as amostras foram secas a 60°C durante 24 h para garantir a uniformidade no teor de umidade entre elas.

Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro de infravermelho próximo, NIRS System 6500, equipado com porta-amostras do tipo célula "spining", apropriado para uso no modo reflectância. Esta célula com fundo de quartzo tem o diâmetro de 3,8 cm e 0,9 cm de profundidade. A célula é semipreenchida com o pó de madeira que é mantido comprimido em seu interior por uma tampa de papelão dura (batoque). O instrumento opera no modo de reflectância difusa registrando o $\log(1/R)$ a cada 2 nm numa faixa de comprimento de onda entre 400 e 2500 nm. Portanto, o equipamento registra 1050 medidas de absorbância em cada espectro obtido.

Foi usado o método modificado dos mínimos quadrados parciais para levantamento das curvas de calibração entre os valores previstos pela técnica do NIR e os valores das propriedades medidas em laboratório.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 mostra dois espectros típicos de reflexão difusa de NIR, na região com comprimento de onda entre 400 e 2500 nm, obtidos do material de pinus. Para efeito de melhor visualização do gráfico na Figura 1, foram escolhidos dois espectros correspondentes a duas amostras com o maior e o menor teor de lignina. Esses espectros apresentam o mesmo aspecto dos espectros de serragem de madeira reportados na literatura.

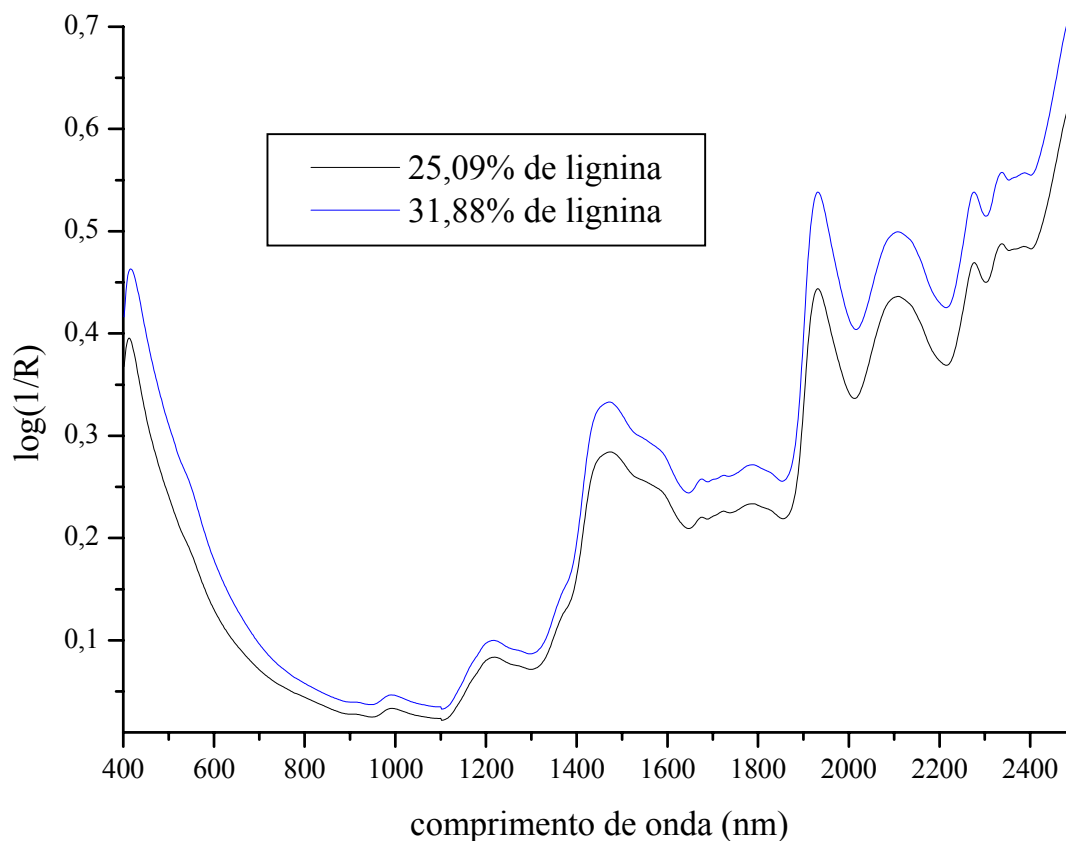


Figura 1 – Espectros de reflectância difusa de NIR em serragem de madeira de pinus.

Cada espectro de NIR obtido foi associado a valores de referência do teor de lignina e densidade determinados em laboratório por métodos convencionais. Foram testados os métodos de mínimos quadrados parciais (PLS) e mínimos quadrados parciais modificado (PLS modificado) para construir curvas de calibração e avaliar aquele com menor erro de predição e maior coeficiente de determinação. Usou-se o PLS 2, em que os dois valores de referência, das duas propriedades medidas, são associados ao mesmo tempo com os espectros, ou o PLS 1, em que essa associação é feita duas vezes separadamente.

3.1. PLS 2 e teor de lignina

A Tabela 1 mostra os valores dos coeficientes de determinação (R^2 e $1-VR$), assim como a média, o número de amostras usadas na correlação e os erros de calibração (SEC) e de validação cruzada (SECV) para a madeira de pinus. O método de regressão usado foi o PLS 2 com ou sem correção do tipo multiplicativo para o espalhamento do espectro.

Analisando os valores da Tabela 1, pode-se afirmar que o uso da regressão PLS 2 com correção do espalhamento melhora a predição dos teores de lignina em detrimento da densidade básica. Por outro lado, se não for usada nenhuma correção do espalhamento dos espectros, ocorre diminuição dos erros de calibração (SEC) e de validação cruzada (SECV) e aumento dos coeficientes de determinação para a densidade básica.

De um modo geral, o uso do PLS 2 favorece a construção de curvas de calibração quando os valores de referência estão fortemente correlacionados. Provavelmente não deve ser este o caso entre o teor de lignina e a densidade básica para o pinus usado neste experimento.

Tabela 1 – Método de regressão, número de amostras de pinus analisadas depois de excluídos os discrepantes (N), média dos valores, número de fatores usados na calibração, coeficientes de determinação (R^2 e 1-VR) e os erros de calibração (SEC) e validação cruzada (SECV) para teor de lignina e densidade básica.

Correção do espalhamento/ regressão usada	Variáveis	Nº de amostras	Média (valor de referência)	Nº de fatores usados no PLS 2	SEC	R^2	SECV	1-VR
MSC normal/PLS2 modificado	Lignina	68	27,797%	10	0,401 %	0,917	0,446 %	0,897
	Klason							
Nenhum/PLS2 modificado	Densidade básica	73	369,818 kg/m ³	9	14,807 kg/m ³	0,766	16,694 kg/m ³	0,707
	Lignina	71	27,900%	9	0,439 %		0,908	
	Densidade básica	73	369,818 kg/m ³	10	13,069 kg/m ³	0,818		15,008 kg/m ³

Outras regressões do tipo PLS 1 foram estudadas com o intuito de melhorar a determinação do teor de lignina e da densidade básica usando o NIR.

Os parâmetros da regressão conseguidos usando-se PLS 1 para o caso do valor de referência teor de lignina foram idênticos aos obtidos com o PLS 2. O melhor resultado também foi usando-se a correção multiplicativa do espalhamento com erro padrão de validação de 0,446 para um valor médio do teor de lignina de 27,797 % e coeficiente de determinação R^2 igual a 0,917.

A Figura 2 mostra os valores do teor de lignina medidos em laboratório para as amostras de pinus e os valores determinados a partir dos seus espectros de NIR. O coeficiente de determinação R^2 foi de 0,87 e o erro padrão de performance foi de 0,64.

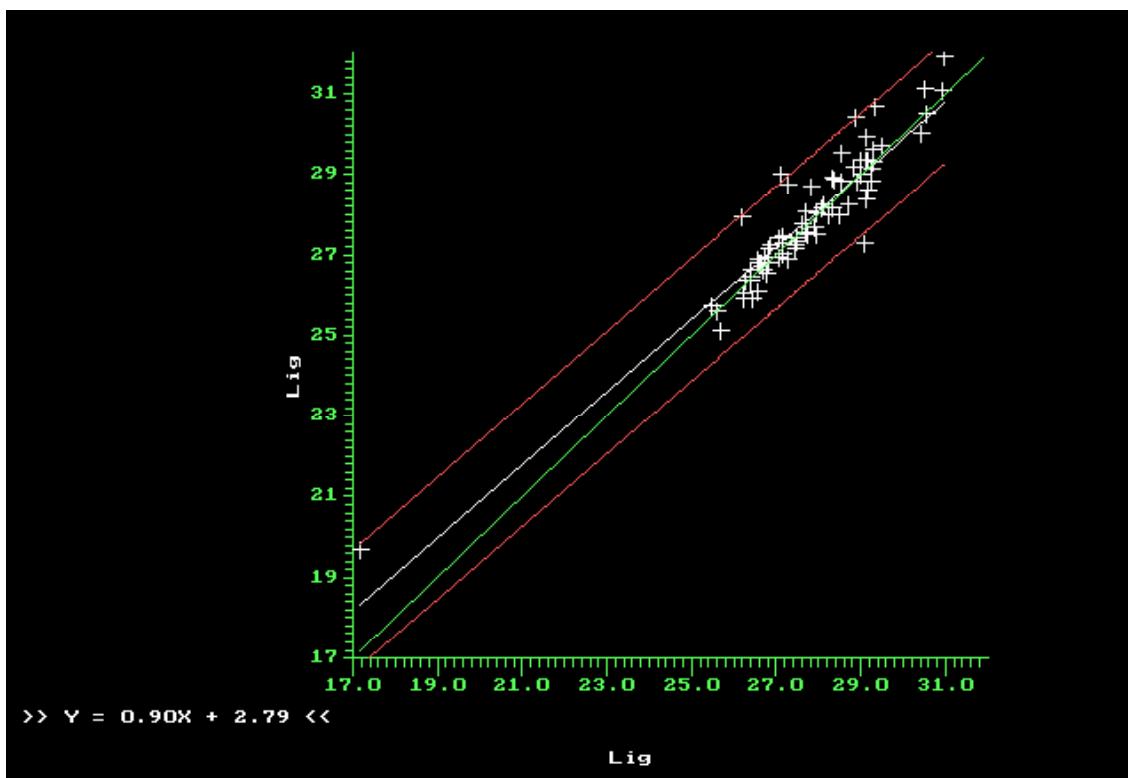


Figura 2 – Valor de referência medido para o teor de lignina e o valor predito pelo NIR.

3.2. PLS 1 e densidade básica

Para a determinação da densidade básica o modelo de regressão PLS 1 foi mais eficiente que o PLS 2. Na Tabela 2 pode ser visto uma comparação entre dois tipos de PLS 1 e também entre várias possibilidades de correção do espalhamento dos espectros de NIR.

Tabela 2 – Influência do método usado para correção do espalhamento dos espectros de NIR na determinação da densidade básica.

Correção do espalhamento	Nº de amostras	Média (kg/m ³)	Nº de fatores usados no PLS 1	SEC	R ²	SECV	1-VR
Nenhuma/PLS1	73	369,818	9	15,022	0,760	16,709	0,706
Nenhuma/PLS1 modificado	73	369,818	10	13,069	0,818	15,008	0,763
SNV e detrend/ PLS1 modificado	69	372,745	4	16,862	0,713	18,520	0,659
SNV/ PLS1 modificado	68	371,704	8	15,377	0,746	19,292	0,603
Detrend/ PLS1 modificado	73	369,818	9	14,485	0,703	18,841	0,626
MSC normal/ PLS1 modificado	73	369,818	9	14,807	0,766	16,964	0,707
MSC ponderado/ PLS1 modificado	73	369,818	10	13,546	0,804	15,189	0,757

Os menores erros padrão de calibração e validação cruzada e os maiores coeficientes de determinação foram conseguidos com o PLS 1 modificado e sem o uso de qualquer correção do espalhamento.

De um modo geral, a correção dos espectros é usada para melhorar a correlação entre os espectros e os valores de referência. Todavia, essa é uma ferramenta muito apropriada para determinações de propriedades químicas. O espalhamento da luz pela amostra é uma função, entre outros fatores, da morfologia do pó. O pó de madeira obtido por moagem, em moinhos do tipo faca, terá sua morfologia ditada pelas propriedades físicas como a densidade e a resistência mecânica. Assim, o espalhamento dos espectros traz informações valiosas das propriedades físicas da madeira, embora prejudiquem na determinação de propriedades químicas.

O método de regressão PLS 1 sem correção do espalhamento apresentou a mesma performance que o PLS 2. Para a densidade básica o erro padrão de validação cruzada foi de 15,008 para um valor médio de densidade de 369,818 kg/m³, e o coeficiente de determinação R² foi de 0,818.

A Figura 3 mostra os valores de referência medidos em laboratório para a densidade básica e os valores calculados com base nos espectros de NIR obtidos da madeira. O coeficiente de determinação R² foi de 0,78 e o erro padrão de performance foi de 15,17.

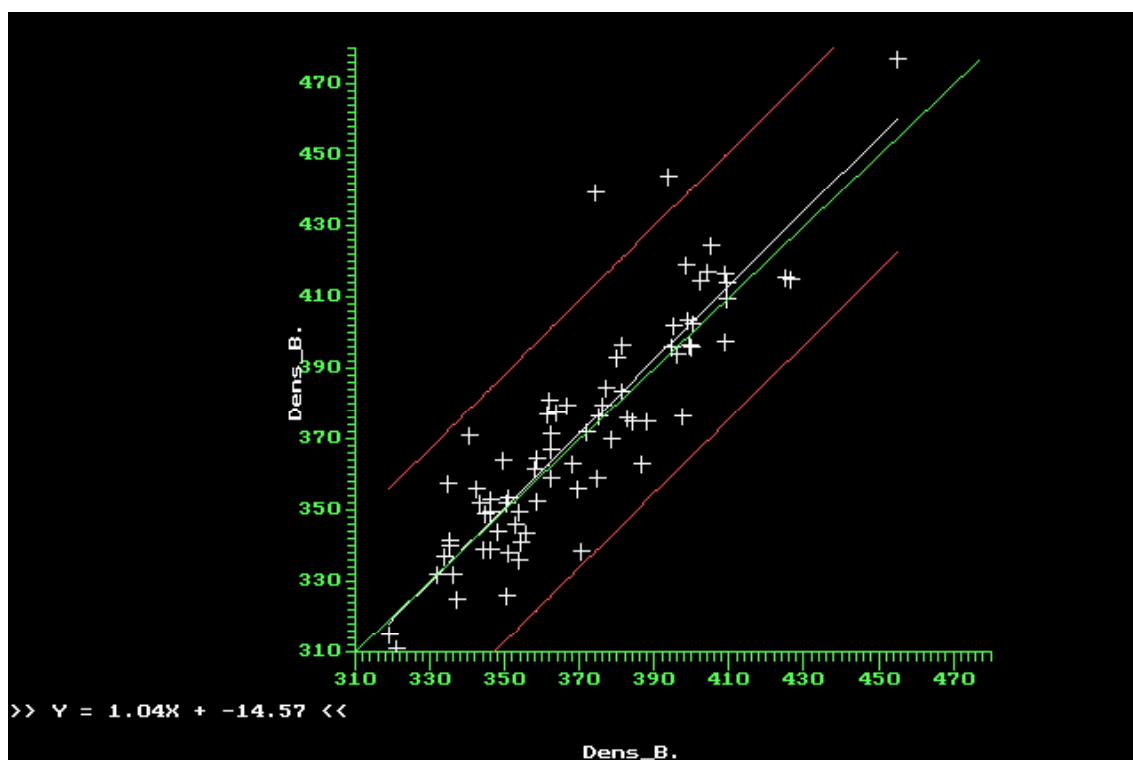


Figura 3 – Valores de densidade básica da madeira de pinus medidos em laboratório e preditos pelo NIR.

Os espectros de NIR têm maior correlação com os teores de lignina da madeira do que com a densidade básica. Todavia, mesmo para o caso da densidade básica a correlação ainda é forte e justifica a utilização desta metodologia.

4. CONCLUSÕES

Espectros de NIR foram obtidos de uma série de amostras de madeira de *Pinus taeda*. Modelos de regressão por mínimos quadrados parciais PLS podem ser usados para desenvolver boas correlações ($R^2 > 0,8$) entre os espectros de NIR e os teores de lignina e a densidade básica da madeira.

A metodologia é promissora para a indústria de base florestal por permitir a análise rápida de propriedades químicas e físicas com pequeno tratamento das amostras, facilitando o trabalho de melhoramento e seleção genéticos e também dos laboratórios de controle de qualidade.

5. AGRADECIMENTOS

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

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

MAGALHÃES, W. L. E.; PEREIRA, J. C. D.; BOLZON MUNIZ, G. I.; KLOCK, U.; SILVA, J. R. M. da. (2003). **Determinação de Propriedades de Madeira Através do Infravermelho Próximo**. Anais do VIII Congresso Florestal Brasileiro. Benefícios, Produtos e Serviços da Floresta: Oportunidades e Desafios do Século XXI. São Paulo, SP. 2003.

RAYMOND, C. A.; SCHIMLECK, L. R.; MUNERI, A.; MICHELL, J. (2001). 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.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R. (2002a). Estimation of wood stiffness of increment cores by near infrared spectroscopy: the development and application of calibrations based on selected cores. **IAWA Journal**, v. 23, p. 217-224.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R. (2002b). Estimation of microfibril angle of increment cores by near infrared spectroscopy. **IAWA Journal**, v. 23, p. 225-233.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R.; ILIC, J. (2001a). Application of near infrared spectroscopy to a diverse range of species demonstrating wide density and stiffness variation. **IAWA Journal**, v. 22, n. 4, p. 415-429.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R.; ILIC, J. (2001b). Estimation of *Eucalyptus delegatensis* wood properties by near infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, v. 31, n. 10, p. 1671-1675.

TECHNICAL ASSOCIATION OF PULP AND PAPER INDUSTRY (1999). **T222 om-88**. TAPPI. Atlanta.