

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ROMULLO LUIZ SIMÃO

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO NO ESTUDO DAS
PROPRIEDADES DA MADEIRA DE *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm**

CURITIBA

2011

ROMULLO LUIZ SIMÃO

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO NO ESTUDO DAS
PROPRIEDADES DA MADEIRA DE *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Florestal.

Orientador: Prof. Dr. Umberto Klock

Co-Orientador: Prof. Dr. Alan Sulato de Andrade

CURITIBA

2011

Ficha catalográfica elaborada pela
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Simão, Romullo Luiz

Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo das propriedades da madeira de *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm / Romullo Luiz Simão. – 2011
xii, 87 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Umberto Klock

Coorientador: Prof. Dr. Alan Sulato de Andrade

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 19/05/2011.

Área de concentração: Tecnologia e utilização de produtos florestais

1. Madeira - Propriedades. 2. Espectroscopia de infravermelho. 3. *Pinus taeda*. 4. Pinheiro. 5. Teses. I. Klock, Umberto. II. Andrade, Alan Sulato. III. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. IV. Título.

CDD – 634.98

CDU – 634.0.812



Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Agrárias - Centro de Ciências Florestais e da Madeira
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal

PARECER

Defesa nº. 875

A banca examinadora, instituída pelo colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, do Setor de Ciências Agrárias, da Universidade Federal do Paraná, após arguir o(a) mestrando(a) *Romullo Luiz Simão* em relação ao seu trabalho de dissertação intitulado "**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO NO ESTUDO DAS PROPRIEDADES DA MADEIRA DE *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm**", é de parecer favorável à **APROVAÇÃO** do(a) acadêmico(a), habilitando-o(a) ao título de *Mestre* em Engenharia Florestal, área de concentração em **TECNOLOGIA E UTILIZAÇÃO DE PRODUTOS FLORESTAIS**.

Dr. Moacir Kaminski

Universidade Federal do Paraná
Primeiro examinador

Dr. Silvana Nisgoski

Universidade Federal do Paraná
Segundo examinador

Dr. Umberto Klock

Universidade Federal do Paraná
Orientador e presidente da banca examinadora

Curitiba, 19 de maio de 2011.

Setsuo Iwakiri

Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Florestal
João Carlos Garzel Leodoro da Silva
Vice-coordenador do curso



Aos pais, alicerces da minha educação e formação profissional.

À minha esposa Denise Paes, exemplo de garra e perseverança para a conquista de seus objetivos.

E aos meus filhos Romullo Luiz Simão Filho e Rebeca Willemann Simão, fontes da minha inspiração, um pedacinho de mim.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Klabin S.A por viabilizar todos os subsídios necessários para a constituição deste trabalho.

Um agradecimento especial para os colegas e Engenheiros Florestais Carlos José Mendes e Antônio Maurício Moreira.

Ao Professor Dr. Umberto Klock, pela orientação e o acompanhamento incondicional deste trabalho. Meu agradecimento é especial a este professor pelo acompanhamento a minha formação, graduação e pós-graduação; sempre preparado para os novos desafios no âmbito da pesquisa e extensão, universidade e indústria.

À Professora Dra. Graciela Inés Bolzon de Muñiz, por também fazer parte da minha formação profissional, a atenção e colaboração para os direcionamentos tomados neste trabalho.

Ao Professor Dr. Alan Sulato de Andrade, que mesmo em suas árduas tarefas na busca de seu doutorado atuou fortemente como co-orientador de meu trabalho de mestrado, um grande amigo que não mede esforços para dividir o seu conhecimento, entre seus alunos e também profissionais dos diversos ramos de atuação da engenharia.

Ao Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães, engenheiro da Embrapa Florestas pela grandiosa ajuda, dedicação e parceria; o qual traduziu durante a constituição deste trabalho o espírito da ciência, da expansão do conhecimento objetivando mostrar a face de um Brasil que busca o aprimoramento da ciência e o desenvolvimento da tecnologia.

Ao assistente técnico Alex Atanásio dos Santos e José Carlos Capistrano do Laboratório de Pesquisa Industrial da Klabin S.A.

Aos colaboradores e amigos Franciele Scorsin e Bruno A. Goetten Farias, acadêmicos do curso de Engenharia Industrial Madeireira da Universidade Federal do Paraná, sinônimos de dedicação e profissionalismo.

À Deus, pela vida.

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3 REVISÃO DE LITERATURA	5
3.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	5
3.1.1 HISTÓRIA DO ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO	5
3.1.2 PRINCÍPIOS E FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA.....	6
3.1.3 TEORIA DA VIBRAÇÃO.....	10
3.1.4 TRANSMISSÃO E REFLECTÂNCIA.....	11
3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE MULTIVARIADA APLICADAS NA ESPECTROSCOPIA	12
3.2.1 MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO	13
3.3 APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA PARA CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA	17
3.4 INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE AS ESPÉCIES DE MADEIRA ESTUDADAS	19
3.5 ASPECTOS IMPORTANTES SOBRE A QUALIDADE DA MADEIRA	21
3.5.1 MASSA ESPECÍFICA DA MADEIRA	22
3.5.2 MADEIRA JUVENIL E ADULTA.....	23
3.5.3 PERCENTUAL DE LENHO TARDIO DA MADEIRA	24
3.5.4 TRAQUEÓIDES AXIAIS.....	25
3.5.5 CELULOSE E HEMICELULOSE	27
3.5.6 LIGNINA DA MADEIRA.....	28
4 MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS E PREPARO DOS CORPOS DE PROVA.....	29
4.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA BÁSICA DA MADEIRA	30

4.3 DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE LENHO TARDIO	30
4.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS TRAQUEÓIDES.....	31
4.5 CONFECÇÃO DA SERRAGEM.....	31
4.6 DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE LIGNINA.....	32
4.7 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS	32
4.8 ANÁLISE MULTIVARIADA DE DADOS	32
4.9 DELINEAMENTO PARA VALIDAÇÃO DOS MODELOS	33
4.9.1 CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS NA ALTURA DO DAP E A SUA DISPERSÃO AO LONGO DO FUSTE	34
4.10 REMOÇÃO DE VARIÁVEIS ANÔMALAS (<i>outliers</i>)	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 INFORMAÇÕES DENDROMÉTRICAS.....	36
5.2 MASSA ESPECÍFICA BÁSICA DA MADEIRA	37
5.3 PROPRIEDADES ANATÔMICAS	39
5.4 TEOR DE LIGNINA.....	40
5.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO UTILIZANDO AS AMOSTRAS AO LONGO DO FUSTE DAS ÁRVORES	42
5.5.1 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS RELACIONADOS À MADEIRA DE <i>Pinus taeda</i> L.....	43
5.5.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS RELACIONADOS À MADEIRA DE <i>Pinus greggii</i>	45
5.5.3 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS RELACIONADOS À CATEGORIA <i>GERAL</i>	46
5.5.4 MODELOS DE CALIBRAÇÃO OBTIDOS PARA AS PROPRIEDADES DA MADEIRA DE <i>Pinus taeda</i>	47
5.5.5 MODELOS DE CALIBRAÇÃO OBTIDOS PARA AS PROPRIEDADES DA MADEIRA DE <i>Pinus greggii</i>	49
5.5.6 MODELOS DE CALIBRAÇÃO OBTIDOS PARA A CATEGORIA <i>GERAL</i>	50
5.5.7 VALORES MÉDIOS ESTIMADOS PARA AS PROPRIEDADES DA MADEIRA A PARTIR DA SELEÇÃO DOS MELHORES MODELOS DE CALIBRAÇÃO	52
5.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO UTILIZANDO AS AMOSTRAS DO DAP DAS ÁRVORES.....	54

5.6.1 CORRELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES DA MADEIRA MEDIDAS NA ALTURA DO DAP EM RELAÇÃO AO FUSTE	54
5.6.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS ESPECTROS OBTIDOS NO DAP	55
5.6.3 MODELOS DE CALIBRAÇÃO OBTIDOS PARA A CATERGORIA GERAL DAS AMOSTRAS DO DAP	57
5.6.4 VALORES MÉDIOS ESTIMADOS PARA AS PROPRIEDADES DA MADEIRA A PARTIR DA SELEÇÃO DOS MELHORES MODELOS DE CALIBRAÇÃO	58
6 CONCLUSÕES	60
7 RECOMENDAÇÕES.....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
ANEXOS	72

RESUMO

Pesquisas na área de tecnologia da madeira estão intensivamente fazendo parte do escopo de investimentos das empresas brasileiras nos diferentes ramos de atuação, visando manter a qualidade dos produtos e a homogeneidade de processos. A expansão da cadeia produtiva frente à estabilidade dessas indústrias no mercado global necessita da estratégia aliada à rápida tomada de decisões. A técnica de espectroscopia e a utilização do infravermelho próximo pode ser uma ferramenta fundamental no atendimento dos critérios do processo e do produto que exigem como resposta os fatores inerentes à qualidade da matéria prima madeira com agilidade de análise e precisão. O objetivo deste trabalho foi propor a utilização da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo como uma ferramenta de pesquisa operacional a ser aplicada na investigação de propriedades da madeira de *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm. Várias seções ao longo da altura das árvores dessas espécies, a cada 3,10 m e no DAP (1,30 m), foram obtidas para a determinação da massa específica da madeira, do teor de lignina, do comprimento e espessura dos traqueóides. Os espectros obtidos a partir das amostras de madeira foram gerados através do aparelho de infravermelho próximo de marca FENTO, na faixa de comprimento de onda entre 400 nm até 2500 nm e submetidos a tratamentos através da aplicação de ferramentas como MSC e primeira derivada S. Golay. Em seguida os espectros foram correlacionados com as propriedades da madeira determinadas em laboratório através de ferramentas de análise multivariada de dados como PCA e regressão PLS, contidas no software Unscrambler® versão 9.2. Foram gerados modelos a das espécies separadamente assim como das espécies em conjunto, formando três grupos de estudos com o objetivo de encontrar o melhor modelo relacionado aos tratamentos espectrais para cada propriedade da madeira. Modelos também foram gerados utilizando somente amostras provenientes do DAP das árvores, neste caso utilizando as amostras das duas espécies em conjunto e formando um único grupo. Os espectros submetidos aos tratamentos propostos que geraram os melhores resultados foram observados pelos maiores valores de correlação multivariada de calibração (R^2c) e predição (R^2p) bem como pelos menores valores dos erros padrão de calibração (SEC) e predição (SEP). De maneira geral, o grupo do *Pinus taeda* quando avaliado isoladamente obteve os melhores modelos em relação ao *Pinus greggii*. Por outro lado, os modelos gerados a partir das amostras do DAP apresentaram resultados importantes e superiores aos três grupos anteriormente analisados, permitindo assim a constituição de um modelo robusto contendo as duas espécies. Conclui-se que é possível utilizar a técnica de espectroscopia no infravermelho próximo para a estimativa das propriedades da madeira de *Pinus taeda* e *Pinus greggii*.

Palavras-Chave: espectroscopia, infravermelho próximo, NIR, propriedades, madeira, *Pinus greggii*, *Pinus taeda*.

ABSTRACT

Research in wood technology have been intensively making part of the investment scope in Brazilian industries in different branches of activity seeking to keep the product quality and processes uniformity. Supply chain expansion face the stability of these industries in the global market needs the strategy allied to the fastest decision making. The spectroscopy and the use of near infrared may be a key tool in order to attempt the process criteria and product demand in response to the factors inherent of wood quality as raw material with speed and analysis precision. The objective of this study was to propose the use of near infrared spectroscopy technique as a tool for operational research in order to investigate the wood properties in *Pinus taeda* L. and *Pinus greggii* Engelm. Some wood sections along the trees stem of these species with equidistant measure in each 3.10 m and DBH (1.30 m) were collected to determine the wood density, lignin content, tracheid length and wall thickness. Spectra obtained from the wood samples were generated by a FENTO brand near infrared, ranging from 400 nm up to 2500 nm wavelength and they were subjected too by treatment through the application of tools such as MSC and first derivative S. Golay. Then spectra were correlated with the wood properties determined in laboratory using multivariate analysis tools as PCA and PLS regression, inside the Unscrambler® software 9.2 version. Models were generated firstly using separating species and more after with the species together, forming three study groups in order to find the best treatments related to the spectral model in each wood property. Models were also generated using only samples from the DBH of trees, in this case using samples of both species together, forming a single group. Spectra from the treatments had the best results which were observed by the highest multivariate correlation of calibration (R^2c) and prediction (R^2p) as well as by low values of standard errors of calibration (SEC) and prediction (SEP). In general, the *Pinus taeda* group when evaluated separately showed the best models than *Pinus greggii* group. Moreover the models generated from the DBH samples showed significant and superior results rather the three groups previously analyzed, it means that this method may allow the establishment of a robust model containing the two species inside of one unique model. The conclusion was that it is possible to use the near infrared spectroscopy technique in order to predict *Pinus taeda* and *Pinus greggii* wood properties.

Key-words: spectroscopy, near infrared, NIR, wood properties, *Pinus taeda*, *Pinus greggii*.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – MASSA ESPECÍFICA DA MADEIRA DE <i>Pinus taeda</i> EM RELAÇÃO À IDADE.....	23
TABELA 02 – CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DOS TRAQUEÓIDES DE <i>Pinus caribaea</i> VAR. <i>hondurensis</i> DE 20 ANOS, A ALTURA DO DAP (MÉDIA DE 10 ÁRVORES).....	26
TABELA 3 – ESQUEMA PARA AVALIAÇÃO DO MODELO.....	33
TABELA 4 – NÚMERO DE AMOSTRAS UTILIZADAS PARA REPRESENTAR A CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS NA ALTURA DO DAP EM RELAÇÃO AO SEU COMPORTAMENTO NO FUSTE.....	34
TABELA 05 – CARACTERÍSTICAS DENDROMÉTRICAS DAS ÁRVORES.....	36
TABELA 6 – VALORES MÉDIOS DA MASSA ESPECÍFICA BÁSICA DA MADEIRA DE <i>Pinus taeda</i> L. e <i>Pinus greggii</i> Engelm.....	37
TABELA 07 – VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES ANATÔMICAS DA MADEIRA AO LONGO DO FUSTE.....	39
TABELA 8 - VALORES MÉDIOS DO TEOR DE LIGNINA DA MADEIRA DE <i>Pinus taeda</i> L. e <i>Pinus greggii</i> Engelm.....	41
TABELA 09 – VARIÂNCIA ACUMULADA RESULTANTE DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DA CATEGORIA <i>Pinus taeda</i>	44
TABELA 10 – VARIÂNCIA ACUMULADA RESULTANTE DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DA CATEGORIA <i>Pinus greggii</i>	45
TABELA 11 – VARIÂNCIA ACUMULADA RESULTANTE DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DA CATEGORIA GERAL.....	46
TABELA 12 - MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A MADEIRA DE <i>Pinus taeda</i>	47
TABELA 13 - MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A MADEIRA DE <i>Pinus greggii</i>	49
TABELA 14 - MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A MADEIRA DE <i>Pinus taeda</i> e <i>Pinus greggii</i> – CATEGORIA GERAL.....	51
TABELA 15 – PROPRIEDADES DA MADEIRA ESTIMADAS ATRAVÉS DOS MODELOS DE CALIBRAÇÃO.....	53
TABELA 16 – CORRELAÇÕES ENTRE DAP E FUSTE.....	54

TABELA 17 - VARIÂNCIA ACUMULADA RESULTANTE DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DA CATEGORIA GERAL DE AMOSTRAS DO DAP	56
TABELA 18 – MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A MADEIRA DE <i>Pinus taeda</i> L. e <i>Pinus greggii</i> Engelm A PARTIR DAS AMOSTRAS DO DAP	57
TABELA 19 - PROPRIEDADES DA MADEIRA ESTIMADAS ATRAVÉS DOS MODELOS DE CALIBRAÇÃO DE AMOSTRAS DO DAP	58

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01 – ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO	7
FIGURA 02 – ABSORBÂNCIAS DE GRUPOS FUNCIONAIS COMUNS. ESPECTRO INFRAVERMELHO DO ÁLCOOL BENZIL	8
FIGURA 03 - ABSORBÂNCIAS DE GRUPOS FUNCIONAIS COMUNS. ESPECTRO INFRAVERMELHO DO ACETATO DE VINILA	9
FIGURA 04 – VIBRAÇÕES FUNDAMENTAIS DA MOLÉCULA DA ÁGUA.....	10
FIGURA 05 – DISTRIBUIÇÃO NATURAL DO <i>Pinus taeda</i>	20
FIGURA 06 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DOS TRAQUEÓIDES DA MADEIRA JUVENIL E ADULTA DA MADEIRA DE <i>Pinus taeda</i>	27
FIGURA 7 - COMPORTAMENTO DA MASSA ESPECÍFICA BÁSICA DA MADEIRA DE <i>Pinus taeda</i> L. e <i>Pinus greggii</i> Engelm	38
FIGURA 8 – ESPECTROS DA MADEIRA DE <i>Pinus taeda</i> e <i>Pinus greggii</i>	42

1 INTRODUÇÃO

O setor florestal brasileiro vem apresentando um potencial significativo de crescimento. A tecnologia nele empregada promoveu o aumento da capacidade produtiva da indústria de base florestal e o desenvolvimento de produtos competitivos que hoje atuam essencialmente no mercado internacional. Reflexos desse acontecimento registram incrementos de 13% nas exportações de madeira. Este valor, acumulado do ano de 2008 atingiu a marca de US\$ 3,2 bilhões (ABIMCI, 2008), expressivo incremento quando comparado ao valor de US\$ 2,83 bilhões obtido no ano de 2004. (ABIMCI, 2004).

A mesma tendência de expansão se projeta no mercado de celulose e papel, que nos últimos 10 anos aplicou em torno de US\$ 12 bilhões na ampliação de sua capacidade produtiva. Os investimentos possibilitaram ao setor duplicar as exportações nos últimos cinco anos, partindo de US\$ 3 bilhões chegando ao final do ano de 2008 com aproximadamente US\$ 5,8 bilhões. O crescimento médio anual do setor de celulose e do papel é respectivamente de 7,5% e 5,8%; sendo 12,7 milhões de toneladas de celulose e 9,4 milhões de toneladas de papel (BRACELPA, 2010).

A atual capacidade produtiva da indústria, como resultado da estrutura tecnológica aplicada na busca da otimização de processos e à qualidade do produto, é somada às tecnologias intrínsecas da pesquisa e desenvolvimento florestal. Estudos de biotecnologia e melhoramento genético, por exemplo, contribuíram fortemente para o aprimoramento do potencial de crescimento e produção das florestas de *Pinus* e *Eucalyptus* no Brasil.

A expectativa de expansão da área florestal plantada parte de uma taxa de crescimento médio anual de 4,9%. Atualmente o *Eucalyptus* ocupa uma área de aproximadamente 4,5 milhões de hectares e o *Pinus* concentrado efetivamente na região sul, ocupa uma área aproximada de 2 milhões de hectares plantados (ABRAF, 2010).

O crescimento da indústria de base florestal brasileira frente ao mercado promoveu uma significativa aderência do conceito de qualidade entre as indústrias tanto no que diz respeito ao processo voltado à máxima produtividade, quanto à competitividade do produto. Esta competitividade trouxe, essencialmente na última década, os selos de qualidade que atualmente são impressos nos produtos brasileiros de madeira e papel destinados à exportação, necessários para que a produção brasileira escoe continuamente além de sua fronteira.

A demanda externa aumentou, a produtividade das indústrias no Brasil ao longo do tempo vem aumentando seguida de projeções para a expansão. Assim a necessidade de aprimorar as técnicas de análise da madeira é notável no sentido de que, as informações referentes à matéria-prima deverão ser respondidas em tempo ágil, para os gestores da cadeia produtiva, bem como aos setores operacionais de processo ou manufatura.

Sobre o ponto de vista da expansão industrial e econômica brasileira, a agilidade na obtenção de resultados, os incrementos de produtividade, a otimização de processos e qualidade de produtos de base florestal, são fatores que fundamentam a necessidade constante de buscar inovações tecnológicas sobre os quais esta incondicionalmente deve atuar.

Pesquisas na área de tecnologia da madeira fazem parte dos programas de investimento das grandes indústrias brasileiras em busca da manutenção da qualidade do produto final tanto para o ramo de serrados, painéis, móveis como para a indústria de celulose e papel. A demanda de estudos na área da madeira requer técnicas precisas de análise, porém com expressiva velocidade na obtenção dos resultados. Estudos ligados à espectroscopia utilizando o infravermelho próximo – NIR, *Near infrared spectroscopy* – tem demonstrado um grande potencial de adaptação do equipamento para pesquisas em qualidade da madeira.

A técnica de espectroscopia e a utilização do infravermelho próximo – NIR pode ser uma ferramenta fundamental no atendimento dos critérios de processo que exigem como resposta os fatores inerentes à qualidade da madeira com agilidade de análise e precisão.

O NIR foi um equipamento que surgiu na década de 70 com estudos direcionados à agricultura nos Estados Unidos. A partir de então o equipamento é hoje uma das principais ferramentas de análises encontrada nos laboratórios da indústria química e farmacêutica. Atualmente vem sendo utilizado com sucesso para controle de licores e predição de propriedades químicas do cozimento no processo de fabricação de celulose (Trung e Sands, 2010). Muitos estudos tem sido desenvolvidos na área da madeira em função da sua capacidade de analisar grandes quantidades de amostras em tempo hábil. Técnicas de análise multivariadas associadas à espectroscopia permitem precisão nos resultados.

O objetivo deste trabalho está ligado ao aspecto de estudar esta possibilidade, bem como propor o NIR como uma ferramenta de pesquisa operacional na área da madeira.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo foi avaliar a viabilidade de utilização da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo para predição das propriedades físicas, morfológicas e químicas da madeira de *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as características dendrométricas das espécies estudadas.
- Determinar as propriedades da madeira como a massa específica básica, morfologia dos traqueóides e o teor de lignina.
- Determinar a partir da espectroscopia no infravermelho próximo, modelos de calibração através da correlação entre os espectros gerados e as propriedades da madeira determinadas ao longo do fuste das árvores em cada espécie.
- Determinar a partir da espectroscopia no infravermelho próximo, modelos simplificados de calibração obtidos através da correlação entre os espectros gerados e as propriedades da madeira determinadas na altura do DAP das árvores em cada espécie.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

3.1.1 HISTÓRIA DO ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO

A história do espectrômetro de infravermelho próximo ou NIR - *Near infrared spectroscopy*, surgiu no início dos anos de 1800 com Willian Herschel. Seus experimentos demonstraram a existência de radiações de luz além da faixa de abrangência do espectro visível (BARTON, 2002). Durante seus estudos, Willian Herschel também observou que a energia efetuada pela radiação eletromagnética aumentava ou diminuía a temperatura de diferentes compostos químicos, e o primeiro espectro foi obtido usando-se um termômetro como detector (OLIVEIRA, 2001). No entanto esta descoberta foi ignorada por uma longa parte do século até o surgimento mais tarde de modernos equipamentos para obtenção do espectro (BARTON, 2002).

Na década de 50 alguns pesquisadores ainda tentavam descrever o instrumento, porém a emergência do NIR como conceito de técnica analítica foi aceita mundialmente somente após trabalhos realizados pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos já na década de 70, onde os estudos eram voltados à determinação de valores para pagamento de produtores de soja e trigo pela quantidade de óleo ou proteínas existentes nas sementes. A partir deste ponto a expansão da tecnologia auxiliou o desenvolvimento da agricultura assim como atualmente é suporte em muitas indústrias ligadas à área farmacêutica, controle de qualidade de processos, alimentos, e imagens remotas através da espectroscopia (BARTON, 2002).

As técnicas de espectroscopia são largamente usadas pela indústria química por proporcionar análises rápidas com elevada precisão (CENTER FOR ANALYTICAL SPECTROSCOPY, 2004).

Atualmente o NIR é utilizado nas diversas áreas, além da busca pelo aperfeiçoamento da técnica direcionada ao campo da pesquisa essencialmente pela sua precisão e rapidez de análise (TSUCHIKAWA e HAYASHI, 1996).

3.1.2 PRINCÍPIOS E FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA

Durante o século 17, Isaac Newton desenvolveu o que seria o primeiro instrumento de espectroscopia que era formado por uma lente óptica e um prisma, desta maneira pode mostrar que a radiação solar era composta de luzes de diferentes cores. No mesmo período outros cientistas mostraram que o fenômeno da difração observada poderia ser expresso se a luz tivesse propriedades de ondas. Mais tarde, durante o século 19, James Clerk Maxwell desenvolveu a teoria da radiação eletromagnética que diz que a luz consiste de campos elétricos e magnéticos propagados através do espaço como ondas transversas e ortogonais. Já durante o século 20, Max Planck, em seus experimentos com emissão de radiações oriundas de objetos quentes, descobriu que a luz poderia ser quantificada em unidades de $h \nu$ (letra grega “nu”), onde h seria uma constante e ν a frequência da radiação (CENTER FOR ANALYTICAL SPECTROSCOPY, 2004).

O espectro eletromagnético estende-se dos raios gama, extremamente curtos, para longos comprimentos de onda. Níveis de energia nas moléculas e átomos podem ser quantificados em função da capacidade que estas moléculas e átomos possuem, tanto para absorver quanto para emitir radiações em comprimentos de onda característicos de acordo com a natureza da molécula ou átomo. Este conceito permite que estudiosos usem os espectros de amostras como uma indicação da composição química nela constituída (CENTER FOR ANALYTICAL SPECTROSCOPY, 2004).

A FIGURA 1 mostra como se comporta o espectro eletromagnético, sendo que a faixa do infravermelho próximo (NIR) encontra-se entre a região do visível - 750 nm - e a região do infravermelho – infrared – aproximadamente 2 μm (CENTER FOR ANALYTICAL SPECTROSCOPY, 2004).

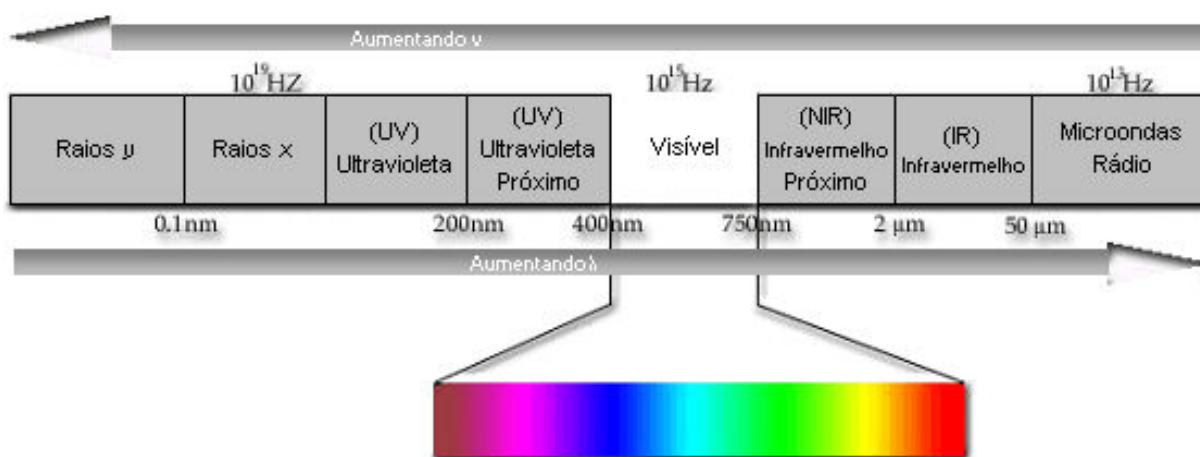


FIGURA 01 – ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO.

FONTES: CENTER FOR ANALYTICAL SPECTROSCOPY (2004).

A espectroscopia (NIR) é particularmente precisa em materiais onde grupos de CH, OH e NH compõem as propriedades que estão sendo medidas, isto porque as regiões de atuação do NIR possuem bandas de absorção que correspondem a vibrações combinadas desses grupos químicos (KLUDET, 2003). Esta região do espectro envolve bandas relativamente sensíveis devido à emissão sonora, bandas combinadas, além de diferenças entre bandas oriundas dos grupos CH, NH OH e SH na molécula.

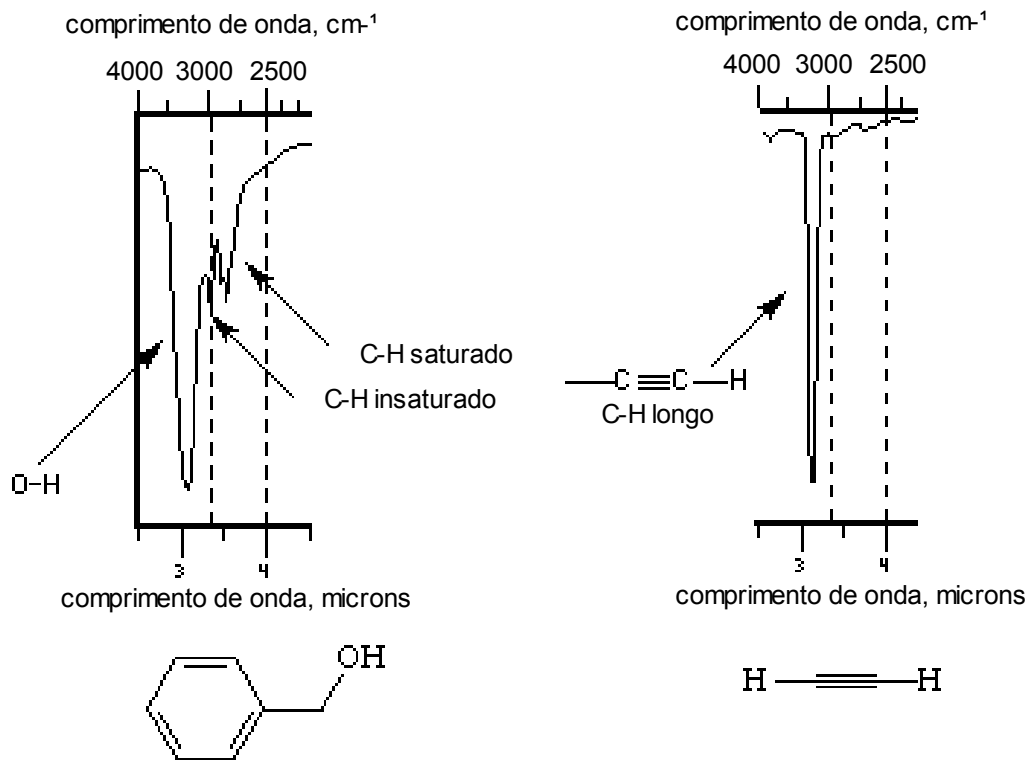
Contudo as informações do espectro no NIR são precisamente validadas através do uso de técnicas de análise multivariada de dados, como uma poderosa ferramenta, para as estratégias de calibração hoje muito utilizadas na área química (CENTER FOR ANALYTICAL SPECTROSCOPY, 2004).

O near infrared (NIR) consiste de uma forma de análise não destrutiva usada para determinar a composição de materiais. A refletância ou absorção do espectro na faixa de 800 – 2500 nm permitem observar a manifestação de vários compostos orgânicos (TSUCHIKAWA e HAYASHI, 1996).

O espectro de absorção gera informações que envolvem grupos moleculares e submoleculares (HINTERSTOISSER e SCHWANNINGER, 2001).

A FIGURA 2 expressa o espectro infravermelho do álcool benzil. Ligações -OH são pronunciadas nos comprimentos de onda de 3400 cm^{-1} , uma forma insaturada de CH aparece em 3010 cm^{-1} , e uma forma saturada de CH em 2900 cm^{-1} (YOUNG, 2004).

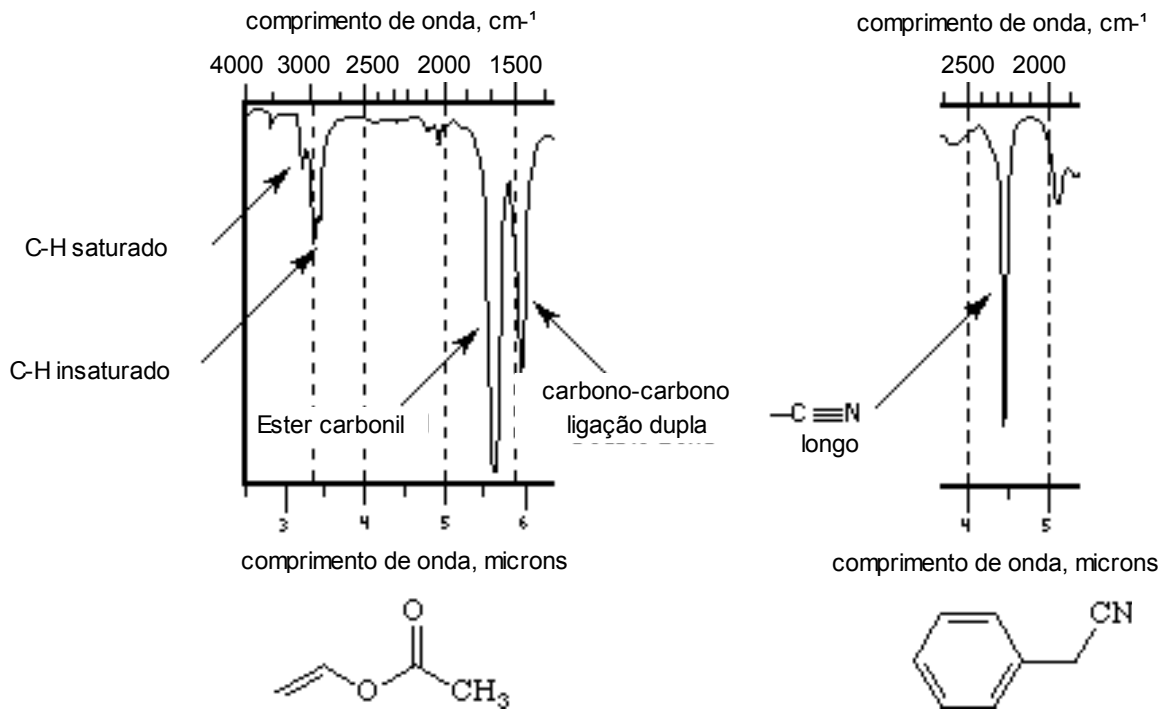
FIGURA 02 – ABSORBÂNCIAS DE GRUPOS FUNCIONAIS COMUNS. ESPECTRO INFRAVERMELHO DO ÁLCOOL BENZIL.



FONTE: YOUNG (2004)

A FIGURA 3 apresenta as formas saturadas e insaturadas de CH observada no espectro de acetato de vinila ocorrendo no comprimento de onda de 1700 cm⁻¹. Ligações carbono-carbono aparecem em comprimentos de onda de 1500 cm⁻¹ (YOUNG, 2004).

FIGURA 03 - ABSORBÂNCIAS DE GRUPOS FUNCIONAIS COMUNS. ESPECTRO INFRAVERMELHO DO ACETATO DE VINILA.



FONTE: YOUNG (2004)

As técnicas de espectroscopia são embasadas no fato de que as moléculas são capazes de absorver luz infravermelha (HINTERSTOISSER e SCHWANNINGER, 2001).

Quando um material é exposto sobre um feixe de luz infravermelha, as moléculas são excitadas e vibram. Estas vibrações e sons resultantes das ligações moleculares podem gerar bandas de absorção. Dependendo da composição de cada material, uma determinada quantidade de luz infravermelha é absorvida em cada escala de comprimento de onda. Desta forma, a luz refletida – Refletância (R) - pode ser mediada no espectrômetro e relacionada através da equação $A = \text{Log} (1/R)$ para calcular a absorção (A) (KLUDT, 2003; TSUCHIKAWA e HAYASHI, 1996).

3.1.3 TEORIA DA VIBRAÇÃO

Existem duas leis que governam a teoria básica da vibração, a lei de Hooke e princípios de Frank Condon. A lei de Hooke considera que a frequência de uma determinada vibração (ν) pode estar associada aos seguintes fatores: massa relativa dos átomos (m), constante de força das ligações (k) e geometria dos átomos (BARTON, 2002).

$$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 1/2\pi C \cdot \sqrt{k \cdot (m_1 + m_2)/m_1 m_2}$$

Esta lei pode ser usada para calcular a vibração fundamental de moléculas no MID – IR, já para o NIR esta vibração é entendida pelo princípio de Frank Condon, que consiste na combinação de bandas e os efeitos vibracionais (BARTON, 2002).

Vibrações de deformação axial e deformações angulares formam o conjunto de vibrações moleculares, onde a primeira é um movimento ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente; e a segunda são vibrações de ângulos de ligação ocorrendo internamente a um conjunto de átomos ou em grupos de átomos em relação à molécula. A molécula da água – FIGURA 4 - possui três tipos de vibrações fundamentais estabelecidas como deformação axial simétrica (A), deformação axial assimétrica (B) e (C) deformação angular simétrica no plano (YOUNG, 2004).

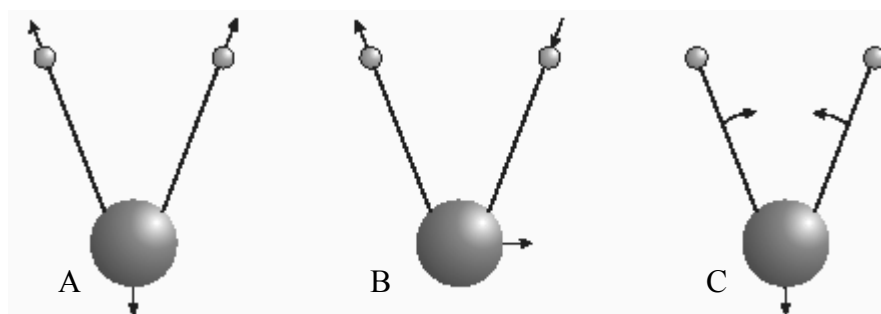


FIGURA 04 – VIBRAÇÕES FUNDAMENTAIS DA MOLÉCULA DA ÁGUA

FONTE: YOUNG (2004).

Vibrações assimétricas reagem à excitação molecular promovida pela radiação infravermelha ao contrário das vibrações axiais e simétricas as quais não absorvem a radiação (YOUNG, 2004).

Segundo Young (2004), as deformações vibracionais de uma molécula orgânica tendem a ser pronunciadas em distintas regiões do espectro infravermelho.

- 3700 – 2500 cm^{-1} : X – H deformação (X = C, N, O, S)
- 2300 – 2000 cm^{-1} : C \equiv X deformação (X = C ou N)
- 1900 – 1500 cm^{-1} : C = X deformação (X = C, N, O)
- 1300 – 800 cm^{-1} : C – X deformação (X = C, N, O)

De acordo com Skoog e Holler (2002), citado por HEIN (2008) as moléculas formadas por muitos átomos possuem grande número de centros de vibrações, interações entre centros, bem como grande variedade de vibrações dificultando a análise dos espectros na região do infravermelho. Assim o espectro eletromagnético pode apresentar distintas regiões de sobreposição bem como de combinações de bandas de absorção. As bandas de combinação constituem-se na faixa entre 4.000 e 5.000 cm^{-1} e apresenta sobreposição de picos de absorbância resultantes da interação de diferentes ligações químicas que apesar de apresentarem poucos ruídos, não se manifestam o suficiente para serem analisadas em sua constituição química. A faixa entre 5.000 e 9.000 cm^{-1} são informativas e constituem as regiões da primeira e da segunda harmônica. É uma região de pouco ruído. Já a faixa entre 9.000 e 12.500 cm^{-1} corresponde à região da terceira harmônica, que apresenta bastante ruído. A intensidade de absorção é baixa e apresenta má qualidade de informações (WORKMAN e WEYWER, 2007, *apud* HEIN, 2008).

3.1.4 TRANSMISSÃO E REFLECTÂNCIA

Dois diferentes fundamentos são exercidos pelo NIR: - Transmissão e Refletância. Na transmissão, mede-se o decréscimo da intensidade de radiação como uma função de comprimento de onda a partir do momento que a radiação atravessa a amostra. A amostra que é relativamente transparente para a radiação, é colocada entre o recurso e o detector do aparelho. Este conjunto é analógico em

muitos espectrômetros e os resultados podem ser apresentados diretamente em unidades de absorvância. Amostras são então submetidas a uma varredura e sua absorvância é calculada pelos dados lidos pelo equipamento.

A refletância mede a proporção de intensidade de luz refletida a partir da amostra, onde a refletância, R_{st} , pode ser transformada em absorvância, A_{st} , através da fórmula:

$$A_{st} = \log \frac{1}{R_{st}} = -\log \frac{I_{st}}{I_0}$$

Sendo, I_{st} , a intensidade da luz difusa refletida, e I_0 a intensidade de luz incidente (TSUCHIKAWA e HAYASHI, 1996).

3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE MULTIVARIADA APLICADAS NA ESPECTROSCOPIA

As técnicas estatísticas, de um modo geral, fazem parte de todo o ramo científico pelo qual seu uso e aplicações são difundidos. Particularmente, os métodos multivariados têm sido aplicados às ciências sociais, médica e física, onde através destes conceitos permite-se a solução de problemas associados a cada área de estudo (JOHNSON e WICHERN, 2002).

A aplicação de técnicas multivariadas para a geração do espectro do infravermelho próximo da madeira reduziu significativamente os problemas de sobreposição de sinais dos polímeros de celulose, hemicelulose e lignina (KELLEY e RIALS, 2002).

O NIR e as técnicas multivariadas de calibração para caracterização de biomateriais fazem parte de um campo de pesquisa que vem crescendo substancialmente nas últimas décadas, e algumas aplicações podem ser encontradas nas áreas da madeira e de polpa celulósica (EDLUND, 2001).

Propriedades físicas e mecânicas da madeira são estudadas utilizando-se técnicas estatísticas multivariadas, como recurso de alta precisão, para estimar os módulos de ruptura (MOR) e elasticidade (MOE) em madeiras de folhosas e coníferas (KLUDET, 2003).

Vários estudos têm sido desenvolvidos na espectrometria utilizando técnicas de análise multivariadas para estimar a compostos químicos. (KELLEY e RIALS, 2002).

Edlund (2001) utilizou o NIR para caracterizar três espécies de coníferas (*Pinus sp*, *Picea abies* e birch), associada a técnicas multivariadas de análise, visando o controle de qualidade na indústria de polpação termo-mecânica.

A combinação do espectrômetro de infravermelho próximo e a análise de dados por métodos multivariados permitiram a melhoria e aperfeiçoamento de modelos matemáticos. Assim, a técnica de análise dos componentes principais (PCA) tem sido usada, na espectroscopia, para classificar amostras de madeira de diferentes procedências (HAUKSSON e BERGQVIST, 1999).

Modelos como PLS (Partial Least Square), são técnicas de regressão que foram aplicadas em estudos de espectrometria com *Pinus silvestris*, objetivando distinguir as regiões do cerne e alburno da madeira. A técnica de Cross-validation foi utilizada para a determinação do número de componentes significativos na análise de PLS. Outros estudos como compostos químicos de madeiras de *Eucalyptus sp* foram feitos utilizando esses métodos (HAUKSSON e BERGQVIST, 1999).

Schimleck e Evans (2002) desenvolveram a calibração para determinar o módulo de elasticidade da madeira de *Pinus radiata* através do modelo de regressão PSL (Partial Least Square) associado à Cross-validation.

O NIR como técnica de espectroscopia para análise de materiais deve passar por uma calibração, sendo esta uma condição necessária para que o equipamento gere informações confiáveis para análise de dados a um período prolongado de tempo (YEE e COGHILL, 2004).

3.2.1 MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO

A metodologia utilizada para calibração é baseada na ferramenta de análise de componentes principais, que tem por finalidade a redução dos dados analisados e na escolha das formas mais representativas dos dados a partir de combinações lineares das variáveis originais. A análise de componentes principais é um dos métodos estatísticos mais utilizados quando se pretende analisar dados multivariados (RODRIGUES e BRANCO, 2006). É uma das mais importantes ferramentas aplicadas da álgebra linear objetivando reduzir a complexidade de um

banco de dados para uma dimensão menor e simplificando a sua estrutura (SHLENS, 2005). Consiste em transformar um conjunto de variáveis originais em um conjunto de variáveis de mesma dimensão, denominadas componentes principais, onde cada componente é uma combinação linear de todas as variáveis originais com o propósito de reter o máximo de informações em termos de variação total contida nos dados. Esta técnica está associada à redução da massa de dados e pode ser utilizada para a geração de índices e agrupamento de indivíduos (VARELLA, 2008).

Análise dos Componentes Principais (PCA): é uma técnica de regressão que pode ser usada para reduzir o número de variáveis de uma população em grupos menores de variáveis, objetivando manter apenas os componentes principais ou variáveis mais relevantes para a análise (BRERETON, 2000). A análise dos componentes principais preocupa-se em apresentar a estrutura de variância e covariância através de poucas combinações lineares do conjunto original de variáveis, sendo o objetivo geral demarcado por interpretação e redução dos dados. Assim p componentes são requeridos para reproduzir a variabilidade de todo um sistema; geralmente muitas dessas variabilidades podem ser contabilizadas por um pequeno número, k , de componentes principais. Dessa forma existirá muito mais informação no componente k em relação a variáveis de p inicial (JOHNSON e WICHERN, 2002). Os componentes principais de uma amostra são definidos em uma maneira análoga aos componentes principais da população p . Define-se a matriz de dados amostrais de uma população entendida como $X = [x_1, x_2, \dots, x_n]$ onde cada vetor px_i é uma observação e n é o número de observações.

Onde:

$$S = (1/n-1) \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x}) \cdot (x_j - \bar{x})'$$

A análise dos componentes principais tem sido aplicada em muitos tipos de espectros, incluindo às curvas de espectro-reflectância (LEBOW e BRUNNER, 1995).

Mínimos Quadrados Parciais (PLS): É recomendada como uma das técnicas de regressão de maior expressão entre os métodos de análise multivariada. O PSL tem sido aplicado na espectroscopia e cromatografia especialmente para a calibração química analítica (BRERETON, 2000).

O método PLS foi desenvolvido entre 1975 e 1982 por Hermn Wold e transformou-se em uma referência entre os modelos de análise multivariadas (TRYGG, 2004).

Um dos objetivos da análise de regressão é desenvolver uma equação que permitirá a estimativa de um dado valor. Contudo é necessário estabelecer um modelo correspondente aos valores conhecidos, isto é, determinar os valores dos coeficientes de regressão bem como a variância e os erros embutidos nos dados disponíveis para a avaliação (JOHNSON e WICHERN., 2002).

Existem duas variações de PLS1 e PLS2; o método mais utilizado é chamado PLS1 apresentando dois modelos:

$$X = T.P + E$$

$$C = T.q + f$$

A literatura traz inúmeros caminhos sobre equações de regressão usando PLS. Os modelos acima dispõem de três tipos de variáveis: T , P e q sendo estes análogos ao PCA; onde P é entendido como uma matriz. Cada linha representa a soma dos quadrados igual a 1. Alguns pacotes calculam um vetor proporcional a q , o qual é normalizado, fazendo uma analogia a um vetor. A segunda equação transforma o produto das três variáveis, a primeira sendo proporcional a T , a segunda sendo uma matriz diagonal consistindo de uma escala de fatores, e a terceira um vetor normalizado proporcional a q (BRERETON, 2000).

Uma extensão do PLS1 é o PLS2 o qual revela uma conceitual diferença permitindo o uso de uma série de matrizes. A equação acima é alterada no sentido de que a variável Q é transformada em uma matriz e não em um vetor. O número de colunas em C e Q são iguais ao número de variáveis de interesse. No caso do PLS1, somente uma variável pode ser modelada, sendo que no PLS2, todas as variáveis conhecidas podem ser incluídas no modelo. Todavia, em muitas situações as estimativas das variáveis por PLS2 são, de fato, piores que as estimativas por PLS1. Assim uma boa estratégia seria desenvolver PLS2 em um primeiro passo, isto poderia gerar informações nas quais os comprimentos de onda são significativos, e quais propriedades podem ser determinadas com certo nível de confiabilidade; na

seqüência pode-se desenvolver o PLS1 individualmente para os compostos mais apropriados (BRERETON, 2000).

Cross Validation (CV): Um procedimento para estimar o erro de uma determinada amostra é conhecido com “Cross Validation” ou validação dos dados, na qual uma parte da amostra é omitida ou retirada sendo esta regra aplicada nos dados remanescentes da amostra (BRUNNER e MARISTANY, 1995). É uma técnica adotada para trabalhar com uma amostra de dados pequena; uma forma de estimativa da amostra de dados incompletos (DAVIES, 1998). Prediz a taxa de erro através de porções de uma amostra original (LEBOW e BRUNNER, 1996).

Uma discussão mais aprimorada sobre o desenvolvimento da técnica de *Cross Validation* pode ser encontrada em Brereton (2000).

Na calibração com PLS o erro padrão de calibração (SEC) vai reduzir os fatores que nela estarão inclusos, desta forma é necessário determinar o erro padrão de estimativa da amostra (SEP), assim será possível obter o número de fatores que realmente farão parte ou serão utilizados na calibração (DAVIES, 1998).

Estudos sobre *Eucalyptus globulus* foram realizados utilizando-se os parâmetros de SEC e SEP para a estimativa dos parâmetros de rendimento de celulose (RAYMOND e SCHIMLECK 2002).

O número de fatores é de suma importância para a calibração do espectrômetro. A variância dos dados deve ser suficientemente representada para a obtenção de valores consistentes e precisos na estimativa. O número ótimo de fatores pode ser expresso pelo erro padrão de calibração (SEC). Cada calibração possui um valor R , o qual é o coeficiente de correlação gerado pela regressão PLS. O SEC é dado por:

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=j}^{NC} (y_i' - y_i)^2}{(NC - k - 1)}}$$

Onde, y_i' é o valor referente à propriedade a qual se pretende utilizar para a validação da amostra i ; y_i é a propriedade conhecida da amostra i , NC é o número de amostras utilizadas para desenvolver a calibração, e k é o número de fatores utilizados para desenvolver a calibração (RAYMOND e SCHIMLECK, 2002).

O erro padrão da estimativa (SEP) para uma determinada amostra é dado por:

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=j}^{NC} (y_i' - y_i)^2}{(NP - 1)}}$$

Onde, y_i' é o valor da referente à propriedade a qual se pretende avaliar, da amostra i , estimada através da calibração, y_i é o valor conhecido da propriedade da amostra i ; e NP é o número de amostras (RAYMOND e SCHIMLECK, 2002).

3.3 APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA PARA CARACTERIZAÇÃO DA MADEIRA

Vários estudos têm demonstrado que o espectrômetro de infravermelho próximo (NIR) pode ser usado para estimar as propriedades da madeira, como a densidade, rendimento de celulose, teor de lignina, comprimento de fibra, dureza, módulo de elasticidade e o ângulo microfibrilar (SCHIMLECK e EVANS, 2001; RAYMOND e SCHIMLECK, 1998; KELLEY e MENGLLEN, 2002).

Kelley e Bonnie (2003), utilizaram o NIR para estimar as propriedades físicas e químicas da madeira de coníferas e folhosas e encontraram alta correlação para estas propriedades, em relação aos métodos tradicionais de análise. Para a estimativa da composição química da madeira o valor encontrado foi 0,8. Já para as propriedades físicas os valores foram de 0,86 e 0,75 respectivamente ao módulo de ruptura e o módulo de elasticidade.

Outro estudo semelhante foi realizado por Kludt (2003), que em seu estudo coletou amostras de 61 tipos de madeira branca, entre elas *Pinus sp.* O espectro do NIR foi obtido através de refletância difusa. Os resultados indicaram para os módulos de ruptura (MOR) e módulo de elasticidade (MOE) uma alta correlação, sendo 0,88 e 0,92 respectivamente.

Trabalhos com chapas de MDF resultaram em valores de $R^2 = 0,95$ para MOE e MOR respectivamente (KELLEY e RIALS, 2002).

Estudos realizados com *Pinus radiata* apresentaram alta correlação quando feita a comparação entre os valores obtidos em laboratório, e os estimados através do infravermelho próximo. Foram encontrados valores de $R^2 = 0,79$ para densidade

da madeira e $R^2 = 0,75$ para o módulo de elasticidade. Neste mesmo estudo estimou-se o ângulo microfibrilar de amostras de madeira de *Eucalyptus delegatensis* resultando em um $R^2 = 0,66$ (SCHIMLECK e EVANS, 2001).

Entre outras pesquisas realizadas utilizando NIR para a análise da madeira, estimativas das propriedades químicas e físicas da casca e de cavacos em movimento são possíveis de se obter através do infravermelho próximo na faixa de 800 – 1100 nm. Estudos como estes revelam a possibilidade de adaptação da técnica de espectroscopia de infravermelho próximo em operações de processos como o de fabricação de celulose e papel (AXRUP e MARKIDES, 2000).

Hauksson e Bergqvist (1999) avaliaram as propriedades da madeira de *Picea abies* interpretadas pelo infravermelho próximo (NIR). Cinco discos foram coletados em alturas relativas a partir da base, 20%, 40%, 60% e 80% da altura total objetivando medir a largura dos anéis de crescimento, densidade da madeira, e o comprimento médio das fibras. Cada disco foi seco em estufa com temperatura de 60°C e depois transformado em serragem com partículas ≤ 2 mm. Através de amostras de serragem, concluiu-se que as correlações foram de boa a excelente de acordo com o espectro gerado pelo NIR em relação às propriedades analisadas.

Pesquisas relacionadas à dureza da madeira na direção medula à casca foram realizadas em *Pinus radiata*. Alta correlação foi obtida nesta propriedade; sendo $R^2 = 0,97$ e SEC = 0,91 quando comparado o sistema de medição em laboratório e os valores estimados pelo NIR (SCHIMLECK e EVANS, 2002).

Outros estudos resultaram em altas correlações onde foi obtido $R^2 = 0,94$ e SEC = 1,28 para a estimativa do módulo de elasticidade de *Eucalyptus delegatensis* (SCHIMLECK e EVANS, 2002).

Magalhães e PEREIRA (2006) estudaram o comportamento da densidade básica da madeira em alturas relativas do fuste de *Pinus taeda* com 5 anos onde obteve valores importantes de calibração com o valor determinante (R^2) de 0,8 e com erro de validação cruzada de 20 Kg/m³ para uma densidade média de 357 Kg/m³.

Estudos relacionados à espectroscopia no infravermelho próximo também foram realizados por Magalhães e Pereira (2006) para as propriedades químicas e anatômicas da madeira de *Pinus maximinoi* com 10 anos de idade, onde obteve valores importantes de correlação (R^2) de 0,95 sendo o erro de calibração (SEC) e de predição (SEP) de 0,27 e 0,44 respectivamente. Segundo o mesmo autor, as

piores correlações foram obtidas pela largura com o valor (R^2) de 0,42 e comprimento dos traqueóides com os valores (R^2) de 0,40.

Nisgoski (2005) utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo em seus estudos com as propriedades físicas e anatômicas da madeira de *Pinus taeda* L. nas idades entre 10 e 17 anos, encontrou importantes valores de densidade básica da madeira utilizando a técnica de PLS, obtendo uma correlação de 0,87 para a calibração e de 0,78 para validação. Esta mesma autora analisou a correlação através do sistema de validação externa onde encontrou um baixo valor de 0,43 o que poderia ser influenciado pela utilização da madeira juvenil onde a variação dos dados é pequena e irregular entre árvores não assumindo um padrão crescente e proporcional com a altura das árvores. Valores de correlações importantes também foram encontrados por Nisgoski (2005) para as características dos traqueóides 0,73 na calibração e 0,63 na validação. Para espessura de parede dos traqueóides através da técnica de PLS encontrou valores de 0,58 na calibração e 0,51 na validação.

3.4 INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE AS ESPÉCIES DE MADEIRA ESTUDADAS

A distribuição natural do *Pinus taeda* L. ocorre em 15 estados da Região Sul e Atlântico médio dos Estados Unidos (FIGURA 5). Estende-se da latitude 39°21' N em Delaware, regiões costeiras de New Jersey e leste de Maryland, para a latitude 28° N na Flórida Central, oeste do Texas, sudeste de Oklahoma e Sul de Arkansas, como também encontrado em algumas regiões no estado da Carolina do Norte (USDA, 2004).

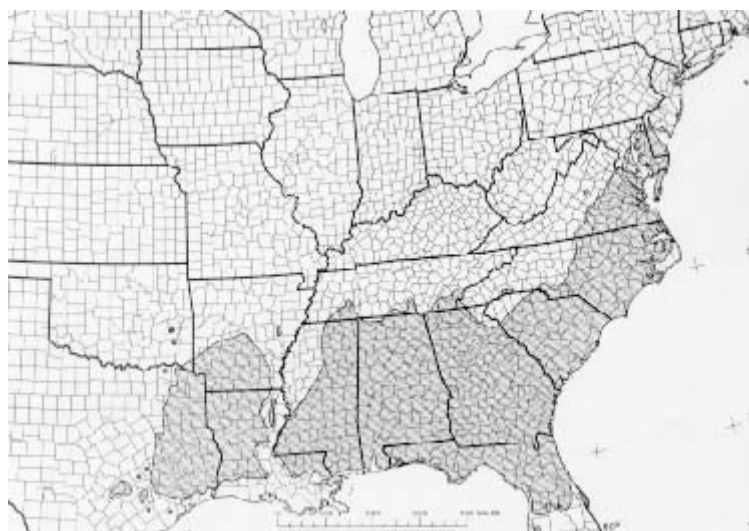


FIGURA 05 – DISTRIBUIÇÃO NATURAL DO *Pinus taeda*

FONTE: USDA (2004)

O *Pinus taeda* L., representa uma movimentação econômica extremamente importante em seu local de origem. Florestas em larga escala, em destaque na FIGURA 5, estão essencialmente concentrados no Tennessee, oeste de Arkansas, e leste de Oklahoma (USDA, 2004). O *Pinus taeda* L., em função da sua boa produtividade e qualidade da madeira, é uma das espécies mais importantes em uso no Brasil (FILHO e MORA, 2001). No Brasil, atualmente as áreas plantadas de *Pinus sp* alcançam cerca de dois milhões de hectares (REMADE, 2004). Na região Sul do Brasil, ocorre nas regiões mais altas das Serras Gaúcha e Catarinense, onde a madeira é utilizada tanto na indústria de madeira serrada, como para a fabricação do papel (MARCHIORI, 1995).

Já o *Pinus greggii* Engelm, é uma espécie originária da América Central. (PERRY, 1991). Distribui - se pelas montanhas de Sierra Madre Oriental, regiões norte e centro-leste do México, ocorrendo nos estados de Coahuila, Nuevo Leon, San Luis Potosí, Hidalgo e Puebla. Aparece principalmente em baixas encostas das serras ao nordeste, entre as latitudes 20° N e 26° N e longitudes 98°W e 101°W, presentes em solos profundos e de altitudes entre 1500 m e 2500 m (POYNTON, 1977).

A utilização da madeira de *Pinus greggii* Engelm, no México, destina-se a construção civil, como escoras e bem como para energia (PERRY, 1991).

A qualidade da madeira é afetada pela característica dos sítios influenciando significativamente o comportamento da densidade da madeira, a largura dos anéis

de crescimento, a porcentagem de lenho tardio, o comprimento dos traqueóides, a retração, o comportamento da grã bem como o teor de resina (MALAN, 1994).

Estudos na área de celulose e papel realizados com a madeira de *Pinus greggi Engelm* podem ser encontrados em Sharma e Bhandari (1987) e CAMCORE (1998).

As áreas naturais de *Pinus greggii Engelm*, pelo fato de serem inferiores a cinquenta hectares, são suscetíveis à ação de lenhadores e criadores de gado, pondo em risco sua variabilidade genética (Sharma e Bhandari, 1987 e CAMCORE, 1998).

3.5 ASPECTOS IMPORTANTES SOBRE A QUALIDADE DA MADEIRA

A madeira é formada por um agregado de células vegetais; sendo uma das principais matérias primas utilizadas em escala industrial. Apresenta distintas propriedades como anisotropia (comporta-se de maneira diferente em seus sentidos de crescimento), higroscopicidade (é capaz de absorver ou perder umidade em função das condições ambientais a qual é exposta), bem como a variabilidade em suas propriedades (KLOCK, 2000b).

A qualidade da madeira, ou capacidade de atender requisitos para um determinado uso, é considerada dentro de um ou mais fatores que afetam as propriedades físicas e mecânicas de produtos de madeira. A madeira é um material anisotrópico e de alta variabilidade. Esta variabilidade resulta de um complexo sistema de fatores que modificam os processos fisiológicos envolvidos na formação da madeira (FOELKEL e FERREIRA, 1975).

Variações nas propriedades da madeira podem ocorrer dentro de uma mesma árvore, entre árvores de uma mesma espécie, em diferentes condições de solo e clima, forma da árvore, e o material genético (ZOBEL e TALBERT, 1984).

O caule de uma árvore pode ser dividido em duas regiões que diferem entre si por suas propriedades e estruturas. A primeira região é descrita pela presença de madeira juvenil, que consiste numa coluna cilíndrica central formada próxima à medula.

A segunda região é constituída por madeira adulta, presente na fração externa do tronco; e formada pela atividade do câmbio fisiologicamente maduro. A madeira juvenil possui qualidade inferior à da madeira adulta, sendo indesejável

para muitas utilizações. A duração do período juvenil da madeira é variável entre as espécies. A formação da madeira juvenil é geralmente mais acentuada em coníferas que folhosas (FOELKEL e FERREIRA, 1975).

Estudos são voltados à determinação das propriedades da madeira essencialmente pelas diferenças existentes entre espécies, as características anatômicas, físicas e mecânicas, há muito tempo são conhecidas e pesquisadas (KLOCK, 2000a).

As diferenças nas propriedades da madeira têm significativos efeitos na qualidade e rendimento durante a fabricação de celulose e papel e também na resistência de materiais provenientes de madeira sólida (ZOBEL e TALBERT, 1984).

3.5.1 MASSA ESPECÍFICA DA MADEIRA

A massa específica da madeira é considerada um dos principais parâmetros para a determinação da qualidade da madeira. É definida pela relação entre o peso absolutamente seco da madeira e o seu volume saturado – umidade acima do ponto de saturação das fibras – sendo expressa em g.cm^{-3} (LOPES e GARCIA, 2002).

Em geral para coníferas o comportamento da massa específica ao longo do tronco se dá pelo decréscimo da base para o ápice das árvores (FOELKEL e GARCIA, 1977).

As variações decorrentes da massa específica estão relacionadas às características anatômicas da madeira como, comprimento e largura das células, espessura da parede celular, diâmetro do lume e proporção e distribuição dos tecidos no lenho (LOPES e GARCIA, 2002).

O valor da massa específica da madeira pode variar de acordo com a posição na árvore tanto no sentido radial, como no longitudinal (FOELKEL e GARCIA, 1977).

A massa específica da madeira aumenta proporcionalmente com a idade das árvores (USDA, 2004). Esse aumento é devido ao espessamento das paredes das fibras, aumento do comprimento das fibras e deposição de extrativos (KOLLMANN e CÔTÉ, 1968).

A TABELA 1 apresenta os valores de massa específica da madeira de *Pinus taeda* L., em relação à idade das árvores em Piedmont no estado da Carolina do Sul (LARSON, 2001).

TABELA 1 – MASSA ESPECÍFICA DA MADEIRA DE *Pinus taeda* EM RELAÇÃO À IDADE.

Massa Específica da Madeira (g.cm ⁻³)						
Idade	10	15	20	25	30	40
Densidade	0,385	0,409	0,425	0,438	0,449	0,466

FONTE: LARSON (2001)

No Brasil, trabalhos realizados para a caracterização de madeira de *Pinus taeda* L., resultaram em valores de massa específica que variaram de 0,360 g.cm⁻³ em árvores com 11 anos de idade (KLOCK, 2000a). Alcança até 0,460 g.cm⁻³ em árvores de 30 anos de idade (MUÑIZ, 1993).

A massa específica da madeira é uma propriedade de fácil determinação sendo um excelente índice que expressa a variabilidade do emprego da madeira para diversas finalidades (LOPES e GARCIA, 2002).

A massa específica é um importante indicador de qualidade da madeira essencialmente adotada como referência para a obtenção do rendimento de celulose e aumento das propriedades físicas do papel. A massa específica da madeira também é uma característica que expressa alta herdabilidade, por tanto, é um dos principais parâmetros considerados nos programas de melhoramento genético (ZOBEL e TALBERT, 1984).

O valor ideal esperado da massa específica da madeira é diretamente dependente das especificações do produto final desejado e da tecnologia a ser empregada na sua produção. A caracterização da madeira a ser produzida dependerá da definição do setor industrial para o qual o povoamento está sendo conduzido (LOPES e GARCIA, 2002).

3.5.2 MADEIRA JUVENIL E ADULTA

A madeira juvenil está compreendida entre os primeiros anéis de crescimento de uma árvore, concentrando-se nas regiões mais próximas à medula, na parte central do tronco podendo se estender do quinto ao vigésimo anel de crescimento (KLOCK, 2000a).

O número de anéis pelo qual o núcleo de madeira juvenil está concentrado pode variar de 20 em *Pinus ponderosa*, 10 no *Pinus taeda* L., 7 em *Pinus elliottii*, e 5

ou 6 em *Pinus caribaea*. A formação das madeiras juvenil e adulta é inerente à maturidade das células do câmbio as quais são influenciadas pelo balanço hormonal nas árvores (ZOBEL e TALBERT; 1984).

Estudos sobre qualidade da madeira de *Pinus elliottii* realizados por Foelkel e Garcia (1977) mostraram que a madeira juvenil apresenta uma característica de baixa massa específica, suas fibras são mais flexíveis e curtas, com paredes delgadas. Estas características permitem melhor ligação entre fibras para a formação do papel, maiores índices de resistência à tração e ao estouro, porém com baixos valores de resistência ao rasgo do papel, sendo esta última propriedade conseguida com fibras oriundas das regiões de madeira adulta. A madeira adulta proporcionou a maior facilidade de deslignificação, maior rendimento de celulose, oferecendo maior resistência do papel ao rasgo.

O comportamento da madeira juvenil diferencia-se da madeira adulta essencialmente pela sua característica anatômica. Klock (2000a) cita diversos trabalhos que demonstram características peculiares como, redução na massa específica, traqueóides mais curtos, aumento expressivo do ângulo microfibrilar, menor espessura da parede celular, susceptibilidade a formação de lenhos de compressão em coníferas bem como influencia na redução das propriedades físicas e mecânicas da madeira. Estas características ligadas à constituição da madeira juvenil (LARSON, 2001).

Estudos realizados com *Pinus taeda* L. na região do Planalto Sul Catarinense apresentaram valores de massa específica para madeira juvenil de 0,400 g.cm⁻³ (medula de 50% da altura comercial), 0,480 g.cm⁻³ (região próxima a casca de 75% da altura comercial).

Em relação ao lenho adulto os valores encontrados para a massa específica da madeira foram de 0,560 g.cm⁻³ (0% da altura comercial), 0,600 g.cm⁻³ no DAP, 0,550 g.cm⁻³ (25% da altura comercial) e de 0,520 g.cm⁻³ até 50% da altura comercial (BRAND e SIMIONI, 2002).

3.5.3 PERCENTUAL DE LENHO TARDIO DA MADEIRA

A porcentagem de lenho tardio apresenta uma relação direta com a massa específica, propriedades de resistência, podendo variar entre espécies, condição de sítio, idade e posição no tronco. A proporção do lenho tardio nas árvores coincide

com a massa específica da madeira, tanto no sentido transversal como ao longo do eixo longitudinal da árvore, diminuindo com a altura e aumentando no sentido da medula à casca (KLOCK, 2000b).

O efeito do lenho tardio na massa específica está ligado à maior quantidade de material lenhoso por unidade de volume do lenho tardio em relação ao lenho inicial (KOLLMAN e CÔTÉ, 1968).

3.5.4 TRAQUEÓIDES AXIAIS

As células que constituem os lenhos da madeira apresentam características distintas, onde o diâmetro do lume tende a diminuir e a espessura das células a aumentar no sentido do lenho inicial ao lenho tardio. O comprimento dos traqueóides varia de acordo com a posição em que se encontram na árvore, são mais curtos quando localizados próximo à medula, geralmente menores que 1 mm, aumentando o seu comprimento quando mais próximos da casca (KLOCK, 2000a).

Os traqueóides que formam o lenho tardio pelo fato de apresentarem maior espessura da parede celular atuam como elementos de sustentação mecânica do tronco, enquanto que os traqueóides do lenho inicial, dotados de lumes com maiores diâmetros são responsáveis na condução do fluxo de água e minerais dentro da árvore (KLOCK, 2000a).

O comprimento dos traqueóides em *Pinus taeda* L. é muito variável dentro das árvores como entre árvores.

Tal variabilidade também pode ser expressa em função do sítio, densidade da população, localização assim como as práticas silviculturais (LARSON, 2001).

A TABELA 02 apresenta as características morfológicas do traqueóides de *Pinus caribaea* VAR. *hondurensis*.

TABELA 02 – CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DOS TRAQUEÓIDES DE *Pinus caribaea* VAR. *hondurensis* DE 20 ANOS, A ALTURA DO DAP (MÉDIA DE 10 ÁRVORES)*.

Característica	Lenho	Anéis de Crescimento						
		2**	5	8	11	14	17	19
Comprimento (mm)	Inicial	2,3	3,6	4,0	4,2	4,5	4,6	4,6
	Tardio		3,6	4,1	4,5	4,6	4,7	4,7
Diâmetro do lume (μm)	Inicial	43,0	52,0	55,0	55,0	56,0	56,0	56,0
	Tardio		22,0	21,0	22,0	22,0	22,0	23,0
Espessura da parede (μm)	Inicial	3,8	4,6	4,7	4,9	5,1	4,8	5,1
	Tardio		9,4	9,8	10,0	10,0	10,1	10,2

* Região de coleta – Agudos – SP

** Os valores do anel 2 referem-se a média entre lenho inicial e tardio.

Fonte: KLOCK (2000b).

O comprimento dos traqueóides é uma condição importante assumida nos ganhos relativos às propriedades do papel (ZOBEL e TALBERT, 1984; LARSON, 2001).

O comprimento dos traqueóides de *Pinus taeda* L. aumenta linearmente; com até 66,5%, até o 18.º anel de crescimento. A partir do 18.º até o último anel de crescimento, há uma tendência de diminuição do comprimento dos traqueóides, atingindo valores estáveis e constantes (BALLARIN e PALMA, 2003).

A tendência de aumentar o comprimento dos traqueóides acontece rapidamente até os primeiros 10 a 15 anéis de crescimento, diminuindo de forma gradativa nos anéis subsequentes (MUÑIZ, 1993).

Estudando o comportamento da resistência e rigidez da madeira juvenil e adulta de *Pinus taeda* com 37 anos de idade (FIGURA 6), Ballarin e Palma (2003) verificaram que do 14.º até o 18.º anel de crescimento, existe uma faixa de transição entre os lenhos. O núcleo de madeira juvenil estende-se da região central da árvore até aproximadamente o 14.º anel de crescimento. A concentração de lenho adulto parte do 18.º anel de crescimento até o 37.º anel.

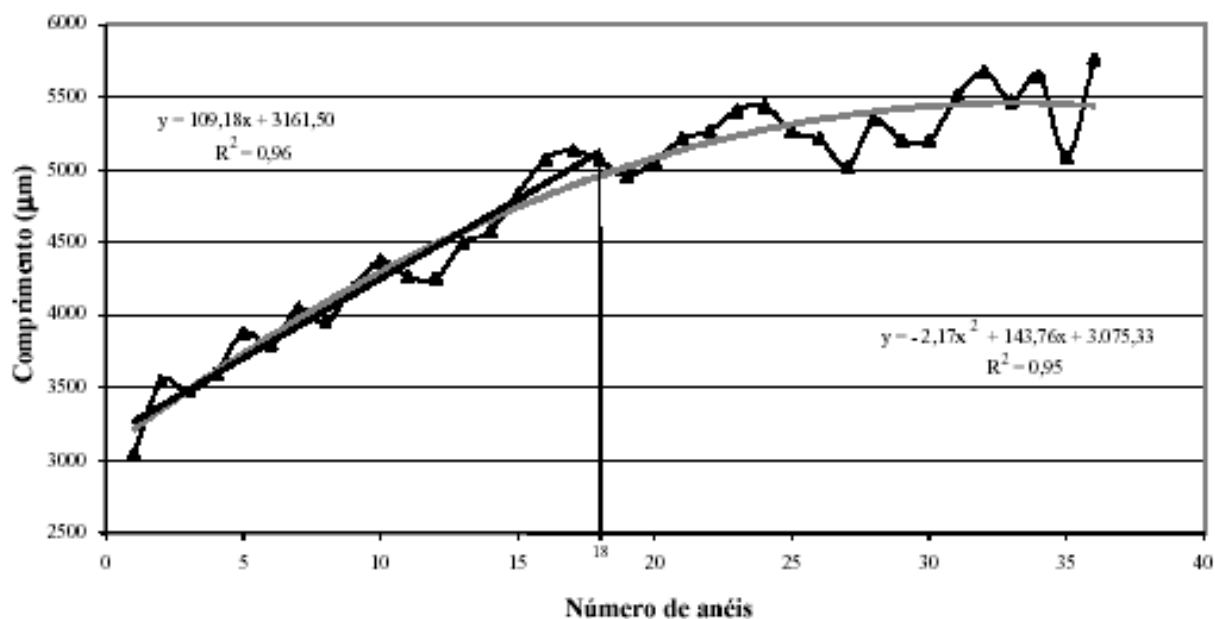


FIGURA 06 – VARIAÇÃO DO COMPRIMENTO DOS TRAQUEÓIDES DA MADEIRA JUVENIL E ADULTA DA MADEIRA DE *Pinus taeda*

FORTE: BALLARIN e PALMA (2003).

3.5.5 CELULOSE E HEMICELULOSE

Sendo o principal componente da parede celular dos vegetais a celulose é o mais abundante componente orgânico da natureza. Nas árvores aparece em forma de fibras sempre associada aos componentes fundamentais e acidentais da madeira. A celulose é um polissacarídeo formado por unidades do monossacarídeo β -D-glucose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear. Juntamente com a celulose as hemiceluloses formam a fração da madeira conhecida como holocelulose. As hemiceluloses são os principais polissacarídeos não celulósicos da madeira, o qual está sempre ligado à celulose e a lignina (TRUGILHO e LIMA, 1996).

O termo hemicelulose refere-se a uma mistura de polímeros polissacarídeos de baixa massa molecular, em cuja composição podem aparecer condensados e em proporções variadas, bem como unidades de açúcar: β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glucose, α -L-arabinose, α -D-galactose, ácido β -D-glucourônico, ácido β -D-galactourônico e ácido α -D-4-O-metilglucourônico (TRUGILHO e LIMA, 1996).

Ocorrem em toda a parede celular, da lamela média até a camada S3 da parede secundária. A maior concentração das hemiceluloses está entre as camadas

S1 e S3 com um menor percentual na camada S2 da parede celular (TRUGILHO e LIMA, 1996).

3.5.6 LIGNINA DA MADEIRA

A lignina é uma substância química que confere rigidez à parede da célula e, nas partes da madeira, age como agente permanente de ligação entre as células, promovendo uma resistente estrutura ao impacto, compressão e dobra. A lignina tem uma importante atuação no intrincado transporte interno de água, nutrientes e metabolitos. Tecidos lignificados resistem ao ataque de microorganismos, impedindo a penetração de enzimas destruidoras da parede celular. A lignina é um polímero natural, cuja estrutura principal provém da polimerização dehidrogenada (iniciada por enzimas) dos seguintes precursores primários: álcool trans-coniferílico; álcool trans-sinapílico e álcool trans-para-cumárico. As ligninas existentes nas paredes celulares das plantas estão sempre associadas com as hemiceluloses, não só através da interação física como também de ligações covalentes. A maioria das ligninas contém quantidades variáveis de certos ácidos carboxílicos aromáticos, na forma de éster. As moléculas de lignina são constituídas por um sistema aromático composto de unidades de fenil-propano. O teor de lignina é mais pronunciado em coníferas do que em folhosas, existem algumas diferenças estruturais entre a lignina encontrada nas coníferas e nas folhosas (KLOCK, 2000a).

As ligninas podem ser classificadas em:

- *lignina das gymnospermas ou coníferas*: seus produtos de oxidação com nitro benzeno são, principalmente, vanilina e para-hidroxibenzaldeído.

- *lignina das angiospermas ou folhosas*: seus produtos de oxidação com nitro benzeno são aldeído siríngico e vanilina.

- *lignina das gramíneas*: seus produtos de oxidação com nitro benzeno são aldeído siríngico, vanilina e para-hidroxibenzaldeído (KLOCK, 2000a).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 CARACTERÍSTICAS DOS MATERIAIS E PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

A coleta foi realizada no município de Correia Pinto, no estado de Santa Catarina. Localização geográfica na Latitude 27° 32' 40" e Longitude 50° 18' 14".

Árvores de *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm foram coletadas de uma área experimental da empresa Klabin S/A, com idade de 13 anos, área total de 1,6 ha, dispostas em espaçamento de 2,5 m x 2,5 m e intensidade inicial de plantio de 2.592 árvores.

Foram coletadas 17 árvores de *Pinus taeda* L. e 20 árvores de *Pinus greggii* Engelm proporcionais à distribuição de diâmetros do experimento. Seções do diâmetro a altura do peito (DAP a 1,30 m) e a cada 3,10 m ao longo do fuste de cada árvore foram coletadas até a altura comercial de 8,0 cm de diâmetro. Em cada seção foram retirados 3 discos com aproximadamente 5 cm de espessura para a obtenção das propriedades físicas e químicas da madeira. Do primeiro disco, em cada seção da altura do fuste de 37 árvores, foram confeccionadas 4 cunhas; sendo 2 extraídas das posições diagonais para determinação da massa específica básica da madeira, e as duas restantes selecionadas para a confecção de serragem destinada à coleta dos espectros em espectrômetro de infravermelho. O segundo disco foi obtido para a determinação do teor de lignina da madeira e características morfológicas dos traqueóides. Da mesma forma que o primeiro disco, 4 cunhas foram obtidas onde as duplas diagonais foram destinadas respectivamente para a determinação do teor de lignina e características dos traqueóides. Nesta seção, uma parte da serragem confeccionada para determinação do teor de lignina, foi utilizada para a coleta dos espectros. O terceiro disco foi preparado para a determinação do percentual de lenho tardio na madeira.

Para este estudo foram determinadas, em laboratório, as propriedades de massa específica básica da madeira, teor de lignina, características morfológicas dos traqueóides tais como comprimento e espessura da parede, e os diâmetros interno e externo do lume das células.

O material botânico, do *Pinus taeda* L e *Pinus greggii* Engelm, foi identificado e registrado no herbário do Curso de Engenharia Florestal da Universidade Federal do Paraná respectivamente com os números 10.014 e 10.015.

4.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA BÁSICA DA MADEIRA

A massa específica básica da madeira entendida como a relação entre o peso absolutamente seco da madeira e o seu volume úmido foi obtida pelo método da balança hidrostática. Para cada disco, retirado das seções ao longo da altura comercial das árvores, obteve-se os diâmetros e os pesos com e sem casca. Foram também determinados os percentuais de casca em peso e volume. Uma cunha extraída em cada disco foi submetida à saturação em água, em seguida com o uso de uma balança hidrostática obteve-se o seu volume úmido; conseguido pela diferença entre o peso úmido das cunhas e o seu peso seco. Para isso as mesmas foram levadas a uma estufa e secas a uma temperatura de 103°C (± 2°C), até atingir o peso constante. A determinação da massa específica foi feita em todas as seções e calculada pela seguinte equação.

$$MEb = \frac{Ms}{Vu} \times 100$$

Onde:

MEb = Massa específica básica (Kg/m³)

Ms = Massa absolutamente seca (Kg)

Vu = volume úmido (m³)

Com os volumes obtidos em cada seção ao longo do fuste das árvores, obteve-se o cálculo da massa específica básica ponderada, assim determinada na intenção de obter um valor mais representativo da massa específica básica para as espécies em questão.

4.3 DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE LENHO TARDIO

Com uma escala graduada de papel milimetrado, foram demarcados os lenhos tardios para cada seção ao longo da altura das árvores. Os discos sem casca foram lixados para facilitar a visualização dos lenhos tardio e inicial da madeira. No sentido do maior e do menor diâmetro dos discos, foi realizada as medições e calculado o percentual de lenho tardio das amostras.

4.4 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS TRAQUEÓIDES

Para cada seção da base da árvore, do diâmetro a altura do peito (DAP 1,30 m) e a cada 3,10 m ao longo do fuste foram preparadas amostras para obter os parâmetros referentes às dimensões dos traqueóides. Com o auxílio de um microscópio óptico, AXIOPLAN 2 – ZEISS foram realizadas, nestas seções, 30 leituras do comprimento, diâmetros interno e externo do lume e espessura da parede dos traqueóides.

Amostras de madeira em forma de cunhas foram obtidas e maceradas pelo método nítrico-acético abaixo descrito:

a) Amostras de madeira foram transformadas em palitos – tendo como referência o tamanho e espessura de um palito de fósforo;

b) Foi preparada a solução para o macerado misturando o ácido nítrico concentrado com ácido acético glacial na proporção 1:3.

c) Em um tubo de ensaio foram colocados os fragmentos de madeira obtidos juntamente com a solução de ácidos. Em seguida, a solução de macerado foi levada a banho-maria, com a água já em fase de ebulição dentro de uma capela com exaustor. O tempo de maceração durou aproximadamente uma hora.

As medições foram feitas no microscópio óptico utilizando-se a lente objetiva aumentada 5x (cinco vezes). Já para a medição dos diâmetros a lente objetiva foi aumentada 10x (dez vezes).

4.5 CONFECÇÃO DA SERRAGEM

A partir da obtenção dos discos em cada seção da altura das árvores, os mesmos foram agrupados e ordenados para a primeira conversão em forma de cavacos, manualmente. O segundo passo foi converter este material em pequenos palitos onde em seguida, foram processados em moinho de faca do tipo Willey. A serragem resultante desta operação foi reduzida a partículas a condições granulométricas entre 40 e 60 mesh. Em seguida, as amostras de serragem foram encaminhadas para uma câmara climatizada com umidade relativa e temperatura controlada de 60% e 23 °C visando à homogeneização do conteúdo de umidade das amostras; que foram armazenadas e identificadas em pequenos pacotes plásticos.

4.6 DETERMINAÇÃO DO PERCENTUAL DE LIGNINA

O percentual de lignina foi determinado pelo método de lignina Klason que utiliza ácido sulfúrico concentrado segundo a norma TAPPI – T 222 OM 88.

4.7 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS

Os espectros foram obtidos em modo de absorbância, diretamente sobre as amostras, por meio de um espectrômetro infravermelho próximo de marca FEMTO na faixa de comprimento de onda entre 400 nm e 2500 nm e resolução de 2 nm (cada espectro foi composto por 1051 valores de absorbância). Cada amostra foi medida 3 vezes, onde se obteve um total de 96 varreduras para adquirir um espectro de absorbância. A quantidade inicial de espectros coletados, em relação à quantidade disponível das amostras das variáveis investigativas, está apresentada na tabela 3 e variaram em função do número de árvores coletadas em cada espécie bem como pelas alturas individuais. A coleta dos espectros foi realizada em uma sala com temperatura e umidade relativa controlada de 20 °C e 60%.

4.8 ANÁLISE MULTIVARIADA DE DADOS

Os modelos de calibração foram desenvolvidos utilizando-se o software Unscrambler® versão 9.2 da CAMO. Ferramentas estatísticas de análise multivariada nele inseridas como Partial Least Square (PLS) foram utilizadas para estabelecer a relação entre os espectros obtidos e as propriedades da madeira determinadas. Os espectros foram tratados através de técnica de correção do sinal como “*Multiplicative Scattering Correction*” (MSC) e convertidos até a 1ª derivada pelo método *S. Golay*. O objetivo destes tratamentos foi minimizar os efeitos ocasionados pelo tamanho das partículas de serragem utilizados como amostra para a geração dos espectros, e avaliar em função disso o comportamento do modelo. Os modelos foram gerados com no máximo 5 fatores. Os coeficientes de determinação do modelo foram o R^2 e o erro padrão de calibração; sendo SEC (*Stander Error of Calibration*) e erro padrão de predição, SEP (*Stander Error of Prediction*) respectivamente. Para a validação dos modelos foi utilizado o método de validação cruzada completa (*Full Cross-Validation*).

4.9 DELINEAMENTO PARA VALIDAÇÃO DOS MODELOS

Três categorias foram estabelecidas para a estruturação da análise dos modelos em virtude de serem adquiridas para o estudo diferentes espécies de madeira, conforme mostra a TABELA 3.

A primeira categoria foi denominada *Pinus taeda*; a segunda de *Pinus greggii* e a terceira de categoria *Geral*. Na categoria *Geral* estão agrupados os espectros da primeira e da segunda categoria. Assim cada categoria foi formada por 4 grupos de variáveis investigativas: - massa específica básica da madeira, comprimento dos traqueóides, espessura de parede dos traqueóides e teor de lignina da madeira. A relação entre os grupos de variáveis investigativas e os espectros obtidos, em cada categoria, foi avaliada.

TABELA 3 – ESQUEMA PARA AVALIAÇÃO DO MODELO

ORDEM	CATEGORIA	GRUPO	TRATAMENTO			
			(EO)	(Emsc)	(ED1)	(Emsc+D1)
1	<i>Pinus taeda</i>	Massa específica	96	96	96	96
		Comprimento	45	45	45	45
		Espessura	46	46	46	46
		Lignina	96	96	96	96
2	<i>Pinus greggii</i>	Massa específica	114	114	114	114
		Comprimento	103	103	103	103
		Espessura	103	103	103	103
		Lignina	109	109	109	109
3	<i>Geral</i>	Massa específica	210	210	210	210
		Comprimento	149	149	149	149
		Espessura	149	149	149	149
		Lignina	205	205	205	205

Obs.: A numeração em cada grupo e/ou tratamento, indica a quantidade inicial de espectros utilizados. Sendo (EO) = espectro original sem tratamento; (Emsc) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction*; (ED1) = espectro submetido ao tratamento apenas na primeira derivada; (Emsc+ED1) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction* adicionado da primeira derivada.

Com o objetivo de estudar o desempenho dos modelos, 4 tratamentos foram estabelecidos para cada grupo específico em sua categoria; que caracterizou-se em função das opções de aplicação dos métodos de correção do sinal dos espectros, como MSC e 1ª derivada. O primeiro tratamento foi chamado de *Espectro Original* (EO) não submetido à aplicação dos métodos de correção de sinal; o segundo tratamento de *Espectro + MSC* (Emsc); o terceiro de *Espectro + 1ª derivada* (ED1) e o quarto de *Espectro + MSC + 1ª derivada* (Emsc+ED1).

4.9.1 CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS NA ALTURA DO DAP E A SUA DISPERSÃO AO LONGO DO FUSTE

A TABELA 4 apresenta o número de amostras em cada *Grupo* utilizadas para correlacionar o comportamento das variáveis na altura do DAP em relação o seu comportamento ao longo do fuste das árvores. Os resultados obtidos expressam os índices de correlação univariada de *Pearson*.

TABELA 4 – NÚMERO DE AMOSTRAS UTILIZADAS PARA REPRESENTAR A CORRELAÇÃO ENTRE AS VARIÁVEIS NA ALTURA DO DAP EM RELAÇÃO AO SEU COMPORTAMENTO NO FUSTE

GRUPO	CATEGORIA		
	<i>Pinus taeda</i>	<i>Pinus greggii</i>	Geral
Massa específica	14	19	33
Comprimento	5	17	33
Espessura	5	17	22
Lignina	14	18	32

A coleta dos espectros para a obtenção dos modelos utilizando-se as variáveis ou *Grupos* da altura do DAP, somente foram realizadas na categoria *Geral* em virtude a baixa quantidade de amostras disponíveis quando segregadas as categorias *Pinus taeda* e *Pinus greggii*. Para esta análise o número total de amostras utilizadas variou entre 22 e 33 unidades amostrais ou espectros.

4.10 REMOÇÃO DE VARIÁVEIS ANÔMALAS (*outliers*)

A detecção ou a remoção de amostras *outliers* é de suma importância assim como é a determinação do número de componentes principais empregadas na calibração do modelo. Deve-se assegurar a formação de um modelo homogêneo, eliminando as amostras que se encontram solitárias ou anômalas, segundo Ferreira e Antunes (1999) citados por HEIN (2008). Uma forma de detectar *outliers* é utilizando o método *leverage*. O método assume que amostras com elevados índices de *leverage* vão influenciar significativamente na acurácia da predição do modelo. Assim no software Unscrambler®, o método *leverage* valida uma variância residual que é computada a partir da calibração de amostras residuais, utilizando fatores de correção proporcionais aos valores das amostras. Segundo Ferreira (1999) citado por HEIN (2008), um valor de *leverage* pequeno indica que a amostra vai influenciar pouco na construção do modelo de calibração, porém deve-se estar atento se as medidas experimentais de uma amostra são diferentes das outras do conjunto de calibração, esta provavelmente terá uma influencia negativa na constituição do modelo. Carneiro (2008) em seu trabalho com lâminas de madeira de *Pinus spp* utilizando espectroscopia óptica utilizou para detecção e eliminação de anomalias o método “leverage” e análise residual.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 INFORMAÇÕES DENDROMÉTRICAS

A TABELA 5 apresenta os valores médios com casca do diâmetro à altura do peito (DAP 1,30 m), altura comercial (Hc) onde o diâmetro atinge 8 cm, altura total (Ht), volume (Vol), e o percentual de casca em volume das árvores de *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm.

TABELA 05 – CARACTERÍSTICAS DENDROMÉTRICAS DAS ÁRVORES

Espécie	DAP (cm)	Hc (m)	Ht (m)	Vol (m³)	% Casca
<i>Pinus taeda</i>	30,78 a	15,15 b	19,22 a	0,578 a	13,44 a
<i>Pinus greggii</i>	28,66 a	16,06 a	19,82 a	0,541 a	15,08 a

Obs.: As letras iguais indicam valores estatisticamente semelhantes.

As informações dendrométricas apresentaram valores estatisticamente iguais para as duas espécies no que diz respeito às informações do DAP e a altura total das árvores. As espécies diferem estatisticamente nos valores referentes às alturas comerciais, e iguais quanto aos volumes e percentuais de casca das árvores. Estas são características de fácil determinação e que geram parâmetros básicos para a obtenção dos volumes das árvores. Conseqüentemente, estas informações serão importantes para a estimativa da massa específica média das árvores ponderada pelo volume individual. A massa específica da madeira determinada na altura do DAP posteriormente será correlacionada através de espectroscopia no infravermelho próximo em função dos valores da massa específica média ponderada pelo volume ao longo do fuste das árvores.

Os valores de altura comercial do *Pinus taeda* (15,15 m) estão em conformidade com os valores encontrados por Bittencourt (2004) em seus estudos com *Pinus taeda* aos 14 anos de idade na região de Otacílio Costa - SC, sendo 15,8 m. Bittencourt (2004) em seu estudo encontrou valores de altura total para o *Pinus taeda* de 21,0 m não muito acima do valor obtido para a mesma espécie na região de Correia Pinto de 19,22 m, observado na TABELA 5. As diferenças podem estar possivelmente relacionadas aos materiais genéticos utilizados e sua inteiração com os sítios locais.

A pequena diferença no percentual de casca entre as espécies de *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm, apesar de estatisticamente iguais, pode ser um fator inerente à espécie. O percentual de casca em volume da madeira de *Pinus greggii* quando comparadas ao *Pinus taeda*, apresenta o valor de 1,64% acima do valor médio encontrado para o *Pinus taeda* nesta propriedade. Esta diferença pode estar associada por esta variável estar contida em uma das propostas dos programas de melhoramento florestal das empresas. A seleção de materiais genéticos visa, além de uma condição adequada da forma das árvores, maiores incrementos em volume, maior massa específica básica da madeira bem como um menor percentual de casca. Ainda segundo Bittencourt (2004) as diferenças ambientais ou locais pode levar a diferenciação no comportamento do crescimento das cascas das árvores.

5.2 MASSA ESPECÍFICA BÁSICA DA MADEIRA

A TABELA 6 apresenta os valores médios da massa específica básica das madeiras de *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm ao longo do fuste.

TABELA 6 – VALORES MÉDIOS DA MASSA ESPECÍFICA BÁSICA DA MADEIRA DE *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm

Altura (m)	Massa Específica (Kg/m ³)	
	<i>Pinus taeda</i>	<i>Pinus greggii</i>
0,0	393	377
1,3	401	361
3,1	366	359
6,2	352	359
9,3	338	342
12,4	340	341
15,5	324	335
18,6	326	323
Média	355 a	350 a

De forma geral as características da madeira apresentaram, para as duas espécies, valores de massa específica básica com médias estatisticamente semelhantes. Estudos realizados por Bittencourt (2004) em *Pinus taeda* L. com 10 e 14 anos de idade coletados na região de Otacílio Costa em Santa Catarina, apresentaram respectivamente valores de massa específica básica de 347 Kg/m³ e 366 Kg/m³.

Na TABELA 6 pode ser observado o valor de 355 Kg/m³ de massa específica básica da madeira de *Pinus taeda* L. aos 13 anos de idade. A massa específica básica da madeira ao longo do fuste, para as duas espécies, mostrou um comportamento decrescente no sentido da base para o topo das árvores, e o seu comportamento pode ser visto na FIGURA 7.

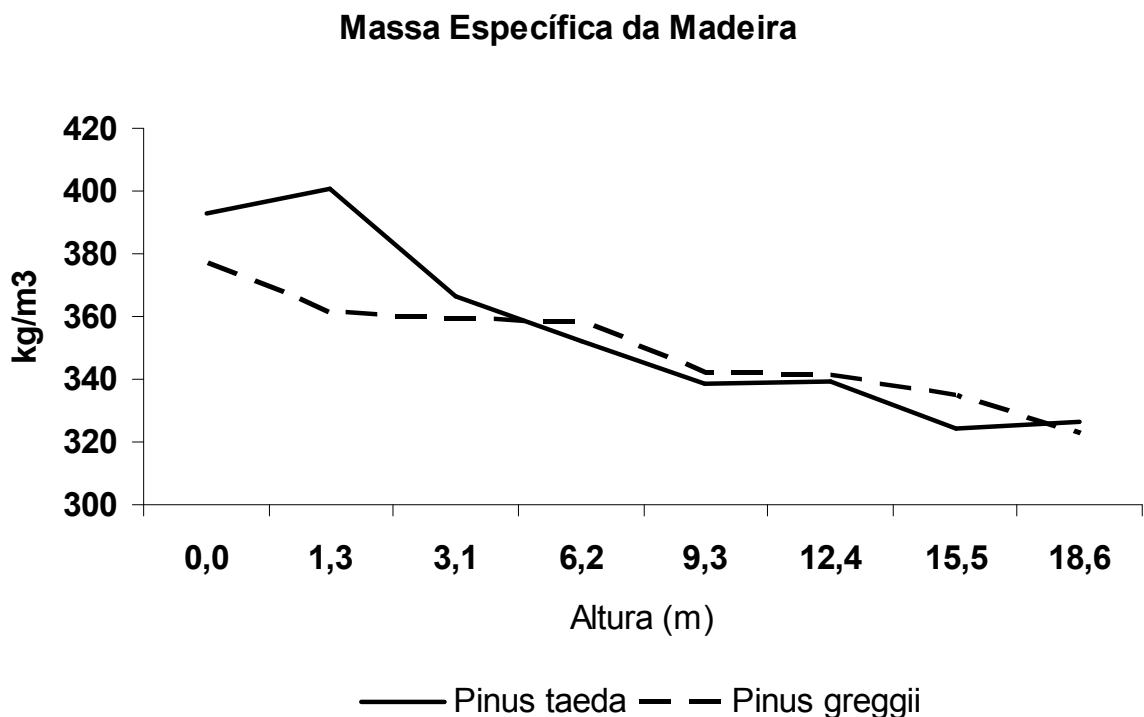


FIGURA 7 COMPORTAMENTO DA MASSA ESPECÍFICA BÁSICA DA MADEIRA DE *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm.

A massa específica básica da madeira ao longo do fuste das árvores de *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm apresentou comportamento esperado (TSOUMIS, 1991; KLOCK, 2000a; HASSEGAWA, 2003).

5.3 PROPRIEDADES ANATÔMICAS

A TABELA 07 apresenta a dispersão dos valores das propriedades anatômicas da madeira ao longo da altura.

TABELA 07 – VALORES MÉDIOS DAS PROPRIEDADES ANATÔMICAS DA MADEIRA AO LONGO DO FUSTE.

Altura (m)	D.I. (μm)		D.E. (μm)		ESP (μm)		COMP (μm)		% LT	
	<i>P.t</i>	<i>P.g</i>	<i>P.t</i>	<i>P.g</i>	<i>P.t</i>	<i>P.g</i>	<i>P.t</i>	<i>P.g</i>	<i>P.t</i>	<i>P.g</i>
0,0	28	29	48	56	5,0	7,0	2606	2906	31,7	14,3
1,3	32	31	53	57	5,5	6,5	3082	3065	32,1	15,4
3,1	32	32	55	59	5,5	6,5	3271	3221	24,1	15,6
6,2	31	31	53	58	5,5	6,5	3155	3148	23,4	15,4
9,3	32	30	54	57	5,5	6,5	3094	3022	22,3	14,4
12,4	33	30	55	57	5,5	6,5	2898	2802	16,7	14,2
15,5	32	29	55	54	5,5	6,5	2673	2565	11,7	11,7
18,6	32	28	45	55	4,5	6,5	2207	2545	10,7	11,4
MEDIAS	32 (a)	30 (b)	52 (b)	57 (a)	5,3 (b)	6,6 (a)	2873 (a)	2909 (a)	21,6 (a)	14,3 (b)

P.t = *Pinus taeda*; *P.g* = *Pinus greggii*; D.I = diâmetro interno ou do lume; D.E. = diâmetro externo dos traqueóides; ESP = espessura da parede; COMP = comprimento dos traqueóides; %LT = percentual de lenho tardio.

As letras, **(a)** e **(b)**, inseridas na TABELA 07 têm a função comparativa entre os pares de médias. Letras iguais dentro de cada variável significam que os pares de média são iguais estatisticamente a 0,05 de probabilidade. O comprimento dos traqueóides para ambas as espécies tende a diminuir o seu tamanho ao longo da altura das árvores. O percentual do lenho tardio para ambas as espécies tende a decrescer no sentido da base para o topo e ocorre de forma esperada uma vez que os discos retirados nas partes mais altas das árvores possuem praticamente madeira juvenil (LARSON, 2001). Os valores referentes ao percentual do lenho tardio ao longo do fuste da madeira de *Pinus taeda* L. são semelhantes aos encontrados por Hasegawa (2003) em seus estudos com a madeira de *Pinus taeda* L. de procedência da África do Sul em plantios comerciais no município de Alfredo Wagner – SC. O comprimento dos traqueóides para ambas as espécies estudadas demonstrou um comportamento decrescente no sentido da base para o topo, onde o *Pinus taeda* L. obteve média levemente inferior quando comparado com o *Pinus greggii* Engelm.

NISGOSKI (2005) encontrou valores médios do comprimento dos traqueóides para o *Pinus taeda* L. com 12 anos de idade de 3.250 μm , variando entre 2.980 μm e 3.660 μm , espessura da parede média dos traqueóides de 6,31 μm variando de 4,58 μm a 7,05 μm , média estas próximas às encontradas no presente trabalho para ambas as espécies, bem como o diâmetro do lume de 26,69 μm variando entre 21,13 μm e 32,53 μm .

Klock (2000a) estudou os valores médios das características morfológicas dos traqueóides axiais de lenho inicial e tardio da madeira juvenil de *Pinus taeda* e encontrou valores de espessura de parede de 4,7 μm no lenho inicial e de 8,1 μm no lenho tardio. Da mesma forma obteve valores do diâmetro interno de 33,0 μm e de 22,4 para o lenho inicial e tardio respectivamente. Os valores de comprimento médio dos traqueóides nos lenhos inicial e tardio respectivamente foram de 2.930 μm e 2.980 μm , muito próximos aos encontrados para *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm aos 13 anos de idade no presente estudo. Andrade (2006) estudando a madeira de *Pinus taeda* L proveniente do município de Telêmaco Borba – PR encontrou valor médio do comprimento dos traqueóides de 2.700 μm , espessura de 36,9 μm e percentual de lenho tardio de 21,3%, valores estes muito parecidos aos encontrados para o *Pinus taeda* L. no presente estudo.

5.4 TEOR DE LIGNINA

A TABELA 8 apresenta os valores médios do teor de lignina da madeira de *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm e o seu perfil no fuste.

TABELA 8 - VALORES MÉDIOS DO TEOR DE LIGNINA DA MADEIRA DE *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm.

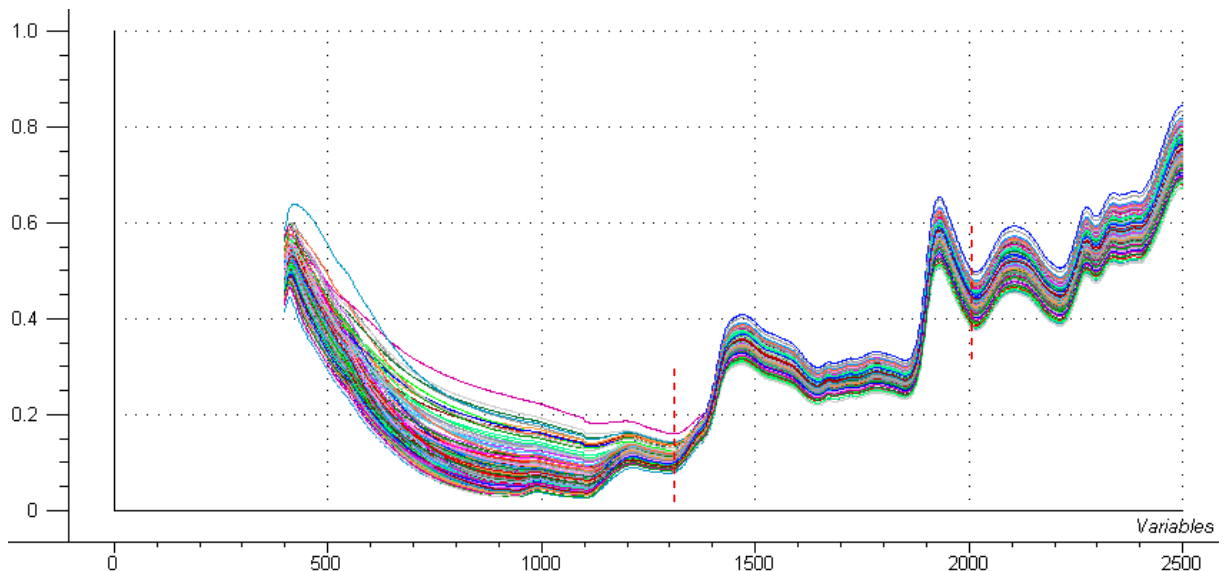
ALTURA (m)	% LIGNINA	
	<i>Pinus taeda</i>	<i>Pinus greggii</i>
0,0	29,1	28,2
1,3	29,6	28,3
3,1	29,7	28,9
6,2	30,2	29,0
9,3	30,4	29,1
12,4	30,3	30,0
15,5	29,7	27,9
Média	29,9 a	28,8 b

O teor de lignina da madeira foi 29,9% e 28,8% respectivamente para o *Pinus taeda* e para o *Pinus greggii* apresentando médias estatisticamente diferentes. Klock (2000a) encontrou para a madeira juvenil de *Pinus taeda* L. uma média de 28,76% de lignina e que pode ser considerado um valor diferente ao apresentado pela TABELA 8 para a mesma espécie, assim como é semelhante ao valor encontrado para o *Pinus greggii* Engelm sendo este igual a 28,8%. A avaliação do teor de lignina assim como outros componentes químicos da madeira é de fundamental importância no sentido de que podem exercer influências sobre a sua utilização bem como restringir o uso ou interferir nos processos de conversão a que venha a ser utilizados (ANDRADE, 2010). Estudos realizados por Andrade (2010) com *Pinus taeda* L. com idade de 16 anos coletado em diferentes sítios de produtividade, encontrou um percentual de lignina médio da madeira de 26,3%. Este resultado em comparação com os materiais avaliados no município de Correia Pinto – SC pode estar ligado às condições edafoclimáticas locais, idade ou até mesmo diferenças relativas aos materiais genéticos.

5.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO UTILIZANDO AS AMOSTRAS AO LONGO DO FUSTE DAS ÁRVORES

Os espectros de infravermelho próximo foram coletados diretamente sobre as amostras de serragem então foram correlacionados com a massa específica da madeira, com o comprimento e espessura de parede dos traqueóides e com o teor de lignina da madeira. A Figura 8 tem apenas significado ilustrativo e apresenta o comportamento de 210 espectros originais, quantidade total utilizada neste estudo, coletados a partir das amostras de madeira de *Pinus taeda* e *Pinus greggii* nos comprimentos de onda entre 400 a 2500 nm.

FIGURA 8 – ESPECTROS DA MADEIRA DE *Pinus taeda* e *Pinus greggii*



O manifesto dos picos de absorção inicia-se a partir de 1.300 nm (7.692 cm^{-1}) a aproximadamente 2.000 nm (5.000 cm^{-1}), e suavizado a partir de então até atingir 2.500 nm (4.000 cm^{-1}). De acordo com Skoog e Holler (2002), citado por HEIN (2008), esta região faz parte das faixas vibracionais da primeira e segunda harmônica apresentando conteúdo informativo e com pouco ruído.

5.5.1 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS RELACIONADOS À MADEIRA DE *Pinus taeda* L.

A TABELA 9 apresenta os valores de variância relativa acumulada da categoria *Pinus taeda*, em cada grupo de variáveis e o seu comportamento em relação aos tratamentos espectrais aplicados. A análise de componentes principais é um dos métodos estatísticos mais utilizados quando se pretende analisar dados multivariados (RODRIGUES e BRANCO, 2006). É uma das mais importantes ferramentas aplicadas da álgebra linear objetivando reduzir a complexidade de um banco de dados para uma dimensão menor e simplificando a sua estrutura (SHLENS, 2005). Consiste em transformar um conjunto de variáveis originais em um conjunto de variáveis de mesma dimensão, denominadas componentes principais, onde cada componente é uma combinação linear de todas as variáveis originais com o propósito de reter o máximo de informações em termos de variação total contida nos dados. Esta técnica está associada à redução da massa de dados e pode ser utilizada para a geração de índices e agrupamento de indivíduos (VARELLA, 2008).

TABELA 09 – VARIÂNCIA ACUMULADA RESULTANTE DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DA CATEGORIA *Pinus taeda*.

GRUPO	NCP	TRATAMENTO			
		(EO)	(Emsc)	(ED1)	(Emsc+D1)
Massa específica	1	42%	90%	67%	59%
	2	96%	97%	76%	84%
	3	99%	99%	80%	90%
	4	100%	99%	90%	92%
	5	100%	99%	92%	93%
Comprimento	1	53%	93%	67%	67%
	2	95%	96%	84%	89%
	3	99%	99%	86%	90%
	4	100%	99%	89%	92%
	5	100%	100%	94%	94%
Espessura	1	51%	93%	69%	64%
	2	70%	98%	83%	88%
	3	99%	99%	90%	90%
	4	100%	99%	92%	93%
	5	100%	99%	94%	94%
Lignina	1	42%	81%	33%	40%
	2	55%	98%	77%	80%
	3	99%	99%	86%	89%
	4	100%	99%	91%	91%
	5	100%	99%	94%	93%

NCP = número de componentes principais; (EO) = espectro original sem tratamento; (Emsc) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction*; (ED1) = espectro submetido ao tratamento apenas na primeira derivada; (Emsc+ED1) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction* adicionado da primeira derivada.

Cinco componentes principais explicam entre 93% e 100% da variância acumulada de acordo com o seu respectivo tratamento. A primeira componente dos espectros, em cada grupo avaliado, explicou entre 42% a 53% da variância acumulada.

5.5.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS RELACIONADOS À MADEIRA DE *Pinus greggii*

Na TABELA 10 encontram-se os valores das variâncias relativas acumuladas da categoria *Pinus greggii*. Da mesma forma, cinco componentes principais explicam entre 93% e 100% da variância acumulada, sendo que a primeira componente dos espectros originais (EO) explicam entre 35% e 67% da variância acumulada.

TABELA 10 – VARIÂNCIA ACUMULADA RESULTANTE DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DA CATEGORIA *Pinus greggii*.

GRUPO	NCP	TRATAMENTO			
		(EO)	(Emsc)	(ED1)	(Emsc+D1)
Massa específica	1	35%	13%	65%	52%
	2	92%	98%	74%	89%
	3	97%	99%	87%	92%
	4	99%	100%	90%	93%
	5	100%	100%	92%	94%
Comprimento	1	67%	87%	40%	51%
	2	94%	98%	81%	86%
	3	95%	99%	86%	92%
	4	100%	99%	89%	93%
	5	100%	100%	92%	93%
Espessura	1	55%	86%	52%	51%
	2	87%	98%	80%	81%
	3	99%	99%	85%	90%
	4	100%	99%	89%	92%
	5	100%	100%	90%	94%
Lignina	1	44%	84%	62%	55%
	2	92%	98%	74%	62%
	3	99%	99%	85%	91%
	4	99%	99%	89%	93%
	5	100%	100%	92%	93%

NCP = número de componentes principais; (EO) = espectro original sem tratamento; (Emsc) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction*; (ED1) = espectro submetido ao tratamento apenas na primeira derivada; (Emsc+ED1) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction* adicionado da primeira derivada.

5.5.3 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS RELACIONADOS À CATEGORIA GERAL

Na categoria *Geral*, que reúne os espectros das categorias *Pinus taeda* e *Pinus greggii*, cinco componentes explicam a variância relativa acumulada entre 89% e 92%, TABELA 11. Onde a primeira componente principal de cada *grupo* de variáveis explicou entre 45% e 60% dessa variância.

TABELA 11 – VARIÂNCIA ACUMULADA RESULTANTE DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DA CATEGORIA GERAL.

GRUPO	NCP	TRATAMENTO			
		(EO)	(Emsc)	(ED1)	(Emsc+D1)
Massa específica	1	45%	86%	61%	54%
	2	91%	98%	72%	74%
	3	91%	99%	87%	87%
	4	99%	99%	91%	89%
	5	100%	100%	93%	90%
Comprimento	1	60%	89%	49%	37%
	2	85%	95%	78%	81%
	3	99%	99%	88%	84%
	4	100%	99%	89%	87%
	5	100%	100%	90%	89%
Espessura	1	52%	83%	48%	38%
	2	88%	97%	80%	67%
	3	99%	98%	86%	89%
	4	99%	99%	90%	91%
	5	100%	99%	92%	92%
Lignina	1	47%	67%	26%	24%
	2	55%	96%	47%	38%
	3	99%	98%	80%	87%
	4	99%	99%	84%	90%
	5	100%	99%	88%	92%

NCP = número de componentes principais; (EO) = espectro original sem tratamento; (Emsc) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction*; (ED1) = espectro submetido ao tratamento apenas na primeira derivada; (Emsc+ED1) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction* adicionado da primeira derivada.

5.5.4 MODELOS DE CALIBRAÇÃO OBTIDOS PARA AS PROPRIEDADES DA MADEIRA DE *Pinus taeda*

Os modelos sugeridos para estimar as propriedades da madeira de *Pinus taeda* podem ser observados na TABELA 12. Como resultado, todos os modelos propostos apresentaram potencial de uso em calibração entre os grupos de características químicas e físicas da madeira analisados. As correlações de calibração estenderam-se de 0,712 a 0,916 excluindo apenas o tratamento (EO) do grupo comprimento, que apresentou correlação de calibração de 0,595.

Foram baixas as correlações de predições em determinados tratamentos do grupo de variáveis como, comprimento dos traqueóides e espessura de parede das células; variando entre 0,522 e 0,656.

TABELA 12 - MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A MADEIRA DE *Pinus taeda*

GRUPO	TRAT	R ² c	R ² p	SEC	SEP	NAI	NAF	Outliers	%
Massa Específica (Kg/m ³)	(EO)	0,813	0,766	20,480	22,699	96	93	3	3,13%
	(Emsc)	0,821	0,765	20,116	22,800	96	89	7	7,29%
	(ED1)	0,894	0,795	16,108	22,197	96	92	4	4,17%
	(Emsc+D1)	0,887	0,796	16,301	21,557	96	88	8	8,33%
Comprimento (µm)	(EO)	0,595	0,522	246,176	263,077	45	42	3	6,67%
	(Emsc)	0,770	0,656	203,126	244,268	45	39	6	13,33%
	(ED1)	0,869	0,702	161,174	235,703	45	41	4	8,89%
	(Emsc+D1)	0,916	0,721	131,492	241,423	45	42	3	6,67%
Espessura (µm)	(EO)	0,725	0,580	0,477	0,572	46	44	2	4,35%
	(Emsc)	0,712	0,587	0,475	0,553	46	41	5	10,87%
	(ED1)	0,860	0,646	0,306	0,463	46	41	5	10,87%
	(Emsc+D1)	0,830	0,532	0,362	0,568	46	43	3	6,52%
Lignina (%)	(EO)	0,851	0,793	0,912	1,060	96	92	4	4,17%
	(Emsc)	0,800	0,741	1,077	1,210	96	93	3	3,13%
	(ED1)	0,835	0,747	0,961	1,164	96	94	2	2,08%
	(Emsc+D1)	0,847	0,752	0,933	1,164	96	91	5	5,21%

TRAT = tratamento de correção dos espectros; (EO) = espectro original sem tratamento; (Emsc) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction*; (ED1) = espectro submetido ao tratamento apenas na primeira derivada; (Emsc+ED1) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction* adicionado da primeira derivada; SEC = erro padrão de calibração; SEP = erro padrão de predição; NAI = número de espectros inicial; NAF = número de espectros final; *Outliers* = número de variáveis anômalas retiradas da análise; % = número relativo de outliers.

A quantidade de *outliers* retirados variou em número de 3 a 5. Para a massa específica obteve-se $R^2_c = 0,894$ e $R^2_p = 0,795$ por validação cruzada. O melhor modelo de calibração para comprimento dos traqueóides apresentou valores de calibração (R^2_c) e predição (R^2_p) de 0,916 e 0,721 utilizando 45 amostras. Já o melhor modelo de calibração e predição para espessura de parede dos traqueóides foi de 0,860 e 0,646 com 46 valores. Apenas o *grupo* relativo ao percentual lignina da madeira obteve o melhor modelo através dos espectros originais (EO), com valores de correlação de 0,851 e 0,793 respectivamente para calibração e predição; sendo 0,912% e 1,060% referente ao erro de calibração e predição, respectivamente.

Nisgoski (2005) obteve com a madeira de *Pinus taeda* L. uma correlação de calibração de 0,87 e de validação 0,78 utilizando 78 amostras para calibração para massa específica. Analisando o comprimento dos traqueóides encontrou correlação de calibração de 0,73 e de predição de 0,64 com 184 valores. Já para a espessura de parede dos traqueóides observou valores de correção e predição de 0,58 e 0,51 respectivamente.

Schimleck e Evans (2004) citados por Nisgoski (2005), estudando espessura de parede dos traqueóides de *Pinus radiata* obtiveram boas correlações utilizando a segunda derivada dos dados, encontrando para calibração R^2 de 0,89 e predições com R^2 variando entre 0,88 e 0,91.

Yeh e COGHILL (2004) obtiveram para o teor de lignina de *Pinus taeda* $R^2 = 0,812$ relacionando os valores determinados em laboratório e as predições. O erro padrão de calibração (SEC) foi de 0,47.

Hein (2008) utilizando pó fino de madeira de *Eucalyptus urophylla* obteve para lignina klason correlação de calibração e validação de 0,881 e 0,834 respectivamente, utilizando o método de validação cruzada e retirando um número entre 3 e 6 *outliers*.

5.5.5 MODELOS DE CALIBRAÇÃO OBTIDOS PARA AS PROPRIEDADES DA MADEIRA DE *Pinus greggii*

Os modelos gerados para as características da madeira de *Pinus greggii* geraram correlações de calibração inferiores a 0,712 em todos os tratamentos aplicados aos espectros ligados aos grupos de massa específica, comprimento dos traqueóides e espessura de parede das células, exceto os tratamentos relativos ao grupo do percentual de lignina que obteve correlações de calibração entre 0,700 e 0,863 como apresentado na TABELA 13. Ainda neste grupo, agora falando da correlação de predição, apenas o tratamento (EO) obteve valor abaixo de 0,700.

TABELA 13 - MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A MADEIRA DE *Pinus greggii*

GRUPO	TRAT	R ² c	R ² p	SEC	SEP	NAI	NAF	Outliers	%
Massa Específica (Kg/m ³)	(EO)	0,612	0,583	22,217	22,854	114	108	6	5,26%
	(Emsc)	0,577	0,449	22,809	25,438	114	107	7	6,14%
	(ED1)	0,630	0,540	21,976	23,938	114	106	8	7,02%
	(Emsc+D1)	0,706	0,573	19,803	23,186	114	106	8	7,02%
Comprimento (µm)	(EO)	0,554	0,403	259,988	289,682	103	94	9	8,74%
	(Emsc)	0,658	0,472	233,553	278,224	103	96	7	6,80%
	(ED1)	0,587	0,472	252,099	276,753	103	96	7	6,80%
	(Emsc+D1)	0,682	0,549	226,475	261,627	103	100	3	2,91%
Espessura (µm)	(EO)	0,611	0,454	1,496	1,708	103	97	6	5,83%
	(Emsc)	0,619	0,490	1,412	1,580	103	97	6	5,83%
	(ED1)	0,697	0,467	1,318	1,663	103	99	4	3,88%
	(Emsc+D1)	0,712	0,476	1,291	1,651	103	99	4	3,88%
Lignina (%)	(EO)	0,700	0,605	0,740	0,830	109	103	6	5,50%
	(Emsc)	0,766	0,707	0,727	0,801	109	108	1	0,92%
	(ED1)	0,823	0,741	0,641	0,760	109	108	1	0,92%
	(Emsc+D1)	0,863	0,771	0,572	0,723	109	108	1	0,92%

TRAT = tratamento de correção dos espectros; (EO) = espectro original sem tratamento; (Emsc) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction*; (ED1) = espectro submetido ao tratamento apenas na primeira derivada; (Emsc+ED1) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction* adicionado da primeira derivada; SEC = erro padrão de calibração; SEP = erro padrão de predição; NAI = número de espectros inicial; NAF = número de espectros final; *Outliers* = número de variáveis anômalas retiradas da análise; % = número relativo de outliers.

Os modelos recomendados para estimar as características da madeira de *Pinus greggii*, em destaque, alcançaram os melhores resultados quando os espectros foram submetidos ao tratamento (Emsc+D1). O grupo do percentual de lignina obteve erros padrão de calibração (SEC) e predição (SEP) de 0,572 e 0,723, inferiores aos alcançados para a estimativa da madeira de *Pinus taeda*. Foram removidas 8 amostras de 114 do total representativo do grupo massa específica da madeira, representando 7,02% das amostras.

No grupo do percentual de lignina da madeira, 1 amostra considerada anômala foi removida, do total de 109 amostras, relativo a 0,92%. Para o teor de lignina da madeira de *Pinus greggii*, o melhor modelo apresentou $R^2_c = 0,836$ e $R^2_p = 0,771$.

Kelley e Rials (2004), citados por Hein (2008) avaliaram madeira de *Pinus ssp* proveniente do Arkansas e obtiveram para lignina, valores de correlação de 0,81 e 0,71 respectivamente para o conjunto de calibração e para o conjunto de teste. Os autores calibraram os modelos utilizando quatro componentes principais.

Hodge e Woodbridge (2004), citados por Hein (2008) que investigaram lignina de *Pinus spp* plantado no Brasil e na Colômbia, encontraram boas predições para o teor de lignina com R^2 variando entre 0,83 a 0,90 com erro padrão de predição variando entre 0,43% e 0,54%.

5.5.6 MODELOS DE CALIBRAÇÃO OBTIDOS PARA A CATEGORIA GERAL

Analisando os valores obtidos na categoria *geral*, que objetivou estudar os modelos gerados a partir dos espectros das madeiras de *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm em conjunto, foi possível observar que os tratamentos aplicados nos espectros geraram as melhores correlações, sendo a massa específica e o teor de lignina da madeira através da primeira derivada (D1) dos espectros; e o comprimento e espessura da parede dos traqueóides conseguidos pela aplicação do tratamento (Emsc+D1) *multiplicative scattering correction* adicionado da primeira derivada dos espectros. Em destaque na TABELA 14, estão apresentados os melhores modelos.

TABELA 14 - MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A MADEIRA DE *Pinus taeda* e *Pinus greggii* – CATEGORIA GERAL

GRUPO	TRAT	R ² c	R ² p	SEC	SEP	NAI	NAF	Outliers	%
Massa Específica (Kg/m ³)	(EO)	0,711	0,672	23,106	24,359	210	206	4	1,90%
	(Emsc)	0,656	0,602	25,290	26,832	210	206	4	1,90%
	(ED1)	0,747	0,688	21,895	23,948	210	203	7	3,33%
	(Emsc+D1)	0,716	0,627	23,358	26,288	210	205	5	2,38%
Comprimento (µm)	(EO)	0,585	0,482	260,590	284,353	149	145	4	2,68%
	(Emsc)	0,598	0,531	251,983	267,481	149	141	8	5,37%
	(ED1)	0,715	0,591	228,669	266,742	149	147	2	1,34%
	(Emsc+D1)	0,722	0,592	221,925	261,431	149	146	3	2,01%
Espessura (µm)	(EO)	0,635	0,566	1,392	1,490	149	136	13	8,72%
	(Emsc)	0,652	0,568	1,486	1,620	149	141	8	5,37%
	(ED1)	0,699	0,568	1,369	1,592	149	142	7	4,70%
	(Emsc+D1)	0,751	0,609	1,256	1,523	149	142	7	4,70%
Lignina (%)	(EO)	0,714	0,681	1,090	1,142	205	197	8	3,90%
	(Emsc)	0,733	0,697	0,953	1,005	205	196	9	4,39%
	(ED1)	0,792	0,750	0,930	1,008	205	201	4	1,95%
	(Emsc+D1)	0,787	0,736	0,865	0,950	205	194	11	5,37%

TRAT = tratamento de correção dos espectros; (EO) = espectro original sem tratamento; (Emsc) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction*; (ED1) = espectro submetido ao tratamento apenas na primeira derivada; (Emsc+ED1) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction* adicionado da primeira derivada; SEC = erro padrão de calibração; SEP = erro padrão de predição; NAI = número de espectros inicial; NAF = número de espectros final; *Outliers* = número de variáveis anômalas retiradas da análise; % = número relativo de outliers.

As correlações de calibração alcançaram valores entre 0,722 a 0,792. O melhor valor para predição foi apresentado pelo grupo do percentual de lignina com 0,750. Os demais valores de predição foram inferiores a 0,688. Observando os valores referentes aos erros de calibração (SEC) e predição (SEP) para o grupo da massa específica da madeira, a categoria *geral* apresentou valores maiores quando considerada a avaliação das espécies de madeira separadas.

Analisando o grupo do comprimento dos traqueóides da categoria *geral* com o mesmo grupo (comprimento) com a categoria *Pinus greggii*, as correlações de calibração foram maiores, apresentando menor erro padrão de calibração (SEC) e similar erro padrão de predição (SEP).

Para o grupo relativo à espessura de parede dos traqueóides, a madeira de *Pinus taeda* obteve melhores resultados quando comparados os resultados obtidos em conjunto (categoria *geral*). Quanto ao teor de lignina da madeira de *Pinus greggii* comparada à categoria *geral*, obteve melhores resultados de correlações e erros padrão de calibração e predição respectivamente. Foram removidas de 3 até 7 amostras anômalas durante as avaliações da categoria *geral*. Foi possível observar com estes dados que há uma tendência importante de melhoria dos resultados de calibração, quando foi trabalhado com as espécies separadamente.

5.5.7 VALORES MÉDIOS ESTIMADOS PARA AS PROPRIEDADES DA MADEIRA A PARTIR DA SELEÇÃO DOS MELHORES MODELOS DE CALIBRAÇÃO

A TABELA 15 reúne os valores médios reais (MR) e preditos (M_p) das propriedades da madeira de *Pinus taeda*, *Pinus greggii* bem como a sua análise em conjunta (categoria *Geral*). As variações em torno da média apresentam-se pelos desvios padrão real (SR) e predito (S_p) e seus respectivos coeficientes de variação (CVR% e $CV_p\%$). Os valores médios preditos para cada grupo estudado foram iguais ou muito próximos quando comparados aos valores médios reais obtidos em laboratório. As pequenas diferenças se manifestaram em casas decimais para comprimento dos traqueóides, em todas as categorias, e para a massa específica na categoria *geral*. Em todos os casos os coeficientes de variação preditos ($CV_p\%$) foram menores em relação aos valores reais (CVR%). Este coeficiente variou entre 5,0% e 10,0% na categoria *Pinus taeda*, de 3,4% a 9,8% na de *Pinus greggii* e entre 4,1% e 11,4% na *Geral*.

TABELA 15 – PROPRIEDADES DA MADEIRA ESTIMADAS ATRAVÉS DOS MODELOS DE CALIBRAÇÃO.

CATEG	GRUPO	MOD	UNID	MR	Mp	SR	Sp	CVR%	CVp%
<i>Pinus taeda</i>	Massa específica	(ED1)	Kg/m ³	363,83	363,83	36,017	32,214	9,9%	8,9%
	Comprimento	(Emsc+D1)	µm	3.014,02	3.014,12	328,550	301,098	10,9%	10,0%
	Espessura	(ED1)	µm	10,84	10,84	0,600	0,516	5,5%	4,8%
	Lignina	(EO)	%	29,77	29,77	1,737	1,479	5,8%	5,0%
<i>Pinus greggii</i>	Massa específica	(Emsc+D1)	Kg/m ³	356,14	356,14	27,977	19,763	7,9%	5,5%
	Comprimento	(Emsc+D1)	µm	2.990,08	2.990,09	309,596	211,048	10,4%	7,1%
	Espessura	(Emsc+D1)	µm	13,31	13,31	1,839	1,310	13,8%	9,8%
	Lignina	(Emsc+D1)	%	28,85	28,85	1,131	0,975	3,9%	3,4%
<i>Geral</i>	Massa específica	(ED1)	Kg/m ³	359,84	360,19	32,908	24,419	9,1%	6,8%
	Comprimento	(Emsc+D1)	µm	2.994,75	2.994,78	320,828	231,706	10,7%	7,7%
	Espessura	(Emsc+D1)	µm	12,47	12,47	1,902	1,428	15,2%	11,4%
	Lignina	(ED1)	%	29,29	29,29	1,524	1,208	5,2%	4,1%

CATEG = categoria; MOD = modelos de calibração definidos; UNID = unidades; MR = médias reais; Mp = médias preditas; SR = desvio padrão real; Sp = desvio padrão predito; CVR% = coeficiente de variação real; CVp% = coeficiente de variação predito.

Os grupos de características da madeira ligados às categorias de *Pinus greggii* e *Geral*, apresentaram menores coeficientes de variação preditos (CVp%), em relação à *Pinus taeda*. Neste último, apenas a característica de espessura de parede dos traqueóides obteve CVp% menor que os demais grupos, 4,8%. Os valores médios MR e Mp obtidos pelos modelos definidos na categoria *Geral* expressam praticamente uma média dos valores gerados pelos modelos da madeira de *Pinus taeda* e *Pinus greggii* em cada grupo.

Esta condição poderá ser vantajosa na condição operacional voltada às atividades de análise das características da madeira através do NIR. Contudo, uma ponderação deverá ser feita se as decisões tomadas sobre as atividades analíticas forem orientadas à seleção de materiais genéticos potenciais para a qualidade da madeira. Neste caso, estima-se que a precisão dos modelos seria vantajosa separando as espécies de madeira, em virtude do grau de melhoramento a elas aplicados.

5.6 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO UTILIZANDO AS AMOSTRAS DO DAP DAS ÁRVORES

5.6.1 CORRELAÇÃO ENTRE AS PROPRIEDADES DA MADEIRA MEDIDAS NA ALTURA DO DAP EM RELAÇÃO AO FUSTE

A TABELA 16 apresenta os valores de correlações de Pearson para as características da madeira obtidas na altura do DAP, e a sua distribuição ao longo do fuste. A quantidade de amostras utilizadas para estas correlações variaram entre 22 e 33 e podem ser observadas na TABELA 4. Medidas tomadas na altura do DAP (diâmetro a altura do peito) ou a 1,30 m do solo, são comumente utilizadas nos cálculos de volume em inventários florestais. Estas medidas no DAP correlacionando-se facilmente com a altura das árvores, as conhecidas relações hipsométricas, e que conseqüentemente vão gerar parâmetros de dominância entre as árvores em uma dada população ou até mesmo de características dos sítios locais. Um dos objetivos deste estudo foi testar se as características relacionadas à qualidade da madeira a partir de análises apenas nas amostras originadas na altura do DAP poderão representar a árvore como um todo.

TABELA 16 – CORRELAÇÕES ENTRE DAP E FUSTE

GRUPO	Correlações
Massa Específica	0,590
Comprimento	0,548
Espessura	0,649
Lignina	0,757

O teor de lignina da madeira apresentou um valor importante nesta avaliação de 0,757. As demais variáveis apresentaram valores entre 0,548 e 0,649. Uma tendência considerada importante tendo em vista a baixa quantidade de amostras disponíveis para este cálculo. Tendo em vista a seleção de materiais genéticos em nível de indivíduo, técnica esta muito utilizada em programas de melhoramento visando à clonagem, quanto maior forem estas correlações entre as propriedades da madeira do DAP e o fuste, melhores são as expectativas de uso de métodos não destrutivos em busca da seleção de materiais genéticos potenciais para a qualidade da madeira, preservando o genético no campo.

5.6.2 – ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DOS ESPECTROS OBTIDOS NO DAP

A análise de componentes principais, gerada a partir de espectros coletados no DAP são apresentados na TABELA 17. Cinco componentes principais explicam de 89% a 100% da variância acumulada. A primeira componente dos espectros originais (EO), em cada grupo, explicam entre 72% e 79% desta variância.

TABELA 17 - VARIÂNCIA ACUMULADA RESULTANTE DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DA CATEGORIA GERAL DE AMOSTRAS DO DAP

GRUPO	NCP	TRATAMENTO			
		(EO)	(Emsc)	(ED1)	(Emsc+D1)
Massa específica	1	79%	93%	64%	53%
	2	95%	98%	75%	78%
	3	99%	99%	87%	82%
	4	99%	99%	89%	88%
	5	100%	100%	92%	90%
Comprimento	1	72%	91%	27%	39%
	2	88%	98%	80%	77%
	3	99%	99%	83%	82%
	4	99%	99%	88%	88%
	5	100%	100%	89%	89%
Espessura	1	77%	92%	57%	43%
	2	82%	98%	81%	76%
	3	99%	99%	85%	85%
	4	100%	99%	89%	88%
	5	100%	100%	91%	90%
Lignina	1	78%	92%	61%	48%
	2	85%	98%	81%	70%
	3	99%	99%	85%	85%
	4	99%	99%	88%	89%
	5	100%	100%	90%	90%

NCP = número de componentes principais; (EO) = espectro original sem tratamento; (Emsc) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction*; (ED1) = espectro submetido ao tratamento apenas na primeira derivada; (Emsc+ED1) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction* adicionado da primeira derivada.

5.6.3 – MODELOS DE CALIBRAÇÃO OBTIDOS PARA A CATERGORIA GERAL DAS AMOSTRAS DO DAP

A TABELA 18 apresenta os modelos de calibração gerados através da utilização das amostras do DAP.

TABELA 18 – MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A MADEIRA DE *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm A PARTIR DAS AMOSTRAS DO DAP.

GRUPO	TRAT	R ² c	R ² p	SEC	SEP	NAI	NAF	Outliers	%
Massa Específica (Kg/m ³)	(EO)	0,919	0,852	12,793	17,110	33	31	2	6,06%
	(Emsc)	0,934	0,850	11,820	17,835	33	29	4	12,12%
	(ED1)	0,909	0,833	13,245	17,657	33	30	3	9,09%
	(Emsc+D1)	0,978	0,824	7,017	19,065	33	27	6	18,18%
Comprimento (µm)	(EO)	0,316	-0,069	264,837	301,685	22	20	2	9,09%
	(Emsc)	0,306	-0,035	262,344	291,794	22	20	2	9,09%
	(ED1)	0,397	0,111	259,639	298,813	22	18	4	18,18%
	(Emsc+D1)	0,293	-0,240	250,787	299,385	22	19	3	13,64%
Espessura (µm)	(EO)	0,830	0,622	0,978	1,405	22	21	1	4,55%
	(Emsc)	0,934	0,810	0,624	1,056	22	21	1	4,55%
	(ED1)	0,740	0,554	0,962	1,210	22	19	3	13,64%
	(Emsc+D1)	0,995	0,835	0,181	0,971	22	20	2	9,09%
Lignina (%)	(EO)	0,803	0,494	0,741	1,118	31	29	2	6,45%
	(Emsc)	0,816	0,582	0,732	1,073	31	30	1	3,23%
	(ED1)	0,899	0,676	0,555	0,940	31	29	2	6,45%
	(Emsc+D1)	0,905	0,756	0,545	0,840	31	29	2	6,45%

TRAT = tratamento de correção dos espectros; (EO) = espectro original sem tratamento; (Emsc) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction*; (ED1) = espectro submetido ao tratamento apenas na primeira derivada; (Emsc+ED1) = espectro submetido ao tratamento *multiplicative scattering correction* adicionado da primeira derivada; SEC = erro padrão de calibração; SEP = erro padrão de predição; NAI = número de espectros inicial; NAF = número de espectros final; *Outliers* = número de variáveis anômalas retiradas da análise; % = número relativo de outliers.

Os grupos referentes às propriedades de massa específica, espessura de parede dos traqueóides e do percentual de lignina apresentaram os melhores modelos a partir do tratamento dos espectros (Emsc+D1). Partindo de uma avaliação em conjunto, as características da madeira, exceto para o comprimento dos traqueóides, apresentaram correlações R²c e R²p altas; entre 0,905 a 0,995 e de 0,756 a 0,835 respectivamente. O grupo da massa específica da madeira chegou a apresentar valores com SEC de 7,017 Kg/m³ e SEP de 19,065 Kg/m³.

Estes valores revelam significativa importância quando comparados aos de modelos obtidos utilizando quantidades amostrais de 96, 114 até 210 espectros (Tabelas 12, 13 e 14). Seis amostras consideradas anômalas foram retiradas do total de 33 espectros. Quanto ao grupo da espessura dos traqueóides, duas amostras anômalas foram removidas de um total de 22 espectros. Os valores obtidos de R^2c e R^2p foram de 0,995 e 0,835 respectivamente e que foram maiores aos dados observados em análises com uma quantidade maior de espectros. Os valores observados de SEC e SEP com 0,181 μm e 0,971 μm respectivamente também foram menores. Correlações importantes de calibração e predição, também foram observadas no grupo do percentual de lignina, sendo R^2c e R^2p de 0,905 e 0,756. Apenas duas amostras anômalas, do total de 31 espectros foram retiradas. Como resultado, baixos erros padrão de calibração (SEC) e predição (SEP) foram obtidos, 0,545 e 0,840 respectivamente. Para o teor de lignina o valor de SEP só foi maior que o valor encontrado na categoria de *Pinus greggii*, de 0,723 observado na TABELA 13.

5.6.4 VALORES MÉDIOS ESTIMADOS PARA AS PROPRIEDADES DA MADEIRA A PARTIR DA SELEÇÃO DOS MELHORES MODELOS DE CALIBRAÇÃO

A TABELA 19 apresenta as médias reais e estimadas a partir dos modelos gerados para as propriedades de massa específica, espessura dos traqueóides e do teor de lignina da madeira, que reuniu entre 20 e 27 espectros das amostras na altura do DAP.

TABELA 19 - PROPRIEDADES DA MADEIRA ESTIMADAS ATRAVÉS DOS MODELOS DE CALIBRAÇÃO DE AMOSTRAS DO DAP

CATEG	GRUPO	MOD	UNID	MR	Mp	SR	Sp	CVR%	CVp%
Geral	Massa específica	(Emsc+D1)	Kg/m ³	379,26	379,26	33,391	32,645	8,8%	8,6%
	Espessura	(Emsc+D1)	μm	12,42	12,42	1,763	1,754	14,2%	14,1%
	Lignina	(Emsc+D1)	%	28,74	28,74	1,282	1,160	4,5%	4,0%

CATEG = categoria; **MOD** = modelos de calibração definidos; **UNID** = unidades; **MR** = médias reais; **Mp** = médias preditas; **SR** = desvio padrão real; **Sp** = desvio padrão predito; **CVR%** = coeficiente de variação real; **CVp%** = coeficiente de variação predito.

Os valores o médios reais e preditos para cada uma das variáveis foram semelhantes. Os coeficientes de variação observados para massa específica no DAP em geral foram maiores quando comparados com os valores observados para as categorias da madeira de *Pinus greggii* e categoria geral quando foram utilizadas as amostras ao longo do fuste das árvores. Para a espessura de parede dos traqueóides o desvio padrão predito em geral foi maior quando comparado aos modelos conseguidos a partir das amostras do fuste. Quanto ao teor de lignina da madeira o desvio padrão de calibração e predição foram menores em relação aos modelos gerados na categoria *Pinus greggii* utilizando-se as amostras do fuste.

6 CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos através da análise da madeira de *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm, apresenta-se as seguintes conclusões:

- As características dendrométricas apresentaram valores estatisticamente iguais para o DAP, altura total, volume e o percentual de casca, diferenciando-se apenas nos resultados médios das alturas comerciais.
- Os valores da massa específica da madeira foram condizentes com a idade avaliada com médias estatisticamente iguais entre as espécies.
- O comportamento da massa específica ao longo do tronco foi esperado, decrescendo no sentido da base para o topo das árvores para ambas as espécies.
- Os diâmetros internos e externos dos traqueóides bem como a espessura de parede apresentaram valores médios estatisticamente diferentes entre as espécies, sendo a média maior favorável ao *Pinus greggii* Engelm.
- O comprimento médio dos traqueóides apresentou valores estatisticamente iguais entre as espécies.
- Os percentuais de lenho tardio foram estatisticamente diferentes para as espécies estudadas onde o *Pinus taeda* L. apresentou a maior média.
- O teor de lignina foi maior para o *Pinus taeda* L. apresentando média estatisticamente diferente a do *Pinus greggii* Engelm.
- O número de cinco componentes principais é o suficiente para gerar modelos de calibração para as propriedades da madeira para ambas as espécies.
- De forma geral neste estudo, os modelos de calibração obtidos a partir dos tratamentos dos espectros apresentaram os melhores resultados.

- Os melhores modelos de calibração, considerando a utilização de todas as amostras ao longo do fuste das árvores, foram gerados analisando as espécies separadamente.
- Há uma correlação importante entre as características da madeira medidas no DAP das árvores de *Pinus greggii* e *Pinus taeda* e o seu comportamento ao longo do fuste.
- Os modelos gerados a partir dos espectros obtidos do DAP das árvores de *Pinus greggii* e *Pinus taeda*, analisados em conjunto, apresentaram os melhores resultados em relação aos modelos gerados pelos espectros obtidos em diferentes regiões do fuste das árvores.

A espectroscopia no infravermelho próximo mostrou-se como um método eficiente para a predição das propriedades físicas, anatômicas e químicas da madeira de *Pinus taeda* L. e *Pinus greggii* Engelm.

7 RECOMENDAÇÕES

Com base na análise dos resultados obtidos neste estudo recomenda-se:

- Utilizar uma quantidade maior de amostras provenientes do DAP para a construção dos modelos de calibração.
- Analisar os modelos de calibração a partir de amostras provenientes de diferentes alturas do fuste comparando com as amostras do DAP através do método de validação externa.
- Estudar o comportamento dos modelos de calibração em idades precoces visando à seleção de materiais para o melhoramento genético florestal.
- Construir modelos de calibração a partir de espectros provenientes de amostras de madeira de *Pinus* em forma de cavacos, objetivando a predição das propriedades da madeira diretamente no fluxo de processo de fabricação de celulose e papel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, A. S. **Qualidade da madeira, celulose e papel em *Pinus taeda* L.: Influência da idade e classe de produtividade.** Dissertação. Curitiba, 2006. 94f. (Doutorado em Ciências Florestais) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

ANDRADE, A. S. **Utilização de Micropartículas de lignina Kraft combinadas com amido anfótero visando o aumento das propriedades do papel embalagem.** Tese de Doutorado. Curitiba, 2010. 196f. (Doutorado em Ciências Florestais) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE (ABIMCI). Exportação de madeira. Disponível em: <http://www.abimci.com.br/port/04Not/04_041026.html> Acesso em: 30 de dezembro de 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDUSTRIA DE MADEIRA PROCESSADA MECANICAMENTE (ABIMCI). Exportação de madeira. Disponível em: <http://www.abimci.com.br/index.php?option=com_content&view=article&id=10:a-importancia-do-setor-para-o-brasil&catid=2:noticia&Itemid=39> Acesso em: 01 de janeiro de 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS (ABRAF). **Anuário Estatístico da ABRAF.** Disponível em: <www.ipef.br/estatisticas/relatorios/anuario-ABRAF-2010-BR.pdf> Acesso em: 09 de abril de 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA). **Evolução histórica da produção de celulose.** Disponível em: <<http://www.bracelpa.org.br/bra/estatisticas/pdf/booklet/booklet.pdf>> Acesso em: 07 de janeiro de 2010.

AXRUP, L.; MARKIDES, K.; NILSSON, T. **Using miniature diode array NIR spectrometers for analyzing wood chips and bark sample in motion.** Department of Analytical Chemistry, Uppsala University. Sweden. March 20, 2000.

BALLARIN, A. W.; PALMA, A. L. Propriedades de resistência e rigidez da madeira juvenil e adulta de *Pinus taeda* L. **Revista Árvore.** V.27, n.3, Viçosa, 2003. 371-380 p.

BARTON, F. **Theory and Principles of Near Infrared Spectroscopy.** Agricultural Research Service. Spectroscopy Europe. USA, 2002.

BRAND, M. A.; SIMIONI, F. J.; KLOCK, U.; VICARI, N. P.; CAMARGO, H. B.; ROSAR, R. R. **Determinação da porcentagem de lenho tardio e massa específica da madeira de espécies do gênero *Pinus* plantadas na região do planalto sul catarinense.** Revista de Divulgação Científica e Cultural da UNIPLAC. V. 4, n.1 e 2. 2001, Edição especial. Lages, 2002.

BITTENCOURT; E. **Parâmetros de otimização no processo de fabricação de celulose e papel.** Curitiba, 2004. 73f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Setor de Ciências Agrárias. Universidade Federal do Paraná.

BRERETON, R. **Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry.** School of Chemistry. University of Bristol. Cantock's Close, Bristol UK. October 2000.

BRUNNER, C.; MARISTANY, A.; BUTLER; D. **Wood species identification using spectral reflectance.** Forest Products Society. Oregon State University – OSU. Corvallis, OR. 1995.

(CAMCORE) Annual report – 1998. Raleigh: North Carolina State University, 1998.

CARNEIRO, M.E. **Classificação de lâminas de madeira de *Pinus spp* por espectrometria óptica.** Curitiba, 2008. 97f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Setor de Ciências Agrárias. Universidade Federal do Paraná.

CENTER FOR ANALYTICAL SPECTROSCOPY. Disponível em: <<http://baylor.edu/buscas/espectroscopy>> Acesso em: 25 de outubro de 2004.

DAVIES, A.C.M. **More Pictures from PSL Regression Analysis Spectroscopy**. Europe. London – UK.1998.

MEETING AT THE FEDERAL RESEARCH CENTER FORESTRY AND FOREST. **Development and Introduction of Improved Methods to Identify Commercial Timber and its Origin**. Products. Humburg. Germany. November, 2001.

EDLUND, U. **Rapid Classification of Wood Using Near Infrared Spectroscopy (NIR) and Modern Multivariate Data Analysis Techniques**. Department of Chemistry-Organic Chemistry. Umea University. Sweden. 2001.

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.

FILHO, E. P.; MORA, A. L.; MAESTRI, R. **Interação de genótipos de *Pinus taeda* L. com locais no sul-sudeste do Brasil**. CERNE, V.7, N.1 P. 090-100, 2001.

FOELKEL, C. E. B.; FERREIRA, M. NEHRING, J. H.; ROLIM, M. B. **Variabilidade no sentido radial de madeira de *Pinus elliottii***. IPEF – Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. Publicação Semestral. N. 10. Piracicaba, 1975.

FOELKEL, C. E. B.; GARCIA, W.; NEHRING, J. H; DINIZ, A. S.; GONZAGA, J. V. ***Pinus elliottii*: Fibra longa para produção de celulose kraft**. IPEF – Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. Publicação Semestral. Piracicaba,1977.

HASSEGAWA; M. **Qualidade da madeira de *Pinus taeda* L. de procedência da África do Sul**. Curitiba, 2003. 107f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Florestal). Setor de Ciências Agrárias. Universidade Federal do Paraná.

HAUKSSON, J. B.; BERGQVIST, G.; SJÖSTRÖM, M. *et al.* **Prediction of basic wood properties for Norway spruce. Interpretation of near infrared**

spectroscopy data using partial least squares regression. Department of Chemistry. Umea University. Sweden, 1999.

HEIN, P. R. G.; **Avaliação das propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla* por meio de espectroscopia no infravermelho próximo.** Dissertação de Mestrado. Lavras, 2008. 75 p. (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras.

HINTERSTOISSER, B.; SCHWANNINGER, M.; GIERLINGER, N. *et al.* **Infrared Spectroscopy: A Tool for Rapid Wood Assessment.** University of Agricultural Sciences. Boku. Australia, 2001.

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.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. **Applied multivariate statistical analysis.** Prentice Hall Inc., Englewood NJ. 2002.

KELLEY, S.; BONNIE, R.; MENGLLEN, R. **Use of Near Infrared Spectroscopy for Characterization of Wood.** National Bioenergy Center, National Renewable Energy Laboratory, 2003.

KELLEY, S.; MENGLLEN, R.; SNELL, R. **Rapid assessment of the fundamental property variation of wood.** Department of Agriculture, Forest Service, Southern Research Station. Outcalt, Kenneth W. Ashville, NC ed., 2002.

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

KELLEY, S.; RIALS, T. G. **Use of near infrared spectroscopy to characterize wood and wood composites.** Southern Research Station, Shreveport Hwy. Peneville, LA, 2002.

KOLLMANN, F. P. K.; CÔTE, Jr., W. A. Principle of wood science and technology. Berlin: Spring – Verlag, 1968. v. 1. **solid wood**.

KLOCK, U. **Qualidade da madeira juvenil de *Pinus maximinoi* H. E. Moore**. Tese de Doutorado. Curitiba, 2000. 347f. (Doutorado em Ciências Florestais) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

KLOCK, U. **Polpa e Papel**. Série didática. FUPEF - Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná. Curitiba-PR, 2000.

KLUDT, K.D. **Use of near infrared spectroscopy technology for predicting bending properties of clear wood specimens**. Washington State University. USA. 2003.

LARSON, P. **Formation and properties of juvenile wood in southern pines: a synopsis**. Madison. USDA, 2001.

LEBOW, P. K.; BRUNNER, C.; MARISTANY, A. **Classification of wood surface features by spectral reflectance**. Forest Research Laboratory. Paper 3067. Oregon State University. Corvallis, OR. 1996.

LOPEZ, G. A.; GARCIA, J. N. **Densidade básica e umidade natural da madeira de *Eucalyptus saligana* Smith, de Itatinga, associadas aos padrões de casca apresentados pela população**. Scientia Forestalis. N. 61, 14 – 21 p. Jun 2002.

MAGALHÃES, W.L.E. ZANGISKI, F. KLEIN, C.H. HIGA, A.R. **Uso da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para predição não destrutiva de densidade básica da madeira de *Pinus taeda***. Comunicado Técnico 159. ISSN 1517-5030. EMBRAPA. Colombo, PR. Dezembro 2006.

MAGALHÃES; W.L.E. PEREIRA, J.C.D. MUÑIZ; G.I.B. KLOCK, U. SILVA, J.R.M. **Determinação das propriedades químicas e anatômicas de madeira com o uso da reflexão difusa de infravermelho próximo**. Bol. Pesq. Fl. Colombo. n. 50. p25-36. jan./junho. 2005.

MALAN, F. S. **The wood properties and quality of *Pinus pringlei* Shaw and *Pinus greggii* Engelm.** Compared with that of *Pinus patula* and *Pinus elliottii* grows in South Africa. South African Forestry Journal, Pretoria, 1994. n. 171: 43 – 52 p.

MARCHIORI, J. N. C. **Dendrologia das Gimnospermas.** UFSM, 1995.

MENGLÉN, R. *et al.* **Rapid Assessment of the Fundamental Property Variation of Wood. Proceeding of the eleventh biennial Southern silvicultural research conference.** Department of Agriculture. Outclat, Kennethw. Asheville, NC. US. Ed., 2002.

NISGOSKI; S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de característica da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** Curitiba, 2005. 173f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

MUÑIZ, G. I. B. **Caracterização e desenvolvimento de modelos para estimar as propriedades e o comportamento na secagem da madeira de *Pinus elliottii* Engelm. e *Pinus taeda* L.** Curitiba, 1993. 235p. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

OLIVEIRA, L. F. C. **Espectroscopia molecular.** Cadernos temáticos de química nova na escola. n° 04. Maio de 2001.

PERRY, J. R. **The pines of México and Central América.** Portland: Timber Press, 1991.

POYNTON, R. J. **Tree planting in southern África.** Vol. 1 Teh Pines. Republic of South Africa. 1977.

RAYMOND, C. A.; SCHIMLECK, L. R. **Development of near infrared reflectance analysis calibrations for estimating genetic parameter for cellulose content in *Eucalyptus globules*.** Published on the NRC Research Press Web site at: <<http://cjfr.nrc.ca>> Can. J. For Res. 32: 170 – 176. Canada, 2002.

RAYMOND, C. A.; SCHIMLECK, L. R.; MUNERI, A; MICHELL, A. J. **Nondestructive sampling of *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus nitens* for wood properties. III. Predicted pulp yield using near infrared reflectance analysis.** Queensland Forest research Institute. Australia. September 17, 1998.

REMADE. **A madeira de Eucalipto na indústria moveleira.** Disponível em: <<http://www.remade.com.br/revista/70/ed70eucalypto.php>> Acesso em: 03 de outubro de 2004.

RODRIGUES, P.C.; BRANCO, J. A. **Análise de componentes principais sobre dados dependentes.** Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa. Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa. p. 1-26. Setembro, 2008.

SCHIMLECK, L.; R. EVANS, R.; ILIC, J. **Estimation of *Eucalyptus delegatensis* wood properties by near infrared spectroscopy.** Published on the NRC Research Press Web site at: <<http://cjfr.nrc.ca>> Canada. September 14, 2001.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R. **Estimation of wood stiffness of increment cores by near infrared spectroscopy: The development and application of calibrations based on selected cores.** CSIRO Forestry and Forest Products. IAWA Journal, vol. 23 (3). Victoria Australia, 2002.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R. Estimation of *Pinus radiata* D. Don tracheid morphological characteristics by near infrared spectroscopy. **Holzforschung**, v.58, p.66-73, jan 2004.

SHARMA, Y. K; BHANDARI, K. S.; DHOUNDIYAL, S. N. **Note on pilot plant trials on pulp and paper making characteristics on *Pinus greggii* and *Pinus pseudostrobus*.** Indian Forester, Dehra Dun – India, 1987, 113 (7): 479 – 483 p.

SHLENS, J. **A tutorial on principal component analysis**. Systems Neurobiology Laboratory , Salk Institute for Biological Studies, La Jolla, CA 92037 and Institute for Nonlinear Science, University of California, San Diego La Jolla, CA 92093-0402. Version, 2. December, 2005).

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

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. **Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna***. Departamento de Ciências Florestais de Universidade Federal de Lavras. Lavras, 1996. p 4.

TRUNG, T.; SANDS, T.; **Digester process optimization with on-line FT-NIR liquor composition measurements**. Application Notes. FPInovation Paprican, FITNIR Analyzers Inc. Vancouver, BC. Canada. Disponível em: <<http://www.fitnir.com/pdf/Digester.pdf>> Acesso em: 13 de setembro de 2010.

TRYGG, Johan. **Latent variable regression (LVR)**. Homepage of Chemometrics. Disponível em: <<http://www.acc.umu.se/~tnkjtg/Chemometrics/Editorial>> Acesso em: 15 de dezembro de 2004.

TSOUMIS; G. **Science and technology of wood structure, properties, utilization**. New York: Chapman & Hall, 1991. 494p.

TSUCHIKAWA, S.; HAYASHI, K.; TSUTSUMI, S. **Nondestrutive measurement of the subsurface structure of biological material having cellular structure by using near-infrared spectroscopy**. Society for Applied Spectroscopy. Volume 50. Número 09. 1996.

TSUCHIKAWA, S.; HAYASHI, K.; TSUTSUMI, S.; HOLZE, R. **Fundamental and Applications of Near Infrared Spectroscopy in Spectroelectrochemistry**. Journal of solid-state electrochemistry. Technisch Universität Chemnitz, Institut Für Chemie. Germany. 2003.

USDA FOREST SERVICE. Ecology and culture of Loblolly Pine. Disponível em: <<http://www2.fpl.fs.fed.us/techsheets/softwoodna/htmldocs/pinustaeda.html>> Acesso em 10 de dezembro de 2004.

VARELLA, C. A. A. **Análise de componentes principais.** Análise multivariada aplicada as ciências agrárias. Pós Graduação em Agronomia. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Siropédica, RJ. Dezembro, 2008.

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

YEE, N.; COGHILL, G.; YUEN, D. **Transfer calibrations with orthogonal signal correction for near infrared mult-spectral image processing.** Department of Electrical & Eletronic Engineering. Auckland University. New Zeland, 2004.

YEH, T.F.; CHANG, H.M.; KADLA, J.F.; Rapid Prediction of solid wood lignin content using transmittance near-infrared spectroscopy **Journal Near Infrared Spectroscopy**, v. 52, p. 1435-1439, 2004.

YOUNG, P. R. **Use the back arrow to return to a spectroscopy problem.** University of Illinois at Chicago. Disponível em: <<http://chipo.chem.uic.edu/web1/ocol/spec/IR1.htm>> Acesso em: 01 de dezembro de 2004.

ZOBEL, B.; TALBERT, J. **Applied forest tree improvement.** North Carolina State University. Jonh Wiley & Sons Inc. New York, 1984.

ANEXOS

9.1 CARACTERÍSTICAS DENDROMÉTRICAS DAS ÁRVORES

Árvores	Altura Total (m)		Altura Comercial (m)		DAP (cm)	
	<i>Pinus taeda</i>	<i>Pinus greggii</i>	<i>Pinus taeda</i>	<i>Pinus greggii</i>	<i>Pinus taeda</i>	<i>Pinus greggii</i>
1	20,10	20,50	16,10	16,60	34,75	30,15
2	18,00	19,30	13,80	15,10	27,60	26,35
3	19,20	19,30	15,10	15,20	32,65	31,25
4	20,80	20,50	17,40	16,30	38,55	31,65
5	18,90	21,40	15,10	17,90	32,75	32,35
6	18,00	19,00	13,30	15,20	23,55	23,75
7	18,10	19,60	15,00	16,00	31,70	26,45
8	18,40	21,60	14,50	17,40	31,25	36,25
9	19,80	21,30	15,60	17,40	31,95	31,35
10	20,90	21,40	16,90	17,00	33,10	36,25
11	20,50	19,50	16,00	16,00	30,10	23,45
12	20,00	19,10	16,20	15,40	28,35	26,45
13	19,00	19,50	14,70	15,80	23,85	25,90
14	20,20	19,40	15,90	16,20	31,95	31,00
15	17,50	17,60	13,40	13,80	28,65	21,06
16	18,40	18,50	14,20	15,30	33,75	27,75
17	18,90	19,40	14,40	16,10	28,75	28,25
18		19,20		15,50		30,30
19		19,20		15,60		24,00
20		21,10		17,40		29,15

9.2 ANÁLISE DA VARIÂNCIA DOS DADOS DENDROMÉTRICOS

RESUMO – Altrua Total (m)				
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
<i>Pinus taeda</i>	17	326,7000	19,2176	1,1515
<i>Pinus greggii</i>	20	396,4000	19,8200	1,1943

ANOVA - Altura Total (m)						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	3,3341	1	3,3341	2,8381	0,1010	4,1213
Dentro dos grupos	41,1167	35	1,1748			
Total	44,4508	36				

RESUMO – Altura Comercial (m)				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
<i>Pinus taeda</i>	17	257,6000	15,1529	1,3776
<i>Pinus greggii</i>	20	321,2000	16,0600	1,0078

ANOVA - Altura Comercial (m)						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	7,5605	1	7,5605	6,4242	0,0159	4,1213
Dentro dos grupos	41,1904	35	1,1769			
Total	48,7508	36				

RESUMO – DAP (cm)				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
<i>Pinus taeda</i>	17	523,2500	30,7794	14,1847
<i>Pinus greggii</i>	20	573,1050	28,6553	16,6770

ANOVA - DAP (cm)						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	41,4622	1	41,46220	2,66849	0,11132	4,12134
Dentro dos grupos	543,8188	35	15,53768			
Total	585,2810	36				

Probabilidade: 95%

9.3 ANÁLISE DA VARIÂNCIA DA MASSA ESPECÍFICA DA MADEIRA

RESUMO - Massa Específica - Kg/m³				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
<i>Pinus taeda</i>	8	2840,3903	355,0488	851,5951
<i>Pinus greggii</i>	8	2797,2750	349,6594	302,1005

ANOVA - Massa Específica - Kg/m³						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	116,1828	1	116,1828	0,2014	0,6605	4,6001
Dentro dos grupos	8075,8693	14	576,8478			
Total	8192,0521	15				

9.4 ANÁLISE DA VARIÂNCIA DAS CARACTERÍSTICAS ANATÔMICAS

ANOVA - Diâmetro Interno

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
<i>Pinus taeda</i>	8	252	31,5	2,2857
<i>Pinus greggii</i>	8	240	30	1,7143

ANOVA - Diâmetro Interno

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	9	1	9	4,5	0,0522	4,6001
Dentro dos grupos	28	14	2			
Total	37	15				

ANOVA - Diâmetro Externo

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
<i>Pinus taeda</i>	8	418	52,25	13,9286
<i>Pinus greggii</i>	8	453	56,625	2,5536

ANOVA - Diâmetro Externo

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	76,5625	1	76,5625	9,29035753	0,0087	4,6001
Dentro dos grupos	115,375	14	8,241071429			
Total	191,9375	15				

ANOVA - Espessura de Parede dos Traqueóides

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
<i>Pinus taeda</i>	8	85	10,625	0,5536
<i>Pinus greggii</i>	8	105	13,125	0,1250

ANOVA - Espessura de Parede dos Traqueóides

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	25	1	25	73,68421053	0,0000	4,6001
Dentro dos grupos	4,75	14	0,339285714			
Total	29,75	15				

ANOVA - Comprimento dos Traqueóides

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
<i>Pinus taeda</i>	8	22986	2873,25	126559,9286
<i>Pinus greggii</i>	8	23274	2909,25	64837,0714

ANOVA - Comprimento dos Traqueóides

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	5184	1	5184	0,054170128	0,8193	4,6001
Dentro dos grupos	1339779	14	95698,5			
Total	1344963	15				

RESUMO - Lenho Tardio - (%)				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
<i>Pinus taeda</i>	8	172,6568	21,5821	66,3335
<i>Pinus greggii</i>	8	114,3930	14,2991	3,3386

ANOVA - Lenho Tardio - (%)						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	212,1672	1	212,1672	6,0905	0,0271	4,6001
Dentro dos grupos	487,7042	14	34,8360			
Total	699,8714	15				

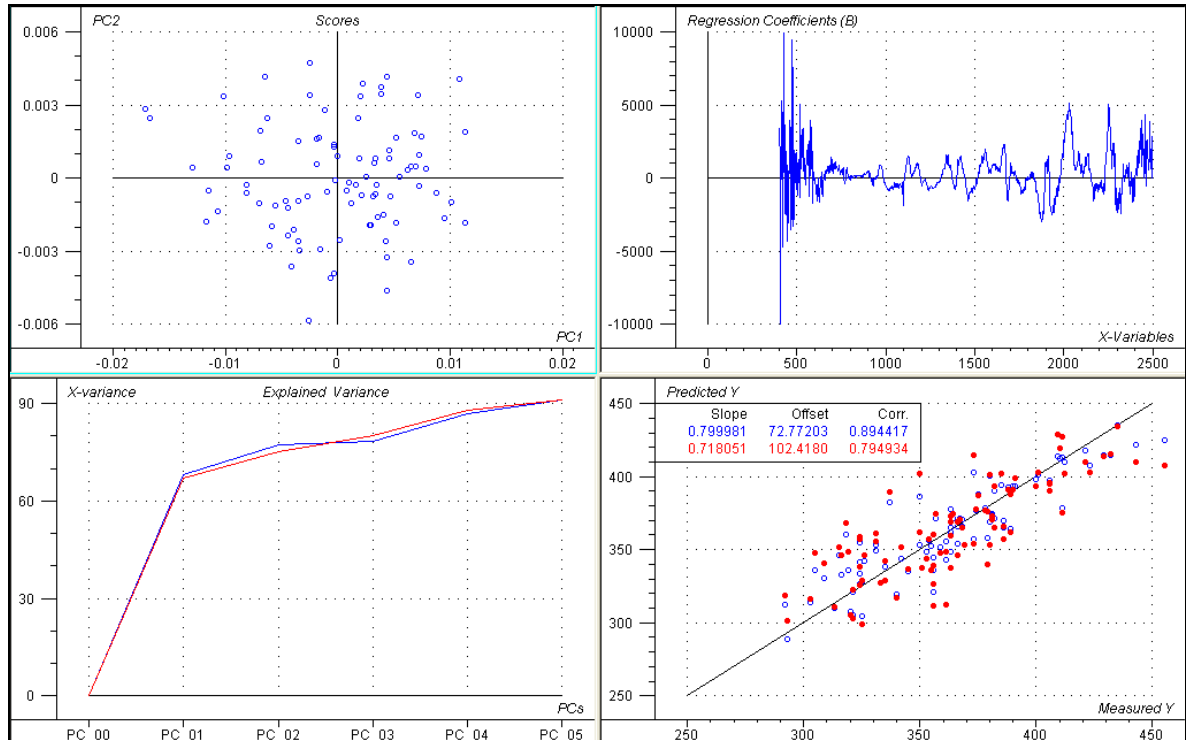
9.5 ANÁLISE DA VARIÂNCIA DO TEOR DE LIGNINA DA MADEIRA

RESUMO - Teor de Lignina da Madeira				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
<i>Pinus greggii</i>	109	3137,6400	28,7857	1,6644
<i>Pinus taeda</i>	96	2863,9600	29,8329	3,1958

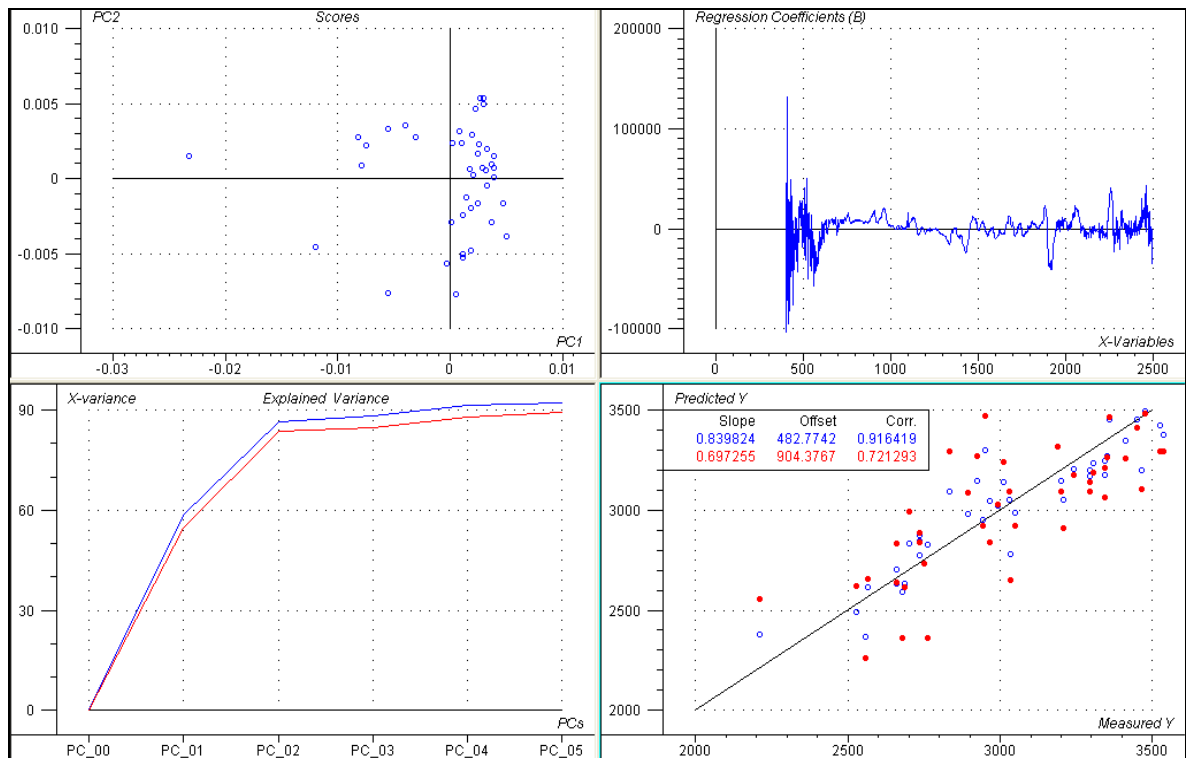
ANOVA - Teor de Lignina da Madeira						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre espécies	55,9792	1	55,97924	23,5102	0,000002	3,8877
Dentro das espécies	483,3550	203	2,381059			
Total	539,3343	204				

9.6 MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A MADEIRA DE *Pinus taeda*

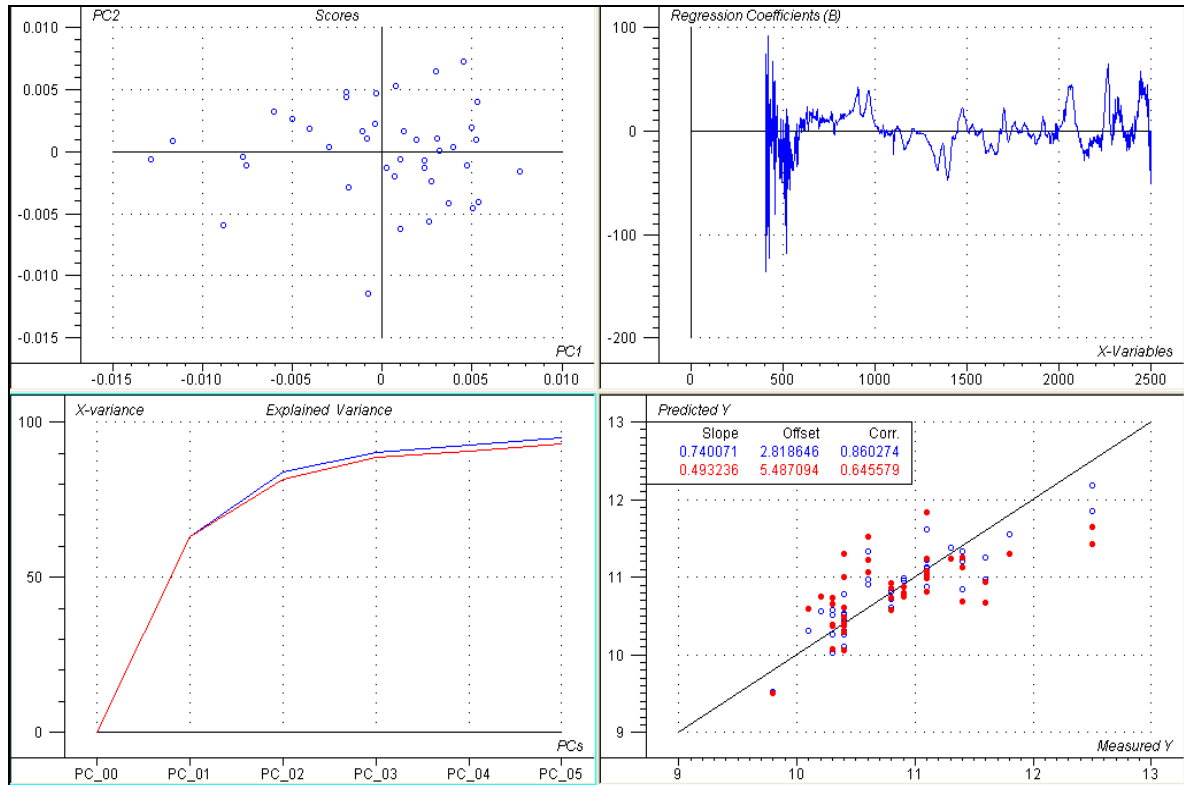
9.6.1 Massa específica da madeira – Modelo (ED1)



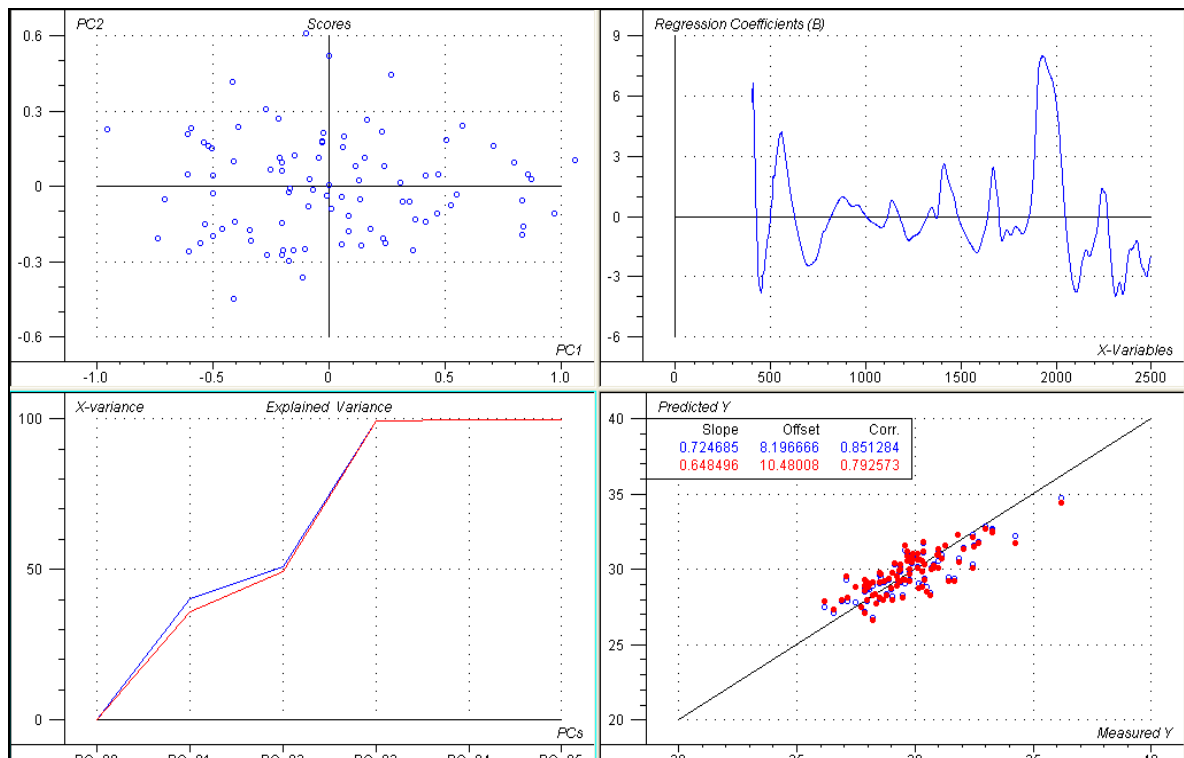
9.6.2 Comprimento dos traqueóides – Modelo (Emsc+D1)



9.6.3 Espessura da parede dos traqueóides – Modelo (ED1)

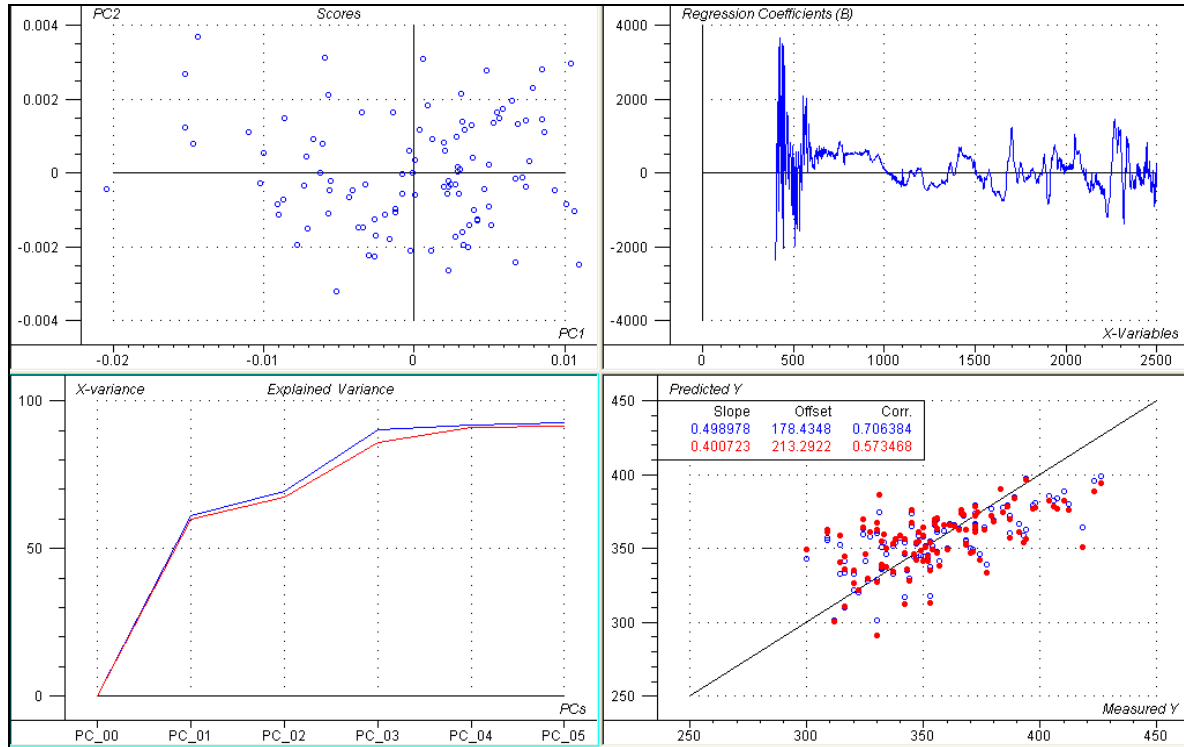


9.6.4 Teor de lignina da madeira – Modelo (EO)

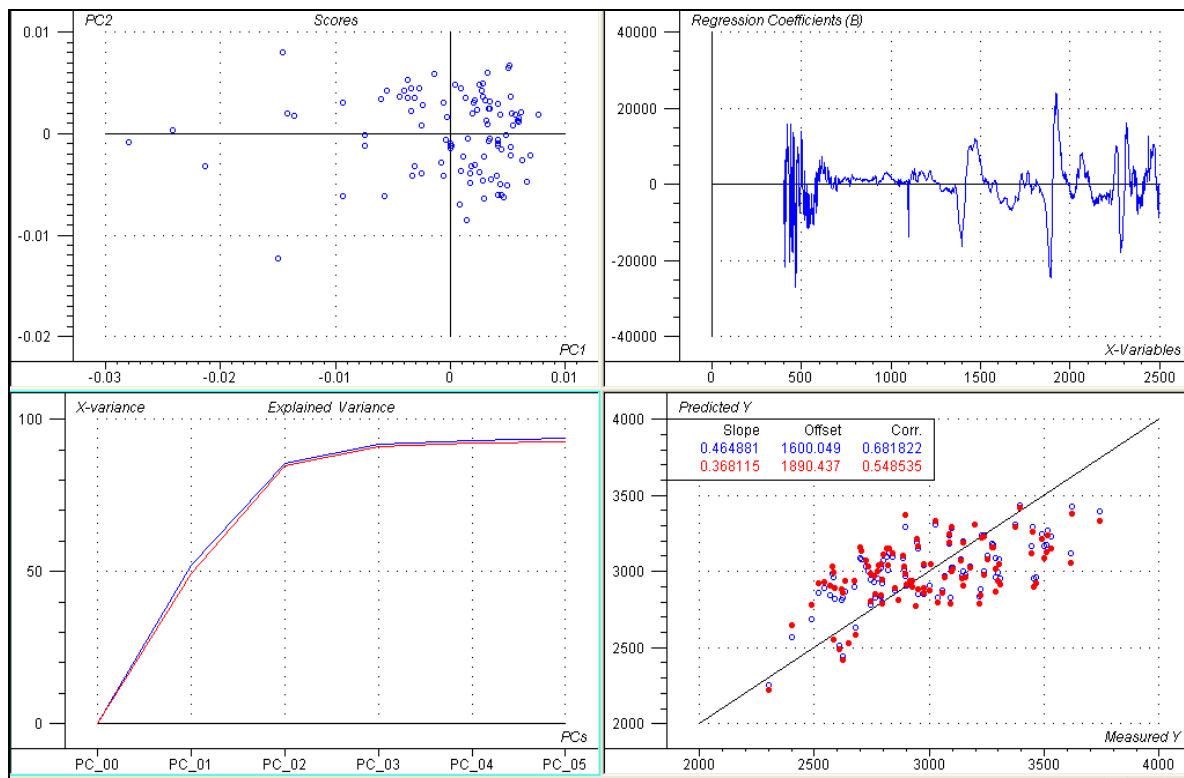


9.7 MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A MADEIRA DE *Pinus greggii*

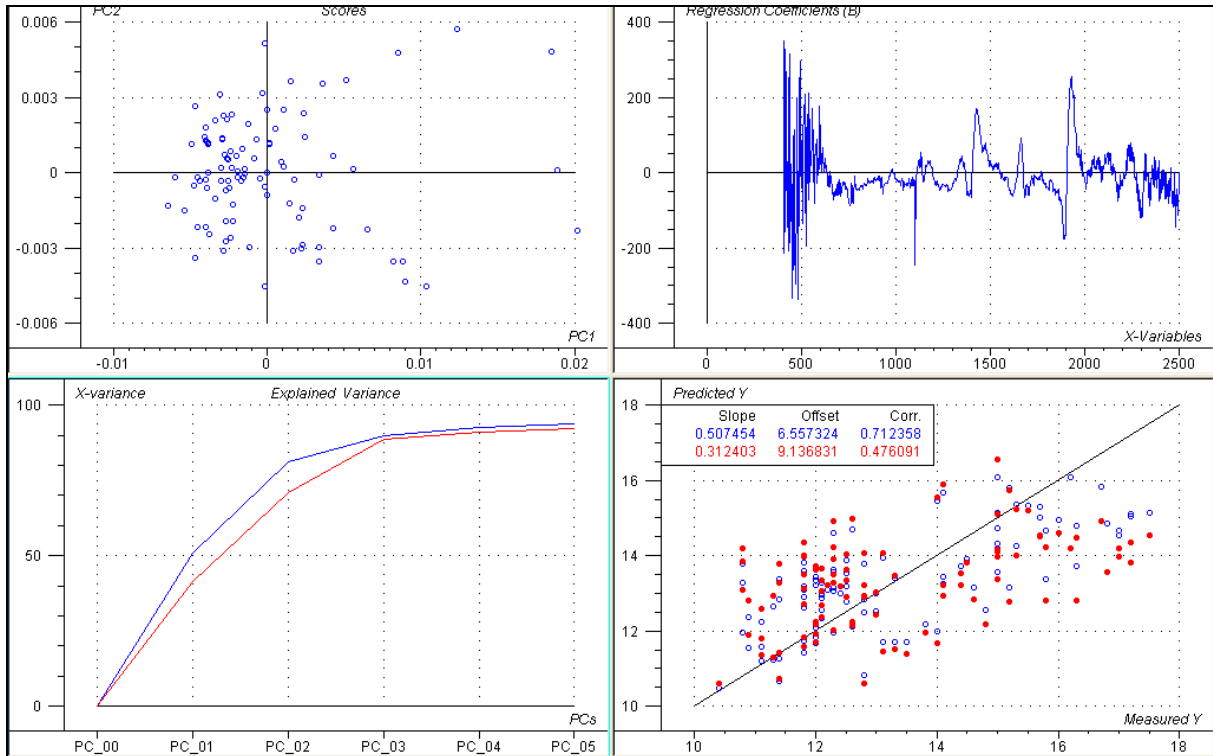
9.7.1 Massa específica da madeira – Modelo (Emsc+D1)



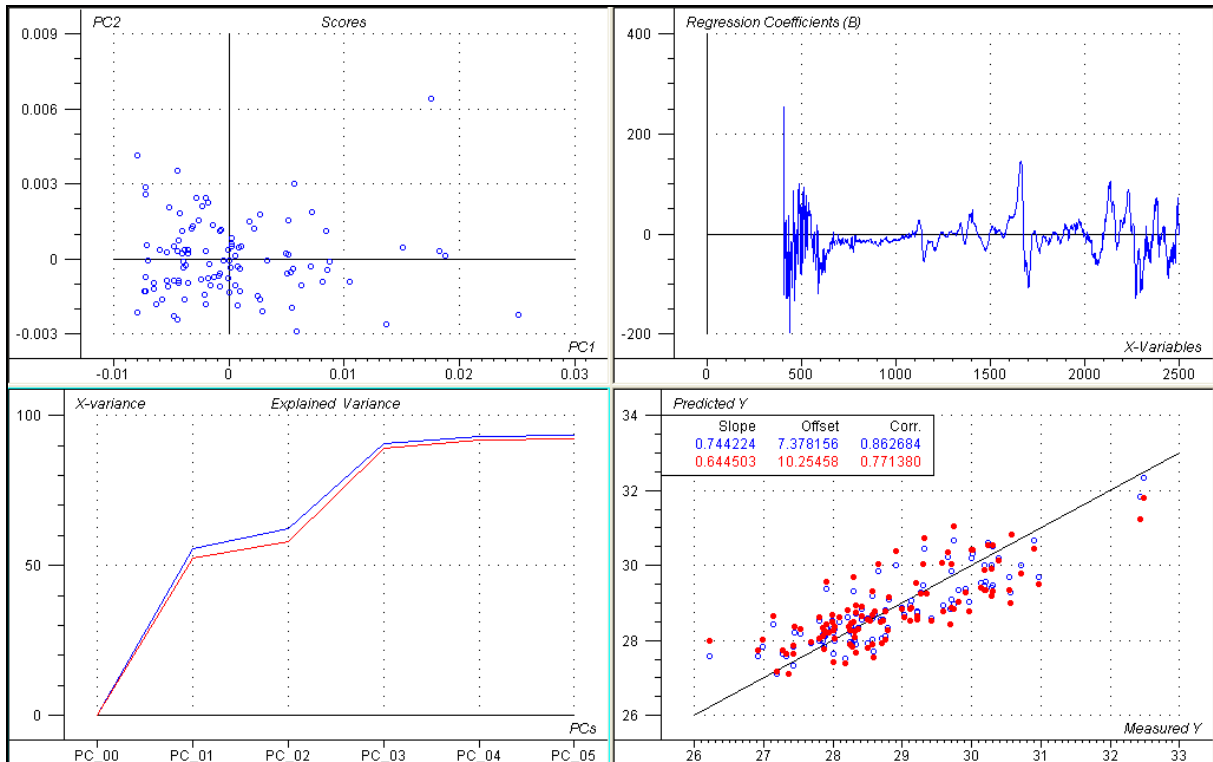
9.7.2 Comprimento dos traqueóides – Modelo (Emsc+D1)



9.7.3 Espessura da parede dos traqueóides – Modelo (Emsc+D1)

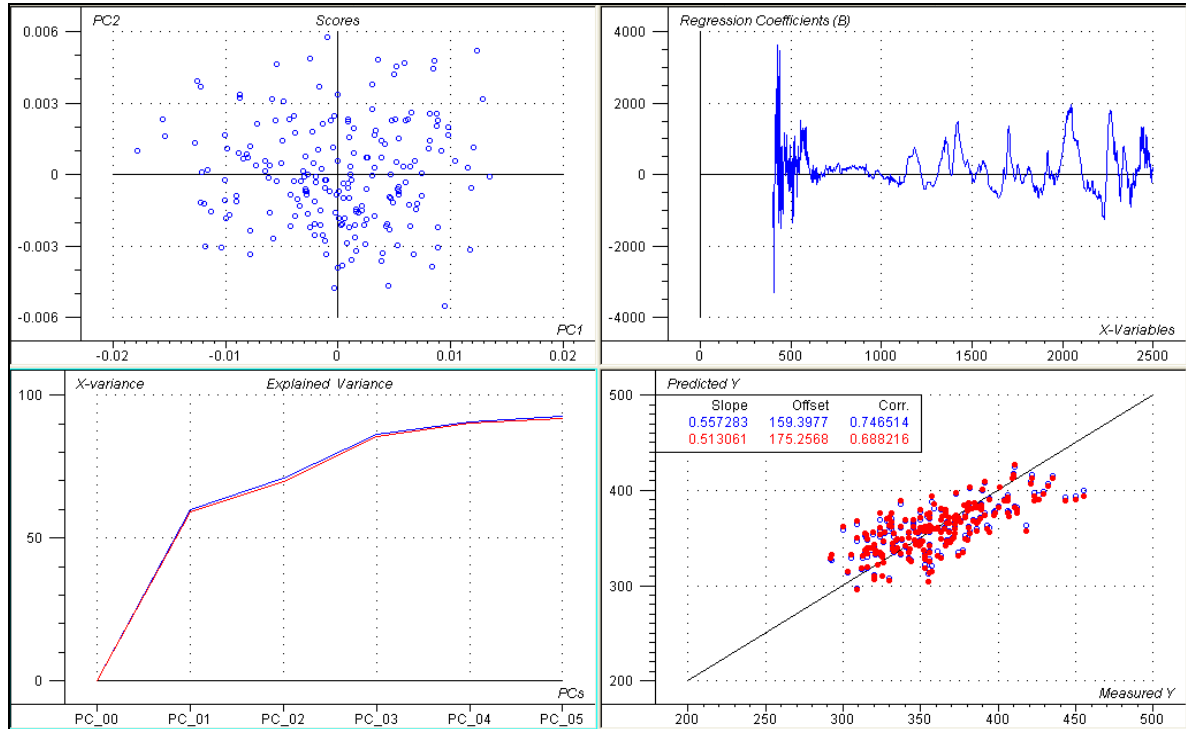


9.7.4 Teor de lignina da madeira – Modelo (Emsc+D1)

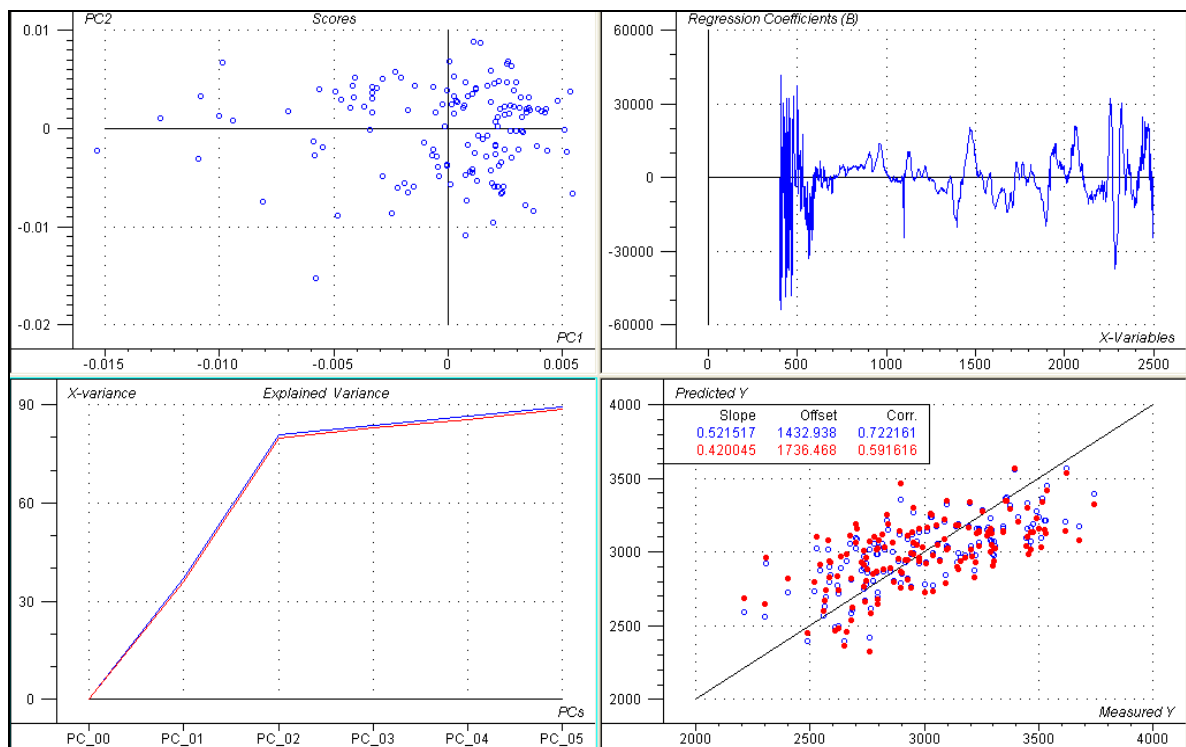


9.8 MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A MADEIRA DE *Pinus taeda* e *Pinus greggii* – CATEGORIA GERAL

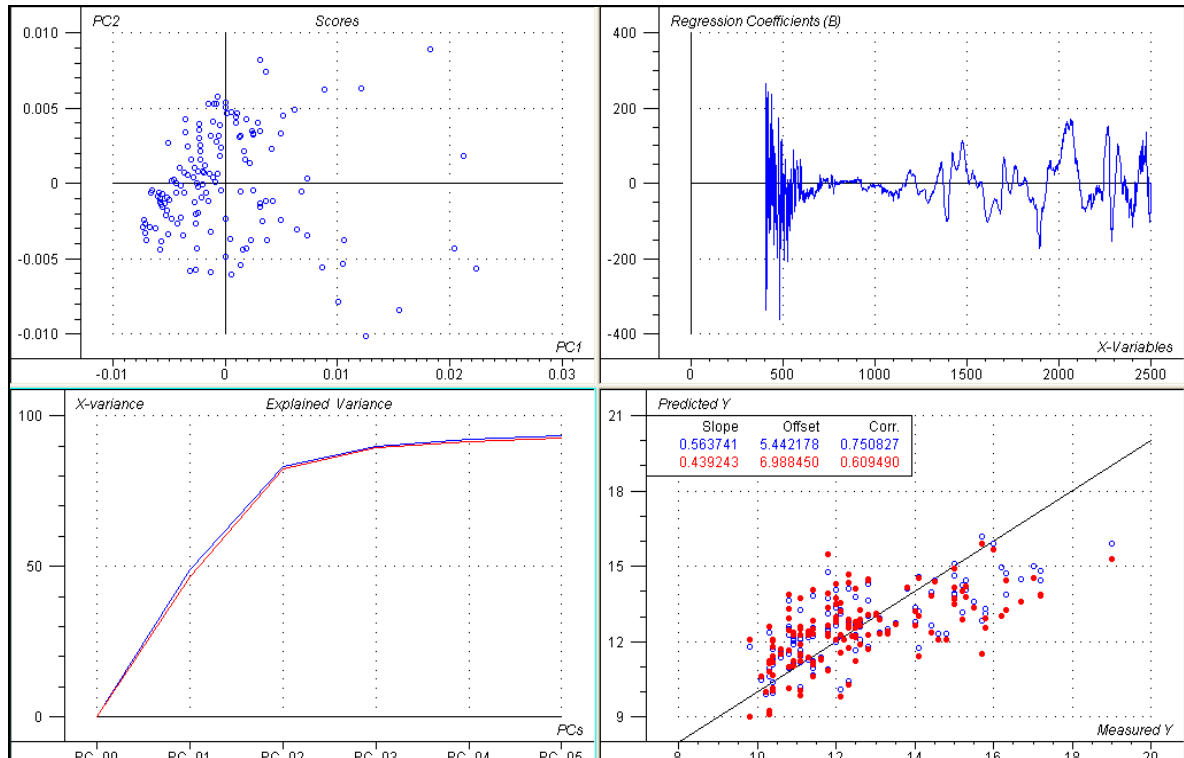
9.8.1 Massa específica da madeira – Modelo (ED1)



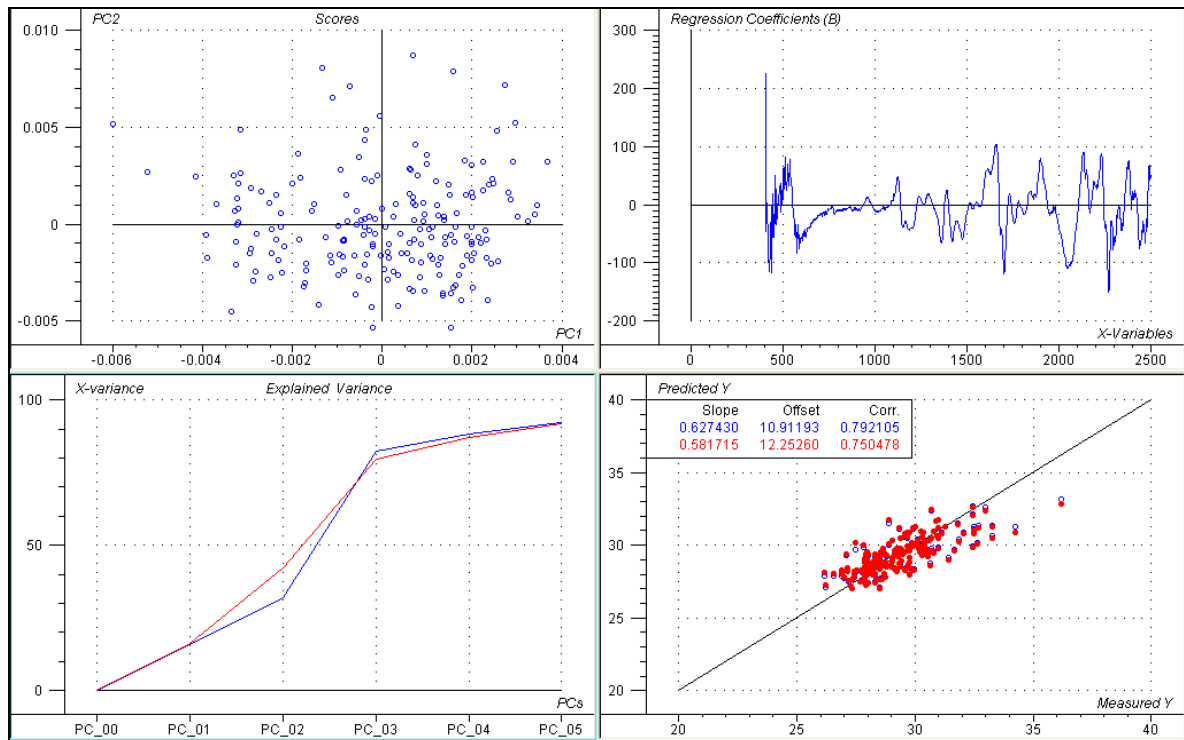
9.8.2 Comprimento dos traqueóides – Modelo (Emsc+D1)



9.8.3 Espessura da parede dos traqueóides – Modelo (Emsc+D1)

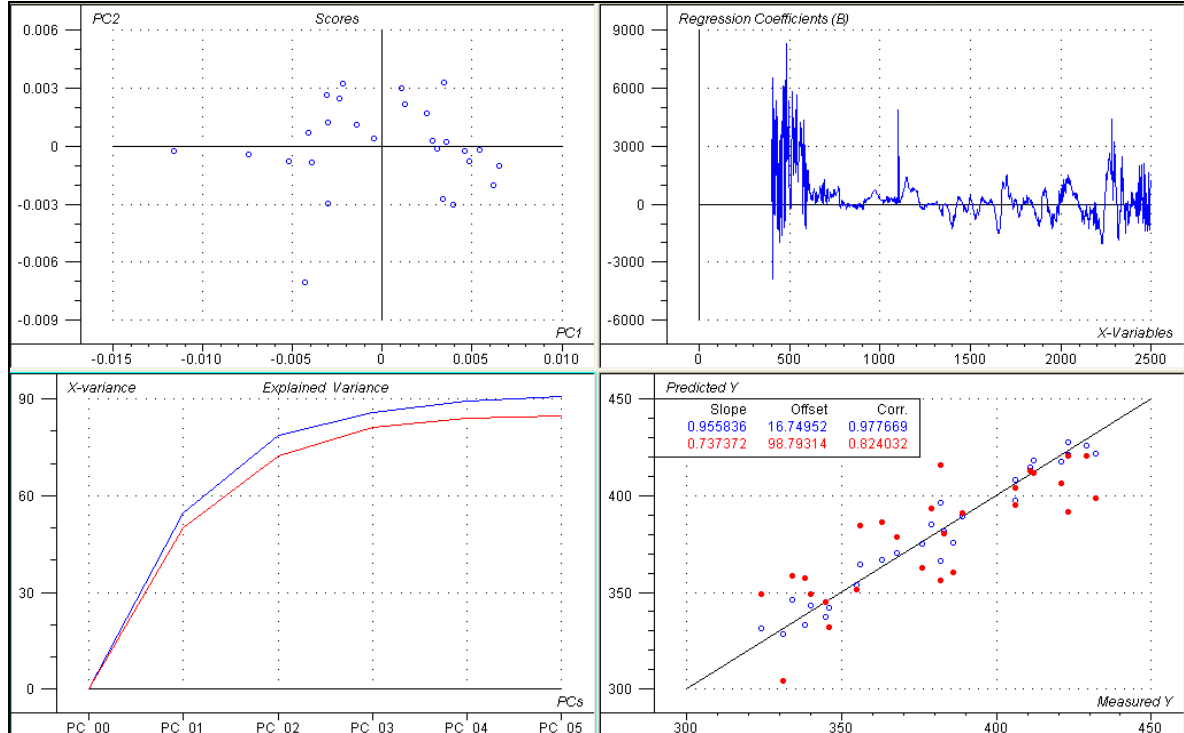


9.8.4 Teor de lignina da madeira – Modelo (ED1)

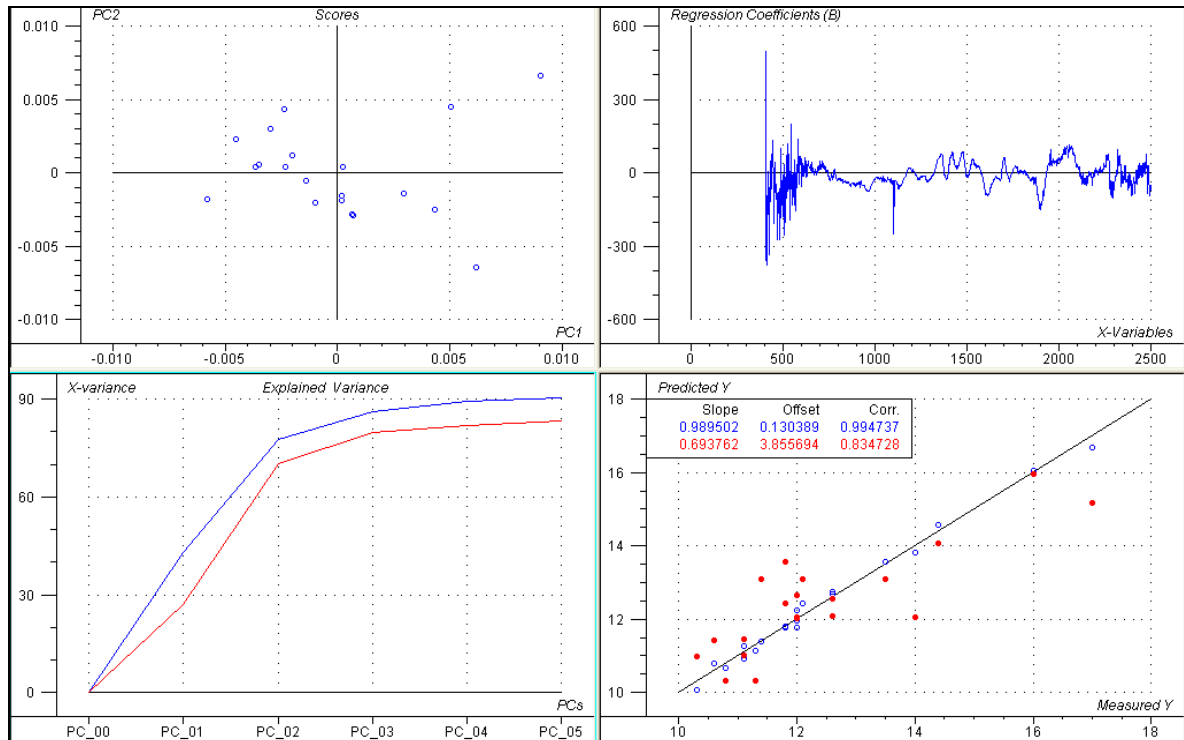


9.9 MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A MADEIRA DE *Pinus taeda* e *Pinus greggii* A PARTIR DAS AMOSTRAS DO DAP- CATEGORIA GERAL

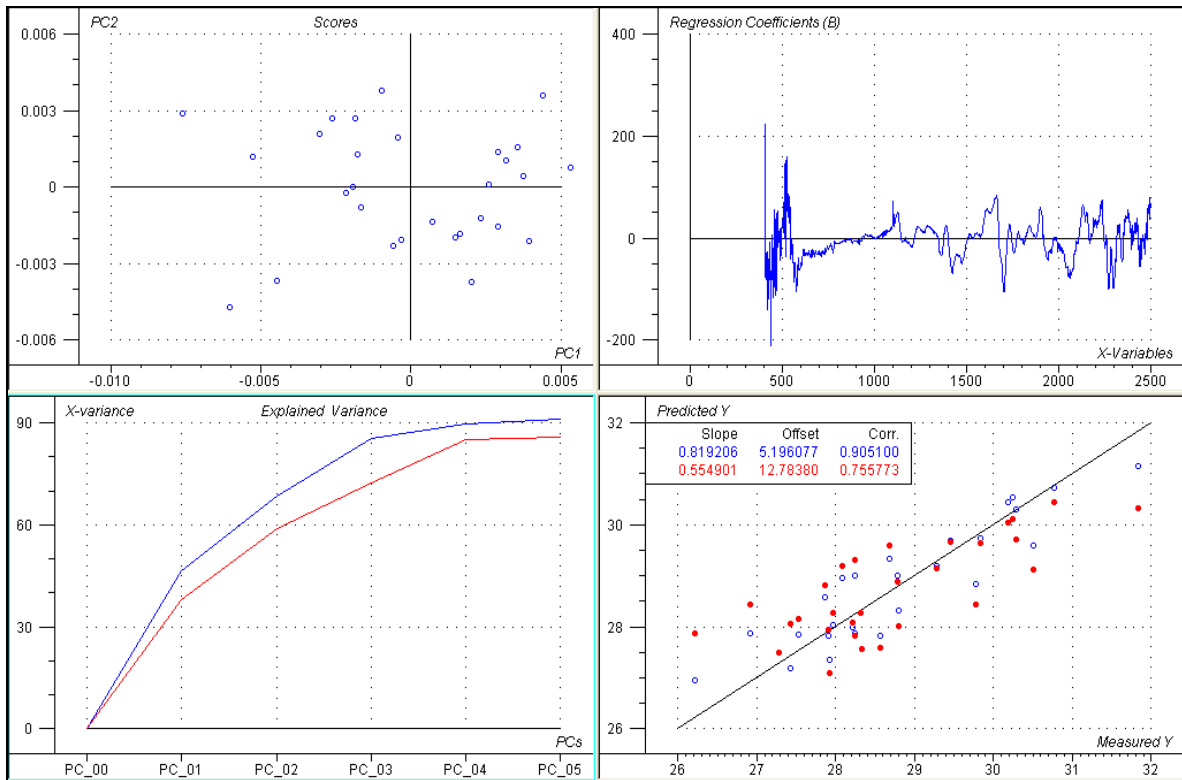
9.9.1 Massa específica da madeira – DAP - Modelo (Emsc+D1)



9.9.2 Espessura da parede dos traqueóides – DAP – Modelo (Emsc+D1)

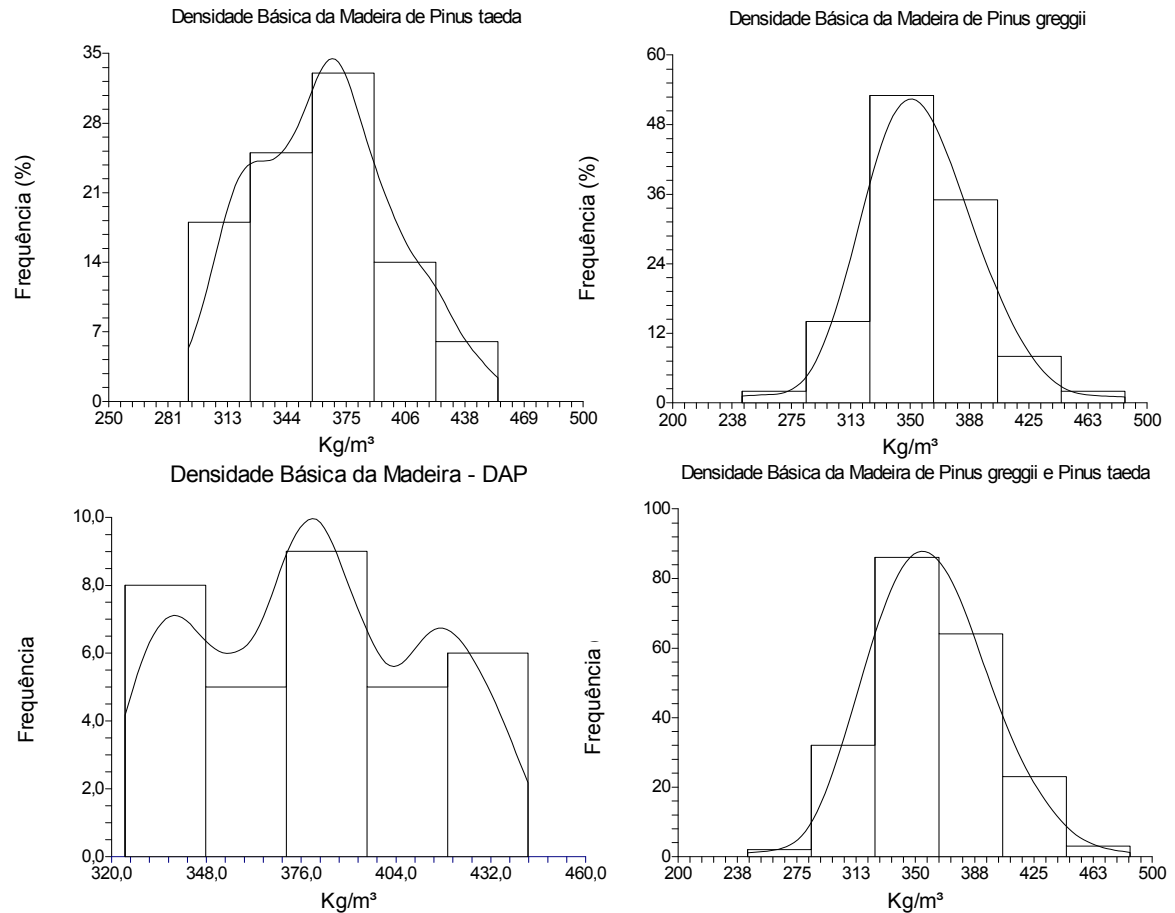


9.9.3 Teor de lignina da madeira - DAP – Modelo (Emsc+D1)

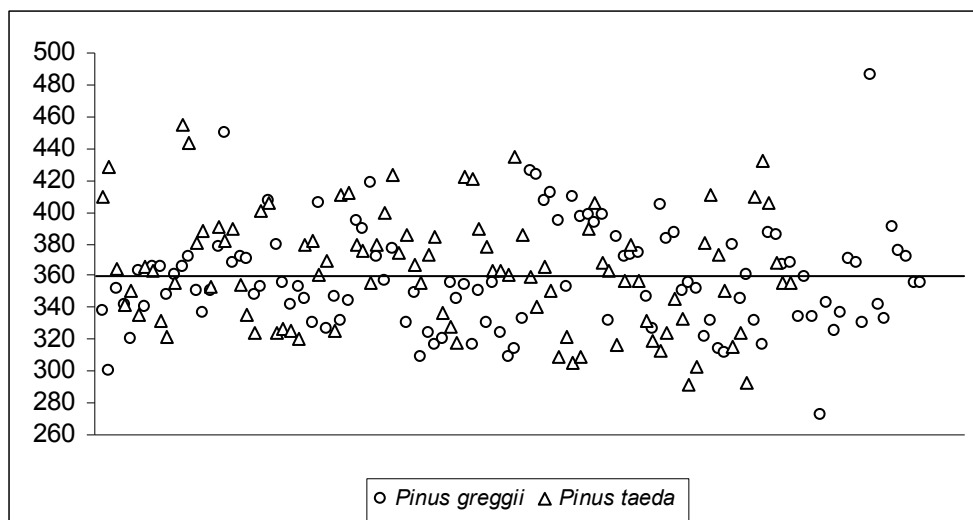


9.10 DISTRIBUIÇÃO DE FREQUÊNCIAS E NORMALIDADE DAS PROPRIEDADES DA MADEIRA MEDIDAS EM LABORATÓRIO

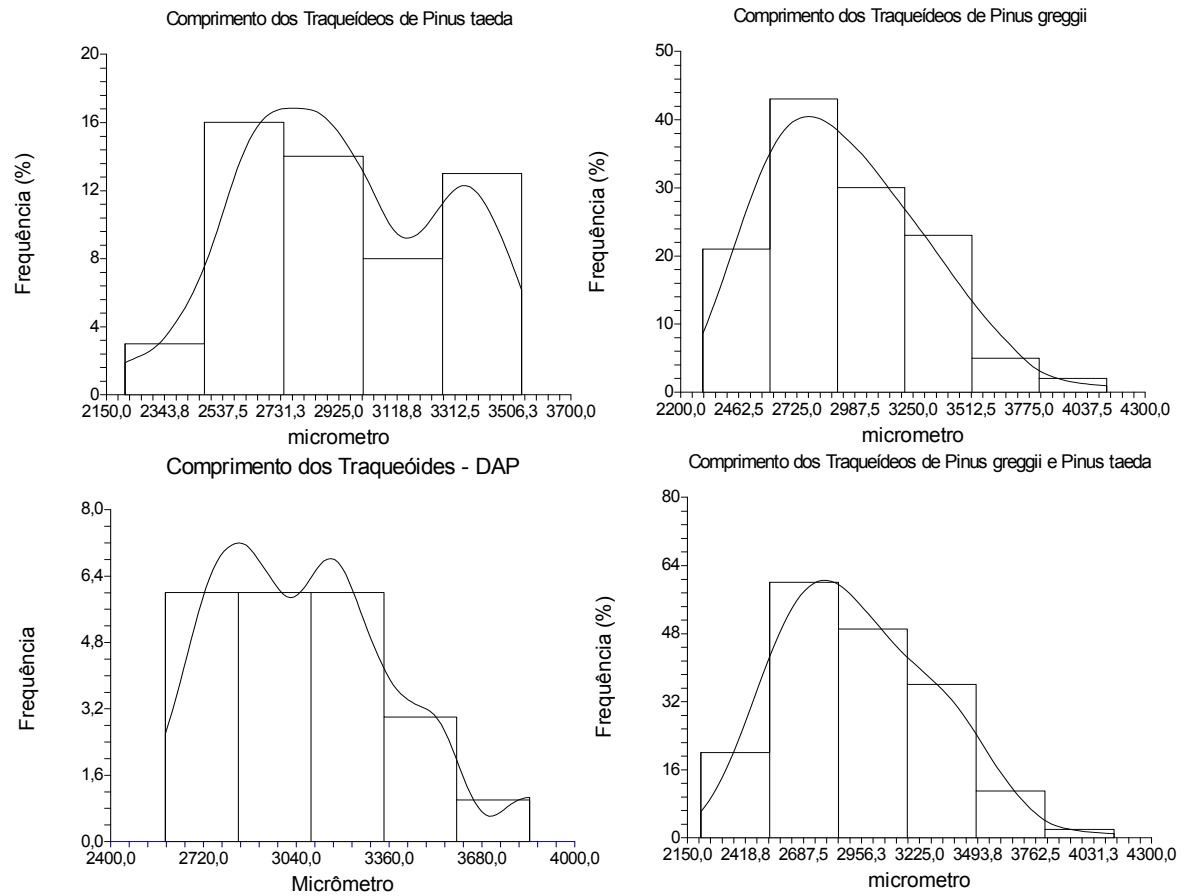
9.10.1 Massa Específica da madeira



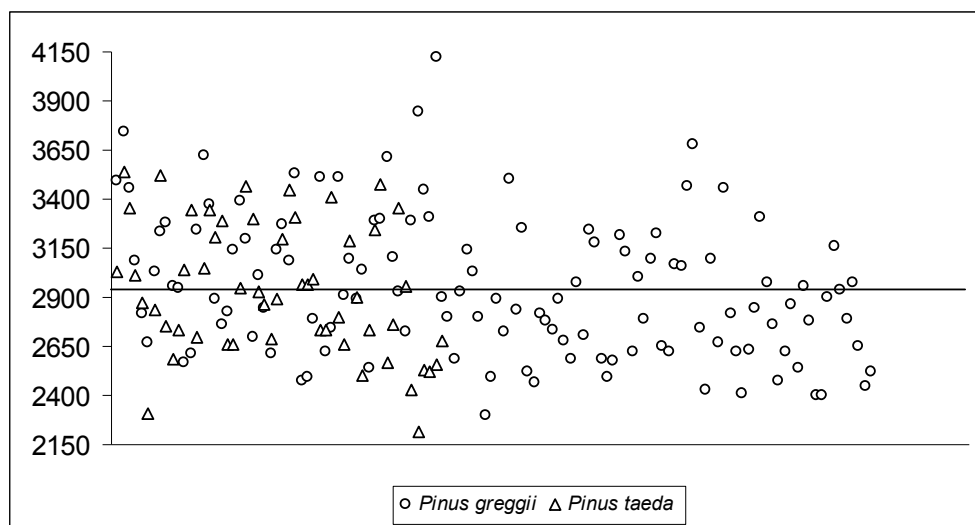
9.10.2 Dispersão dos valores de massa específica da madeira em função do total de amostras



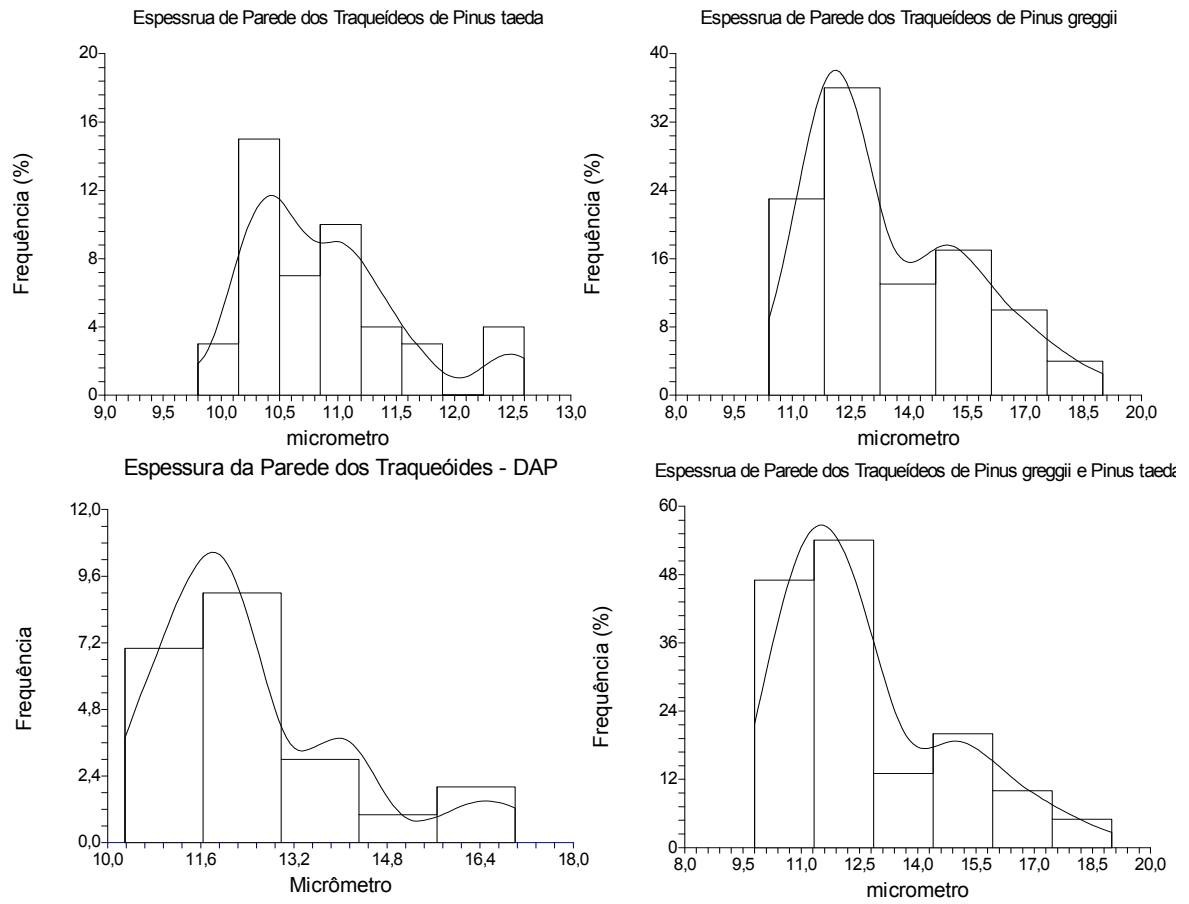
9.10.3 Comprimento dos traqueóides



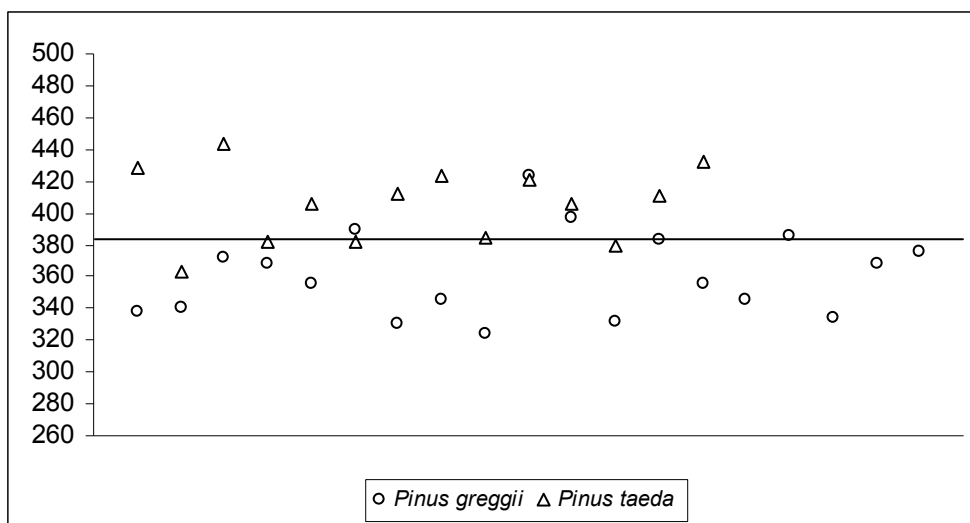
9.10.4 Dispersão dos valores do comprimento dos traqueóides da madeira em função do total de amostras



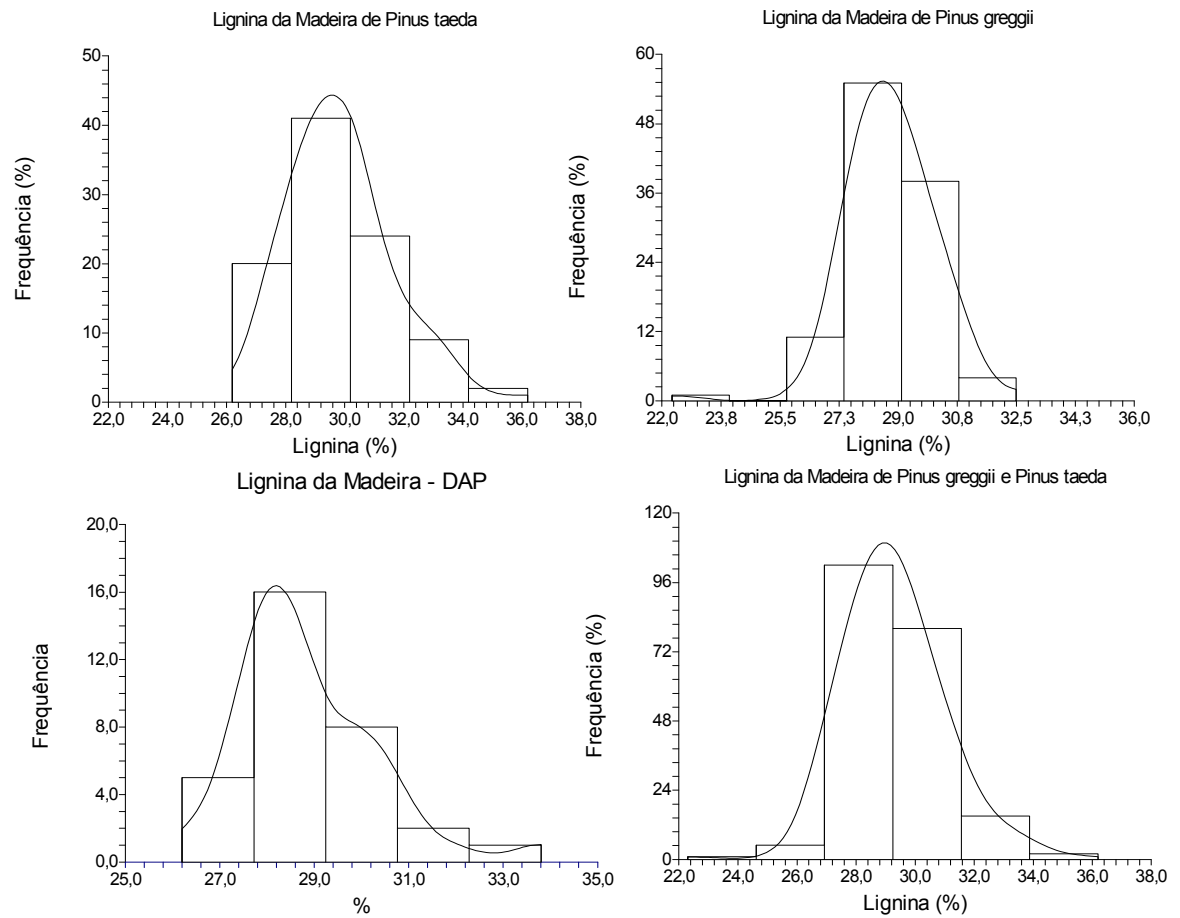
9.10.5 Espessura da parede dos traqueóides



9.10.6 Dispersão dos valores de espessura da parede dos traqueóides da madeira em função do total de amostras



9.10.7 Teor de lignina da madeira



9.10.8 Dispersão dos valores do teor de lignina da madeira em função do total de amostras

