

NOVAS TECNOLOGIAS APLICADAS AO SETOR FLORESTAL

Dra. Graciela Ines Bolzon¹²

O setor florestal brasileiro desempenha papel importante na economia do país, e suas indústrias precisam alcançar a excelência na qualidade dos produtos para conquistar o mercado consumidor. O desenvolvimento de novas tecnologias, bem como o aprimoramento de técnicas já conhecidas é o modo mais eficiente de melhorar a qualidade dos produtos fabricados pela indústria florestal e conseqüentemente utilizar de forma racional o potencial madeireiro que o Brasil e os países da América Latina disponibilizam. É crescente a necessidade de novas tecnologias relacionadas à caracterização tecnológica da madeira de espécies florestais, atualmente realizada por meio de ensaios destrutivos. A utilização de tecnologias alternativas não destrutivas tem se mostrado eficiente na caracterização e na avaliação da qualidade da madeira. Este capítulo objetiva a utilização de técnicas não destrutivas: análise de imagem e colorimétrica, espectroscopia no infravermelho próximo (*Near Infrared Spectroscopy NIRS*), ondas ultrassônicas e outros métodos importantes de caracterização aplicados ao setor florestal, e em função do rápido desenvolvimento tecnológico atual, da facilidade de uso e custos reduzidos de aplicação se comparado a outras técnicas, explora mais os conceitos e aplicações da técnica de NIRS.

A indústria de madeira mecanicamente processada frequentemente depara-se com problemas de qualidade dos seus produtos. Estes problemas são decorrentes da variabilidade natural da madeira. Dentro de uma mesma árvore surgem variações nas propriedades no sentido medula-casca, assim como no sentido base-topo. A indústria madeireira também sofre com o problema da classificação dos defeitos de sua matéria prima. Dentre os defeitos mais comuns podemos citar os nós, a inclinação da grã, esmoado, manchas enzimática e de fungos, presença de medula, rachaduras e madeira de reação. Hoje, a determinação das

¹² Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal Setor de Ciências Agrárias Universidade Federal do Paraná. Brasil. E-mail: gbmunize@ufpr.br

propriedades é quase sempre feita por amostragens ou usando métodos manuais que não mais atendem às crescentes exigências de qualidade do mercado.

É para atender demandas como esta que o desenvolvimento de novas e sofisticadas técnicas instrumentais e metodologias de caracterização que possibilitem análises em tempo real (*on-line*) e determinação de várias propriedades simultaneamente, de maneira não destrutiva, vêm se tornando cada vez mais conhecidas e exploradas pelas indústrias, permitindo dessa forma adequada caracterização da madeira, de forma mais fácil, rápida e precisa. Nestes ensaios não destrutivos, as informações sobre o material são obtidas por medidas indiretas, o que reduz o custo e o tempo despendido nas análises de rotina em laboratórios. Dentre os métodos não destrutivos, a espectroscopia, no modo de reflexão, destaca-se por ser técnica de obtenção rápida de resultados e possibilidade de análises *on-line*, ou em tempo real, demonstrando ser ferramenta adequada para a gestão e tomada de decisões no processo produtivo das indústrias.

As análises quantitativas que eram realizadas na maioria das vezes por "via úmida" como titulação, precipitação e reações específicas, que são demoradas e muitas vezes pouco precisas, estão cada vez mais sendo substituídas por técnicas instrumentais como: Ressonância Magnética Nuclear, Espectroscopia no Infravermelho, Espectroscopia no Visível/Ultravioleta, Espectroscopia de Massa, Cromatografia, Polarografia, Análise por Injeção em Fluxo, dentre outras técnicas que aliam a velocidade de análise com uma boa qualidade de resultados. Nessas técnicas instrumentais não é obtida uma informação direta do resultado, mas sim uma grande quantidade de sinais (curvas, picos) que podem ser tratados e analisados para uma possível quantificação dos compósitos presentes e para inferências de qualidade e outras propriedades físicas e estruturais.

Termogravimetria / Termogravimetria derivada (TG/DTG)

As técnicas de análises térmicas medem variações de um determinado parâmetro em função da temperatura (aquecimento ou resfriamento) ou como uma função do tempo a uma temperatura constante. Fornecem resultados em forma de curvas, as quais têm as informações a respeito da variação do parâmetro medido.

A análise térmica é uma técnica que tem sido usada amplamente para a caracterização produtos de madeira (polímeros, compósitos). Mede as mudanças de entalpia associadas ao aquecimento, recozimento, cristalização, e outros efeitos pelo tratamento térmico dos polímeros, incluindo a polimerização, degradação e mudanças químicas.

A definição das técnicas para a análise térmica foi originalmente proposta pelo Comitê de Nomenclatura da Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA), foi adotada pela Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM) e é definida como: Grupo de técnicas nas quais as propriedades físicas ou químicas de uma substância é medida em função da temperatura enquanto a substância esta sujeita a um programa de temperatura controlado e sob uma atmosfera..

As técnicas termoanalíticas utilizadas com maior frequência na caracterização são: a) termogravimetria (TG), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a análise térmico-dinâmico-mecânico (DMTA ou DMA).

Em tempos recentes, a rápida evolução dos produtos de madeira, polímeros e plásticos foi impulsionada pelo desenvolvimento das técnicas e instrumentos. As técnicas de análises térmicas tem recebido muita aceitação por serem medidas precisas, rápidas e simples para estudar fenômenos de fusão, transição vítrea, cristalização, além de acompanhar processos de cura, degradação e oxidação.

A termogravimetria (TG) mede a variação em massa de um material submetido ao aquecimento. É uma técnica na qual o peso de uma amostra se mede continuamente em função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra está submetida a um programa controlado de aquecimento ou resfriamento. Utiliza-se uma termobalança que registra o ganho ou perda de massa que ocorre na amostra. Na curva TG a ordenada é representada usualmente em porcentual de massa %pp em vez de total proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas em uma base normalizada. No eixo das abscissas se representa a temperatura ou tempo.

A variação de peso pode ser representada em miligramas ou em porcentagem da amostra original. Outra forma de representar os dados em termogravimetria é por meio da chamada termogravimetria Derivada (DTG) que é um recurso matemático que fornece a primeira derivada da curva de peso, em função de temperatura ou tempo. O registro é a curva termogravimétrica derivada ou curva

DTG. A área dos picos sob a curva DTG é proporcional à perda de massa naquele evento térmico.

Com a curva TG é possível obter informação quanto à estequiometria, estabilidade térmica da amostra, composição e estabilidade de compostos intermediários, curvas de adsorção e desorção, determinação de umidade, volatilidade, composição de cinzas, estudos da desidratação e da higroscopicidade, corrosão de materiais em varias atmosferas, degradação térmica oxidativa de substâncias poliméricas, bem como a composição do produto final.

Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA/DMA)

A viscoelasticidade é um comportamento muito especial dos materiais poliméricos e é estudada através da análise DMTA ou DMA. Ao receber uma solicitação mecânica um corpo físico pode responder de duas formas: escoar se deformando indefinidamente como é típico de líquidos ou responder com uma força contraria oposta à solicitação, sem sofrer deformações como é típico de sólidos.

O comportamento viscoelástico é observado em sólidos de estrutura semicristalina como os materiais poliméricos. Ao serem solicitados mecanicamente eles respondem com uma deformação associada ao componente viscoso e também com uma força contrária à solicitação aplicada associada ao componente elástico.

Difractometria de raios X (DRX)

Os raios X foram descobertos em 1895 por Roentgen na Universidade de Wurzburg na Alemanha. Embora sua natureza não fosse ainda bem conhecida (daí a nome de raios X), eles foram, devido à sua alta penetração, quase que imediatamente utilizados para estudar a estrutura interna de corpos opacos (radiografia).

Os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios X é

fazendo com que um elétron de alta energia (gerado no catodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (anodo). Ao aumentar o diferencial de potencial entre os terminais do tubo, aumenta-se a intensidade e a faixa de comprimentos de onda produzidos pelo tubo. Assim, é produzido um espectro característico.

O método de difração é de grande importância na análise micro-estrutural. Este método fornece informação sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais de um produto. Também permite determinar a estrutura cristalina em materiais e sua fração (porcentual) cristalina. E é também uma poderosa ferramenta para investigar os arranjos de átomos e moléculas.

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização micro-estrutural de materiais cristalinos e semicristalinos, encontrando aplicações em diversas áreas de conhecimento, como ciência de materiais, engenharia metalúrgica, química e muitas outras mais.

Como a forma da célula e o ângulo das microfibrilas afetam a difração, esta técnica pode ser usada para determinar a densidade da madeira, os valores dos ângulos médios microfibrilar helicoidais e para estimar quantitativamente a quantidade de celulose cristalina e as dimensões dos cristálitos nas várias camadas de fibras de madeira da parede celular, gerando aplicações que vão desde a determinação do módulo de elasticidade para madeiras estruturais e o rendimento de polpa, uma importante medida para a indústria de celulose e papel.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As propriedades dos materiais podem ser estudadas também pelas características de suas micro-estruturas. A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta largamente utilizada para isso. O MEV geralmente é usado com amostras espessas, ou seja, basicamente não transparentes a elétrons. Uma alta resolução que pode ser atingida a uma grande profundidade de foco, resultando imagens com aparência tridimensional. Através do MEV se pode observar a morfologia do polímero, sua orientação e as possíveis mudanças, por exemplo, a plastificação.

O principal aspecto de formação da imagem do MEV, é um feixe altamente focado em um pequeno diâmetro (5 nm) que é seqüencialmente escaneado sobre a superfície da amostra em um campo regular de exploração sob o comando da bobina eletromagnética provida de um campo coluna. Em um MEV, imagens são normalmente produzidas usando sinais obtidos dos elétrons secundários.

Uma das aplicações de técnicas de MEV, ora em desenvolvimento, é a utilização de varredura em amostras de troncos obtidos em florestas plantadas, para a determinação dos atributos de qualidade da madeira, como a largura do anel e da densidade da madeira, a percentagem de madeira juvenil e a morfologia do ramo. O conjunto de informações obtido pode ser compilado em um banco de dados e juntamente com os dados de indicadores de local, das práticas silviculturais aplicadas, os rendimentos da classe de madeira e as propriedades mecânicas da madeira serrada, podem contribuir com novas pesquisas voltadas a desenvolver melhores modelos de crescimento das árvores e ajudar os profissionais da indústria florestal a melhorar a gestão florestal e a redução dos impactos ambientais. Outra aplicação é a capacidade de poder olhar para dentro de troncos e detectar defeitos importantes. Isto tem o potencial para maximizar o aproveitamento da madeira, e aumentar significativamente o valor agregado nos produtos de madeira.

Determinação das propriedades pelo resistógrafo

O Resistograph® (resistógrafo), inicialmente desenvolvido para avaliar defeitos internos em árvores, evoluiu a técnica para a predição de densidade básica obtida através da correlação desta com a resistência à penetração na madeira. Esta resistência da madeira à penetração, é medida usando-se uma broca especial de 3 mm de diâmetro e comprimento variável. Essa resistência registrada através de variações na intensidade do torque aplicado à broca, é correspondente às variações estruturais da parede celular, do lenho inicial e tardio e também a condições de crescimento da árvore. Denominada de amplitude, esta resistência pode ser correlacionada com a densidade básica da madeira, e, assim, medições rápidas com o resistógrafo podem prever a mesma. O resistógrafo permite estimar a densidade básica, a sanidade (ataque de brocas e cupins) e as propriedades mecânicas da madeira.

Determinação das propriedades pelo Pilodyn®

O Pilodyn é um instrumento inicialmente desenvolvido na Suíça para medir a degradação, ou estado de podridão, em postes telefônicos de madeira.

Método indireto e não destrutivo para determinar a densidade básica da madeira tem sido eficaz na avaliação de grande número de espécies -

As medições com o Pilodyn, que mede a resistência à penetração na madeira do pino desse aparelho ao aplicar uma força precisa, são tomadas na circunferência do tronco das árvores vivas, em uma sequência com duas opostas dentro da linha e duas opostas entre as linhas de plantio. A profundidade a que o pino penetra é indicado no aparelho e é inversamente proporcional à densidade da madeira.

Os resultados obtidos com a estimativa da densidade relativa da madeira, permitem, de forma rápida e com menores custos, classificar diferentes seleções genéticas, como por exemplo clones, famílias, lotes de sementes e procedências, bem como selecionar as melhores espécimes e o descarte de árvores com densidades indesejadas ao objetivo.

Outra aplicação importante em florestas plantadas, é que a medição periódica detecta alterações não naturais na densidade da madeira contribuindo para a detecção precoce de doenças.

Também pode ser usado, de forma rápida e eficiente, para testar e classificar madeiras cortadas.

Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) vem sendo utilizada como método não destrutivo que permite obter informações qualitativas e quantitativas dos constituintes da biomassa através da interação das ondas eletromagnéticas da região do espectro do infravermelho próximo com a amostra. A técnica está presente em praticamente todas as áreas, por ser capaz de prever as propriedades de diferentes materiais e devido ao nível de desenvolvimento que esta tecnologia atingiu nos últimos anos. A espectroscopia NIR, com uma ampla diversidade de aplicações onde se destacam as áreas agrícolas, florestal, médica, têxtil, cosméticos, polímeros, tintas, ambiental,

petroquímica e farmacêutica, tem se mostrado uma ferramenta rápida e eficiente para substituição dos diversos ensaios que determinam a qualidade da madeira como também um método não destrutivo robusto, confiável e de fácil utilização.

O termo espectroscopia designa métodos analíticos, em que se estuda a interação de radiações eletromagnéticas com as moléculas. No caso da espectroscopia no infravermelho, esta tem por base os movimentos relativos dos átomos numa molécula, isto é, as suas vibrações (Alcácer, 2007). Assim, esta espectroscopia detecta a radiação que é absorvida pelas ligações vibracionais moleculares, resultando em informações espectrais que podem fornecer resultados eficientes para a determinação de moléculas orgânicas e variáveis qualitativas da amostra.

Frederick William Herschel, astrônomo e músico inglês, foi o responsável pela descoberta da região do infravermelho próximo, em 1800. Sabia-se que os espectros no infravermelho armazenavam uma gama de informações sobre a amostra e, portanto, apresentavam elevado potencial para serem empregados nos mais diversos tipos de análises químicas e/ou físicas.

Na década de 30 foram registrados relatos da utilização desta técnica, porém, merece destaque, pela importância dos seus trabalhos, o grupo de pesquisadores de Karl Norris, que durante a década de 60 iniciaram suas pesquisas aplicando a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) como novo método de determinação da umidade em produtos agrícolas (Bokobza, 1998). Após os trabalhos de Karl Norris, a técnica NIRS foi fortemente impulsionada nas décadas de 80 e 90 pelo avanço da instrumentação relacionada ao método e desenvolvimento dos microcomputadores, participando do nascimento da Quimiometria, ciência que utiliza em conjunto os métodos matemáticos, estatísticos e informáticos com a finalidade de obter informações quimicamente relevantes a partir dos dados químicos medidos, e representar e apresentar essa informação (Wold e Sjöström, 1998).

O espectro da radiação eletromagnética abrange as ondas de rádio, as micro-ondas, o infravermelho, a luz visível, os raios ultravioletas, os raios X e os raios gama. O Infravermelho Próximo (NIR, do inglês, *Near Infrared*) é a denominação dada à região do espectro eletromagnético “mais próximo” à região visível, onde as vibrações moleculares que resultam em transições harmônicas (*overtones*) são responsáveis pela absorção nesta região (Burns e Ciurczak, 2008).

A técnica NIR é baseada na espectroscopia vibracional e consiste na exposição de várias amostras à radiação eletromagnética na região de comprimento de onda, que varia de 750 a 2.500 nm, para se obter os espectros de absorbâncias. Pode ser feita, então, a correlação destes com os resultados de análises laboratoriais convencionais para a geração de um modelo estatístico de forma a explicar a maioria das informações contidas nos espectros (Williams e Norris, 2001). Por meio desta ferramenta são obtidas informações qualitativas e quantitativas dos constituintes químicos da biomassa decorrente da interação da onda eletromagnética do infravermelho próximo com a amostra (Pasquini, 2003). Para a caracterização de uma amostra desconhecida, basta a obtenção de seu espectro e o uso do modelo estatístico previamente construído para a predição ou classificação de suas propriedades.

A região espectral do infravermelho compreende o intervalo de comprimento de onda de 0,78 µm até 1000 µm (12.800 a 10 cm^{-1}). O espectro infravermelho pode ser dividido em infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near Infrared*), médio (MIR, do inglês, *Middle Infrared*) e distante (FAR, do inglês, *Far Infrared*) (Tabela 2) (Holler, 2009; Silverstein *et al.*, 2007).

Tabela 1. Regiões espectrais do infravermelho

Região Espectral	Número de Onda (cm^{-1})	Comprimento de Onda (nm)	Frequência (Hz)
Próximo (NIR)	12.800 a 4.000	780 a 2.500	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio (MIR)	4.000 a 200	2500 a 5000	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante (FAR)	200 a 10	5000 a 100.000	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

Fonte: Skoog *et al.*, 2006.

Para absorver uma radiação infravermelha uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional, nessas circunstâncias, o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. O momento de dipolo é determinado pela magnitude da diferença de carga e pela distância entre dois centros de carga. No entanto, não ocorre variação no momento de dipolo durante a vibração ou rotação de espécies

homonucleares, tais como O₂, N₂ ou Cl₂, o que impede estas moléculas de absorver radiação no infravermelho (Holler, 2009).

Quando uma molécula dicotômica vibra, ocorre uma variação regular do momento dipolar e surge um campo que pode interagir com o campo elétrico associado à radiação (Rohwedder, 2006).

As características de uma vibração atômica podem ser aproximadas por um modelo mecânico, que considera que a ligação entre duas massas (átomos) é feita por uma mola, em que a frequência de vibração da mola é descrita pela Lei de Hooke. A perturbação de uma dessas massas ao longo do eixo da mola resulta em uma vibração chamada movimento harmônico simples. As vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos, vibração de deformação axial ou estiramento (*stretching*) e vibração de deformação angular (*bending*), podendo estas deformações ser simétricas ou assimétricas. As deformações de estiramento são oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, e as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre o plano que contém a ligação e um plano de referência. As vibrações de deformação angular podem ser de quatro tipos: simétrica no plano (*scissoring*), assimétrica no plano (*rocking*), simétrica fora do plano (*wagging*) e assimétrica fora do plano (*twisting*) (Figura 14) (Pavia *et al.*, 2010, Ozaki *et al.*, 2007).

A espectroscopia de infravermelho próximo gera espectros que apresentam sobretons (*overtones*) de vibrações fundamentais e bandas de combinações de vibrações fundamentais. As bandas de combinação ocorrem quando dois modos vibracionais são excitados simultaneamente e as duas frequências vibracionais (ν_1 e ν_2) acoplam-se em uma molécula, originando uma nova frequência de vibração dentro da molécula (Naes *et al.*, 2002; Kellner *et al.*, 2004).

O espectro NIR contém informações relacionadas com a diferença entre as forças de ligações químicas, espécies químicas presentes, eletronegatividade e a ligação de hidrogênio. A luz pode interagir com a amostra por meio de reflexão, refração, absorção, espalhamento, difração e transmissão. A perda no sinal pode ocorrer por refletância difusa especular, espalhamento interno e uma completa absorção (Scafi, 2001).

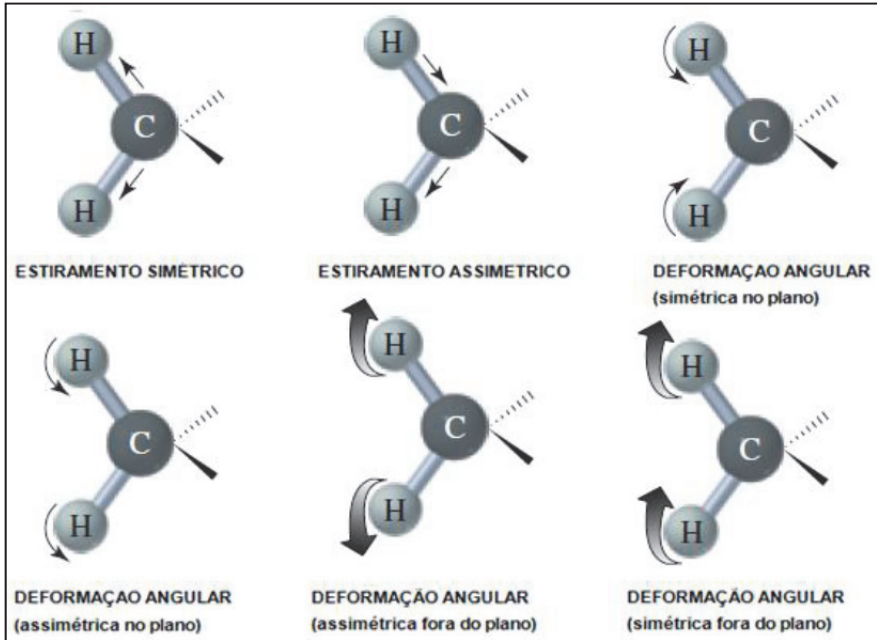


Figura 1. Diferentes formas de vibrações moleculares de deformação
 Fonte: Bruice, 2006.

O espectro no infravermelho médio apresenta vibrações fundamentais, onde as bandas são intensas e bem definidas. O espectro infravermelho médio pode ser subdividido em duas regiões, sendo a região de 4.000 a 1.400 cm^{-1} , correspondente a bandas de absorção da maioria dos grupos funcionais. Já a região de 1.400 a 600 cm^{-1} é conhecida como região de impressão digital, onde cada substância apresenta um padrão específico de bandas de absorção (Givens *et al.*, 1997; Holler, 2009; Pavia *et al.*, 2010).

Desta forma, as moléculas estão sujeitas ao desenvolvimento de vários efeitos inerentes às ondas eletromagnéticas. A interação da radiação eletromagnética com a matéria pode ocorrer, por exemplo, por meio de absorção, reflexão e espalhamento. Estas interações são características dos átomos presente nas moléculas, bem como da região do espectro envolvida, permitindo a identificação

de compostos (Silverstein *et al.*, 2007). De forma geral, as ocorrências espectrais na região NIR provêm de ligações das moléculas em que participam o hidrogênio, o que torna a técnica útil para a determinação de compostos orgânicos contendo principalmente ligações C-H, N-H, S-H e O-H (Scafi, 2005).

A espectroscopia no NIR apresenta algumas desvantagens, dentre elas é possível citar que as determinações quantitativas somente são possíveis através de prévia correlação entre os valores do parâmetro de interesse para um determinado grupo de amostras e os espectros obtidos. A técnica é dependente de metodologias analíticas bem estabelecidas para a determinação desse parâmetro durante a etapa de calibração.

Por outro lado, o método mostra uma série de vantagens, pois é rápido (um minuto ou menos na leitura por amostra), não invasivo, adequado para uso em linha de produção, permitindo análises *on-line* ou em tempo real, exige preparo mínimo da amostra e possui instrumental simples, sendo possível de ser transportado a longas distâncias, visando seu uso em operações de fiscalização e verificação da autenticidade de amostras.

As técnicas de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e no infravermelho médio (MID) são cada vez mais utilizadas no controle de qualidade de processos e produtos industriais, principalmente porque as medidas são rápidas, utilizam pequena quantidade de amostra e, envolvem preparação rápida e simples das amostras. Tanto técnicas de NIR como de MID permitem ainda a determinação simultânea de diferentes parâmetros (CEN e HE, 2007), além de serem métodos não destrutivos, limpos, sem uso de reagentes agressivos e nem geração de resíduos. Esta técnica está presente em praticamente todas as áreas, devido ao nível de desenvolvimento que esta tecnologia atingiu nos últimos anos.

Como desvantagens é possível citar a sensibilidade relativamente baixa da espectroscopia no NIR que restringe sua aplicação a análises de constituintes em concentrações superiores a 0,1 %. Além disso, como determinações quantitativas somente são possíveis através de prévia correlação entre os valores do parâmetro de interesse para um determinado grupo de amostras e os espectros obtidos, a técnica é dependente de metodologias analíticas bem estabelecidas para a determinação desse parâmetro durante a etapa de calibração.

Os espectros NIR são complexos devido às absorções nesta região serem menos

intensas, quando comparadas a outras regiões do espectro eletromagnético. Desta maneira, ocorrerem sobreposições e combinações das ligações CH, OH e NH dos vários grupos funcionais, conforme Figura 2.

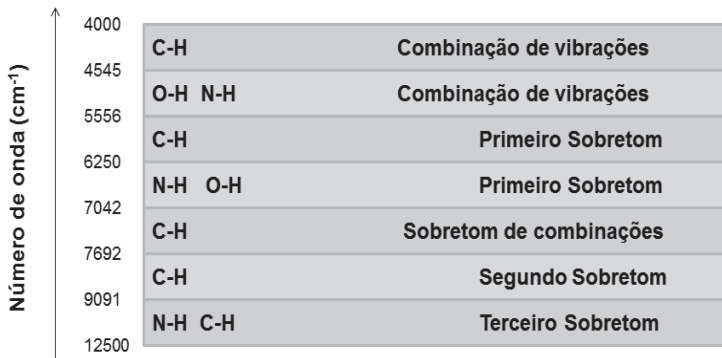


Figura 2. Principais bandas de absorção no nir

Fonte: adaptado de Osborne (2000).

Assim, o espectro de uma amostra, é a soma das absorções elementares de seus constituintes, dependentes de determinados fatores inertes à amostra, tais como a sua temperatura e granulometria (Jaconi, 2011). Sendo que estas absorções não são muito fortes, e muitas vezes são sobrepostas, havendo assim a necessidade da aplicação de métodos de calibração multivariada para as determinações quantitativas (Fidêncio, 2001; Naes *et al.*, 2002).

O primeiro relato desta técnica foi descrito na década de 30, porém apenas durante a década de 60 ocorreu uma aplicação realmente prática, com o grupo de pesquisadores de Karl Norris. Após estes trabalhos, a espectroscopia no NIR foi fortemente impulsionada nas décadas de 80 e 90 pelo avanço da instrumentação relacionada à técnica e do desenvolvimento dos microcomputadores (SCAFI e Pasquini, 2001).

Nos dias de hoje a utilização da espectrofotometria no infravermelho vem crescendo na indústria, assumindo a função principal em análises quantitativas e qualitativas de produtos e processos. Estas análises são possíveis porque a

espectrofotometria no infravermelho tem como resultado espectros que se relacionam com algumas características das substâncias analisadas e do ambiente em que estão inseridas, podendo assim responder a uma série de variáveis de produto e processo (Borin, 2003).

Quimiometria

A quimiometria é uma área que se refere à aplicação de métodos estatísticos e matemáticos, assim como aqueles baseados em lógica matemática, a problemas de origem química.

Com a sofisticação crescente das técnicas instrumentais, impulsionada pela invasão de microprocessadores e microcomputadores no laboratório químico, tornaram-se necessários tratamentos de dados mais complexos do ponto de vista matemático e estatístico, a fim de relacionar os sinais obtidos (intensidades) com os resultados desejados (concentrações).

A quimiometria é uma área da química que utiliza a aplicação de métodos estatísticos e matemáticos para análise de dados de origem química, com natureza multivariada, a fim de planejar e selecionar experimentos com o intuito de obter o máximo de informação química com a análise dos dados obtidos (Otto, 2007). As diversas técnicas quimiométricas têm por finalidade desenvolver modelos empíricos ou semi-empíricos derivados dos dados, usados para estimar uma ou mais propriedades de um sistema, com base em medições de outras propriedades (Wise *et al.*, 2003).

No setor florestal, muita ênfase tem sido dada aos sistemas multivariados, nos quais se podem medir muitas variáveis simultaneamente, ao se analisar uma amostra qualquer. Nesses sistemas, a conversão da resposta instrumental no dado químico de interesse, requer a utilização de técnicas de estatística multivariada, álgebra matricial e análise numérica. Essas técnicas se constituem no momento na melhor alternativa para a interpretação de dados e para a aquisição do máximo de informação sobre o sistema.

Para o tratamento de dados são utilizados processamentos em computador de programas quimiométricos, sendo um dos mais utilizados para esse fim o The Unscrambler da empresa CAMO AS, Noruega. Os espectros passam por

tratamento de *baseline off set* seguido de segunda derivada com filtros de Savitzky-Golay (Savitzky; Golay, 1964) e polinômio de segunda ordem (janela de 11 pontos).

Para a construção dos modelos de calibração pode ser utilizada a técnica de Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS) acompanhado por validação cruzada. O número ideal de variáveis latentes sempre é avaliado pelo menor erro de previsão possível, os conjuntos de calibração foram otimizados pela eliminação de amostras anômalas identificadas através dos resíduos *studentizados* e com *leverage* extremos, conforme descrito na norma ASTM E1655-0.

Para os erros avaliados se usa o padrão validação cruzada SECV-Erro Quadrático da Calibração estimado por Validação Cruzada (do inglês, *Square Error of Cross Validation*), o coeficiente de correlação (R^2) e RPD (Relação Desvio Performance) que representa a relação entre o desvio padrão dos valores da propriedade analisada pelo método convencional pelo erro padrão da validação.

Métodos de análise multivariada

Existem diversas técnicas de estatística multivariada, com as mais variadas aplicações, podendo ser classificados em dois grupos principais: os métodos de análise exploratória e os métodos de calibração multivariada. A aplicação de um ou outro, ou até mesmo da combinação dos dois depende da natureza do problema que se deseja resolver, ou do tipo de informação que se deseja obter (Malinowski, 1991).

Existem vários métodos matemáticos para realização da calibração multivariada, tais como: a Regressão Linear Múltipla (MLR), a Regressão por Componentes Principais (PCR) e a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) (Peralta-Zamora *et al.*, 1997).

O PLS é um dos métodos mais empregados na construção de modelos de análises e predições na indústria de base florestal.

Mínimos Quadrados Parciais (PLS-*Partial Least Squares*).

A regressão por mínimos quadrados parciais ou *Partial Least Squares* (PLS) é

basicamente um algoritmo de regressão multivariável, fundamentado no método PCA (Análise por Componentes Principais). O PLS decompõe simultaneamente as matrizes de espectros (X) e de dados de referência (Y) em componentes principais (variáveis latentes), buscando descrever as variações dos espectros com base nas variações dos dados de referência (Santos, 2003). O objetivo da construção de um modelo PLS é fazer previsões com base em novas observações. Se muitas variáveis forem usadas o modelo ajustará muito bem as amostras testadas, ajustando também os ruídos presentes nos dados (Araújo, 2007).

O método de validação cruzada é usado para evitar um sobreajuste dos dados. Uma maneira típica é deixar uma ou mais amostras fora do conjunto de dados de treinamento e então treinar o modelo com os dados remanescentes (Santos, 2003).

Durante a modelagem calculam-se o erro quadrático de calibração (SECV) e o coeficiente de correlação (R). Apesar de trabalhoso, o método da validação cruzada é útil na determinação do número ideal de variáveis PLS (Qin e Mcavoy, 1992), além de servir para a identificação de amostras espúrias (*outliers*) que devem ser eliminadas do conjunto de dados de calibração.

A etapa de validação é extremamente importante, pois os resultados dessa etapa indicarão se o modelo construído é adequado ou não para efetuar a determinação do parâmetro desejado,

A eficiência dos modelos de calibração multivariada pode ser avaliada:

- Pelo erro médio quadrático (RMSE-do inglês, *Root Mean Square Error*), que expressam a exatidão do modelo, ou seja, a proximidade entre o valor calculado pelo modelo (y_{prev}) e o valor verdadeiro ou obtido por um método de referência (y_{real});
- Pelo RMSEC, ou simplesmente SEC (*Standard Error of Calibration*), é uma medida do erro na modelagem. SECV a partir das amostras da validação cruzada e SEP das amostras do conjunto de previsão (Niemeyer *et al.*, 1992);
- Pelo coeficiente de correlação (R^2) obtido como o modelo gerado;

- Pela Relação de desempenho do Desvio (RPD), obtida pela relação entre o desvio dos dados obtidos por análise convencional (Sdev) pelo erro padrão da validação cruzada (SECV) é outro critério bastante usado. Fornece uma padronização do erro padrão da previsão e torna possível a comparação de diferentes propriedades..

Pesquisas do setor florestal

O uso da espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) tornou-se um método rápido para previsão e classificação das propriedades da madeira (Schimleck *et al.*, 2007). Nesse setor, os primeiros trabalhos utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo e técnicas de análise multivariada foram voltadas para predição da composição química da madeira e propriedades do papel. Entretanto, estudos comprovam também o sucesso de aplicação deste método na determinação das propriedades anatômicas, físicas, e mecânicas da madeira, com resultados que podem ser diretamente incorporados pela indústria de base florestal.

Número Kappa

Birkett e Gambino (1989), na África do Sul, calibraram modelos para estimar o número Kappa de diferentes tipos de polpas de processos Kraft e encontraram coeficientes de correlação variando de 0,89 a 0,93. Wright *et al.* (1990) trabalhando com polpas de 14 espécies de *Pinus* calibraram modelos para previsão do rendimento e o conteúdo de celulose com valores de coeficientes de determinação de 0,66 e 0,73 respectivamente. Raymond *et al.* (2001) determinaram o rendimento da polpa celulósica. Os autores desenvolveram modelos usando amostras de diferentes alturas e diferentes sítios para as espécies de *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens*, encontrando valores de coeficientes de determinação entre 0,12 a 0,93.

Predição do teor de celulose, lignina e hemicelulose

Schultz e Burns (1990) compararam os equipamentos FTIR e o NIR para calibrar modelos de previsão das propriedades químicas da madeira. Através de serragens de *Pinus taeda* e *Liquidambar styraciflua* mostraram que o NIR foi a técnica mais rápida e apresentou valores de coeficientes de correlação superiores para a predição do teor de celulose, lignina e hemicelulose.

Sefara *et al.* (2000) desenvolveram modelos para predição do rendimento da polpa celulósica para diferentes clones de *Eucalyptus grandis* da África do Sul. O melhor coeficiente de correlação foi de 0,89 para os espectros coletados em madeira sólida (cunhas). Kihara *et al.* (2002) e Takayama *et al.* (1997) caracterizaram a lignina em madeira usando FTR-NIR. Jones *et al.* (2006) conseguiram prever os teores de celulose, glucanas, xiloses, manoses, e lignina usando a espectroscopia na região do NIR.

Propriedades mecânicas

Terdwongworakul *et al.* (2005) Yeh *et al.* (2005) usaram a técnica quimiométrica para prever propriedades químicas da madeira, recomendando o seu emprego para determinação do rendimento de polpa, teores de a-celulose, pentosanas e lignina.

A espectroscopia na região do NIR pode prever o grau de cristalinidade da celulose na madeira. Tsuchikawa e Siesler (2003a e b) usaram o FT-NIR para correlacionar espectros na região do NIR com a cristalinidade de celulose em madeira de folhosas e também de coníferas. Nesse estudo mostraram que as propriedades mecânicas da madeira são ditadas pelas interações entre os seus principais componentes químicos, celulose, lignina e hemicelulose.

No Brasil, as pesquisas com estas técnicas também estão diversificadas, Nisgoski (2005) avaliou o uso do NIR no estudo de características da madeira e do papel de clones de *Pinus taeda* L. As melhores correlações na calibração foram obtidas para massa específica básica (0,87) e para o comprimento dos traqueoides axiais (0,73).

Samistraro (2008) com o uso da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e técnicas de análise multivariada obteve correlações entre 0,64 a 0,97 para a

predição das propriedades físicas do papel Kraft de escala industrial. Hein (2008) avaliou diferentes tipos de amostragens, desde discos até serragem com diferentes granulometrias, de *Eucalyptus urophylla* para previsão de propriedades químicas e físicas, ajustando modelos com coeficientes de determinação entre 0,65 e 0,88.

Rials *et al.* (2002) usaram a técnica para a predição das propriedades mecânicas de painéis MDF (Medium Density Fiberboard), encontrando altos índices de correlação para o MOE (Módulo de Elasticidade) e MOR (Módulo de Ruptura) destes painéis, 0,80 e 0,82, respectivamente.

Thumm e Meder (2001) com amostras de *Pinus radiata* e espectros obtidos na face tangencial na região de 400 a 2500 nm, desenvolveram modelos de calibração para predição da propriedade mecânica de compressão e obtiveram coeficiente de correlação de 0,74 para os espectros pré-tratados com 1ª derivada. Com espectros obtidos na madeira sólida de *Pinus*, Kelley *et al.* (2004a) desenvolveram modelos para predição das propriedades químicas e mecânicas. Ao trabalharem com o espectro todo, na faixa de 500 a 2400 nm, os coeficientes de correlação para o MOE e MOR foram de 0,85 e 0,77, respectivamente. Posterior seleção espectral foi definida na faixa de 650 a 1150 nm e os novos modelos de calibração apresentaram resultados bem similares aos já calibrados.

Kelley *et al.* (2004b) desenvolveram modelos para previsão do MOE e MOR de seis espécies: *Pinus taeda*, *Pinus palustris*, *Pinus elliottii*, *Pinus echinata*, *Pinus ponderosa* e *Pseudotsuga menziesii* e mostraram que, por meio de um único modelo, é possível prever estas propriedades das diferentes espécies. Para o modelo desenvolvido com quatro das seis espécies, obtiveram R^2 de 0,87 e 0,88 para MOE e MOR, respectivamente.

Fujimoto *et al.* (2007) mostraram que a espectroscopia na faixa do NIR pode ser usada para prever propriedades de rigidez e resistência mecânica da madeira de híbridos de *Larix*. Meglen e Kelley (2003) advogam a possibilidade de predição de propriedades mecânicas em madeira ainda verde. Entretanto a tensão de crescimento medida por Bailleres *et al.* (2002) e a sua correlação com espectros de NIR são questionáveis. O próprio trabalho cita em suas discussões, que a tensão medida no perímetro externo da árvore (trata-se da tração) e ignora possíveis compressões que poderiam existir no interior do tronco. Além do mais, a amostra que teve o seu espectro coletado, na verdade, não corresponde a que

designou à medida da tensão. Ainda assim, a correlação foi de 0,64 e apresentou um erro de predição igual ao erro da técnica convencional com RPD de 1,85. Schimleck *et al.* (2003) admitem um RPD muito menor para programas de melhoramento em seu screening inicial.

Tsuchikawa *et al.* (2005) estimaram usando FT-NIR e quimiometria a densidade e a resistência mecânica de madeira, tanto na faixa de deformação elástica, como na plástica, representados pelo MOE e pela máxima resistência à tração.

Propriedades anatômicas

Via (2004) realizou vasta pesquisa com a espectroscopia no infravermelho próximo, desenvolvendo modelos para predição das propriedades físicas, mecânicas e anatômicas com amostras de *Pinus palustris*, onde avaliou diferentes técnicas de regressão e a influência de amostras contaminadas por fungos manchadores nos modelos. Os valores de R^2 variam de 0,47 e 0,88 e a inserção de amostras por fungos não interferiu na predição das propriedades.

A espectroscopia na região do NIR pode prever propriedades anatômicas como comprimento de fibra e ângulo microfibrilar. Schimleck e Evans (2002, 2004) e Schimleck *et al.* (2003, 2005) estimaram o ângulo microfibrilar, rigidez, densidade aparente e características morfológicas em rolos de incremento de *Pinus* através da espectroscopia na região do NIR, usando como valor de referência medidas realizadas com a metodologia SilvScan desenvolvida no Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) da Austrália.

Jones *et al.* (2005) estimaram, em amostras de *Pinus taeda*, o ângulo microfibrilar, a massa específica básica e a resistência à compressão. Foram desenvolvidos modelos com diversos pré-tratamentos e os coeficientes de correlação encontrados variaram de 0,79 a 0,93.

O uso de espectroscopia para a predição do comprimento de fibras tem recebido pouca atenção dos programas de melhoramento florestais devido à escassez de estudos. Alguns trabalhos mostram que o uso de certas técnicas para tratamento prévio dos espectros, como a correção ortogonal do sinal (OSC-Orthogonal Signal Correction), pode melhorar o poder de predição das técnicas quimiométricas

aplicadas em propriedades anatômicas e físicas de madeira, do papel e da polpa (Wold *et al.*, 1998; Marklund e Hauksson, 1999; Hauksson *et al.*, 2001).

A despeito de quase a totalidade dos trabalhos usarem a reflectância difusa, principalmente por esta não exigir pré-tratamento das amostras, Sykes *et al.* (2005) mostraram que é possível obter curvas de calibração em madeira por transmitância. As amostras eram lâminas de madeira obtidas em micrótomo com cerca de 200 mm de espessura. Estes autores avaliaram o uso do NIR para predição do teor de α -celulose, comprimento de fibra, coarseness, e teor de lignina em madeira de *Pinus taeda*. Para a propriedade comprimento de fibra, os autores encontraram um coeficiente de determinação para a curva de calibração de 0,43 e um erro padrão de predição, usando amostras externas àquelas usadas para a calibração de 0,491 mm, sendo que o valor do comprimento médio das fibras era de 1,598 mm. Valores que podem ser considerados satisfatórios, quando se leva em consideração a imensa variabilidade natural do material, as dificuldades laboratoriais e somadas aos acúmulos de erros em todo o sistema para a mensuração de elemento anatômico.

Schimleck *et al.* (2004) encontraram valores para os coeficientes de determinação de 0,88 e 0,96, para as curvas de calibração para as médias aritmética e, ponderada do comprimento de fibra, respectivamente. Os espectros foram obtidos de amostras na forma de rolos de incremento. Todavia, para a predição externa, as curvas de calibração apresentaram coeficientes de determinação de 0,58 e 0,86, com erro padrão de predição de 0,17 e 0,25 mm, respectivamente.

Via *et al.* (2005) obtiveram curva de calibração satisfatória, usando espectros de absorbância na região do NIR para amostras de lenho juvenil de madeira de *Pinus palustris*. Segundo esses autores, a falha no modelo de predição para amostras do lenho adulto está no fato do espectro na região do NIR trazer alguma informação química da lignina e da celulose que estão correlacionadas com o comprimento de fibra. Ainda assim, os coeficientes de determinação para as curvas de calibração e de validação externa foram de 0,76 e 0,65, respectivamente.

Marklund e Hauksson (1999) usaram pó de madeira para obtenção de espectros na região do NIR e correlacionaram com comprimento de fibra. Os coeficientes de determinação para as curvas de calibração e predição externa foram de 0,775 e 0,727, respectivamente, após o uso de correção ortogonal do espectro. Hauksson *et al.* (2001) também usando a mesma técnica anterior em madeira de *Picea abies*

alcançaram coeficientes de determinação para a predição externa das médias ponderadas dos comprimentos de fibras de 0,722 e 0,840, com erros de predição externa de 2,13 e 0,63 mm, respectivamente.

Kelley *et al.* (2004a) usou a técnica para medir as propriedades químicas e mecânicas de *Pinus taeda*. Os coeficientes de correlação encontrados foram de 0,88 para o MOE, tanto usando faixas espectrais entre 500 e 2400 nm, como entre 650 e 1150 nm. Resultados similares foram encontrados por Schimleck *et al.* (2001a), Thumm e Meder (2001), Meder *et al.* (2002), Gindl *et al.* (2002), Hauksson *et al.* (2001) e Hoffmeyer e Pedersen (1995).

Kelley *et al.* (2004b) e Schimleck *et al.* (2001b) desenvolveram modelos similares para prever propriedades de diferentes espécies de coníferas e folhosas, a partir de dados espectrais na faixa do NIR. Esses trabalhos mostraram que um modelo único pode ser construído a partir de diferentes espécies, desde que ele seja usado para espécie que faça parte do mesmo conjunto de espécies usadas na calibração. Schimleck *et al.* (2005) usaram a espectroscopia na região do NIR para prever, de forma bastante robusta, correlação com ângulo microfibrilar e rigidez para madeiras de *Pinus radiata* e *Pinus taeda*. A correlação é boa mesmo quando não há uma grande variação da densidade, sendo a lignina, a celulose e talvez a hemicelulose os componentes da madeira responsáveis pela predição das propriedades.

André *et al.* (2006) mostraram que a espectroscopia na região do NIR pode ser usada para prever o estado de tensões em pequenas peças de madeira seca de yellow poplar (*Liriodendron spp.*). Nesse estudo, obtiveram-se espectros na região do NIR em peças submetidas a diferentes cargas em ensaios de quatro pontos. Os espectros foram obtidos tanto na face tracionada, como na face comprimida. A técnica mostrou-se eficiente para distinguir entre madeira tracionada e comprimida. Além disso, permitiu prever os estados de tensões com coeficientes de correlação maior que 0,98. Outro aspecto a ser considerado é que o experimento foi feito na faixa em que o estado de tensões está abaixo do limite de elasticidade da madeira.

Propriedades químicas

A espectroscopia na região do NIR pode prever propriedades químicas da madeira. Michell e Schimleck (1996) estabeleceram muitas correlações entre bandas na região do NIR e àquelas na região do infravermelho médio, confirmando que as bandas na região do NIR são combinações de várias bandas fundamentais. Além do mais, Schimleck *et al.* (1997) mostraram que a composição química de onze amostras de madeira de eucalipto estão correlacionadas com bandas nos espectros na região do NIR. Abrahão (2005), com espectros de UV-Vis-NIR da madeira sólida de *Eucalyptus urophylla* combinada à ferramenta quimiométrica PCR, encontrou R^2 0,89 e RMSEP de 5 % para a propriedade massa específica básica.

Barcellos (2007) trabalhou com NIR para determinação das propriedades do carvão vegetal. Sete espécies nativas e cinco do gênero *Eucalyptus* foram avaliadas, obtendo-se coeficientes de correlação iguais a 0,97; 0,96 e 0,91 para previsão de teores de carbono fixo, materiais voláteis e poder calorífico, respectivamente.

Muitas das pesquisas desenvolvidas já foram registradas como patentes. Engström e Hedqvist (1999) patentearam a utilização de técnicas espectroscópicas combinadas à calibração multivariada para predição das propriedades da madeira, vislumbrando sua utilização para monitorar processos industriais de painéis. Meglen e Kelley (2003) registraram que, por meio da espectroscopia VIS/NIR, é possível desenvolver modelos para predição das propriedades mecânicas, tanto para amostras de madeira como quanto para árvores ainda no plantio. Cowan *et al.* (2007) desenvolveram metodologia baseada na técnica de espectroscopia no infravermelho para monitorar a condição da colagem de painéis estruturais de madeira.

Como visto, a utilização da espectroscopia na análise da madeira e seus subprodutos aumentou acentuadamente nos últimos anos, juntamente com a possibilidade de utilizá-la diretamente no processo. Skoglund *et al.* (2004) e Nenrisksen *et al.* (2005) avaliaram o uso do NIR para controle on-line de medidas de propriedades de madeira na entrada de um digestor contínuo em indústria de celulose. Caldeira *et al.* (2006) desenvolveram sistema por espectroscopia no infravermelho para controle on-line de teor de umidade e massa específica para cavacos.

Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman envolve o estudo de vibrações da estrutura molecular e cristalina, através da detecção do efeito Raman que é o espalhamento de fótons devido a mudança de estado de energia da matéria. É sensível à composição, ligações das moléculas, ambiente químico, fase e à estrutura cristalina da amostra em qualquer uma de suas formas: gases, líquidos, solução e sólidos cristalinos ou amorfos.

O efeito Raman é obtido através da iluminação da amostra com um feixe de fótons monocromático (laser), onde a maioria dos fótons são absorvidos, refletidos ou transmitidos pela amostra. Porém uma pequena fração desses fótons, da ordem de 10^{-7} do total incidente, interage com a amostra, provocando uma mudança no estado vibracional das moléculas constituintes. Nesta interação parte da energia dos fótons é transmitida para as partículas elementares das quais os materiais são constituídos, como os elétrons. Esta transmissão de energia causa uma transição do estado de energia atual para um estado excitado. Este estado excitado é muito instável e as partículas em questão decaem quase instantaneamente, para o estado original de energia antes da transmissão, ou estado fundamental, que pode ser através de três diferentes processos:

1. Espalhamento Rayleigh-emissão de um fóton com a mesma energia inicialmente transmitida, denominado de dispersão elástica, permite que a molécula relaxe ao seu estado vibracional fundamental. Entretanto esta dispersão Rayleigh não traz informações sobre os níveis de energia vibracional molecular da amostra.
2. Espalhamento Stokes-emissão de um fóton com uma energia abaixo da inicialmente transmitida, denominado de dispersão inelástica, gerando um conjunto de frequências deslocadas de fótons Raman.
3. Espalhamentos Anti-Stokes - emissão de um fóton com uma energia acima da inicialmente transmitida, também denominado de dispersão inelástica, gerando um conjunto de frequências deslocadas de fótons Raman.

As diferenças de energia dos fótons Raman Stokes e Anti-Stokes em relação à energia de excitação trazem informações sobre os níveis de energia vibracional molecular da amostra.

Esses fótons espalhados são então coletados por um detector, transformados em sinais elétricos e plotados no correspondente espectro Raman. De forma geral as bandas Stokes que são mais intensas que as Anti-Stokes são chamadas de espectro Raman da amostra, Laane (2009). A banda do espalhamento Rayleigh é filtrada antes de chegar ao detector por não trazer informações vibracionais (Fig 3).

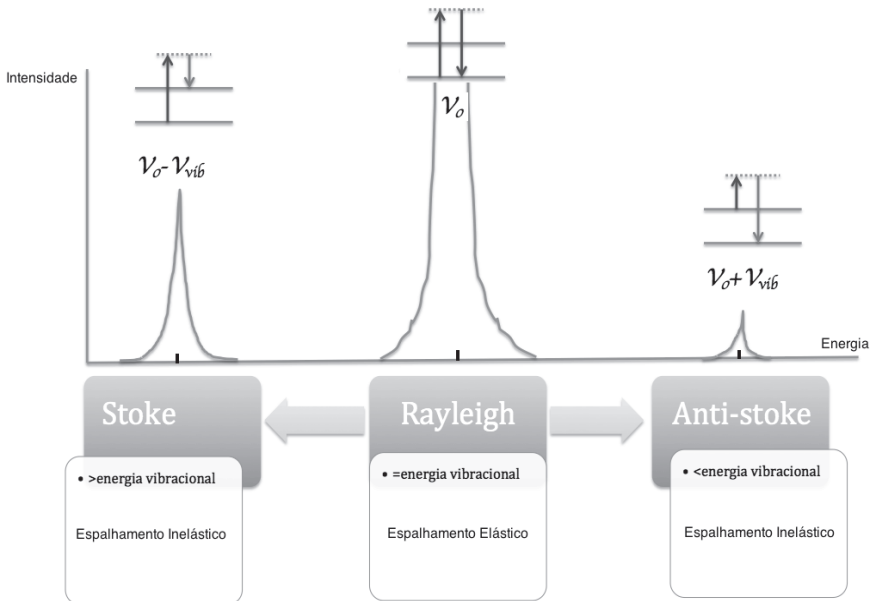


Figura 3. Efeito Raman-espalhamento determinado através da captação de fótons com maior ou menor energia que o fóton incidente. Fonte: preparado pelo autor

De forma simplificada, o espectro Raman é um gráfico que mostra a intensidade da luz em cada número de onda incidente. As alterações de energia no que diz respeito à frequência de excitação do laser incidente, é registrada como os

chamados deslocamentos Raman (stoke e anti-stoke). Em geral somente algumas excitações de uma amostra são ativas para o efeito Raman. Os picos de intensidade de espalhamento ocorrem nas frequências dos modos ativos para Raman, onde irá ocorrer uma transição vibracional, e está associado a uma mudança na capacidade de polarização da molécula. Assim, cada ligação molecular é caracterizada por transições únicas de energia e as subsequentes mudanças no comprimento de onda do feixe de origem, que é o deslocamento Raman. Medir este comprimento de onda de deslocamento permite a identificação das espécies moleculares em uma amostra, como uma impressão digital sobre a composição química, estrutura e interações moleculares.

Até 15 anos atrás a espectroscopia Raman era largamente utilizada somente no meio acadêmico, pois até então, era muito comum o efeito fluorescência, um sinal de ruído de fundo que aparecia no espectro Raman, da ordem de até 106 vezes maior que o efeito Raman, principalmente quando as amostras são excitadas com lasers de luz visível.

Com o surgimento do FT-Raman com laser de 785nm e 1064nm, abriu novas possibilidades de usos e novas aplicações puderam rapidamente serem desenvolvidas, devido a boa qualidade dos espectros Raman obtidos, dentre eles os de amostras de madeira. Isto porque a maior parte dos compostos que apresentam fluorescência não tem bandas de absorção na região do infravermelho próximo.

Especialmente para a análise em amostras de madeira, esta supressão de fluorescência é necessária para que haja distinção no espectro obtido do espalhamento observado.

Atualmente os espectrômetros Raman utilizam várias fontes de lasers, em UV a 250nm, no visível em 514nm (verde) ou 633nm (vermelho), no NIR em 780nm ou 1064nm. A intensidade do sinal Raman obtido do espalhamento na amostra, é proporcional a comprimento de onda do laser. Dessa forma fontes de laser NIR produzem espectros Raman menos intensos enquanto as fontes de laser UV produzem os espectros mais intensos porém são mais caras e a resolução espectral é menor. Entre os dois extremos, os lasers na região do visível tem uma boa relação de sinal/ruído de fundo, o que traduz em um bom espectro porém na maioria das amostras ocorre a fluorescência cujo espectro se sobrepõe ao

espectro Raman impedindo a visualização das bandas vibracionais. A escolha da melhor fonte de laser não é uma escolha fácil.

Em relação a amostras de madeira e a produtos de base florestal, a espectroscopia Raman tem se desenvolvido rapidamente nos últimos vinte anos, em grande parte devido a introdução de novas tecnologias nos espectrômetros como a utilização de dispositivos de carga acoplada (CCD) e lasers na região do NIR e a técnica confocal, diminuindo o tempo de aquisição em mais de uma ordem de grandeza e evitando a fluorescência.

Tem sido largamente utilizado para a determinação do teor de lignina, do número kappa, e das características das fibras nas polpas utilizadas nas indústrias de celulose e papel. Também tem sido usado em estudos para o branqueamento da polpa.

Outra aplicação é que a espectroscopia Raman pode ser usada para determinar as características estruturais e de distribuição de componentes químicos na biomassa lignocelulósica. Esta determinação leva a uma melhor identificação das características de ligação da biomassa que podem ser aumentadas pela modificação da estrutura da matriz de lignocelulose, contribuindo para a obtenção de novos métodos de pré-processamento e pré-tratamento otimizando a sua aplicação industrial.

Raman também está sendo largamente utilizado para auxiliar os estudos e técnicas para a melhoria das propriedades da madeira em todos os segmentos da indústria de base florestal. Através da determinação de uma melhor distribuição de polímeros aplicada a madeira, tem sido possível melhorar as suas propriedades como dureza e resistência à compressão, impermeabilização, resistência a deterioração, ao fogo e a abrasão, são propriedades cujas melhorias são aproveitadas em diversas áreas como a construção civil, as indústrias náutica, de pisos, moveleira, de equipamentos esportivos e de instrumentos musicais.

A espectroscopia confocal Raman, combinando a determinação vibracional com a espacial, pode ser usada para o entendimento mais detalhado do micro e nano estruturas do papel nos seus vários estágios de produção. Este avanço tem contribuído para o desenvolvimento de novos processos de tratamento químico na produção do papel notadamente para o branqueamento e a laminação, trazendo melhor qualidade ao produto final e processos mais limpos de produção.

Considerações finais

A técnica NIRS vem se mostrando eficiente para substituição dos diversos ensaios que determinam a qualidade da madeira, e o sucesso desta proposta esta relacionado fortemente à etapa de calibração, que dependerá da disponibilidade de padrões certificados e de amostras de referência. Além disso, um grande conjunto de amostras reais analisadas por metodologia padrão é de extrema importância para a validação dos métodos propostos. As pesquisas para predição das propriedades da madeira e dos produtos de madeira com a espectroscopia no infravermelho vêm apresentando altas correlações e observando que em diversos seguimentos industriais a tecnologia NIR tornou-se uma ferramenta indispensável para assegurar a qualidade de seus produtos è neste cenário que se acredita que as indústrias de base florestal devem seguir. Possivelmente com investimentos em futuras instalações de equipamentos de NIR para monitoramento on-line, onde será possível o controle, em altíssima velocidade, da qualidade dos produtos que chegam e saem das fábricas e, sobretudo, de lucratividade.

Agradecimento: Mayara Elita Carneiro, Livia Cássia Vianna, Washington Magalhães e José Henrique Ferreira.

Referências bibliográficas

- Abrahão, C. P. 2005. "Estimativa de algumas propriedades da Madeira de *Eucalyptus urophylla* por espectrometria". 2005. 182 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.
- André, N. *et al.* 2006. "Assessment of wood load condition by near infrared (NIR) spectroscopy". *Journal Material Science*, v. 41, p. 1876-1886.
- Baillères, H.; Davrieux, F.; Ham-Pichavant, F. 2002. "Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program". *Forestry Science*, v. 59, p. 479-490.
- Barcellos, D. C. 2007. "Caracterização do Carvão Vegetal através do uso de Espectroscopia no Infravermelho Próximo". 2007. 140 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais)-Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- Birkett, J. A.; Gambino, M. J. T. 1989. "Estimation of Pulp kappa number with near-infrared spectroscopy". *Tappi Journal*, v. 72, n. 9, p. 193-197.

- Bokobza, L. 1998. "Near Infrared Spectroscopy". *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 6, n. 1, p.3-17.
- Burns, D. A.; Ciurczak, E. W. 2008. "Handbook of near-infrared analysis". 3th ed. Boca Raton: CRC. 808 p.
- Caldeira, A. F. *et al.* "NIR on-line: an innovation in the VCP wood yard". Acesso em 12/04/2006. Disponível em: <<http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Eventos/430/3CaldeiraOral.pdf>>
- Cowan, J. J.; Landers, A. G. Oct.9, 2007. "Method using NIR spectroscopy to monitor components of engineered wood products". United States Patent, 7,279,684 B2.
- Engström, B.; Hedqvist, M. Oct. 12, 1999. "Prediction of the properties of board by using a spectroscopy method combined with multivariate calibration". United States Patent, 5,965,888.
- Evans, J. L. W.; Senft, J. F.; Green, D. W. 2000. "Juvenile wood effect in red alder: analysis of physical and mechanical data to delineate juvenile and mature wood zones". *Forest Products Journal*. v. 50, n. 7/8, p. 75-87.
- Ferreira, M. C. *et al.* 1999. "Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial". *Química Nova*, v. 22, p.724- 731.
- Ferreira, M. C. 2002. "Multivariate QSAR". *Journal Brazilian Chemical Society*, São Paulo, v. 13, n. 6, p. 742-753.
- Fujimoto, T.; Yamamoto, H.; Tsuchikawa, S. 2007. "Estimation of wood stiffness and strength properties of hybrid larch by near infrared spectroscopy". *Applied spectroscopy*, v. 61, p. 882-888.
- Geladi, P.; Kowalski, B. R. 1986. "Partial Least- Square regression: a tutorial". *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v. 185, p. 1-17.
- Gindl, W. *et al.* 2001. "The relationship between Near Infrared Spectra of radial wood surfaces and wood mechanical properties". *Journal Near Infrared Spectroscopy*, v. 9, n. 4, p. 255.
- Hauksson, J. B. *et al.* 2001. Prediction of basic wood properties for Norway spruce. Interpretation of Near Infrared Spectroscopy data using partial least squares regression. *Wood Science and Technology*, v. 35, n. 6, p. 475.

- Hein, P. R. G. 2008. "Avaliação das Propriedades da Madeira de *Eucalyptus urophylla* por meio da espectroscopia no Infravermelho Próximo". 2008. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) –Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- Hoffmeyer, P.; Pedersen, J. 1995. Evaluation of density and strength of Norway spruce wood by near infrared reflectance spectroscopy. *Holz als Roh- und Werkstoff*, v. 53, p. 165.
- Jones, P. D. *et al.* 2005. "Nondestructive estimation of *Pinus taeda* L. wood properties for samples from a wide range of sites in Georgia". *Canadian Journal of Forest Research*, v. 35, p. 85-92.
- Jones, P. D. *et al.* 2006. "Nondestructive estimation of wood chemical composition of sections of radial wood strips by diffuse reflectance near infrared spectroscopy. *Wood Science and Technology*, v. 40, p. 709–720.
- Kelley, S. S. *et al.* 2004b. "Use of near infrared spectroscopy to predict the mechanical properties of six softwoods". *Holzforschung*, v. 58, n. 3, p. 252- 260.
- Kelley, S. S. *et al.* 2004a. "Use of near infrared spectroscopy to measure the chemical and mechanical properties of solid wood". *Wood Science and Technology*, v. 38, p. 257-276.
- Kihara, M. *et al.* 2002. "Determination of the carbonyl groups in native lignin utilizing Fourier transform Raman spectroscopy". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 58, n. 10, p. 2213-2221.
- Kollmann, F. R.; Coté, W. A. 1968. "Principles of Wood science and technology". Berlin: Springer- Verlag, 592 p.
- Malinowski, E. R. 1991. "Factor Analysis in Chemistry". 2th. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc..
- Marklund, A.; Hauksson, J. B. 1999. "Multivariate data analysis based on orthogonal signal correction and near infrared spectroscopy". *Nordic Pulp and Paper research Journal*, v. 14, n. 2, p. 140-148.
- Martens, H.; Tormod, N. 1989. "Multivariate Calibration". New York: John Wiley & Sons.
- Meder, R.; Thumm, A.; Bier, H. 2002. "Veneer stiffness predicted by NIR spectroscopy calibrated using mini-LVL test panels". *Holz als Roh- und Werkstoff*, v. 60, n. 3, p. 159.

- Meglen, R. R.; Keley, S. S. Feb,25, 2003. "Use of region of the visible and Near Infrared Spectrum to predict mechanical properties of wet wood and standing trees". United States Patent, 6,525,319 B2.
- Michell, A. J.; Schimleck, L. R. 1996. "NIR spectroscopy of woods from *Eucalyptus globules*". *Appita Journal*, v. 49, p. 23-26.
- Nenrisksen, H. C. *et al.* 2005. "Simultaneous modeling o process variables and raw material properties as measured by NIR". A case study from cellulose production. *Chemometrics and Intelligent Laboratory System*, v. 77, p. 238-246.
- Niemeyer, J.; Chen, Y.; Bollag, J. M. 1992. "Characterization of humic acids, composts and peat by diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy". *Soil Science Society of America Journal*, v. 56, p. 130-135.
- Nigoski, S. 2005. "Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda*" L. 2005. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal)-Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- Pasquini, C. 2003. "Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications". *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, n. 2, p. 198-219, 2003.
- Raymond, C. A. *et al.* 2001. "Nondestructive sampling of *Eucalyptus globus* and *E. nitens* for wood properties". III. Predict pulp yield using near infrared reflectance analysis. *Wood Science and Technology*, v. 35, p. 203-215.
- Rials, T, G.; Kelley S, S.; So, C. L. Jul 2002. "Use of advanced spectroscopy techniques for predicting the mechanicals properties of wood composites". *Wood and Fiber Science*, v. 34, n. 3, p. 398-407.
- Samistraro, G. 2008. "Previsão das propriedades químicas da polpa e papel Kraft por espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) e regressão de mínimos quadrados parciais (PLS)". 2008. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal)-Setor de Ciências Agrárias,. Universidade Federal do Paraná. Curitiba.
- Scafi, S. H. F. 2005. "Sistema de Monitoramento em Tempo Real de Destilações de Petróleo e Derivados Empregando a Espectroscopia no Infravermelho Próximo". 2005. 196 f. Tese (Doutorado em Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

- Schimleck, L. R. *et al.* 2005. "Estimation of microfibril angle and stiffness by near infrared spectroscopy using sample sets having limited wood density variation". IAWA Journal, v. 26, n. 2, p. 175-187.
- Schimleck, L. R. *et al.* 2007. "Microfibril angle prediction of *Pinus taeda* wood samples based on tangencial face NIR spectra". IAWA Journal, v. 28, n. 1, p. 1-12.
- Schimleck, L. R. *et al.* 1997. "Near-infrared spectra and chemical compositions of *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus nitens* plantation woods". Appita Journal, v. 50, p. 40-46.
- Schimleck, L. R. *et al.* 2004. "Nondestructive estimation of tracheid length from sections of radial wood strips by near infrared spectroscopy". Holzforschung, v. 58, p. 375-381.
- Schimleck, L. R.; Evans, R. 2002. "Estimation of microfibril angle of increment cores by near infrared spectroscopy". IAWA Journal, v. 23, n. 3, p. 225-234.
- Schimleck, L. R.; Evans, R.; Ilic, J. 2001b. "Application of near infrared spectroscopy to a diverse range of species demonstrating wide density and stiffness variation". IAWA Journal, v. 22, n. 4, p. 415-429.
- Schimleck, L. R.; Evans, R.; Ilic, J. 2001a. "Estimation of *Eucalyptus delegatensis* wood properties by near infrared spectroscopy". Canadian Journal Forestry Resource, v. 31, n. 10, p. 1671-1675.
- Schimleck, L. R.; Mora, C.; Daniels, R. F. 2003. "Estimation of tracheid morphological characteristics of green *Pinus taeda* L. radial strips by near infrared spectroscopy". Wood and Fiber Science, v. 36, n. 4, p. 527-535.
- Schimleck, L.R.; Evans, R. 2004. "Estimation of *Pinus radiata* D. Don tracheid morphological characteristics by near infrared spectroscopy". Holsforschung, v. 58, p. 66-73.
- Schultz T. P.; Burns D. A. 1990. "Rapid secondary analysis of lignocellulose: comparison of near infrared (NIR) and Fourier transformation infrared (FTIR)". Tappi journal, v. 73, n. 5, p.209-212.
- Sefara, N. L.; Conradie, D.; Turner, P. Nov. 2000. "Progress in the use of near infrared absorption spectroscopy as a tool for the rapid determination of pulp yield in plantation eucalypts". Tappsa Journal, p. 15-17.

- Skoglund, A. *et al.* 2004. "On-line spectroscopy measurements of wood chips before a continuous digester". *Chemometrics and Intelligent Laboratory system*, v.70, p. 129-135.
- Sykes, R. *et al.* 2005. "Prediction of loblolly pine wood properties using transmittance near-infrared spectroscopy". *Canadian Journal of Forest. Research*, v. 5, p. 2423-2431.
- Takayama, M. *et al.* 1997. "Fourier transform Raman assignement of gauaiacyl and syringyl marker bands for lignin determination". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 53, n. 10, p. 1621-1628.
- Terdwongworakul, A. *et al.* 2005. "Rapid assessment of wood chemical properties and pulp yield of *Eucalyptus camaldulensis* in Thailand tree plantations by near infrared spectroscopy for improving wood selection for high quality pulp". *Journal Wood Science*, v. 51, p. 167-171.
- Thumm, A.; Meder, R. 2001. "Stiffness prediction of radiata pine clearwood test pieces using near infrared spectroscopy". *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 9, n. 2, p. 117-122.
- Tomazello Filho, M. 1985. "Variação radial da densidade básica e da estrutura anatômica da madeira do *Eucalyptus saligna* e *Eucalyptus grandis*". *IPEF*, n. 29, p. 37-45.
- Tsuchikawa, S. *et al.* 2005. "Near-infrared spectroscopy study of the physiscal and mechanical properties of wood with meso- and micro-scale anatomical observation". *Applied Spectroscopy*, v. 59, n. 1, p. 86-93.
- Tsuchikawa, S.; Siesler, H. W. 2003a. "Near-infrared spectroscopy monitoring of the diffusion process of deuterium -labeled molecules in wood". Part II: hardwood. *Applied Spectroscopy*, v. 57, n. 6, p. 675-681.
- Tsuchikawa, S.; Siesler, H. W. 2003b. "Near-infrared spectroscopy monitoring of the diffusion process of deuterium -labeled molecules in wood". Part I: softwood. *Applied Spectroscopy*, v. 57, n. 6, p. 667-674.
- Via, B. K. *et al.* 2005. "Tracheid length prediction in *Pinus palustris* by means of near infrared spectroscopy: the influence of age". *Holz als Roh- und Werkstoff*, v. 63, p. 231-236.

- Via, B. K. 2004. "Modeling longleaf pine (*Pinus palustris* mill) wood properties using near infrared spectroscopy". 2004. 141 f. Tese (Doctor of Philosophy)-Agriculture and Mechanical College, The School of Renewable Natural Resources, Louisiana State University, USA.
- Williams, P. C.; Sobering, D. C. 1993. "Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds". *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, Sussex, v. 1, n. 1, p. 25-33.
- Williams, P.; Norris, K. 2001. "Near-infrared technology". 2nd ed. Saint Paul: American Association of Cereal Chemistry. 296 p.
- Wold, S. *et al.* 1998. "Orthogonal signal correction of near-infrared spectra". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 44, p. 175-185.
- Wold, S.; Sjöström, M. 1998. "Chemometrics, present and future success". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 44, p. 3-14.
- Wright, J. A.; Birkett, M. D.; Gambino, M. J. T. 1990. "Prediction of pulp yield and cellulose content from wood samples using near infrared spectroscopy". *Tappi Journal*. v. 73, n. 8, p. 164- 166.
- Yeh, T-F. *et al.* 2005. "Rapid screening of wood chemical component variations using transmittance near-infrared spectroscopy". *Journal Agriculture Food Chemistry*, v. 53, p. 3328-3332.