

# Uso do NIR na discriminação da madeira e carvão de 20 espécies do Mato Grosso, Brasil

Nisgoski, S.<sup>1</sup>; F. Zatt Schardosin<sup>2</sup>; R. Faria França<sup>2</sup> y G. I. Bolzon de Muñiz<sup>1</sup>

## 1. Introdução

A discriminação de diferentes espécies através da madeira necessita de pessoas treinadas e com conhecimento da composição anatômica de cada material, além de amostras cadastradas em xilotecas e laminários com a maior abrangência possível. O método mais tradicional é baseado em caracteres visuais, o que nem sempre leva à identificação em nível de espécie, havendo casos em que não é possível a determinação do gênero, sendo confirmada apenas a família à qual a amostra pertence (Gasson, 2001).

No caso da fiscalização de amostras de carvão vegetal este trabalho torna-se ainda mais complexo uma vez que existem alterações no aspecto visual, alterações das propriedades organoléticas, rupturas e fibras vitrificadas, as quais surgem em função da temperatura, tempo e processo de carbonização.

Técnicas alternativas para a discriminação de amostras em campo são baseadas na reflectância no infravermelho próximo (NIR), a qual tem sido aplicada em diferentes ramos da indústria de base florestal (Tsuchikawa e Schwanninger, 2013).

A utilização do NIR para discriminação de espécies foi demonstrada em trabalhos de Braga *et al.* (2011), Pastore *et al.* (2011), Russ *et al.* (2009) Sandak *et al.* (2011); Nisgoski *et al.* (2015a); Hwang *et al.* (2016), entre outros, utilizando diferentes granulometrias e formatos de amostra, além de origens geográficas. Para material carbonizado o processo de carbonização (Monteiro *et al.*, 2010) e a distinção de

---

<sup>1</sup> Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira Depto. de Engenharia e Tecnologia Florestal Universidade Federal do Paraná (UFPR-Br), Curitiba, Brasil. E-mail: Silvana.ufpr@gmail.com

<sup>2</sup> Doutorandos na Engenharia Florestal. Universidade Federal do Paraná (UFPR-Br), Curitiba, Brasil.

espécies com material maciço está em fase inicial (Nisgoski *et al.*, 2015b; Muñiz *et al.*, 2016).

Este capítulo teve como objetivos a discriminação da madeira e carvão de vinte espécies do Mato Grosso através do infravermelho próximo utilizando-se amostras maciças. Também foram avaliados diferentes pré-tratamentos.

## 2. Material e métodos

As amostras das espécies (Tabela 1, Figura 1-2) são provenientes do município de Nova Maringá, estado do Mato Grosso (13°12'S, 57°48'W). As árvores foram cortadas em uma floresta natural, e discos do tronco com espessura aproximada de 80 mm foram retirados na altura do DAP (1,30m). Amostras de cada espécie, com dimensões de 2x2x5 cm e orientadas nos três sentidos anatômicos foram obtidas envolvendo a variação medula casca. As amostras foram secas ao ar livre e permaneceram em câmara climatizada com temperatura de  $20 \pm 3$  °C e umidade relativa de  $65 \pm 1$  %.

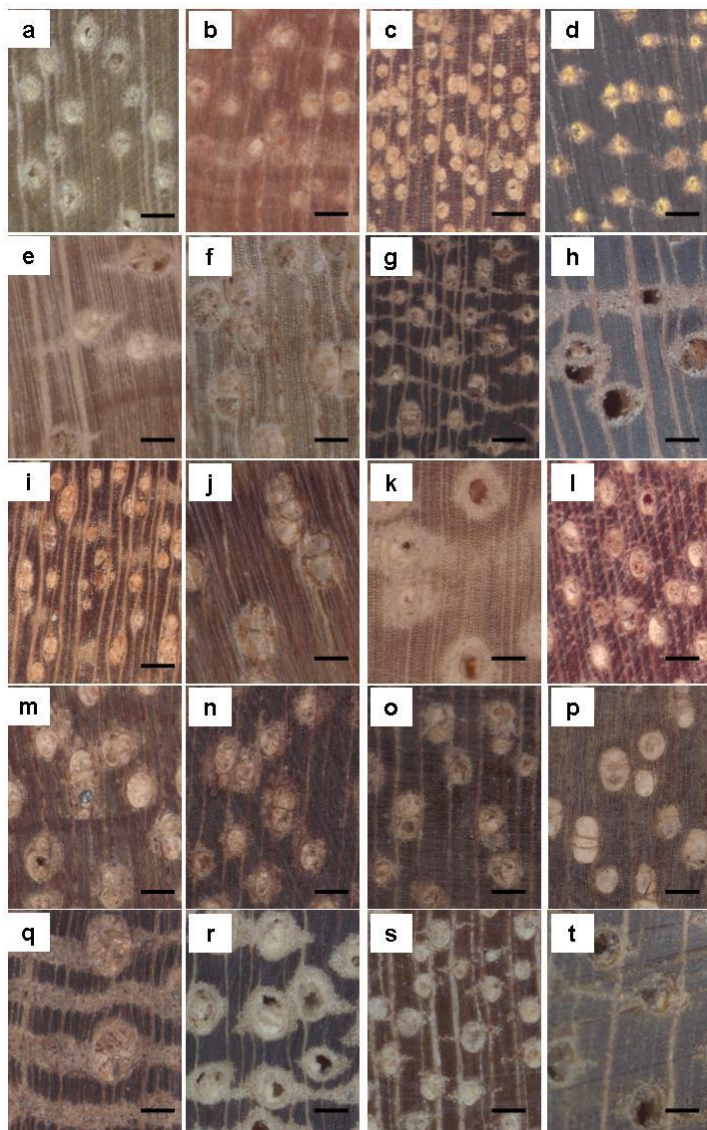
Para a produção de carvão, as amostras foram envolvidas em papel alumínio e carbonizadas em mufla com temperatura final de 450 °C e taxa de aquecimento de 1,66 °C/min. O material carbonizado permaneceu na temperatura final por duas horas. A folha de alumínio só foi removida para a obtenção dos espectros de infravermelho.

**Tabela 1.** Espécies estudadas e legenda das Figuras 1 e 2.

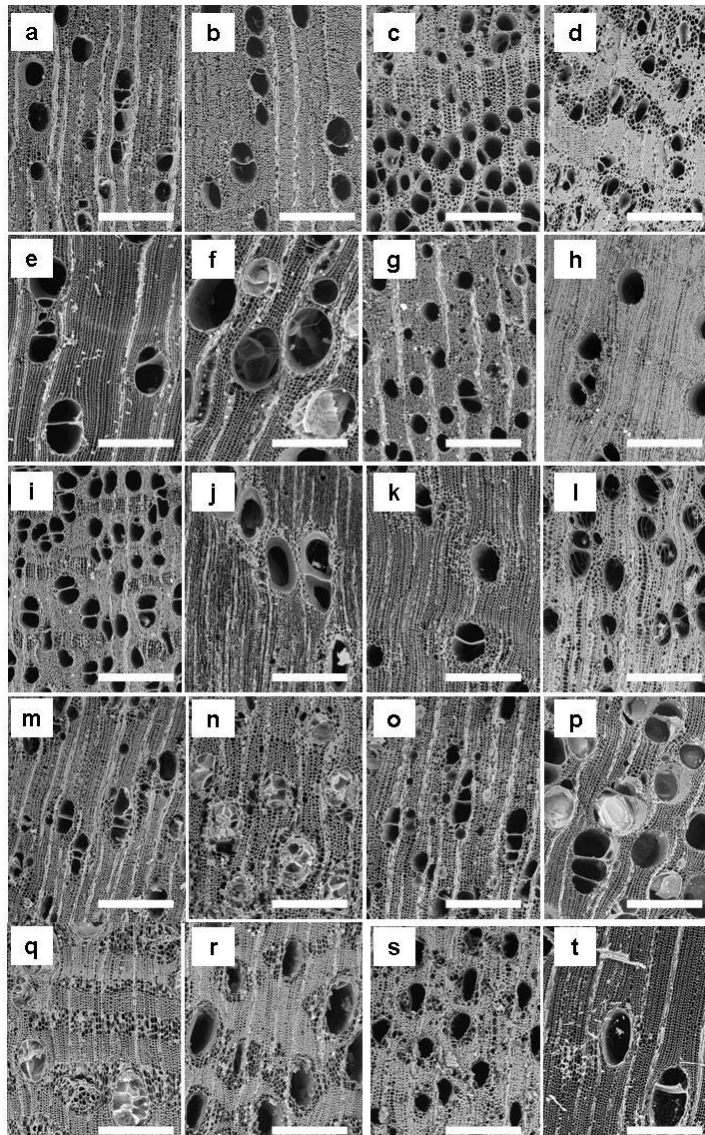
Nome científico	Família	Figura
<i>Astronium gracile</i>	Anacardiaceae	a
<i>Astronium lecointei</i>	Anacardiaceae	b
<i>Aspidosperma populifolium</i>	Apocynaceae	c
<i>Handroanthus album</i>	Bignoniaceae	d
<i>Jacaranda copaia</i>	Bignoniaceae	e
<i>Trattinickia burserifolia</i>	Burseraceae	f
<i>Apuleia molaris</i>	Fabaceae	g
<i>Hymenaea courbaril</i>	Fabaceae	h
<i>Poeppigia procera</i>	Fabaceae	i
<i>Sclerolobium paniculatum</i>	Fabaceae	j
<i>Piptadenia communis</i>	Fabaceae	k
<i>Goupia glabra</i>	Goupiaceae	l
<i>Licaria cannella</i>	Lauraceae	m
<i>Mezilaurus itauba</i>	Lauraceae	n
<i>Ocotea leucosylon</i>	Lauraceae	o
<i>Ocotea odorifera</i>	Lauraceae	p
<i>Erisma uncinatum</i>	Vochysiaceae	q
<i>Qualea paraensis</i>	Vochysiaceae	r
<i>Vochysia densiflora</i>	Vochysiaceae	s
<i>Vochysia maxima</i>	Vochysiaceae	t

A obtenção dos espectros em infravermelho próximo foi efetuada em um espectrofotômetro Tensor 37 da Bruker (Bruker Optics, Ettlingen, Germany) operando em reflectância difusa, 64 scans e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  na faixa de  $4000\text{-}10000\text{ cm}^{-1}$ . Em uma sala com temperatura de  $23 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa de 60 %, as amostras maciças de madeira e carvão foram colocadas diretamente na superfície da esfera de integração e foi obtido um espectro em cada face da amostra (seção transversal, radial e tangencial), resultando em seis espectros separados para cada amostra física em um total de 48-60 por espécie em função do diâmetro da árvore. Para a análise, foi efetuada a média dos espectros de cada amostra.

O programa Unscrambler X (version 10.1, from CAMO Software AS) foi utilizado para a análise dos dados. A análise exploratória foi efetuada através dos gráficos de *scores* e *loadings* obtidos pela Análise de Componentes Principais (PCA) para verificar as possíveis diferenças. Os modelos individuais foram baseados no algoritmo NIPALS e validação cruzada. Os dados foram analisados de forma original e com os pré-tratamentos de primeira derivada de Savitzky-Golay (polynomial order = 1, smoothing point = 2) e segunda derivada de Savitzky-Golay (polynomial order = 2, smoothing point = 3). A coleta e análise de dados seguiram a norma ASTM E1655-05 (ASTM 2000).



**Figura 1.** Imagem em estereomicroscópio da superfície transversal da madeira das 20 espécies estudadas. Escala = 200  $\mu\text{m}$ .

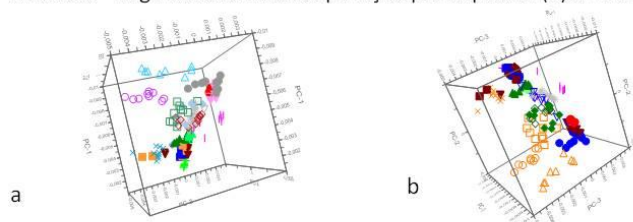


**Figura 2.** Imagem em microscopia eletrônica de varredura da superfície transversal do carvão das 20 espécies estudadas. Escala = 200  $\mu$ m.

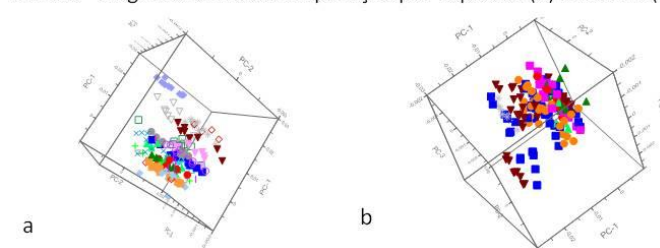
### 3. Resultados e discussão

As análises foram efetuadas para a visualização individual de todas as espécies e também o agrupamento por família (Figura 3).

Madeira – Segunda derivada: separação por espécies (a) e família (b)



Carvão – Segunda derivada: separação por espécies (a) e família (b)



**Figura 3.** Análise de componentes principais para os dados em segunda derivada da madeira e carvão de 20 espécies do Mato Grosso.

Os melhores resultados foram obtidos com os dados em segunda derivada, tanto para madeira quanto para carvão. Outros trabalhos também evidenciaram a utilização da segunda derivada com sucesso na discriminação de espécies (Sandak et al., 2011; Zhang et al., 2014, Muñiz et al., 2016).

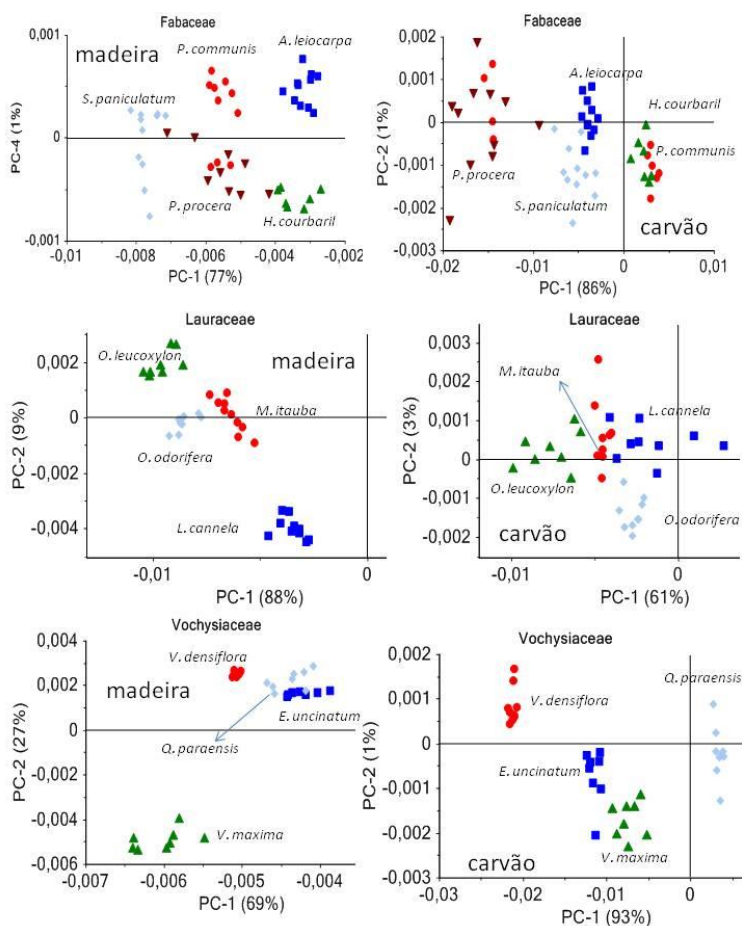
Para a madeira é possível visualizar a distinção de algumas espécies (*Handroanthus album*, *Licaria cannella*, *Mezilaurus itauba*, *Ocotea odorifera*) e a proximidade entre outras como *Aspidosperma populifolium*, *Sclerolobium paniculatum* e *Vochysia máxima*; entre *Astronium lecointei*, *Goupia glabra*, *Ocotea leucoxydon* e *Piptadenia communis*; entre *Apuleia molaris*, *Astronium gracile*, *Erisma uncinatum*, *Qualea paraensis* e *Trattinickia burserifolia*. O agrupamento não está relacionado com a densidade do material, uma vez que existem espécies com características distintas bem próximas, como o exemplo de *Astronium gracile* (pesada) e *Trattinickia burserifolia* (leve).

Os valores de absorção e reflexão no espectro de infravermelho próximo (NIR) são diferentes de acordo com a espécie e estão relacionados com a composição anatômica e química da madeira. Variações podem ocorrer dependendo do ponto

onde a medida foi efetuada e da irregularidade da superfície, mas mesmo assim a discriminação das espécies é possível (Brunner *et al.*, 1996). Para material maciço o indicado é um maior número de amostras uma vez que a superfície (Braga *et al.*, 2011) e a granulometria (Nisgoski *et al.*, 2015a) afetam a distribuição do material.

Em outros estudos com madeira maciça, com base na observação do gráfico de *scores* da Análise de Componentes Principais, espécies da família Moraceae e Euphorbiaceae (Nisgoski *et al.*, 2015b), Fabaceae (Muñiz *et al.*, 2016) e diferentes procedências de *Criptomeria japonica* (Nisgoski *et al.*, 2016) foram diferenciadas.

Observando-se o agrupamento das espécies por família, verifica-se que as lauráceas (laranja) são as mais destacadas. Existe uma proximidade entre as espécies de *Astronium* (verde), a espécie *Vochysia maxima* está distante das outras Vochysiaceae (vinho). As fabáceas (azul) também estão alinhadas.



**Figura 4.** Análise de componentes principais para a madeira e carvão das espécies das famílias Fabaceae, Lauraceae e Vochysiaceae.

No caso das amostras de carvão, embora as espécies estejam próximas existe uma tendência de separação da maior parte delas. Em relação às famílias, como o processo de carbonização utilizado foi o mesmo para todas as amostras, a diferente degradação é proveniente das características individuais das espécies. Não é possível observar uma separação clara das famílias, mas a tendência é bem evidente.

Nisgoski *et al.* (2015b) trabalhando com duas espécies da família Moraceae e duas de Euphorbiaceae só observaram a distinção da família após a carbonização das espécies. Muñoz *et al.* (2013) verificou a separação de cinco espécies. A variação em um mesmo processo de carbonização é resultado da composição química da espécie analisada. A degradação dos principais componentes da madeira é diferente dependendo se estão isolados ou na matriz celular (Popescu *et al.*, 2011) e também de acordo com a temperatura e tempo de exposição durante a carbonização (Smith *et al.*, 2012).

A diferenciação das espécies dentro de cada família (Figura 4) reforça a influência da composição individual de cada material. No caso das lauráceas, os extrativos que determinam o odor característico de cada madeira são degradados durante a carbonização, diminuindo a distinção dos grupos de amostras de carvão.

#### 4. Considerações finais

Existe influência das características da superfície da amostra no uso de madeira maciça. As irregularidades afetam o espectro, assim como a superfície analisada (topo ou laterais).

O melhor pré-tratamento para diferenciação das 20 espécies do Mato Grosso foi a segunda derivada. A região do espectro relativa às bandas de água deve ser eliminada uma vez que há variação da umidade de equilíbrio entre as espécies.

A técnica de infravermelho próximo (NIR) pode ser utilizada na fiscalização em campo para a discriminação de amostras maciças de madeira ou carvão, sendo o primeiro passo para uma avaliação prévia e rápida sobre a condição do material, se protegido ou proibido de corte.



## 5. Referências bibliográficas

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). E1655 – *Standard practices for infrared multivariate, quantitative analysis*. ASTM, 2012. 29p.
- Braga, J.W.B.; Pastore, T.C.M.; Coradin, V.T.R.; Camargos, J.A.A.; Silva, A.R.D. 2011. The use of near infrared spectroscopy to identify solid wood specimens of *Swietenia macrophylla* (cites appendix II). *Iawa Journal*, 32(2):285-296.
- Brunner, M.; Eugster, R.; Trenka, E.; Bergamin-Strotz, L. 1996. FT-NIR spectroscopy and wood identification. *Holzforschung* 50(2): 130-134.
- Davrieux, F.; Rousset, P.L.A.; Pastore, T.C.M.; Macedo, L.A.; Quirino, W.F. 2010. Discrimination of native wood charcoal by infrared spectroscopy. *Química Nova* 33(5):1093–1097.
- Gasson, P. 2011. How precise can wood identification be? Wood Anatomy's role in support of the legal timber trade, especially CITES. *LAWA Journal* 32(2): 137-154.
- Hwang, S.W.; Horikawa, Y.; Lee, W.H.; Sugiyama, J. 2016. Identification of *Pinus* species related to historic architecture in Korea using NIR chemometric approaches. *Journal of Wood Science* 62:156–167. doi: 10.1007/s10086-016-1540-0
- Monteiro, T.C.; Silva, R.V.; Lima, J.T.; Hein, P.R.G.; Napoli, A. 2010. Use of near infrared spectroscopy to distinguish carbonization processes and charcoal sources. *Cerne* 16(3): 381-390.
- Muñiz, G.I.B.; Carneiro, M.E.; Nisgoski, S.; Ramirez, M.G.L.; Magalhães, W.L.E. 2013. SEM and NIR characterization of four charcoal species. *Wood Science and Technology* 47(4): 815-823. doi 10.1007/s00226-013-0539-6.
- Muñiz, G.I.B.; Carneiro, M.E.; Batista, F.R.R.; ScharDOSin, F.Z.; Nisgoski, S. 2016. Wood and charcoal identification of five species from the miscellaneous group known in Brazil as “angelim” by near-IR and wood anatomy. *Maderas. Ciencia y Tecnología*, 18(3): ahead of print.
- Nisgoski, S.; Carneiro, M.E.; Muñiz, G.I.B. 2015a. Influencia de la granulometría de la muestra en la discriminación de especies de *Salix* por infrarrojo cercano. *Maderas. Ciencia y Tecnología* 17(1):195-204. doi: 10.4067/S0718-221X2015005000019
- Nisgoski, S.; Muñiz, G.I.B.; Morrone, S.R.; ScharDOSin, F.Z.; França, R.F. 2015b. NIR and anatomy of wood and charcoal from Moraceae and Euphorbiaceae species. *Ciência da Madeira* 6(3): 183-190. DOI: 10.12953/2177-6830/rcm.v6n3p183-190
- Nisgoski, S.; ScharDOSin, F.Z.; Batista, F.R.R.; Muñiz, G.I.B.; Carneiro, M.E. 2016. Potential use of NIR spectroscopy to identify *Cryptomeria japonica* varieties from southern Brazil. *Wood Science and Technology* 50(1): 71-80. doi: 10.1007/s00226-015-0783-z
- Pastore, T.C.M.; Braga, J.W.B.; Coradin, V.T.R.; Magalhães, W.L.E.; Okino, E.Y.A.; Camargos, J.A.A.; De Muñiz, G.I.B.; Bressan, O.A.; Davrieux, F. 2011. Near infrared spectroscopy (NIRS) as a potential tool for monitoring trade of similar woods: discrimination of true magogany, cedar, andiroba and curupixá. *Holzforschung*, 65(1):73-80.
- Popescu, M.C.; Popescu, C.M.; Lisa, G.; Sakata, Y. 2011. Evaluation of morphological and chemical aspects of different wood species by spectroscopy and thermal methods. *Journal of Molecular Structure* 988: 65-72. doi: 10.1016/j.molstruc.2010.12.004
- Russ, A.; Firesova, M.; Gigac, J. 2009. Preliminary study of wood species identification by NIR spectroscopy. *Wood Research* 54(4): 23-32.
- Sandak, A.; Sandak, J.; Negri, M. 2011. Relationship between near-infrared (NIR) spectra and the geographical provenance of timber. *Wood Science and Technology*, 45(1):35-48, 2011.

- Schwanninger, M.; Rodrigues, J.C.; Fackler, K. 2011. A review of band assignments in near infrared spectra of wood and wood components. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 19: 287-308. doi: 10.1255/jnirs.955
- Siesler, H.W.; Ozaki, Y.; Kawata, S.; Heise, M. 2002. Near infrared spectroscopy: principle, instrumentation and applications. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany.
- Smith, A.J.; MacDonald, M.J.; Ellis, L.D.; Obrovac, M.N.; Dahn, J.R. 2012. A small angle X-ray scattering and electrochemical study of the decomposition of wood during pyrolysis. *Carbon* 50: 3717-3723. doi: 10.1016/j.carbon.2012.03.045
- Tsuchikawa, S.; Schwanninger, M. 2013. A review of recent near-infrared research for wood and paper (Part 2). *Applied Spectroscopy Reviews* 48:560-587.
- Yonenobu, H.; Tsuchikawa, S. 2003. Near-Infrared spectroscopic comparison of antique and modern wood. *Applied Spectroscopy* 57(11): 1451-1453.
- Zhang, X.; Yu, H.; Li, B.; Li, W.J.; Li, X.; Bao, C. 2014. Discrimination of *Pinus yunnanensis*, *P. kesiyia* and *P. densata* by FT-NIR. *Journal Chemical Pharmaceutical Resources* 6(4): 142-149.