

UFRRJ
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
AMBIENTAIS E FLORESTAIS

TESE

**Estimativas de propriedades e identificação da madeira
com uso da espectroscopia no infravermelho próximo -
NIR**

José Henrique Camargo Pace

2020



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS
E FLORESTAIS

**Estimativas de propriedades e identificação da madeira com uso da
espectroscopia no infravermelho próximo - NIR**

José Henrique Camargo Pace

Sob a Orientação do Professor
Dr. João Vicente de Figueiredo Latorraca

Sob a Co orientação do Professor
Dr. Alexandre Monteiro de Carvalho

Tese submetida como requisito parcial
para obtenção do grau de **Doutor em**
Ciências Ambientais e Florestais, no
Programa de Pós-Graduação, Área de
Concentração em Ciência e Tecnologia
de Produtos Florestais.

Seropédica, RJ

Fevereiro, 2020

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

P115e Pace, José Henrique Camargo , 1989-
Estimativas de propriedades e identificação da
madeira com uso da espectroscopia no infravermelho
próximo - NIR / José Henrique Camargo Pace. - Rio de
Janeiro, 2020.
110 f.: il.

Orientador: João Vicente de Figueiredo Latorraca.
Coorientador: Alexandre Monteiro de Carvalho.
Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro, Ciências Ambientais e Florestais,
2020.

1. Qualidade da madeira. 2. Espectroscopia . 3.
NIR. 4. Biomassa. 5. Deterioração da madeira. I.
Latorraca, João Vicente de Figueiredo, 1962-, orient.
II. Carvalho, Alexandre Monteiro de, 1971-, coorient.
III Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
Ciências Ambientais e Florestais. IV. Título.

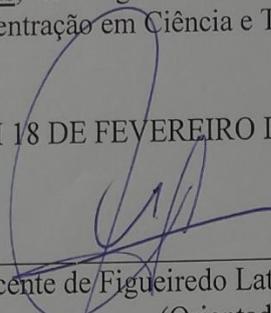
É permitida a cópia parcial ou total desta Dissertação, desde que seja citada a fonte.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE FLORESTAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS E
FLORESTAIS

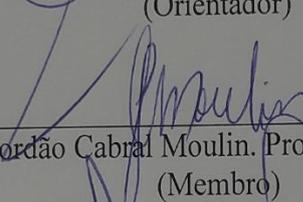
JOSÉ HENRIQUE CAMARGO PACE

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Ciências Ambientais e Florestais, no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Florestais, área de Concentração em Ciência e Tecnologia de Produtos Florestais.

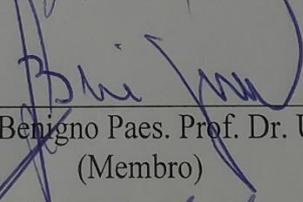
TESE APROVADA EM 18 DE FEVEREIRO DE 2020.



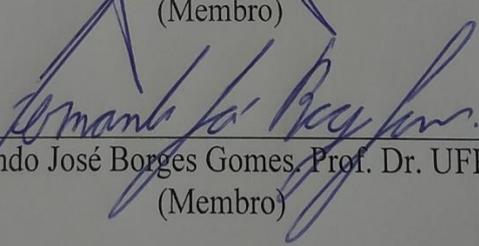
João Vicente de Figueiredo Latorraca. Prof. Dr. UFRRJ
(Orientador)



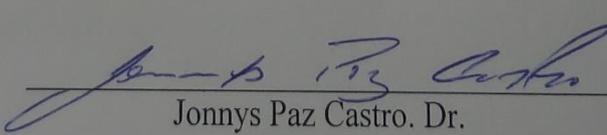
Jordão Cabral Moulin. Prof. Dr. UFES
(Membro)



Juarez Benigno Paes. Prof. Dr. UFES
(Membro)



Fernando José Borges Gomes. Prof. Dr. UFRRJ
(Membro)



Jonnys Paz Castro. Dr.
(Membro)

DEDICATÓRIA

**Dedico aos meus pais, pelo amor incondicional
Aos grandes amigos que construir,
nessa caminhada chamada vida
A Deus por me manter sempre com esperança.**

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar queria agradecer unicamente a Deus, pelos caminhos que me disponibilizou para seguir, e tão pouco os obstáculos para que conseguisse chegar onde estou sempre com amor, coragem e fé.

Queria agradecer a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pelos títulos que me proporcionou. E com imensa felicidade que digo que sou seu filho, sou um Ruralino com orgulho.

Queria agradecer ao PPGCAF pela oportunidade e confiança que me deram para que concluísse minha pesquisa.

Queria agradecer ao meu orientador Prof. Dr. João V. F. Latorraca, pois com seus ensinamentos no dia-a-dia, e com alguns puxões de orelha me ensinou como ser um profissional mais crítico, especialmente comigo mesmo.

Queria agradecer ao meu coorientador Prof. Dr. Alexandre Monteiro de Carvalho e ao Prof. Dr. Fernando José Borges Gomes, por serem grandes amigos e sempre deixarem as portas de seus laboratórios abertas para mim.

Queria agradecer ao apoio de Deborah Regina, Carlos Henrique, Stella Camargo e Arthur Magno, tios e tias, primos e primas, pois como uma família que se ama, ali estavam, incansavelmente, sempre ao meu lado, nas horas tristes e felizes, me dando cada vez mais orgulho de ser quem eu sou e saber da onde eu vim.

Agradeço a Victória M. M. Mendonça, mulher fantástica, pelas infinitas horas de amizades e compreensão que ajudaram a solidificar mais ainda nosso amor, um pelo outro, “Te amo amor!!...S2...”.

Queria agradecer aos meus amigos fiéis que sempre estavam presentes ou pelo menos perto nesse período, Ananias Junior (eterno coorientador), Daniel(Flint), encaminhando alguns pensamentos pela sua experiência de doutor/professor, Ana Carolina(Ana), Sabrina Magna (Sá), Carlos Eduardo (Cadu), Jonnys Castro, Paulo C. Leal, prolongando bons momentos de amizade da época da graduação à pós-graduação.

Agradeço aos amigos do Núcleo de Pesquisa da Qualidade da Madeira (NPQM), porque com a mistura de nossas experiências, construímos alguns amigos e muitos bolos deliciosos: Sabrina Mayer, Anne, Poly, Thay, Fábio, Weyka, Tati e Danilo. Aos amigos do laboratório de Biorrefinaria Lignocelulósica: Nilton, Léo, Junilha, Larisse e Prof Edvá.

Quero agradecer a Prof. Dr. Paulo Hein, por abrir as portas de seu laboratório e aos amigos de Lavras: Tay, Monica(Monikita), Fernanda, Ximena, Nara e Jordão por me ajudarem no período que estive por lá concluindo alguns experimentos.

E aos que foram fundamentais para a conclusão de meu trabalho, mesmo na correia doida do final, os técnicos de laboratórios: Tiago (NPQM) e Zé (LQM), aos marceneiros Seu Jorge, Seu Mário, Mário filho e a Dona Neia (grande amiga e ouvido).

Quero agradecer aos meus eternos amigos de Campo Grande que sempre estão à disposição para uma boa conversa e algumas rodas de bate papo.

Peço desculpas se esqueci de alguém mais saibam que sou grato a ti da mesma forma. Muito obrigado a todos pela enorme ajuda...

RESUMO

PACE, José Henrique Camargo. **Estimativas de propriedades e identificação da madeira com uso da espectroscopia no infravermelho próximo - NIR**. 2020. 110p. Tese (Doutorado em Ciências Ambientais e Florestais). Instituto de Floresta, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro, 2020.

A tecnologia espectral do infravermelho próximo (*Near infrared spectroscopy - NIR*) é amplamente aplicada no setor florestal, auxiliando nos processos industriais, na prevenção de estruturas em madeira, na identificação de madeiras, dentre outras. O NIR na identificação de madeiras, pode auxiliar no combate ao comércio ilegal das madeiras, especialmente as nativas da Mata Atlântica. Toda a técnica da espectroscopia é combinada com técnicas da estatística multivariada, e essa combinação é conhecida como Quimiometria. Nesse sentido, o objetivo geral desse trabalho foi utilizar a técnica espectral do infravermelho próximo, para auxiliar nas predições relacionadas ao uso da madeira, como estimativas de biomassa florestal, resposta ao ataque de xilófagos e identificação/diferenciação das espécies. Foram utilizadas ao todo 13 espécies nativas da Mata Atlântica, oriundas de plantios homogêneos com espaçamento 3 x 2 m. Com a quimiometria, foram desenvolvidos modelos estatísticos para estimar propriedades da madeira e identificar as espécies, através da tradução dos espectros por meio da Análise de Componentes Principais (*Principal Componentes Analyse – PCA*), da Regressão pelos Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Last Square – PLS*) e pela Regressão por Função Discriminante (PLS-DA). Na separação e identificação das espécies os coeficientes de determinação do modelo gerado pela PLS-DA foi de 0,94 na calibração cruzada e na predição de amostras independentes 0,92, com erro de predição de cerca de 7%. Logo, a utilização dos modelos preditivos com bases nos espectros do NIR, foi significativa tanto para a discriminação quanto para identificação de espécies da Mata Atlântica analisadas. A estimativa da biomassa aérea por meio de métodos não destrutivos, também foram estudadas a fim de conhecer estoque de carbono acumulado. Para tanto foram utilizadas sete diferentes metodologias de estimativa de biomassa seca, de forma direta (destrutivo e não destrutivo) e indireta (modelos estatísticos). Pelo método destrutivo, foi realizada a pesagem e cubagem rigorosa e pelo método não destrutivo, foi utilizada valores de densidade básica estimada pela tecnologia da espectroscopia NIR e a densitometria de raio-X (QTRS-01X *Tree Ring Scanner*). Os modelos gerados pela PLS, para densidade básica estimada pelo NIR e Raio-X, podem ser utilizados para estimativa de biomassa da parte aérea para as espécies estudadas. Elas apresentaram diferentes estratégias no acúmulo de carbono, demonstrando a importância que o manejo florestal tem sobre as espécies nativas da Mata Atlântica. Modelos preditivos para distinguir os estágios da biodegradação de quatro espécies nativa de madeira clara, também foram estudados. Foram feitos os ensaios de biodeterioração e a caracterização químicas, para o reconhecimento do material. A avaliação estatística da perda de massa foi pelo teste não paramétrico (Kruskal-Wallis). A maioria das espécies demonstraram alta resistência natural, sendo categorizadas em altamente resistente ao ataque do fungo, e apresentaram uma relação com o teor de extrativos. Os modelos preditivos corroboraram com os resultados da perda de massa, discriminando com 100% de precisão na presença do fungo na madeira. Novos estudos são necessários para ampliar a base de dados trazendo robustez aos modelos preliminares gerados pela PLS-DA, aumentando as informações sobre as espécies com potencial madeireiro da mata atlântica, agregando ao manejo desse bioma mais justificativas em relação a sua viabilidade econômica junto a conservacionista.

Palavras chave: modelos preditivos, qualidade da madeira, ensaios não-destrutivos, Mata Atlântica.

ABSTRACT

PACE, José Henrique Camargo. **Property estimates and wood identification using near infrared spectroscopy NIR**. 2020. 110p. Thesis (Doctorate in Environmental and Forest Sciences). Instituto de Florestas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2020.

The near infrared spectral technology (NIR) is widely applied in the forestry sector, assisting in industrial processes, for instance, in the prevention of wooden structures, identification of wood, among others. The NIR used in the identification of wood, can assist in combating the illegal wood trade, especially Atlantic Forest native species. The technique of spectroscopy is combined with techniques of multivariate statistics, and this combination is known as Chemometrics. In this sense, the general objective of this research was to use the near infrared spectral technique to assist in predictions related to the use of wood, such as estimates of forest biomass, response to the xylophages attack and identification / differentiation of the wood species. Thirteen native species from the Atlantic Forest were used, from homogeneous plantations with 3 x 2 m spacing. Using chemometrics, statistical models were developed to estimate wood properties and identify species, through the translation of spectra through Principal Component Analysis (PCA), Partial Least Squares Regression (PLS), and Discriminant Function Regression (PLS-DA). In the separation and identification of the species, the model determination coefficients generated by the PLS-DA was 0,94 in the cross calibration and in the prediction of independent samples 0,92, with a prediction error of about 7%. Therefore, the use of predictive models based on the NIR spectra, was significant for both the discrimination and the identification of Atlantic Forest species analyzed. The estimation of aerial biomass by means of non-destructive methods was also studied to know the accumulated carbon stock. For this purpose, seven different dry biomass estimation methodologies were used, directly (destructive and non-destructive) and indirect (statistical models). The destructive method included rigorous weighing and cubing and the non-destructive method used basic density values estimated by the NIR spectroscopy technology and the X-ray densitometry (QTRS-01X Tree Ring Scanner). The models generated by PLS, for basic density estimated by NIR and X-ray, can be used to estimate aerial part biomass for the studied species. They presented different strategies for carbon accumulation, demonstrating the importance that forest management has on native species of the Atlantic Forest. Predictive models to distinguish the stages of biodegradation of four native species of white wood were also studied. Biodeterioration tests and chemical characterization were carried out to recognize the material. The statistical evaluation of mass loss was by the non-parametric test (Kruskal-Wallis). The species showed high natural resistance, being categorized as highly resistant to the fungus attack and presented a relationship with the extractive content. The predictive models corroborated with the results of the mass loss, discriminating with 100% precision in the presence of the fungus in the wood. Further studies are needed to expand the database, bringing robustness to the preliminary models generated by the PLS-DA, and increasing information on species with timber potential in the Atlantic forest, adding more justification to the management of this biome in relation to its economic viability with the conservationist.

Keywords: predictive models, wood quality, non-destructive methods, Atlantic Forest.

Lista de Figuras

Figura 1. Modelos vibracionais das linhas de ligações químicas. (a) harmônico e (b) desarmônico. (Fonte: Pasquine, 2003).....	4
Figura 2. Localização e tamanho das ondas eletromagnéticas do infravermelho próximo NIR.	5
Figura 3. Localização da área de coleta, inserida dentro da Reserva Natural da Vale no município de Linhares – ES. (Fonte: NOGUEIRA et al., 2012)	17
Figura 4. Exemplos característicos de cada espécie. 1 (Sucupira, S); 2 (Pau sangue, PSA); 3 (Pequiá sobre, PS); 4 (Pau Brasil, PB); 5 (Paineira, PA); 6 (Louro pardo, L); 7 (Jacarandá da Bahia, JB); 8 (Farinha seca, FS); 9 (Gonçalo Alves, G); 10 (Cerejeira, C); 11 (Aderne, AD) e 12 (Angico preto, A).....	29
Figura 5. Médias dos espectros de absorvância obtidos pelo NIR para cada espécie, gerada no output do programa Chemoface.....	30
Figura 6. Gráfico gerado pelos scores da PCA das 12 espécies de madeira. (S - sucupira); (PSA - pau sangue); (PS - pequiá sobre); (PB - pau Brasil); (PA - paineira); (L – louro pardo); (JB - jacarandá da Bahia); (FS - farinha seca); (G - Gonçalo Alves); (C – cerejeira); (AD – aderne) e (A- angico preto).....	31
Figura 7. Gráfico da eficiência do modelo da PLS-DA para as 12 espécies, gerado pelo programa Chemoface.....	35
Figura 8. Metodologia da coleta do material de estudo.....	45
Figura 9. Seccionamento dos grupos (A) e pesagem do material (B).	46
Figura 10. Quantidade aportada carbono equivalente (CO ₂ eq) em toneladas por hectare e para a densidade dos talhões específicos por espécies estudadas.....	62
Figura 11. Gráfico do valor dos escores da PCA com todos os espectros (A) e o dendrograma da análise de <i>cluster</i> utilizando a distância euclidiana (B).	86

Lista de tabelas

Tabela 1. Lista de espécies utilizadas para elaboração do trabalho.....	18
Tabela 2. Densidade aparente (Dap) e densidade básica (Db) das 12 espécies nativas.	29
Tabela 3. Explicação da variação de X (em %) pelos valores das componentes principais, aplicando tratamentos na base de dados para os espectros das madeiras obtidos pelo NIR.....	31
Tabela 4. Estatística dos modelos PLS-R utilizados para a classificação da PLS-DA, baseado nos espectros sem tratamento.	33
Tabela 5. Classificação das amostras pela validação cruzada e predição de amostras independentes pelo modelo gerado na PLS-DA, com o banco de dados sem pré-tratamento.	34
Tabela 6. Informações sobre os desbastes, idade e densidade do povoamento, no corte das árvores para as três espécies florestais.....	44
Tabela 7. Delineamento das metodologias utilizadas nesse estudo.....	46
Tabela 8. Característica dendrométrica, teor de umidade do material em campo e biomassa da copa.....	51
Tabela 9. Resultados da PLS-R associando os espectros do NIR com os valores da densidade básica obtida pela densitometria de raio-X.....	56
Tabela 10. Valores médios calculados com e sem modelos estatísticos para densidade básica da madeira ao longo do fuste e sua respectiva densidade ponderada.	58
Tabela 11. Valores de biomassa total por árvore para todas as metodologias avaliadas.	59
Tabela 12. Particionamento do acúmulo de biomassa seca ao longo do fuste, galhos grossos e folhas com galhos finos, para as três espécies florestais estudadas.	61
Tabela 13. Valores anuais de aporte ($t \cdot ha^{-1}$) para biomassa seca, estoque de carbono e CO_2eq , pelas diferentes metodologias estudadas.	63
Tabela 14. Informações e características sobre as espécies estudadas.	76
Tabela 15. Classe de resistência da madeira a fungos xilófagos conforme a ASTM D-2017 (2005).....	77
Tabela 16. Classificação da perda de massa e sua representação por espécie.....	78
Tabela 17. Composição químicas das espécies estudadas.....	81
Tabela 18. Poder de explicação das componentes principais com e sem pré tratamentos.	86
Tabela 19. Parâmetros dos modelos criados pela PLS para a leitura dos espectros antes e depois do ensaio de biodegradação.	88
Tabela 20. Parâmetros dos modelos criados pela PLS para a leitura dos espectros antes e depois do ensaio de biodegradação.	88
Tabela 21. Classificação da calibração e predição pelos modelos pela a PLS-DA para os diferentes períodos do ensaio de biodegradação.....	89
Tabela 22. Classificação da calibração e predição pelos modelos pela PLS-DA discriminando com e sem ataque do <i>Trametes versicolor</i>	90

Sumário

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. OBJETIVO GERAL	2
2.1. Objetivos específicos	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
3.1. Espectros e energia	2
3.2. Absorção eletromagnéticas	3
3.3. Vibrações moleculares	3
3.4. Espectros no infravermelho	4
3.5. Quimiometria	7
3.6. NIR e madeira	8
3.7. Madeira nativa da Mata Atlântica.....	10
3.8. Acúmulo de Biomassa e carbono.....	11
3.9. Resistência biológica da madeira.....	13
4. MATERIAL E MÉTODOS	16
4.1. Local de estudo e origem das madeiras	16
4.1.1. Reserva Natural Vale.....	16
4.1.2. Espécies	17
5. Referências bibliográficas	19
CAPÍTULO I	23
IDENTIFICAÇÃO DE MADEIRAS DA MATA ATLÂNTICA COM A ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)	23
RESUMO.....	24
ABSTRACT	25
1. INTRODUÇÃO	26
2. OBJETIVO GERAL	27
2.1. Objetivos específicos	27
3. MATERIAL E MÉTODOS	27
3.1. Origem e preparo das madeiras	27
3.2. Espectroscopia no Infravermelho Próximo - NIR	27
3.3. Análises Estatísticas Multivariadas.....	28
3.4. Análise de Componentes Principais (PCA)	28
3.5. Análise Discriminante por Regressão por Mínimos Quadrados (PLS-DA)	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1. Espectroscopia NIR	29
4.2. Análise de componentes principais (PCA)	31

4.3.	Calibração e predição do modelo (PLS-R e PLS-DA)	32
5.	CONCLUSÕES	36
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	37
CAPÍTULO II		39
SEQUESTRO DE CARBONO E BIOMASSA ACIMA DO SOLO ESTIMADOS PELO NIR E DENSITOMETRIA DE RAIOS-X		39
RESUMO		40
ABSTRACT		41
1.	INTRODUÇÃO	42
2.	OBJETIVO GERAL	43
2.2.	Objetivos específicos	43
3.	MATERIAL E MÉTODOS	43
3.1	Origem do material	43
3.2.	Coleta de material	44
3.3.	Volume do fuste	45
3.4.	Estimativa da biomassa acima do solo	45
3.5.	Teor de umidade (TU)	46
3.6.	Densidade básica da madeira do fuste	47
3.6.1.	Método de deslocamento em água	47
3.6.2.	Densitometria de raios-X	47
3.6.3.	Utilização da densidade básica ponderada e média	48
3.7.	Espectroscopia no infravermelho próximo - NIR	49
3.8.	Determinação de carbono assimilado	49
3.9.	Estatística e calibração do modelo	50
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1.	Cubagem e pesagem do material	50
4.2.	Densidade da madeira do fuste	51
4.3.	Espectroscopia no infra vermelho próximo	55
4.4.	Análise de componentes principais - PCA	55
4.5.	Regressão por mínimos quadrados parciais	56
4.6.	Estimativa da biomassa	58
4.7.	Acúmulo de carbono e CO ₂ eq	62
5.	CONCLUSÕES	65
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
CAPÍTULO III		71
UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA ESTIMAR A PERDA DE MASSA PELA BIODETERIORAÇÃO DA MADEIRA DE ESPÉCIES NATIVAS		71

RESUMO.....	72
ABSTRACT	73
1. INTRODUÇÃO	74
2. OBJETIVO GERAL	75
2.1. Objetivos específicos	75
3. MATERIAL E MÉTODOS	75
3.1. Origem e preparo das madeiras.....	75
3.2. Biodegradação da madeira.....	76
3.3. Caracterização química da madeira	77
3.3.1. Composição química	77
3.3.2. Espectroscopia no infravermelho próximo - NIR.....	77
3.4. Estatísticas e Calibração dos modelos	77
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
4.1. Ensaio de biodeterioração.....	78
4.2. Composição química da madeira.....	81
4.3. Espectroscopia no infravermelho - NIR	83
4.4. Análise de componentes principais (PCA)	85
4.5. Calibração do modelo pela PLS-R.....	87
4.6. Validação e predição do modelo pela PLS-DA	88
5. CONCLUSÕES.....	91
6. CONCLUSÃO GERAL	92
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	93
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

1. INTRODUÇÃO GERAL

O setor florestal carece de novas tecnologias que o tornem mais competitivo, e para isso é necessário que as indústrias se atualizem, conforme os lançamentos das tecnologias. Visando sempre facilitar o operacional e tornar mais rápida a aquisição dos resultados tanto na comercialização, como no campo, e dentro da linha de produção.

A comercialização ilegal de madeira ainda é um gargalo gigantesco no setor madeireiro, pois são realizadas inúmeras tentativas de reduzir as comercializações fraudulentas, conduzidas pelo comércio ilegal de madeira, porém sem o auxílio técnico e as tecnologias necessárias, permite-se brechas para este tipo de comércio (SILGUEIRO et al., 2015). Por isso alguns trabalhos científicos veem surgindo propondo alternativas, para uma correta identificação com uma fácil operação, que serviriam para combater esse comércio ilegal de madeira (NASCIMENTO et al., 2016; HWANG et al., 2016; SOARES et al., 2017; COSTA et al., 2018; LAZZAROTO et al., 2018).

Essas alternativas são necessárias em outras operações industriais no setor florestal, que precisam dos resultados ou estimativas em tempo real para poder tomar a decisão correta durante a produção. Por exemplo, o caso das empresas de produção de polpa celulósica e papel, pois acompanham o material lenhoso do campo até usuário final, e que uma estimativa equivocada podem render milhões de prejuízo em algumas horas (BIRKETT, GAMBINO, 1989; SANTOS et al., 2015; VIANA et al., 2016)

Uma estimativa muito necessária no setor madeireiro é a de vida útil da madeira, que seria a quantidade de tempo que ela ainda poderá exercer aquele trabalho, e devido a madeira ser um produto orgânico, ela sofre uma degradação biológica. Essa degradação é ocasionada por agentes xilófagos como microrganismos e insetos por exemplo, que podem comprometer principalmente as propriedades mecânicas da madeira (FACKLER, SCHWANNINGER, 2010; PAES et al., 2013).

A estimativa da densidade básica para um aprimoramento dos modelos alométricos, aplicados nos inventários florestais, também carecem de atualizações tecnológicas, que reduzam os custos dos projetos, sem perder a precisão, como por exemplo, a obtenção da densidade da madeira para quantificação de biomassa florestal. Neste caso cubagem rigorosa na obtenção da biomassa florestal, é um processo caro e demorado ainda mais quando de forma destrutiva com a derruba das árvores, tornando mais demorado o resultado.

A espectroscopia do infravermelho próximo ou NIR (*Near infrared spectroscopy*) é considerada uma alternativa para substituir alguns ensaios destrutivos, pois não requer nenhum preparo da amostra e/ou a retirada dela da linha de produção, tornando amplamente utilizado em vários ramos da indústria e da ciência (têxtil, madeireira, alimentícia, saúde, polímeros) (TSUCHIKAWA, KOBORI, 2015).

A estimativa que esse ensaio, não destrutivo (NIR), pode fazer, agrega interesses que o setor florestal precisa, tendo um rápido diagnóstico quando comparado com técnicas mais tradicionais, uma boa precisão, com um equipamento de fácil operação e pode ser enquadrado para estimar parâmetros em qualquer parte de muitas linhas de produção. (SANTOS et al, 2015; HEIN et al, 2017).

Mediante aos fatos levantados esse estudo tem como objetivo de avaliar as formas de estimativas que a técnica do NIR pode realizar, em diferentes ramos do setor florestal que trabalhem com material lenhoso, como a estimativa da resistência biológica, da densidade atrelada ao cálculo de biomassa florestal e também como uma alternativa para a identificação das madeiras nativas.

2. OBJETIVO GERAL

Avaliar os modelos preditivos da utilização da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), relacionadas com a identificação e utilização da madeira nativa da Mata Atlântica.

2.1. Objetivos específicos

- 1) Utilizar a espectroscopia do infravermelho próximo para identificar e diferenciar a madeira de espécies nativas;
- 2) Calcular os valores de biomassa pela correlação da espectroscopia NIR com densitometria de Raio-X;
- 3) Estimar a durabilidade natural da madeira, correlacionando a espectroscopia no infravermelho próximo com a quantidade de perda de massa da madeira.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Espectros e energia

O universo é regido por ondas eletromagnéticas, provenientes de fontes de energia singulares, um exemplo é o sol com as energias solares (raios solares), ou promovidas por encontro de massas, de pequeno, médio e grande proporção (Supernova, choque entre galáxias). Portanto existem vários tipos de ondas eletromagnéticas presentes no dia-a-dia, que são diferenciadas pelo seu comprimento de onda (raio-X, ondas de rádio, micro-ondas). Uma onda eletromagnética de comprimento de onda maior, apresenta uma energia potencial acumulada menor, quando comparada com uma energia eletromagnética de comprimento de onda menor, que carrega mais energia acumulada, é o caso de onda de raio gama, raio-X terem mais energia que ondas de rádio frequência. Simplificando a ordem de energia eletromagnética, indo de maior energia para a de menor, temos: raio gama, raio-X, raios ultravioletas, raios visíveis (luz visível), infravermelho, micro-ondas e ondas de rádio frequência (PASQUINI, 2009; MARTINS, 2015).

A luz visível (luz solar) é considerada uma energia de média intensidade na classificação das energias eletromagnéticas, ela é compreendida pela faixa de comprimento de onda que varia de 390 a 800 nm (comprimentos esses responsáveis pelas expressões das cores violeta, azul, verde, amarelo, laranja e vermelho). É classificada de visível porque, quando uma matéria entra em contato com a luz solar, a mesma absorve esses comprimentos de onda específicos, de tal forma que dependendo das variações moleculares (tamanho, forma e movimento), a matéria reflete alguns desses comprimentos, expressando as cores dos materiais presente na matéria. Por exemplo, um tecido verde, significa que os elementos químicos utilizados para tingi-lo absorvem quase todos os comprimentos de onda visíveis, mas refletem os comprimentos de onda entorno da faixa de 550 nm (espectro visível verde), tendo assim a expressão da cor verde em sua superfície, ou seja, o tecido não é verde, mas a luz que ele reflete, a que os olhos percebem, vem no comprimento de onda da cor verde, é o caso dos vegetais terem a coloração verde, pela presença de células de clorofila, que refletem basicamente esse comprimento de onda (MARTINS, 2015).

A importância da energia eletromagnética foi compreendida na antiguidade com Platão e Aristóteles, e veio se desenvolvendo, pela ajuda da matemática. Isaac Newton demonstrou interesse pelas energias eletromagnéticas da luz, influenciado pelas obras de René Descartes e

Walter Charleton, e escreveu um livro abordando algumas teorias sobre as ondas ópticas (raios solares), intitulado de “Opticks”, sendo publicado em 1664. Nessa obra relatou, sempre com uso de um prisma, algumas propriedades intrínsecas à luz, tendo uma alta linearidade com pouca refração, de modo finito, sendo um conjunto composto por faixas de cores visíveis, com comportamentos diferentes de refração, diminuindo sempre com aproximação da faixa vermelha visível (MARTINS, SILVA, 2015).

Mais de um século depois em 1800, um pesquisador chamado William Hershel, astrônomo e músico, deu continuidade aos estudos da energia óptica. Em seu experimento ele procurou entender como ocorria à transferência de energia óptica para energia térmica. Como já era conhecida, a faixa visível nessa época, com uso de um prisma, ele polarizou a luz branca nas diferentes faixas, e com o posicionamento de um termómetro em cada faixa de cor, estudou o poder calorífico das margens dos raios solares separadamente. E a grande descoberta desse estudo foi que, quando colocava os termômetros fora dos feixes visíveis, as margens do feixe de luz polarizado, ele percebeu que também existia energia, abaixo da faixa do vermelho visível e a cima do violeta visível, sendo segundo caso muito desprezível a energia, nomeando essa parte invisível abaixo do vermelho visível dos raios solares como raios caloríficos invisíveis (HERSHEL, 1800). Essa região posteriormente foi conhecida como infravermelho (PASQUINI, 2003).

3.2. Absorção eletromagnéticas

Somente em meados do século dezenove que foi possível concluir os estudos do potencial de transmissão, que relacionavam, a concentração das soluções com a capacidade de transmissão da luz monocromática, criando assim a Lei de *Beer*. Essa lei funciona como base para os estudos com espectroscopia. Ela explica que a transmissão de uma quantidade de luz depende da concentração da solução e, ou, densidade do material, já que parte dessa energia foi absorvida pelas moléculas presentes na solução e no material (LIMA, BEKKER, 2011).

A interação da radiação eletromagnética com a matéria pode resultar em vários processos, além da absorção, como reflexão, refração, espalhamento e reações fotoquímicas (absorção e quebra de ligações químicas)(FALKER, SCHWNNINGER, 2012). A absorção de luz visível pela matéria faz com que, a quantidade de energia das moléculas aumente, ocasionando transições entre os diferentes níveis eletrônicos. É bastante rápido o equilíbrio entre a absorção de energia e o retorno para o estado fundamental. As radiações infravermelhas também são absorvidas pelas moléculas, porém como são menos energéticas, apenas induzem vibrações nas ligações químicas (ALCANTARA JUNIOR, 2000; MIQUELANTE et al., 2013).

Esta absorção é sempre quântica, de modo que cada elétron só absorve energia, quando é o valor exato para promover a sua passagem entre o seu nível de energia fundamental para um dos estados de maior energia. Cada molécula, portanto, possui um espectro de absorção de luz característico, que pode permitir a sua identificação pelos níveis de vibrações moleculares (SANDORF et al., 2007; LIMA, BEKKER, 2011).

3.3. Vibrações moleculares

Segundo Sala (2008), essas vibrações são as oscilações que as ligações entre os átomos podem ter. Sabe-se que o grau das oscilações varia com a mudança de nível energético, seguindo regras de comportamento molecular. Esse comportamento energético molecular pode ter um caráter harmônico, quando as passagens entre os níveis energéticos são igualmente espaçadas e a distância entre os átomos respeita a frequência vibracional (ν) (Figura 1).

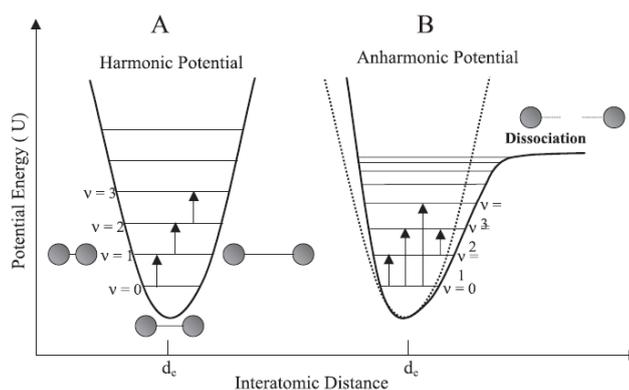


Figura 1. Modelos vibracionais das linhas de ligações químicas. (a) harmônico e (b) desarmonico. (Fonte: Pasquini, 2003)

Com esse comportamento, pela fórmula de Morse não é possível de prever uma dissociação da molécula tendo o aumento energético um comportamento infinito. As vibrações também podem se comportar desarmonicamente, sendo o mais aceito para a maioria das moléculas. Apresentando níveis energéticos com diferentes frequências vibracionais. Nesse caso, a cada mudança de nível, para um nível energético superior, necessita de cada vez menos energia, pois a distância entre os átomos das moléculas promovem uma energia de dissociação, tendo seus maiores níveis energéticos limitados pela máxima linha de ligação entre os átomos (PASQUINI, 2003; SANDORF et al, 2007; SALA, 2008; MIQUELANTE et al, 2013).

Nas linhas de ligação, quando a molécula está em seu nível fundamental (temperatura ambiente), e é submetida a radiações com frequência determinada, capaz de aumentar seu nível energético, a amplitude dos movimentos dessas ligações são deformadas, e se baseiam nas Leis de *Hook* (SCHWANNINGER, 2011).

As deformações podem ser axiais, ocorrendo ao longo das linhas de ligação, caracterizadas de estiramento assimétrico ou simétrico, e também pode ter deformações angulares, que não ocorrem ao longo da linha de ligação, essas deformações modificam os ângulos das ligações, promovendo momentos angulares nas moléculas, e são nomeados como balanço, torção (rotação) e tesoura (LIMA, BEKKER, 2011; GINDRE, 2016).

A absorção da radiação pela molécula, para produzirem vibrações, para um nível de energia vibracional mais alto, tem um caráter específico. A complexidade da intensidade de absorção versus o comprimento de onda, que constitui o espectro de absorção de uma substância ou amostra ser geralmente, entre a faixa ultra violeta(UV) e infravermelho (IR) (PASQUINI, 2003).

Essa faixa espectral de absorção é responsável pela leitura das amplitudes vibracionais. Com base nessas diferenças ,que a tecnologia da espectroscopia na região do infravermelho avalia de forma qualitativa e quantitativa os componentes moleculares dos materiais, respeitando as leis vibracionais desarmonica (GINDRE, 2016). Porém, em substâncias com altos índices de transmissão e refração, muito das ligações metálicas, podem causar interferência na leitura de alguns espectros (CHERRINGTON et al., 2011)

3.4. Espectros no infravermelho

Os espectros do infravermelho se dividem em três regiões denominadas de infravermelho próximo ou NIR (*Near infrared*) que varia do comprimento de onda de 790 até 2500 nm, o infravermelho médio ou MIR (*Medium infrared*) que varia entre 2500 até 25000 nm e infravermelho distante ou FIR (*Far infrared*) chegando até um 1×10^{12} nm ou 1mm de comprimento (ALCANTARA JUNIOR, 2000; LIMA, BEKKER, 2011; TSUCHIKAWA, KOBORI, 2015).(Figura 2).

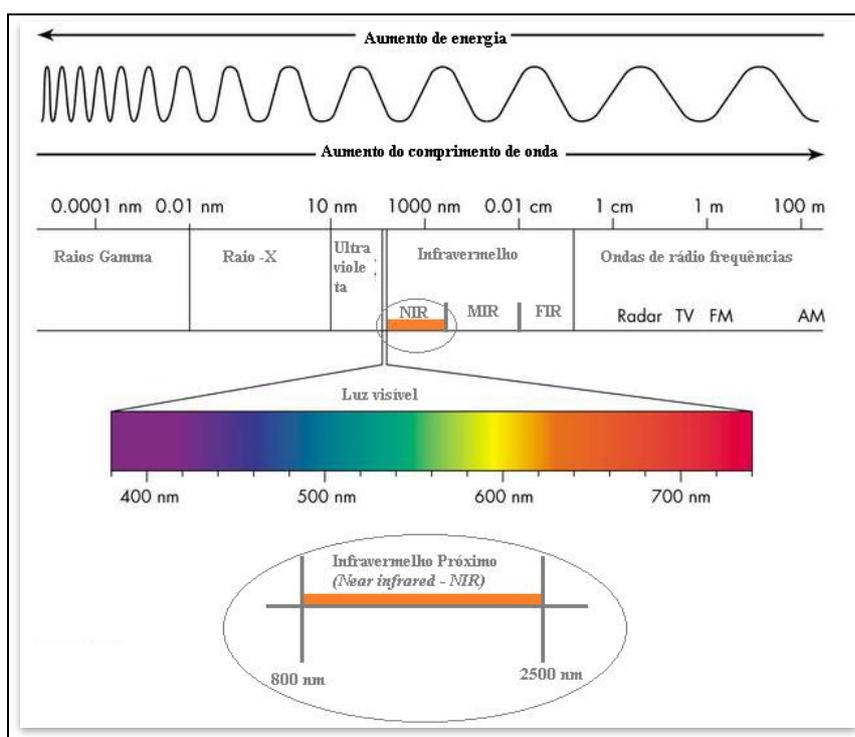


Figura 2. Localização e tamanho das ondas eletromagnéticas do infravermelho próximo NIR.

Até meados do século vinte, a espectroscopia na região do infravermelho era pouco utilizada em análises quantitativas, em decorrência das limitações inerentes à técnica e, passou despercebida pelos especialistas por um longo período. Ressurgindo com a aplicação na agricultura pelo engenheiro Karl Norris, iniciada pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos da América - EUA. Tornando o NIR uma das técnicas mais adequadas para o tipo de estudo espectroscópico em amostras orgânicas, com uma boa capacidade de predição (PASQUINE, 2003; SCHWANNINGER, 2011; LIMA, BEKKER, 2011; TSUCHIKAWA, KOBORI, 2015)

Essa técnica de espectroscopia NIR se baseia em leituras na faixa do espectro eletromagnético entre 800 e 2500 nm, geralmente é utilizada a reflectância difusa com sondas de fibra ótica ou com esferas integradoras (FALKER, SCHWANNINGER, 2012; RAMALHO et al., 2017). Nessa faixa de comprimento de onda, surge alguns sobretons e combinações para as ligações químicas contendo carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Os valores das ondas dos sobretons são, aproximadamente, múltiplos dos valores das ondas fundamentais. E as ondas de combinações é a soma dos números de ondas de seus componentes (RODRIGUES et al., 2014).

Fazendo a interpretação espectral da mesma molécula, porém em energias vibracionais diferentes, sendo detectadas as variações nas deformações, que a molécula pode apresentar por comprimentos de onda ao longo do espectro, como relatado por vários autores (SCHWANNINGER, 2011; GINDRE, 2016; SUGII et al., 2017; HEIN et al., 2017; RIBEIRO, 2017). E é com a identificação dessas moléculas e suas diferentes deformações que é realizada a relação da leitura do NIR com as características de interesse.

Essa relação entre os espectros e as variáveis dependentes, só foi possível pela evolução das técnicas da quimiometria, da criação dos microprocessadores digitais e de técnicas computacionais avançadas, conseguindo traduzir as informações contidas nos espectros do NIR com técnicas multivariadas, e correlacionar com variáveis qualitativas e quantitativas de

interesse (TSUCHIKAWA, KOBORI, 2015; RAMALHO et al., 2017; WHITFIELD, CHIM, 2017).

Existe uma diferença dentro das análises na região do infravermelho. Por mais que o NIR tenha sido descoberto anteriormente ao MIR, foi o MIR que se tornou mais difundido no ramo da ciência e na parte industrial. As técnicas se assemelham pelos conceitos da leitura espectral, mas apresentam grandes diferenças analíticas e operacionais (PASQUINI, 2003; FALKER, SCHWANNINGER, 2012)

As principais diferenças são que o NIR não precisa preparar as amostras, ao contrário do MIR que é necessário moer a amostra, ou criar soluções padrões para poder, depois começar as análises. A própria faixa de leitura dos espectros tem energia necessária para excitar a molécula, pois quanto maior o comprimento de onda menor é a energia, favorecendo a utilização do NIR. Ambas as análises promovem sobretons e combinações de vibração, e a leitura dos espectros agregam muitos picos (ruídos), em ambas as análises, tornando em alguns casos difícil a identificação das moléculas (KNOX et al., 2015; HAQ et al., 2018)

Os primeiros trabalhos desenvolvidos com NIR utilizavam a metodologia da óptica dispersiva, de modo que essa tecnologia continuou até os anos 90, tendo até o primeiro espectrômetro brasileiro, em 1991, produzido por Femton LTDA. Esse instrumento se baseia na utilização de monocromadores de difração em grade e apresentam uma grande desvantagem, sendo muito lenta sua varredura, com baixa precisão do comprimento de onda, e apresentar fácil depreciação, restringindo a longa duração do aparelho, necessitando sempre de mão de obra.

Com todo avanço tecnológico novos sensores já estão sendo desenvolvidos para melhorar essa instrumentação com essa metodologia (GINDRE, 2016; HAQ et al., 2018). Espectrofotômetros com base no uso de interferômetros e transformada de Fourier para recuperar as intensidades de comprimentos de onda individuais na região NIR são, incontestavelmente, os instrumentos que combinam as melhores características em termos de precisão dos comprimentos de onda, com alta relação sinal-ruído e altas velocidades de varredura (apesar de serem mais lentos do que os instrumentos baseados em AOTF) (PASQUINI, 2003)

A instrumentação mais utilizada tanto para o NIR, quanto para o MIR é a transformada de Fourier (FT-NIR e FT-IR). Empregando um interferômetro, as vantagens derivam tanto da abertura na entrada do sinal, como da presença do espectro inteiro na saída. Esses instrumentos adicionam para o ganho de resolução e informações, que não é atingido com instrumentos dispersivos. O alto rendimento da radiação alcançado por um instrumento de Fourier, é porque ele não emprega fendas de entrada ou na saída, para limitar a intensidade radiação que atingi o detector. A precisão do comprimento de onda típico é melhor que 0,05 nm e a resolução pode atingir valores abaixo de 1 nm na região NIR. Muito utilizado para melhorar a resposta no MIR, muitos autores recomendam esse instrumento de Fourier (ALCANTARA JUNIOR, 2002; SANDORF et al., 2007; SCHWANNINGER, 2011; FERREIRA et al., 2014; SUGII et al., 2017).

Dentro dessa tecnologia de aparelhagem, tem-se diferentes formas de realizar as leituras dos espectros, com base em vários princípios da lei de *Beer*. Esses tipos de análises são utilizados com o NIR, sendo elas por meios da transmitância ou absorção, da transfectância, visto que a diferença entre essas duas é que na transfectância o feixe de fótons passa duas vezes pela amostra (ida e volta). Também tem a dispersão, e a reflectância atenuada total ou difusa, que atualmente é a mais utilizada para análise, pela facilidade de se obter o espectro sem nenhum preparo da amostra (FERREIRA et al., 2014; RODRIGUES et al., 2014; KNOX et al., 2015; SALES et al., 2015; RAMALHO et al., 2017; SUGII et al., 2017; HAQ et al., 2018).

Visto assim a versatilidade da técnica de espectroscopia e suas peculiaridades, pode se utilizar a espectroscopia no infravermelho para vários ramos industriais e científicos, que queiram tornar mais prático e operacional seus processos analíticos.

3.5. Quimiometria

A quimiometria é capaz de traduzir uma extensa base de dados, reduzindo os ruídos, subdimensionalizando as variáveis e avalia a importância delas para a variância no espaço de análise. Desta forma é construindo modelos com ótimas capacidades preditivas (HAIR et al., 2005; ROSSO et al., 2013; BERGO et al., 2016, COSTA, 2016; 2017; HEIN et al., 2017; RAMALHO et al., 2017).

Para elaboração desses modelos se utiliza de técnicas da estatística multivariada. A análise de componentes principais (*Principal Component Analysis – PCA*) é uma das mais utilizadas, que funciona para clarificar os resultados e demonstrar tendências. Reduz as dimensões envolvidas dentro do espaço de análise. Identifica variáveis latentes, que apresentem um poder de explicação para visualização da tendência, que não são de fácil conclusão em base de dados complexas. Com essa clarificação de variáveis, se entende que os dados podem apresentar alguma tendência de diferenciação ou não. Seguindo assim, mais ciente, para outros métodos analíticos, com maior robustez estatística, para explicar a diferenciação dos grupos (HEIN et al., 2009; BERTOSSI et al., 2013; ROSSO et al., 2013; COSTA, 2013; ESTOPA et al., 2017; RAMALHO et al., 2017).

Uma técnica mais robusta que a anterior, também empregada na quimiometria, é a regressão dos mínimos quadrados parciais (*Partial Least-Squares Regression PLS-R*) ou regressão múltipla. A análise de regressão múltipla funciona para modelar e investigar o relacionamento de n variáveis, capaz de explicar o comportamento de uma variável, pelo comportamento das outras variáveis. Determinando as relações lineares entre um conjunto de variáveis explicativas com uma única variável resposta, e determina qual a melhor combinação do conjunto de variáveis explicativas para prever essa variável resposta singular (COSTA, 2017).

Às vezes é necessário um tratamento na base de dados. Autores mencionam em suas metodologias, a utilização de tratamentos para reduzir os ruídos gerados nos espectros. Esses tratamentos matemáticos muitas vezes consideram a primeira e a segunda derivada da função original e, ou, da derivada Savitzky – Golay (BERGO et al., 2016 ; NASCIMENTO et al., 2016; ESTOPA et al., 2017; SOARES et al., 2017). Pode ser também pelo alisamento (função polinomial de segunda ordem), dentre outros tratamentos como a própria exclusão dos outliers (LAZZAROTO et al., 2016; RAMALHO et al., 2017). Esses tratamentos são utilizados para melhorar a calibração os modelos reduzindo em muito das vezes a variância dentro das variáveis explicativas.

Essas variáveis são separadas em dependentes e independentes, como o próprio nome indica uma explica a outra, porém quando correlacionadas geram uma quantidade de variância residual e um erro padrão característico. Podendo ser observados na plotagem dos dados amostras, em um espaço de análise bidimensional. Junto com o valor do erro e variância, mais o do coeficiente de determinação da regressão múltipla (R^2), é possível entender o comportamento do modelo (COSTA, 2017).

Os modelos com o NIR, na maioria dos artigos, aqui citados, utilizam a PLS-R para modelar, prever, diferenciar, identificar espécies, características e propriedades da madeira (HEIN et al., 2009; ROSSO et al., 2013; ESTOPA et al., 2017; HEIN et al., 2017; SOARES et al., 2017). Geralmente são utilizadas muitas repetições, agregando robustez na base de dados espectrais, para gerar modelos com alta capacidade preditiva.

Outra técnica utilizada na quimiometria é a Análise Discriminante (*Partial Least-Squares - Discriminant Analysis- PLS-DA*). Ela consegue estabelecer combinações lineares das

variáveis explicativas com as variáveis dependentes, de modo que discrimina as variáveis explicativas que mais contribuem para a diferenciação entre grupos de variáveis dependentes (FERREIRA, 2018). Ela é muito semelhante a PLS-R, porém o produto que é a função discriminante, leva em consideração os escores discriminantes, que são os coeficientes da regressão multiplicados pelas variáveis, de modo que esses escores discriminantes são fundamentais para criação da função. (COSTA, 2013; BERGO et al., 2016; COSTA, 2017; SOARES et al., 2017)

Outra capacidade da PLS-DA, seria a elaboração de uma matriz de classificação, que contém o total de casos classificados em algum grupo corretamente e identifica os erros de classificação. Essa matriz serve para conhecer o poder classificatório das amostras dentro dos grupos (HAIR et al., 2005, COSTA, 2016; FERREIRA, 2018).

Após gerar e calibrar os modelos e funções discriminantes, começa a validação dos dados analisados. Segundo Rosso et al (2013) e Estopa et al (2017), uma maneira é dividir a base de dados em duas partes, uma para a calibração do modelo e outra parte, sempre minoria, para validar o modelo. Existem alguns tipos de validação dos modelos. Os mais utilizados são as validações com amostras independentes e a validação cruzada (*cross-validation*), de diversas formas. A função da validação é avaliar se os modelos gerados e funções discriminantes, são fidedignos a realidades dos dados (COSTA, 2017).

A validação cruzada, é um método de avaliação que utiliza amostras da própria base de dados para testar o modelo, sendo elas escolhidas aleatoriamente ou em grupos já pré-estabelecidos. A validação cruzada pode servir como um indicador da robustez ou, de fragilidade do modelo criado. Pois como as amostras de validação participam da calibração (criação) do modelo, esperasse que o coeficiente dessa validação (R^2) seja alto, o contrário disso, significa fragilidade no modelo, e que talvez não funcione para predição de amostras independentes, ou o espaço de análise ainda está pequeno (FERREIRA, 2018).

O outro tipo é a validação com amostras independentes é a avaliação dos modelos pela predição de amostras que não participaram da calibração dele. Seria a própria aplicação do modelo de predição, na parte minoritária da divisão anterior.

Em ambas as análises multivariadas, os indicadores para a validação dos modelos desenvolvidos, foram: os número de variáveis latentes descoberta pelos modelos (LV), a raiz quadrada do erro médio de calibração (RMSE), a raiz quadrada do erro na validação cruzada (RMSECV), a raiz quadrada do erro na validação independente (RMSEIV), e o coeficiente de determinação (R^2) (HEIN et al., 2009; BERTOSSI et al., 2013; ROSSO et al., 2013; BERGO et al., 2016; COSTA 2016, LAZZAROTO et al., 2016; ESTOPA et al., 2017; RAMALHO et al., 2017; SOARES et al., 2017).

3.6.NIR e madeira

A madeira é um material orgânico, poroso e heterogêneo. Sua estrutura é designada pela relação entre as características químicas e anatômicas específicas de cada espécie. Ela apresenta uma base elementar basicamente composta por carbono, oxigênio e hidrogênio, de modo que agregam quase 98% de toda matéria, e aproximadamente 2% são outros elementos como, enxofre, nitrogênio etc. Formando através de combinações, os componentes químicos primários e secundários.

Os componentes primários da madeira são formados majoritariamente por celulose, hemiceluloses e ligninas. A união desses componentes forma o conhecido complexo lignocelulósico, responsável pela matriz polimérica da parede celular, atribuindo a madeira características de resistência, física, mecânica e biológica. As moléculas de celulose e das hemiceluloses são formadas por longas cadeiras de polissacarídeos e a lignina por ligações complexas de substâncias fenólicas.

As cadeias de celulose apresentam regiões de cristalinidade alternando-se com regiões amorfas, devido à homogeneidade e ao arranjo linear químico promovido pelas ligações β -1,4 de glicopiranosose. Essas cadeias homogêneas apresentam pequenas partes amorfas, onde geralmente se encontram as hemiceluloses, que também são compostas por cadeias de monossacarídeos, porém apresenta uma heterogeneidade dos monossacarídeos e ramificações, com a presença de alguns ácidos, com os urônicos e acéticos. As hemiceluloses mais conhecidas são xilanas (mais presentes em folhosa) e mananas (mais presente em coníferas). (MENEZES, BARRETO, 2015; COLODETTE, GOMES, 2015)

A lignina também é uma macromolécula heterogênea com alto peso molecular, que apresenta uma estrutura complexa, formada basicamente por moléculas de fenilpropanoides monoméricos (álcool cumarílico, sinapílico e coniferílico). Esses monômeros são ligados por ligação entre C-H, C-O-C ou C-C. Esse complexo lignocelulósicos só é formado porque, as hemiceluloses funcionam como um agente que proporciona a ligação entre carboidratos e lignina, formando o complexo lignina carboidratos (COLODETTE, GOMES, 2015)

Os componentes secundários participam entorno de 2 a 8% da composição da madeira, variando entre cada espécie e até mesmo dentro da própria árvore. Esses componentes também são conhecidos como componentes acidentais e classificados como extrativos, substâncias inorgânicas de baixo peso molecular.

Os extrativos não apresentam funções estruturais para a planta como os componentes primários, mais confere características organolépticas e resistência biológica, específicas para cada espécie. Não são todos componentes acidentais que são conhecidos, já foram identificados mais de 5000 compostos, isso é pela complexidade das moléculas. Alguns grupos já foram identificados, classificados e até mesmo isolados, como os terpenos e terpenoides, graxas, ceras, compostos alifáticos, fenólicos e inorgânicos. Esses extrativos são mais encontrados no cerne e na casca da árvore.

No entanto como a estrutura da madeira depende da relação das características anatômicas e químicas, esses componentes são organizados em lugares diferentes da madeira respeitando as características anatômicas, e funcionam de forma que, na lamela média, uma fina camada que liga uma parede primária a outra, encontra somente a presença de lignina e pectinas (polissacarídeos). Na parede celular, primária e a secundária, é onde encontra-se o complexo lignina carboidratos. Elas são basicamente compostas por celulose, hemiceluloses, lignina, encontrando uma pequena concentração de lignina e pectina na parede primária. A parede secundária apresenta a maior espessura, tendo seus elementos depositados em ângulos orientados, atribuindo a ela a responsabilidade da capacidade estrutural da parede celular (COLODETTE, GOMES, 2015).

Os primeiros trabalhos que utilizaram a técnica da espectroscopia NIR para caracterizar um produto florestal, foram obtidos por cavacos moídos adivindos de amostras compostas de árvore inteira, no qual foi avaliado o N° Kappa da polpa celulósica (BIRKETT, GAMBINO, 1989).

Posteriormente, a abordagem de espectroscopia NIR também foi estendida para avaliar características sem caráter químico de exemplares de madeira sólida, mostrando que a tecnologia NIR é capaz de estimar também características físicas, mecânicas, anatômicas e biológicas. (SCHWANNINGER et al., 2011; TSUCHIKAWA, KOBORI 2015; HEIN et al., 2017).

Pesquisas de identificação e separação de espécies utilizando o NIR, já foram desenvolvidas, e apresentam modelos com acurácia elevada (BERGO et al., 2016; LAZARESCU et al., 2016; RAMALHO et al., 2017; SOARES et al., 2017), melhorando o combate a ilegalidade. Desta forma com apenas uma obtenção dos espectros do NIR poderá saber, em tempo real, se a espécie de madeira condiz com, a que consta na Nota Fiscal,

reduzindo o comércio ilegal, o tempo e custo da identificação correta e ajudando ainda na diferenciação dentro do gênero, e com diferentes híbridos das espécies (ABASOLO et al., 2013)

A versatilidade do NIR acarreta em inúmeras aplicações, podendo ajudar a determinar o teor de umidade, tanto em madeira (LAZARESCU et al., 2016), como em lotes de sementes, ajudando no processo de secagem e na estocagem correta das mesmas (JIA et al., 2015), pode também estimar viabilidade e o tempo de armazenamento a que foram submetidas (NIGOSKI et al., 2015), permitindo até mesmo identificar a procedência do lote e a origem geográfica das matrizes que produziram as sementes (KARANT et al., 2011, SANDAK et al., 2011; ABASOLO et al., 2013; NIGOSKI et al., 2015; FARHADI et al., 2017), evitando o comércio fraudulento.

A espectroscopia no infravermelho próximo já é muito atrelada ao ramo de polpa e celulose, com grandes empresas e altos investimentos (HEIN et al., 2010; SANTOS et al., 2015; HWANG et al., 2016; VIANA et al., 2016).

Alguns autores trabalharam com identificação de espécies e estimativas de densidade da madeira (HEIN et al., 2009; ROSSO et al., 2013; LAZARESCU et al., 2016; LAZZAROTO et al., 2016; HWANG et al., 2016; NASCIMENTO et al., 2016; SOARES et al., 2017; COSTA et al., 2018), outros também trabalharam com a madeira já processada nanométricamente (HEIN et al., 2010), ou até mesmo com a madeira carbonizada ou tratada termicamente (ANDRADE et al., 2012; RAMALHO et al., 2017, COSTA et al., 2018; ZANNUCIO et al., 2018).

Há trabalhos que correlacionam os resultados obtidos pelos espectros com propriedades mecânicas e físicas de produtos com madeira reconstituída, em formas de painéis (HEIAN et al., 2011 SCHWANNINGER et al., 2011; TSUCHIKAWA, KOBORI 2015; HEIN et al., 2017), evidenciando a grande afinidade que a tecnologias espectral tem com o setor florestal.

3.7. Madeira nativa da Mata Atlântica

A Mata Atlântica é reconhecida mundialmente por ser uns dos biomas que detém elevada biodiversidade, sendo ela uma das mais importantes para o mundo (RODRIGUES, BRANCALION, ISERNHAGEN, 2012) .Essa diversidade se reflete nas madeiras, sendo de importância para o desenvolvimento de novas tecnologias, o conhecimento das propriedades físicas, mecânicas, químicas e biológicas das madeiras, melhorando a aplicação na engenharia desse material (FALK, 2010).

Para reduzir o impacto do desmatamento da Mata Atlântica, devido as pressões demográficas e o uso ilegal da madeira nativa, políticas de recuperação foram elaboradas, variando da conservação total até o manejo de espécies madeireiras em área de reserva legal.

Além do mais, um grande problema da utilização da madeira nativa proveniente de plantios é a falta de informações de corretas rotações. Pois madeiras jovens apresentam uma menor qualidade nas propriedades mecânicas e físicas, e que pelo curto período, ainda não atingiram sua fase adulta. Isso reflete em uma menor resistência biológica, por ainda não apresentarem uma boa formação de cerne (PAES et al., 2013).

Ainda que a maioria dos plantios de recuperação, não apresentam os fins econômicos da desse material vegetal, que acaba, em muitas das vezes, entrando em desuso (OLIVEIRA, ANGEL, 2017).

Segundo Serviço Florestal Brasileiro (SFB, 2013), o mercado madeireiro apresenta uma previsão do aumento do consumo na categoria moveleira, seguindo a alavancada dos setores de construção civil, por isso que à busca por novas tecnologias é necessária para que essa demanda seja atendida. No entanto, plantios de nativas para fins madeireiros requerem uma rotação um pouco mais longa que rotações convencionais adotadas para produção de espécies exóticas (*Eucalyptus*, *Pinus* e *Tectona grandis*).

Segundo Brancalion et al (2012), a regeneração florestal da mata atlântica com fins econômicos pode apresentar rotações com espécies madeireiras que variam de 15 a 30 anos, dependendo do tipo e espécie a serem exploradas. Rodrigues et al (2009) e Oliveira; Zakia (2010), estudaram mais de 56 espécies da Mata Atlântica, e demonstraram um alto potencial madeireiro do bioma, podendo enquadrar as madeiras para vários tipos de trabalhos (estruturais, usinagem, caixotaria, pisos e esquadrias). Essas espécies apresentam madeiras valorizadas no mercado, logo é importante a identificação correta de cada madeira para ampliar sempre as informações sobre a espécie.

Para regenerar esses ambientes, uma das principais formas de se incentivar o reflorestamento de espécies nativas com fins madeireiros, é valorizando essas madeiras com o emprego da ciência, conhecendo suas propriedades físicas, mecânicas e biológicas. Pois, são essas propriedades que provavelmente irão definir se a madeira terá ou não um valor agregado.

3.8.Acúmulo de Biomassa e carbono

Segundo dados da Empresa Brasileira de Árvore (IBA, 2017), o setor florestal ganha solidez no mercado quando, além de emprego e renda para as regiões que as fabricas se encontram, ele está gerando desenvolvimento social, garantindo a presença das famílias no campo, promovido pelo programa de fomento que as grandes empresas no setor fazem, beneficiando cerca de aproximadamente 20 mil famílias. Noventa por cento dessas empresas trabalham com espécie exóticas Eucaliptos e Pinus, pelo rápido incremento de volume e biomassa.

As espécies do gênero *Eucalyptus* apresentam grande poder de adaptação ao meio, com crescimento rápido, potencial de usos múltiplos e versatilidade quanto ao uso, facilitando o seu cultivo e a expansão de suas florestais. Destacando-se em projetos de Modelo de Desenvolvimento Limpo - MDL, por apresentarem elevada eficiência fotossintética, e, conseqüentemente, no sequestro de carbono (GAAST et al., 2016; OLIVEIRA et al., 2018).

Surge a possibilidade de utilizar os plantios de espécies florestais (exóticas ou nativas), que apresentem boas características, primeiramente madeireiras, pela alto valor no mercado e em segundo a capacidade de mitigar os impactos ambientais, que as espécies escolhidas podem agregar ao sistema, surgindo a ideia de sinergia, tendo como objetivo diferentes para a mesma árvore, plantio e ou floresta (RUSLAND et al., 2017; ANDREA et al., 2018), pois quando ocorre o incrementos em madeira, ao mesmo tempo acumula-se biomassa.

A referência a biomassa vegetal, significa a quantidade de material orgânico, que se encontra acima ou abaixo do solo, podendo estar vivo ou morto, sendo uma gramínea, uma árvore, um plantio ou uma florestal, expresso por uma unidade de área (IPCC, 2013; SAGANG et al., 2018).

O termo biomassa florestal significa toda a biomassa existente na floresta ou apenas na sua fração arbórea, e, em se tratando de biomassa de origem vegetal, vem sendo empregado o termo fitomassa (SANQUETTA et al., 2018). A biomassa pode ser expressa em termos de peso seco, úmido e em carbono, pois sua quantificação é utilizada em análises da produtividade, ciclagem de nutrientes, absorção e armazenagem de energia solar (HIGUSGI et al., 1998; RANA et al., 2017).

A biomassa da parte aérea se constitui na soma do fuste, galhos e folhas, geralmente, sendo o fuste o compartimento que possui mais da metade da biomassa total (DICK et al., 2018; PADILHA; MARCO JUNIOR, 2018). Sabe-se que a produção de biomassa é afetada pela densidade de plantio e idade do povoamento (HIGUSGI et al., 1998; MUGASHA et al., 2016), capacidade produtiva do sítio e tratos silviculturais (ELOY et al., 2018; MAGNAGO et al.; 2018), espécies e clones utilizados (NEVES et al., 2013).

Quanto ao particionamento dos componentes da parte aérea das árvores, observam-se proporções mais elevadas para o tronco conforme a árvore atinge a maturidade, variando entre

valores de 45 a 85%, dependendo do trato silvicultura, espécies, e forma e relação fuste copa (WELLBROCK et al., 2017; ANDREA et al., 2018; TALKERIN et al., 2019). Trugilho et al (1996) e Magnago et al (2017), relatam que o particionamento dos componentes da parte aérea, de clones de *Eucalyptus sp.*, mesmo em idades diferentes, encontram valores de importância na ordem crescente de folhas, galhos e o tronco (fuste) tendo a maior participação no acúmulo total. Porém ainda falta informação sobre as espécies nativas, principalmente as com potencial para silvicultura (BRANCALION et al., 2012).

A utilização de espécies nativas da Mata Atlântica vai de encontro a esses interesses. Pois apresentam incentivos com um valor agregado, que a sua madeira recebe (ROLIM; PIOTTO, 2018), e várias espécies apresentam boas formações de fuste madeireiros, rendendo bons volumes (ANDREA et al., 2018). Logo a silvicultura de nativas da Mata Atlântica corrobora com a ideia de sinergia para as florestas plantadas, dos mercados madeireiros com o mercado de carbono. Além de que, uma característica da madeira que reflete bem o acúmulo de biomassa é a densidade básica.

A variação da densidade básica é decorrente, da união das características anatômicas e dos constituintes químicos, específicos para cada espécie (THOMAS, MONTAGO; CONROY, 2007), além do tipo, local da floresta, o microclima também influenciam na variação (CHAVE et al. 2015; TARELKIN et al. 2019). Para a maioria das espécies, a densidade da madeira tem forte ligação com as propriedades mecânicas e biológicas. (LAZZAROTTO et al., 2016; RODRIGUES & TOMAZELLO, 2019). De acordo Trugilho et al (1996), a quantidade de teor de extrativos, atrelada as propriedades químicas, mantém uma relação direta com a densidade da madeira que é propriedade física mais importante da madeira.

Logo, com tantos fatores que a influenciam, somadas aos valores de densidades básica, variando dentro de uma floresta, dentro da árvore, e até dentro do fuste (HIGUSGI et al., 1998; MUGASHA et al., 2014; SILVA et al., 2015; BRAHMA et al., 2018), torna-se desafiador garantir a homogeneidade da densidade no material em grande escala industrial. Por isso o objetivo é tentar criar modelos que consigam traduzir bem essas variações, ampliando as informações do comportamento dessa propriedade (HEIN et al., 2009; SAGANG et al., 2017).

A densidade básica da madeira pode variar em vários sentidos ao longo da árvore, tanto no sentido radial (casca - medula), como no sentido longitudinal (base - topo) (DIAS et al., 2018), também podem variar pelo trato silviculturas utilizados, exercendo assim uma total influencia na quantificação de biomassa florestal (DICK et al., 2018; MAGNAGO et al., 2018)

Porém essas informações estão associada às estimativas feitas com modelos alométricos de sequestro de carbono (SILVA et al., 2015; MOHAMMADI et al., 2017; WELLBROCK et al., 2017), e em muitos estudos a densidade era negligenciada, o que pode alterar totalmente as estimativas (SEREGHETTI et al., 2015; MUGASHA et al., 2016)

O carbono fixado durante o ciclo de crescimento de uma plantação florestal, é verificado pelo aumento em biomassa, principalmente de produtos madeireiros (tronco, galhos e raízes grossas), e de produtos não-madeireiros (folhas e raízes finas) (SILVA et al., 2015). Portanto é fundamental que metodologias mais robustas, em termos das variações no acúmulo de biomassa, sejam desenvolvidas, reduzindo assim os erros de estimativa, trazendo mais credibilidade, principalmente, ao mercado de carbono voluntário (BRAHMA et al., 2014; GAAST et al., 2016).

De acordo com Mohammadi et al. (2017), as florestas acumulam biomassa por meio do processo da fotossíntese, porem esse acúmulo é influenciado por fatores ambientais ou até mesmo inerentes a madeira. Logo antes de conhecer a dinâmica do sequestro de carbono é necessário se compreender a dinâmica e funcionamento da densidade básica da madeira nativas, visto que é na parte do fuste que se encontram as maiores acúmulos de biomassa florestal (CHAVE et al, 2014; RANA et al, 2107). Os mesmos autores também alegam que o acúmulo de biomassa é influenciado por todos aqueles fatores que afetam a fotossíntese e a respiração,

como, por exemplo, luz, temperatura, concentração de dióxido de carbono (CO₂), umidade e fertilidade do solo, doenças, além dos fatores inerentes a árvore.

A *Food and Agriculture Organization*, FAO (2009), sugere que para a quantificação de biomassa de uma floresta, e conseqüentemente do estoque de carbono armazenado, os métodos de determinação sejam divididos em (i) destrutivo *in situ*; (ii) não destrutivos *in situ*; (iii) inferência a partir de sensoriamento remoto; (iv) uso de modelos.

Alguns modelos alométricos para estimar a biomassa florestal estão sendo desenvolvidos para poder, com melhor precisão, estimar a variação de biomassa dentro do plantio e ainda estimar dentro da própria árvore, com base na variação da densidade básica (MOHAMMADI et al., 2017; MUGASHA et al., 2016; WELLBROCK et al., 2017).

No entanto para se obter os valores da densidade básica, existem testes normatizados que orientam os pesquisadores, e para realizá-los é necessária estrutura laboratorial, sem contar o tempo do ensaio (NASCIMENTO et al., 2017). Uma das alternativas a realização de coletas associados com ensaios não destrutivos na madeira.

A utilização de ensaios não destrutivos na madeira possibilita que a informação tecnológica sobre a madeira ou derivados, seja obtida sem nenhuma avaria no material (JACQUIN et al., 2017; RODRIGUES; TOMAZELLO FILHO, 2019), facilitando a coleta de material em áreas protegidas (GUIMENEZ et al., 2017).

Existem vários ensaios que podem ser utilizados com o material coletado de forma não destrutiva para determinar a densidade como: ultrassom, Densitometria de Raio-X, Pyludin, e a espectroscopia do NIR, que tem sido bem utilizada para esse fim, pela boa predição (TOMAZELLO et al., 2008; TSUCHIKAWA; KOBORI 2015; HEIN et al., 2017). Logo com o avanço das tecnologias será cada vez mais fácil, a aplicação de metodologias mais sustentáveis e mais aprimoradas, mas para isso é necessário a construção do banco de dados primários das informações de interesse.

3.9. Resistência biológica da madeira

As características químicas da madeira traduzem e carregam muitas informações sobre o meio e suas influências, positivas e negativas, exercidas à árvore ao longo da sua história (TOMAZELLO FILHO et al., 2008). A madeira é composta por lignina, polissacarídeos, extrativos e substâncias inorgânicas. Majoritariamente pelos dois primeiros (aproximadamente 85 – 98% do total), apresentando variações específicas para cada espécie.

A pequena parcela restante (2 a 15 %), é constituída basicamente pelos extrativos e uma pequena quantidade de substância inorgânica (sais e minerais). Não é porque que sua parcela de participação é pequena, em relação ao total, que não tenham importância. Para muitas espécies é os extrativos que agregam interesse, sendo em muitas das vezes responsáveis pela coloração atrativa das madeiras, servindo com atrativo financeiro para espécie (NASCIMENTO et al., 2015; TEIXEIRA et al., 2015).

Esses componentes também são conhecidos como acidentais classificados como extrativos e substâncias inorgânicas, com baixo peso molecular. Os extrativos não apresentam funções estruturais para a planta como os componentes primários, mais confere características organolépticas e resistência biológica, específicas a cada espécie (CARVALHO et al. 2009).

Os extrativos são componentes acidentais da madeira, sendo formados como respostas a fatores intrínsecos e extrínsecos da árvore. Os processos extrínsecos podem ser a resposta sobre injúrias ou por algumas alterações ambientais. O processo intrínseco, que ocorrem em muitas espécies é a cernificação, pois quando o xilema cessa suas atividades fisiológicas, começam a ser depositadas no lume celular substâncias acidentais como gomas, ceras, graxas, resinas e terpenos. Essa deposição acarreta muitas espécies a diferenciação na coloração dessa parte da madeira, altera na permeabilidade, densidade e poder calorífico (RIBEIRO, 2016). Agregado a mudança de coloração tem a alta resistência natural a organismos xilófagos, isso é

causado pelos extrativos apresentarem características que repelem a atuação desses organismos que degradam a madeira. (PAES et al, 2004; SILVA et al., 2014)

Existem vários tipos de extrativos que podem ser classificados como lipofílicos, sendo os terpenos e terpenoides, são bem voláteis em moléculas pequenas (monoterpenos) e são responsáveis por inibir patógenos (politerpenos), os esteroides, formados por substâncias alcoólicas com anéis de carbono, e por fim os ácidos graxos, sendo esses os mais utilizados na indústria, responsáveis pela maioria dos óleos, graxas e ceras. A outra parte dos extrativos podem ser classificadas como hidrofílicos, representado pelos corantes, amidos, açúcares simples e compostos fenólicos, constituído pelos estilbenos, quinonas, flavonoides e taninos, o mais importante entre os hidrofílicos(KRETSCHMANN, 2010).

A deterioração da madeira pode ser de forma física, mecânica, química e biológica. Só se considera biológica se houver a interação de algum organismo vivo podendo chamar de biodeterioração. Esses organismos que deterioram a madeira são conhecidos como xilófagos, do grego “xilo = madeira” e “fagos = alimento”. Os agentes xilófagos de maior importância na biodeterioração da madeira são bactérias, fungos, brocas marinhas e insetos, atuando de forma prejudicial sobre as propriedades físicas e mecânicas deste material (STANGERLIN et al, 2013; KARIN et al., 2016).

Os fungos são considerados os deterioradores que mais prejudicam o setor florestal, causando muitos prejuízos, pois atua em todos os segmentos, que usam a madeira como matéria prima, tanto no meio rural como no urbano. Suas proliferações são dependentes do teor de umidade do material, pois acima de 20% de umidade, as condições ficam favoráveis para a proliferação. (TEIXEIRA et al., 2015), visto que a biodegradação é um processo complexo em uma atuação cooperada por múltiplas enzimas, com vários processos e vias catalíticas dos substratos lignificados (CARVALHO et al., 2009).

Existem vários tipos de fungos que conseguem, pelas sínteses bioquímicas específicas, deteriorar e mineralizar os constituintes da madeira (polissacarídeos e lignina), transformando-os em dióxido de carbono e água (FALKER; SCHWNNINGER, 2012; MENEZES; BARRETO, 2015). Entre os fungos existem algumas espécies que causam o emboloramento (conhecido como bolor), outros conhecido como manchadores e por fim, os fungos da podridão, sendo estes os mais danosos.

Os fungos que causam o bolor apresentam somente um ataque superficial, promovendo uma degradação bem branda. Os fungos que causam o maior dano a madeira são os da podridão, basicamente basidomicetos que são responsáveis pela degradação e mineralização da madeira(CLAUSEN, 2010)

Os mais relevantes são classificados entre podridão branca e parda. Os fungos responsáveis pela podridão parda (*brown-rot fungi*), têm a capacidade enzimática de decompor os polissacarídeos da parede celular, restando somente a fração de lignina, resultando em uma cor pardacenta da madeira. As frações de lignina que permanece na lamela média, após a perda de umidade entram em colapso, causando fissuras nos sentidos das fibras, um exemplo seria a espécie *Postia placenta*. Os responsáveis pela podridão branca (*white-rot fungi*), degradam indistintamente a lignina e os polissacarídeos também por processos enzimáticos. Esse ataque proporciona uma despigmentação tornando a madeira um pouco mais clara, reduzindo as resistências mecânicas, uma espécie de exemplo é o *Trametes versicolor* (CARVALHO et al., 2009; REIS et al.; 2017; YANG et al., 2017).

Os fungos da podridão branca, são considerado os mais eficientes na biodegradação da madeira, podendo ter um ataque erosivo (remoção de lignina, celulose e hemiceluloses) ou não erosivo (preserva um pouco a celulose), essa biodegradação é por enzimas catalíticas que atuam em sinergia entre si, no meio da parede (MENESES; BARRETO, 2015).

Porém nem sempre os fungos são vilões, pois foram desenvolvidos estudo para identificar essas enzimas (celulase, β -glicosidase, xilanase, lacase, manganês-peroxidase e lignina

peroxidade) (QUINCHE et al., 2003; CARVALHO et al, 2009; MENEZES; BARRETO, 2015), e utilizar a favor da indústria, de tal maneira que alguns trabalham portam a elaboração de uma biopolpação enzimática da madeira na indústria de celulose (FALCKER; SCHWANNINGER, 2012), promovendo uma deslignificação da madeira antes do tubo digestor, reduzindo o gasto energético (CUNHA, 2012), também podem ser utilizados para reduzir os resíduos da agroindústria (bagaço de cana), utilizando bioprocessos para decomposição de polissacarídeos e lignina, reduzindo o impacto ambiental que essas industrias geram (FU et al., 2015; MENEZES, BARRETO, 2015).

A suscetibilidade ao ataque de organismos xilófagos é um inconveniente que limita seu uso. Dentre as diferentes propriedades da madeira, resistência natural à deterioração pode ser definida como a capacidade da espécie em resistir à ação de agentes deterioradores e, esta é uma das principais características que determina a utilização da madeira em países tropicais como o Brasil (MARCONDES et al., 2013; REIS et al., 2017, STALLBAUN et al., 2018).

De acordo com Paes et al (2002), a resistência a agente xilófagos, é a capacidade da espécie em resistir a ação dos xilófagos, quer seja físico, químico e, ou, biológico. Lepage (1986), constatou alguns resultados discrepantes para a durabilidade da madeira, e relacionou os resultados com a variação na presença de extrativos tóxicos e substâncias fenólicas presentes no lenho.

Existem madeiras que apresentam propriedades químicas e biológicas que funcionam contra a ação de agentes xilófagos. Segundo Paes et al (2009), as madeiras de aroeira (*Myracrodruon urundeuva* Allemão) braúna (*Schinopsis brasiliensis* Engl). cássia (*Senna siamea* (Lam.)) apresentaram uma boa resistência a fungos degradadores pelo alto teor de extrativos, que são elementos químicos acidentais depositados na parede celular da madeira do cerne principalmente.

Em muitas espécies existe uma grande diferença da durabilidade natural, entre a própria madeira do cerne interno e do externo, isso ocorre já que a maioria do cerne interno é constituído de madeira juvenil diferente do externo, onde é basicamente lenho adulto, podendo variar até mesmo dentro da própria árvore (PAES, 2004; PAES et al., 2016), sendo comportamento peculiar a cada espécie (CARNEIRO et al., 2008)

Como os fungos de podridão participam das clivagens das cadeias de polissacarídeos e das moléculas da lignina, ocorre um desbalanceamento de algumas ligações, alterando e até mesmo reduzindo os teores, tanto de lignina como de celulose e hemiceluloses na parede celular (CARVALHO et al., 2009).

Esses desbalanceamentos, mesmo que mínimos, podem ser detectados pelo NIR, mediante a todo exposto anterior. De forma que já se conhecem os comprimentos de ondas específicas presentes nos componentes primários da madeira, modelos preditivos do tipo de lignina (S ou G), do ângulo micro fibrilar das cadeias de celulose, do grau de cristalinidade da celulose, a presença de alguns extrativos na madeira (HEIN et al., 2010; MOHAMMED et al., 2014; ESTOPA et al., 2017), logo se algum tipo de ataque na madeira por fungos, mesmo que em pequenas proporções, se dá por ações químicas, o NIR tem a capacidade de detectar.

Todas essas alterações químicas que os fungos podem causar decorrente a degradação e mineralização, da lignina e dos polissacarídeos, podem ser estimadas a tecnologia do infravermelho próximo – NIR (FALKER et al., 2010; FALKER; SCHWANNINGER, 2012; HAQ et al., 2018)

Com a leitura química feita pelo espectro do NIR, é capaz de conhecer algumas informações, inerentes a madeira, tanto em aspectos físicos, mecânicos e químicos, pela madeira apresentar basicamente ligação C-H, S-H, N-H, C-C e O-H, que podem ser observadas com facilidade nessa faixa de espectro. E por diferentes curvas, junto com análises multivariadas, podem entender as alterações químicas que ocorrem na madeira (PASQUINE, 2003, ZHAO et al., 2016).

Estudos na área de degradação também reportam sobre o processo enzimático responsável pela decomposição da madeira, de modo que o NIR ajudou a identificar a presença de fungo, pela identificação da presença de enzimas. (FALKER; SCHWNNINGER, 2012; MENEZES; BARRETO, 2015).

Utilizando o NIR, constatou que o número de polissacarídeos, encontrado na lamela e parede primária, reduziu mesmo em estágios primários de degradação, provando que o processo enzimático atua antes mesmo da presença física dos fungos (FALKER, SCHWNNINGER, 2010; FALKER, SCHWNNINGER, 2012; MENEZES, BARRETO, 2015).

A união dos estudos, a fim de montar uma base de dados robusta, pode estimar o nível de degradação da madeira, pois comprimentos de ondas que variam entre 1400 a 1800 nm, já são conhecidos por expressar muitas informações sobre degradação dos constituintes químicos da madeira (FALKER, SCHWNNINGER, 2011, MOHAMMED et al., 2014).

Os ensaios não destrutivos vêm apresentando uma boa aceitação no meio científico, pela rápida e simples obtenção dos resultados, de forma que alguns métodos como ultrassom já são bem difundidos para estimar propriedades mecânicas e perda de massa (PILOCELLI et al., 2015; YANG et al., 2017, RODRIGUEZ; TOMAZELLO FILHO, 2019). Logo tem importância produzir informações sobre espécies madeireiras nativa da Mata Atlântica, para propor políticas que visam a valorização com a recuperação do Bioma.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Local de estudo e origem das madeiras

4.1.1. Reserva Natural Vale

A área de estudo se encontra dentro da Reserva Natural Vale (RNV) (19 ° 01'09 "S; 40 ° 05'51" W), no município de Sooretama, Espírito Santo, Brasil. Essa reserva era uma área federal e foi concedida à mineradora Vale S.A, por meados do século passado, que segundo Peixoto e Jesus (2016), explicando o histórico da área, relataram, que as atividades protecionistas na reserva completavam 65 anos, que desde o começo o objetivo era tornar a reserva um laboratório a céu aberto, chamando a atenção de cientistas nacionais e internacionais.

Segundo os mesmos autores, em 2008 a Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura - UNESCO reconheceu a contribuição da RNV, com a proteção da biodiversidade, o incentivo, o apoio ao desenvolvimento de conhecimento científico, de metodologias e tecnologias para uso sustentável dos recursos naturais, fazendo com que os diretores da reserva delimitassem quatro prioridades que a reserva começaria a ter, sendo: (1) proteção com atividades básicas ligadas diretamente a conservação, integrada da biodiversidade; (2) a manutenção dos inventários biológicos e pesquisas taxonômicas em diferentes grupos de animais, plantas e fungos; (3) monitoramento de pesquisas de longa duração já instaladas na RNV ou ainda a serem implementadas; (4) manter a restauração da Mata Atlântica.

Esse maciço florestal está geograficamente próxima da Hileia Baiana (Floresta do Sul da Bahia), e as duas se assemelham pela alta diversidade florística e à presença de sapucaias (*Lecythis* spp.), jequitibás (*Cariniana* spp.) e pequis-vinagreiros (*Caryocar edule*), que emergem sobre o dossel, com cerca de 30 metros de altura (SAITER et al, 2016). Rolin et al. (2016), levantaram que a classificação da vegetação, ainda passa por divergências, tendo alguns autores classificado como floresta ombrófila densa e outros como floresta estacional semidecidual, porém a nova classificação do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE (2012) caracteriza à área como Floresta Estacional Perenifólia.

O bloco florestal que a reserva encontra-se, é composto por mais unidades que juntas somam mais de 50.000 há de floresta (Figura 3), constituindo, assim o maior remanescente de floresta de tabuleiro do leste do Brasil (SAITER et al., 2016). Dados indicavam a diversidade florística, com a ocorrência de cerca de 2.300 espécies de plantas vasculares, dentre as quais destacam-se algumas dezenas de espécies novas para a ciência tanto de flora como da fauna, encontrando também um auto índice de endemismo (GERMANO FILHO et al., 2000; NOGUEIRA et al., 2012).

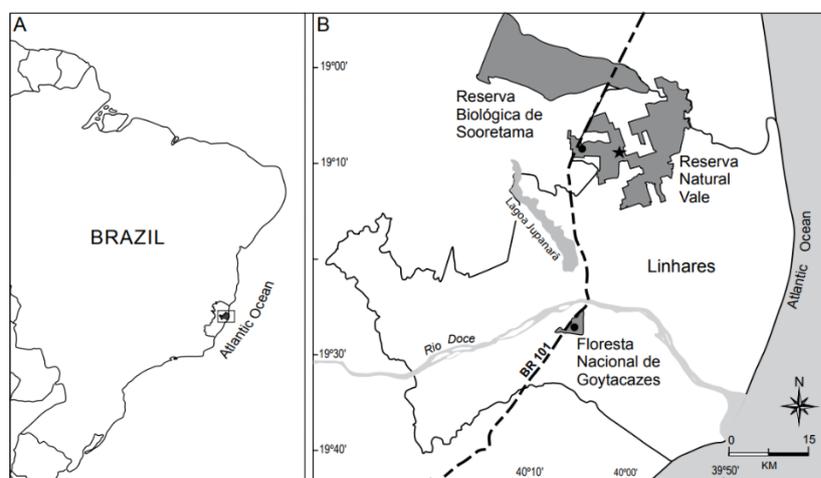


Figura 3. Localização da área de coleta, inserida dentro da Reserva Natural da Vale no município de Linhares – ES. (Fonte: NOGUEIRA et al., 2012)

Os tabuleiros costeiros que ocorrem na região correspondem a planícies sedimentares originadas no Plioceno (Formação Barreiras), que são entrecortadas por vales amplos e rasos. As altitudes variam entre 28 e 65 m e predominam solos Podzólicos Vermelho-Amarelo, distróficos, com horizonte B textural, de atividade baixa (não hidromórfico) e horizonte A moderado, com textura variável de argilosa a areno-argilosa (JESUS et al., 1992).

O clima é quente e úmido, com verões chuvosos e invernos secos, sendo classificado como Aw1 de acordo com o sistema de Köppen. Dados meteorológicos de uma série histórica de 24 anos (1986-2010) mostram que a temperatura média anual é de aproximadamente 24°C e a precipitação média anual é de 1.212 mm. Fevereiro é o mês mais quente, com média de 26,5°C, e julho o mais frio, com média de 21,7°C (JESUS, 1987).

A precipitação anual na região varia entre 800 a 2.000 mm nas últimas quatro décadas e as médias mensais de precipitação varia entre 190 mm em dezembro e 35 mm em junho (SAITER et al., 2016). Cerca de 80% da precipitação anual está distribuída entre outubro e março. O balanço hídrico permite distinguir uma estação seca, de outono-inverno (maio a meados de setembro) e uma estação úmida de verão (dezembro a fevereiro) (ENGEL; MARTINS, 2005).

4.1.2. Espécies

As espécies utilizadas nesse trabalho provem de plantios experimentais de manejo e silvicultura tropical, de modo que os talhões são homogêneos, com idade de plantios de 25 a 40 anos, e foram monitorados seus hábitos florísticos e incrementos de lenho (PEIXOTO; JESUS, 2016; ROLIN; PIOT, 2018). Foram coletados a primeira e segunda tora (2 metros de comprimento), de todas as espécies e discos em diferentes porcentagens ao longo do tronco (0,25,50, 75 e 100% altura comercial). (Figura 1)

Tabela 1. Lista de espécies utilizadas para elaboração do trabalho.

	Nome vulgar	Código	Nome Científico	Família
1	Cerejeira	C	<i>Amburana cearensis</i> (Allemão) A.C. Sm.	Fabaceae
2	Pau Brasil	PB	<i>Paubrasilia echinata</i> (Lam.) Gagnon, H.C. Lima & G.P. Lewis	Fabaceae
3	Jacarandá da Bahia	JB	<i>Dalbergia nigra</i> (vell.) Allemão	Fabaceae
4	Sucupira	S	<i>Bowdichia virgilioides</i> kunth	Fabaceae
5	Gonçalo-Alves	G	<i>Astronium concinnum</i> Schott ex Spreng.	Anacardiaceae
6	Louro pardo	L	<i>Cordia trichotoma</i> (Vell.) <i>Aspidosperma pyricollum</i> Müll. Arg.	Boraginaceae
7	Pequiá sobre	PS	<i>Astronium graveolens</i> Jacq.	Apocynaceae
8	Aderne	AD	<i>Pterocarpus rohrii</i> Vahl	Anacardiaceae
9	Pau sangue	PSA	<i>Pachira stenopetala</i> Casar.	Fabaceae
10	Paineira	PA	<i>Basiloxylon brasiliensis</i> (Allemão) K. Schum.	Malvaceae
11	Farinha seca	FS	<i>Joannesia príncipes</i> Vell. Ducke	Malvaceae
12	Boleira	B	<i>Senegalia polyphylla</i> (DC.) Britton	Euphorbiaceae
13	Angico Preto	A		Fabaceae

Esse trabalho de Tese está composto por três capítulos, de tal maneira que, no primeiro capítulo as espécies foram analisadas conforme a metodologia descrita no mesmo. No capítulo dois, somente as espécies a qual foram abatidas 5 árvores, no caso: Angico preto, Farinha seca e Boleira. E para o terceiro capítulo, foram estudadas as espécies de madeira clara: Boleira, Paineira, Pau-sangue e Farinha seca. Essa divisão respeitou a disponibilidade do volume de madeira que a reserva pode fornecer por espécie.

5. Referências bibliográficas

- BIRKETT, M.D, GAMBINO, M.J.T. Estimation of pulp kappa number with near infrared spectroscopy. *Tappi J.* v. 72: p.193- 197, 1989.
- CARVALHO, A. M., GONÇALVES, M. D. P. M., DE FREITAS AMPARADO, K., DE FIGUEIREDO LATORRACA, J. V., GARCIA, R. A Correlações da Altura e Diâmetro com Tensões de Crescimento em Árvores de *Corymbia Citriodora* e *Eucalyptus Urophylla*. *Revista Árvore*, v.34, n.2, p.323-331, 2010.
- COSTA, G. G. Estimation of a Discriminant Model for Diagnosis of the State of health of Trees. *Revista Brasileira de Gestão Ambiental*, v. 10, n.1, p.52 -61, 2016.
- COSTA, G. G. O. Análise multivariada light – Sem matemática vol. 1. *Ciência Moderna*, p. 496, 2017.
- ENGEL, V.L.; MARTINS, F.R. Reproductive phenology of Atlantic forest tree species in Brazil: an eleven-year study. *Tropical Ecology.* v.46, n.1, p.1-16, 2005.
- FACKLER, K., SCHWANNINGER., M. Polysaccharide degradation and lignin modification during brown rot of spruce wood: a polarized Fourier transform near infrared study. *J. Near Infrared Spectroscopy.* v. 18, p.403-416, 2010.
- FALK H.R. Wood as a Sustainable Building Material. In: *Forest Products Laboratory, Wood handbook—Wood as an engineering material. General Technical Report FPL-GTR-190.* Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. p.508, 2010.
- SAITER, F. Z., ROLIM, S .G., FILHO, A. T. O. A floresta de Linhares no contexto fitogeográfico do leste do Brasil . In: Rolin, Samir Gonçalves; Menezes, Luis Fernando Tavares *Floresta Atlântica de Tabuleiro: diversidade e endemismos na Reserva Natural Vale.* p.61-69, 2016.
- GERMANO FILHO, P., PEIXOTO, A.L., JESUS, R.M. Espécies vegetais descritas a partir de espécimes coletados na Reserva Florestal de Linhares, Espírito Santo, Brasil. *Boletim do Museu de Biologia Mello Leitão* v.11, n.12, p.35-48, 2000.
- HEIN, P. R. G.; PAKKANEN, H. K.; DOS SANTOS, A. A. Challenges in the use of Near Infrared Spectroscopy for improving wood quality: A review. *Forest Systems*, v 26, n. 3, p.10, 2017.
- HEIN, P.R.G. Estimating shrinkage, microfibril angle and density of *Eucalyptus* wood using near infrared spectroscopy. *J.Near infrared spectroscopy.* v.20, p.427-436, 2012.
- HEIN, P.R.G., CAMPOS, A.C.M., LIMA, J.T., TRUGILHO, P.F., CHAIX, G. Estimation of the strength and elasticity in compression parallel to fibers to grain of *Eucalyptus grandis* and *E. urophylla* wood, using near infrared spectroscopy. *Scientia Forestalis* , v. 37, n. 82, p. 119-129, 2009.

HEIN, P.R.G., CHAIX, G. NIR spectral heritability: a promising tool for wood breeders? J. Near Infrared Spectroscopy, v.22, p.141–147, 2014.

HEIN, P.R.G., CLAIR, B., BRANCHERIAU, L., CHAIX, G. Predicting microfibril angle in Eucalyptus wood from different wood faces and surface qualities using near infrared spectra. J Near Infrared Spectroscopy, v.18, p.455-464, 2010a.

HERBERG, G. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic molecules. 632 p.; 174 fig. New York, 1945.

HERSCHEL, W. LL. D. F. R. S Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the sun. Phil. Trans. R. Soc. Lond. v. 90, p. 284-292, 1800.

HON, D. N.S. Weathering and Photochemistry of Wood. In: HON, D. N-S.; SHIRAISHI, N Wood and cellulosic chemistry. .New York: Marcel Dekker, p. 513-546, 2001.

IBA, Indústria Brasileira de Árvores. Relatório anual. p. 80, 2017.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE Manual Técnico da Vegetação Brasileira, 2012.

JESUS, R.M. Mata Atlântica de Linhares: Aspectos Florestais. Anais do Seminário Desenvolvimento Econômico e Impacto Ambiental em Áreas de Tropicó Úmido Brasileiro A Experiência da CVRD. p.35-71, 1987.

JESUS, R.M., GARCIA, A. O Herbário da Reserva Florestal de Linhares. Revista do Instituto Florestal. v.4: p.350-362, 1992.

LAZARESCU, C., HART, F., PIROUZ, Z., PANAGIOTIDIS, K., MANSFIELD, S.D., BARRETT, J.D., AVRAMIDIS, S. Wood species identification by near-infrared spectroscopy, International Wood Products Journal, DOI: 10.1080/20426445.2016.1242270, 2016.

LAZZAROTTO, M., NETIPANYJ, R.R., MAGALHÃES, W.L.E., AGUIAR, A.V. Espectroscopia no infravermelho próximo para estimativa da densidade básica de madeiras de *Pinus* Ciência da Madeira, v.7, n.3, p.119-126, 2016.

MARCONDES, E.; RIBEIRO, M. A.; STANGERLIN, D. M.; DE SOUZA, A. P.; DE MELO, R. R.; GATTO, D. A. Resistência natural da madeira de duas espécies amazônicas em ensaios de deterioração de campo. Scientia Plena, v. 9, n. 6. 2013.

MOHAMMED, C. L., RIMBAWANTO, A., PAGE, D. E. Management of basidiomycete root- and stem-rot diseases in oil palm, rubber and tropical hardwood plantation crops. For. Path. v. 44, p.428–446, 2014.

MUNIZ, C.O., BRASIL, E.P.F., LOBO, L.M., FERREIRA, E.M., SILVA, J.A., SILVA, J.O., MENEZES, I.P., MALAFAIA, G. Influence of the Nutritional Aspects on Initial Growth of African Mahogany (*Khaya ivorensis* A. Chev.) Journal of Agricultural Science; v. 10, n. 6; 2018.

NASCIMENTO, C.C., BRASIL, M.M., NASCIMENTO, C.S, BARROS, S.V.S. Estimativa da densidade básica da madeira de *Eschweilera odora* (Poepp.) Miers por espectroscopia no infravermelho próximo. *Ciência da Madeira*, v 8, n.1, p.42-53, 2017.

NASCIMENTO, J. F., HEIN, P. R. G., DAVIDE, A.C., MELO, L.A., TRUGILHO, P.F. Essential oil content in *Eremanthus erythropappus* wood powder can be estimated using near infrared spectroscopy. *J. Near Infrared Spectrosc.*, v.23, p.33–39, 2015.

NISGOSKI, S., MUNIZ, G. I. B., MORRONE, S. R., SCHARDOSIN, F.Z., FRANÇA., R. F. NIR and anatomy of wood and charcoal from Moraceae and Euphorbiaceae species. *Ciência da Madeira*, v.6, n.3, p.183-190, 2015.

NOCITA, M., STEVENS, A., VAN WESEMAEL, B., AITKENHEAD, M., BACHMANN, M., BROWN, D.J., CLAIROTTE, M., CSORBA, A., DARDENNE, P., DEMATTÊ, J.M.A., GENOT, V., GUERRERO, C., KNADEL, M., MONTANARELLA, L., NOON, C., RAMIREZ-LOPEZ, L., ROBERTSON, J., SAKAI, H., SORIANO-DISLA, S.M., SHEPHERD, K.D., STENBERG, B., TOWETT, E.K., VARGAS, R., WETTERLIND, R. Soil Spectroscopy: An Alternative to Wet Chemistry for Soil Monitoring. *Advances in Agronomy*, v.132, p. 21, 2015.

NOGUEIRA, M.R., LIMA, I.P., PERACCHI, A.L., SIMMONS, N.B. New Genus and Species of Nectar-Feeding Bat from the Atlantic Forest of Southeastern Brazil (Chiroptera: Phyllostomidae: Glossophaginae). *AMERICAN MUSEUM NOVITATES*, n.3747, 30 pp., 2012.

OLIVEIRA R. E.; ZAKIA, M. J. B. Elaboração de lista de espécies arbóreas nativas para silvicultura e modelos de uso múltiplo. IPEF, 2010.

PAES, J. B., NETO, P. N. M., LIMA, C. R., FREITAS, M. F. Efeitos de extrativos e cinzas na resistência natural de quatro madeiras a cupins xilófagos. *Cerne*, v.19, n.3, p 243-252, 2013.

PAES, J.B., GUERRA, S.C.S. SILVA, L.F., OLIVEIRA, J.G.L., SÃO TEAGO, G.B. Effect of extractive contents on natural resistance of five different woods to xilophagous termites attack. *Ciência Florestal*, v. 26, n. 4, p. 1259-1269, 2016.

PAES, J.B., MORAIS, V.M., LIMA, C.R., SANTOS, G.J.C. Resistência Natural De Nove Madeiras Do Semiárido Brasileiro A Fungos Xilófagos Em Simuladores De Campo R. *Árvore*, v.33, n.3, p.511-520, 2009

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

PEIXOTO, A.L., JESUS, R.M. Reserva natural vale: memórias de 65 anos de conservação. In: ROLIN, S.G.; MENEZES, L.F.T. Floresta Atlântica de Tabuleiro: diversidade e endemismos na Reserva Natural Vale. p.10-19, 2016.

RODRIGUES R. R, BRANCALION, P.H.S. ISERNHAGEN, I. Pacto pela restauração da mata atlântica : referencial dos conceitos e ações de restauração florestal–: LERF/ESALQ, Instituto BioAtlântica, São Paulo, 2009.

ROLIN, S.G.; MENEZES, L.F.T. Floresta Atlântica de Tabuleiro: diversidade e endemismos na Reserva Natural Vale. p.10-19, 2016.

SANTOS, A.J.A.; ANJOS, O.; PEREIRA, H. Estimation of Acacia melanoxylon unbleached Kraft pulp brightness by NIR spectroscopy. Forest Systems. v. 24, n. 2, p. 1-6, 2015.

SCHWANNINGER, M., RODRIGUES, J.C., FACKLER, K. A review of band assignments in near infrared spectra of wood and woos components. J. Near Infrared Spectroscopy, v.32, p.287-308, 2011.

SILGUEIRO, V., THUAULT, A., MICOL, L., ABAD, R. Mapeamento da ilegalidade na exploração madeireira entre agosto de 2012 e julho de 2013. Transparência Florestal, n. 5, ano 4, 2015.

SOARES, L. F.; DA SILVA, D. C.; BERGO, M. C. J.; COADIN, V. T. R.; BRAGA, J. W. B.; PASTORE, T. C. M. Avaliação de espectrômetro NIR portátil e PLS-DA para a discriminação de seis espécies similares de madeiras amazônicas. Quim. Nova, v. 40, n. 4, 418-426, 2017.

SUGII, S., FUJIMOTO, T., TSUTSUMI, H., INAGAKI, T., TSUCHIKAWA, S. Dynamic behavior of wood chemical components under drying process measured by near infrared spectroscopy Journal of Near Infrared Spectroscopy, 0(00), p.1–7, 2017. DOI: 10.1177/0967033517733379

TEIXEIRA, J. G., LATORRACA, J.V.F., TREVISAN, H., PAES, J.B. Efficiency of neem oil and *Eremanthus erythropappus* residues on the xylophagus fungi inhibition. Sci. For., v. 43, n. 106, p. 417-426, 2015.

TSUCHIKAWA, S. AND KOBORI H. A review of recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology. Journal of Wood Science. v.61: p.213–220, 2015.

VALDERRAMA,L., PAIVA,V.B., MARÇO, P.H., VALDERRAMA, P. Proposta experimental didática para o ensino de análise de componentes principais. Quim. Nova, v.39, n. 2, p.245-249, 2016.

VIANA, L.C., MUNIZ1, G.I.B., HEIN, P.R.G., MAGALHÃES, W.L.E., CARNEIRO1, M.E. NIR spectroscopy can evaluate the crystallinity and the tensile and burst strengths of nanocellulosic films. Maderas. Ciencia y tecnología v.18, n.3, p.493 - 504, 2016.

WHITFIELD, M.B., CHINN, M.S. Near infrared spectroscopic data handling and chemometric analysis with the R statistical programming language: A practical tutorial Journal of Near Infrared Spectroscopy. v.0, n.00, p.1–18, 2017.

YANG, Z., JIANG, Z., HSE, C.Y., LIU, R. Assessing the impact of wood decay fungi on the modulus of elasticity of slash pine (*Pinus elliottii*) by stress wave non-destructive testing. International Biodeterioration & Biodegradation v.117, p.123-127, 2013.

CAPÍTULO I

IDENTIFICAÇÃO DE MADEIRAS DA MATA ATLÂNTICA COM A ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)

Fevereiro, 2020

RESUMO

Soluções rápidas e confiáveis para identificação de madeiras são necessárias para combater o comércio ilegal de madeiras nativas. Neste estudo análise multivariada foi aplicada em espectros no infravermelho próximo (NIR) para identificar madeira de espécies da Mata Atlântica. Florestas plantadas localizadas na Reserva Natural Vale no município de Sooretama, Espírito Santo, Brasil. Três árvores de 12 espécies nativas oriundas de plantios homogêneos foram utilizadas. Análise de componentes principais (PCA) e regressão pelos mínimos quadrados parciais por função discriminante (PLS-DA) foram realizadas nas assinaturas espectrais das madeiras. Os escores da PCA permitiram agrupar algumas espécies de madeira a partir de seus espectros. A percentagem de classificações corretas geradas pelo modelo PLS-DA foi de 93,2%. Na validação independente, o modelo PLS-DA classificou corretamente 91,3% das amostras. Os modelos PLS-DA se mostraram adequados para classificar e identificar as 12 espécies de madeiras nativas com base nos respectivos espectros do NIR, demonstrando boa capacidade de classificar amostras independentes de madeiras nativas.

Palavras chave: madeiras nativas, espectros NIR, componentes principais, regressão mínimos quadrados parciais.

ABSTRACT

Fast and reliable wood identification solutions are needed to combat illegal trade in native wood. In this study, multivariate analysis was applied to near infrared spectroscopy (NIR) to identify Atlantic Forest wood species. Planted forests species located in the Vale Nature Reserve in the municipality of Sooretama, Espírito Santo, Brazil were analyzed. Three trees of 12 native species from homogeneous plantations were used. Principal component analysis (PCA) and regression by partial least squares by discriminant function (PLS-DA) were performed on spectral signatures of the wood. The PCA scores made it possible to group some wood species from their spectra. The percentage of correct classifications generated by the PLS-DA model was 93,2%. In the independent validation, the PLS-DA model correctly classified 91,3% of the samples. The PLS-DA models proved to be suitable for classifying and identifying the 12 species of native wood based on the respective NIR spectra, demonstrating a good ability to classify independent samples of native wood.

Keywords: native woods, NIR spectra, main components, partial least squares regression.

1. INTRODUÇÃO

A opção da utilização das madeiras como fonte de renda, em estudos de restauração florestal na Floresta Atlântica, se apresenta como metodologias alternativas, ajudando a suprir a demanda do mercado nacional de madeiras nativas (BRANCALION et al., 2012), resguardando e ampliando os poucos remanescentes do bioma, além de estimular o cultivo de espécies madeireiras. A Certificação Florestal ajuda a estimular economicamente a restauração e também, pode auxiliar no combate a ilegalidade existente no comercio de madeiras nativas, gerando pressões aos detentores das concessões florestais e comerciantes de madeira, para conhecerem a origem de seu material (SILVA et al., 2018). Muito dessa ilegalidade é decorrente da falta de uma correta identificação, o que evitaria o comercio fraudulento (BISSHOP et al., 2012).

O processo de identificação tradicional envolve custos e um longo período, dependendo da espécie e lugar, gerando momentos de dúvidas, tanto ao comércio, como na fiscalização em pátios e serrarias (SOARES et al., 2017). É necessário um processo que consiga em tempo real e com fácil manuseio, identificar essas madeiras encontradas em pátios das serrarias, com intuito da praticidade de sua utilização por órgãos de fiscalização, visto que, dependendo do local de plantio, as madeiras podem apresentar características diferentes para a mesma espécie influenciadas pela condição climáticas, solo, práticas silviculturas e densidade da floresta (SILVA et al., 2018)

Os ensaios não destrutivos avançam em parceria com o setor florestal, com o desenvolvimento de alguns métodos mais rápidos e práticos, aumentando a velocidade da resposta e reduzindo os custos operacionais, pois muitos dos métodos não necessitam nem do corte da árvore, muito menos da destruição de peça de madeira (ROSS et al., 2013; LAZZAROTTO et al., 2016).

Segundo os autores citados, uma boa alternativa para se diminuir esse comercio ilegal de madeira seria com o uso da tecnologia dos espectros no infravermelho próximo ou NIR (RAMALHO et al., 2017; SOARES et al., 2017). Sendo possível fazer um grande banco de dados sobre as espécies, acarretando em uma fácil e rápida identificação, evitando transações fraudulentas e, além de poder fazer outros tipos de estimativas, como o local de origem, qual o teor de umidade da madeira, estimar a densidade, e ainda os níveis de degradação que a mesma pode apresentar (HEIN, 2012; TSUCHIKAWA; KOBORI, 2015; LAZARESCU et al., 2016; SILVA et al., 2018).

Esses ensaios espectroscópicos se baseiam em leituras químicas em qualquer material que apresente ligações C-H, S-H, N-H e O-H. (PASQUINE, 2003; HEIN et al, 2009). Para a tradução dos espectros químicos, utilizam-se alguns modelos estatísticos multivariados, com intuito de entender as informações contidas (VALDERRAMA et al., 2016) e correlacionar várias propriedades de interesse, obtendo uma boa correlação, que forneça um modelo preditivo robusto, para aquela madeira analisada (LAZARESCU et al., 2016).

A Quimiometria é o método utilizado para correlacionar os espectros químicos, com características quantitativa ou qualitativa, com intuito de reconhecimento de padrões, desenvolvimento de modelos de classificação, planejamento e otimização de experimentos e calibrações multivariadas (VALDERRAMA et al., 2015; HEIN et al., 2017; NASCIMENTO et al, 2017; RAMALHO et al, 2017; SOARES et al., 2017). Ainda mais, que a facilidade na identificação e a criação dos bancos de dados com informações sobre espécies de madeira são recomendadas pelas Nações Unidas no Programa de Combate a Crimes Contra a Vida Selvagem e Floresta (*Global Programme for Combating Wildlife and Forest Crime*, GPWLFC), como boas práticas para uma identificação correta (Escritório das Nações Unidas sobre Drogas e Crime - UNODC, 2016).

Com a intenção de ampliar as informações sobre as espécies da Mata Atlântica com uso de uma nova tecnologia, com intuito de um rápido resultado na identificação, foi utilizada na Tese a técnica da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), acompanhada das análises de componentes principais e regressão por mínimos quadrados parciais com função discriminante, para a criação de modelos de classificação e identificação correta das madeiras.

2. OBJETIVO GERAL

Utilizar a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), como ferramenta para a identificação de madeiras nativas, com o uso de análises multivariadas.

2.1. Objetivos específicos

- 1) Calibração e validação dos espectros de todas as espécies florestais.
- 2) Identificar e separar as madeiras por espécies, com uso da análise de componentes principais e do método dos mínimos quadrados parciais.
- 3) Elaboração da matriz discriminante com base nos espectros.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Origem e preparo das madeiras

As espécies nativas estudadas foram colhidas na Reserva Natural Vale, em Sooretama, ES. Todas as espécies estavam com 40 anos, segundo os dados de plantios fornecidos pela empresa Vale S.A. Foram cortadas três árvores por espécies. Para todas elas foram retiradas a segunda tora de 2,1m de cada árvore (*Amburana cearensis* (Allemão) A.C. Sm., *Paubrasilia echinata* (Lam.) Gagnon, H.C. Lima & G.P. Lewis, *Dalbergia nigra* (vell.) Allemão, *Bowdichia virgilioides* kunth, *Astronium concinnum* Schott ex Spreng., *Cordia trichotoma* (Vell.), *Aspidosperma pyricollum* Müll. Arg., *Astronium graveolens* Jacq., *Pterocarpus rohrii* Vahl, *Pachira stenopetala* Cesar., *Basiloxylon brasiliensis* (Allemão) K. Schum., *Senegalia polyphylla* (DC.) Britton). Essas toras foram desdobradas em tábuas por uma serra de fita vertical. As tábuas com 2,5 cm de espessura, foram entabizadas e sua secagem ocorreu no galpão da serraria ao ar livre durante 5 meses. Decorrido o período de secagem, admitiu-se que as madeiras já se encontravam secas e com a umidade de equilíbrio entorno dos 12 – 15% de umidade.

Na produção dos corpos de prova, atentou-se em obter possíveis variações contidas nas tábuas, tendo amostras das partes com cerne e partes com alburno, parte mais próxima à casca e mais próxima da medula de diferentes partes do comprimento das tábuas. Ao longo das mesmas foram retiradas amostras de madeira com 2 x 3 x 10 cm (tangencial x radial x longitudinal). A densidade básica foi calculada após a obtenção dos espectros para que não houvesse interferência nos espectros, mediante a metodologia utilizada para densidade na Norma Brasileira – NBR 7190, Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT(1997) A densidade foi a partir de lotes com 15 corpos de prova para cada espécie.

3.2. Espectroscopia no Infravermelho Próximo - NIR

Os espectros foram registrados em modo de refletância difusa, com um espectrômetro NIR de transformada de Fourier (MPA, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Alemanha). Este espectrômetro de transformada de Fourier é projetado para análise de refletância de sólidos,

detendo uma esfera de integração que mede a energia infravermelha refletida difusa de um ponto de 150 mm². A análise espectral foi realizada dentro da faixa de 12,000 a 3,900 cm⁻¹ na resolução de 8 cm⁻¹ (cada espectro representa uma média de 32 leituras), de acordo com o procedimento descrito em (RAMALHO et al., 2017, 2018). Os dados do espectro coletados são armazenados no computador através do programa OPUS, versão 7.5. As leituras foram realizadas em ambas superfícies transversais das amostras, evitando regiões com rachaduras e outros defeitos, criando uma média espectral para cada amostra. Para uma melhor percepção e extinção de ruídos contidos nos espectros foi feita uma comparação dos dados sem pré-tratamento e com pré-tratamentos, sendo a primeira e segunda derivada (polinomial de segunda ordem e 15 pontos de cada lado) e (*Standard Normal Variate* - SNV). (LAZZAROTO et al., 2016; RAMALHO et al., 2018).

3.3. Análises Estatísticas Multivariadas

Para as estatísticas multivariadas exploratórias e de calibração dos modelos, utilizou-se o programa estatístico Chemoface 1.61 (NUNES et al. 2012). A identificação e separação das espécies foi auxiliada pela quimiometria (tradução de espectros químicos por modelos matemáticos). Após a elaboração da base de dados e os respectivos pré-tratamentos da mesma, foram utilizadas as análises multivariadas.

3.4. Análise de Componentes Principais (PCA)

Primeiramente, foi utilizado a análise para identificar qual pré-tratamento dos dados apresentava um melhor poder de explicação. Após essa identificação, foi realizada uma análise exploratória pela PCA utilizando os dois terços do total de amostras, e considerando o terço restante como amostras independentes da criação dos modelos estatísticos, adotados por alguns autores (NUNES et al., 2012; LAZARESCU *et al.*, 2016; LAZZAROTO et al., 2016; RAMALHO et al., 2017; SOARES et al., 2017; 2018, COSTA et al., 2018). A PCA realizada com 10 componentes principais, a fim de traduzir os grupos e tendências na base de dados de calibração, extraíndo e identificando variáveis latentes, reduzindo assim o espaço dimensional da base de dados.

3.5. Análise Discriminante por Regressão por Mínimos Quadrados (PLS-DA)

A partir da abordagem PLS-DA, as espécies foram consideradas como uma variável categórica apresentando valores discretos. Neste estudo, elas foram agrupadas em diferentes classes, de tal forma que a de categoria A representaram amostras de madeira de *Senegalia polyphylla* e, assim por diante (Tabela 1). Em seguida, os valores 0 ou 1 foram atribuídos a todas as amostras em cada categoria e, quando a amostra pertencia a essa categoria, o valor 1 foi atribuído e quando a amostra não pertencia à categoria, o valor 0 foi atribuído. Modelos PLS-R preliminares foram realizados para estimar os valores contínuos em cada uma das 12 categorias (A, PB, S ... e PS). Assim, um valor contínuo foi estimado para cada amostra, a partir dos quatro modelos preditivos. O modelo cuja estimativa apresentou o maior valor foi considerado como um indicador da categoria à qual a amostra analisada pertencia. Os modelos foram avaliados pelo coeficiente de determinação das validações cruzadas (R²_{cv}) ou validação do conjunto de testes (R²_p), erro padrão da raiz (RMSE_{cv} e RMSE_p), sucesso e por meio da representação gráfica. A porcentagem de acertos da predição de amostras independentes também traduz a robustez do modelo da PLS-DA. Não foram detectados outliers nessa base de dados. Essa metodologia é apresentada em Costa et al (2018).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a análise dos dados foram coletados um total de 698 espectros, agregando robustez à base de dados para a calibração e validação do modelo. Na Figura 4, é ilustrada a diferença entre as madeiras visualmente em termos de coloração, o que possivelmente acarreta as diferenciações químicas entre as espécies. Dando subsídios para a detecção pelos espectros do NIR.



Figura 4. Exemplos característicos de cada espécie. 1 (Sucupira, S); 2 (Pau sangue, PSA); 3 (Pequiá sobre, PS); 4 (Pau Brasil, PB); 5 (Paineira, PA); 6 (Louro pardo, L); 7 (Jacarandá da Bahia, JB); 8 (Farinha seca, FS); 9 (Gonçalo Alves, G); 10 (Cerejeira, C); 11 (Aderne, AD) e 12 (Angico preto, A).

As espécies também apresentam uma grande diferença em suas densidades básicas e aparente (15% de umidade), como pode ser observado na tabela 2.

Tabela 2 Densidade aparente (D_{ap}) e densidade básica (D_b) das 12 espécies nativas.

Espécies	S	PSA	PS	PB	PA	L	JB	FS	G	C	AD	A
D_{ap} (15%UE)	0,88	0,47	0,94	0,97	0,40	0,59	0,78	0,74	0,83	0,60	0,84	1,02
D_b	0,71	0,39	0,76	0,79	0,29	0,48	0,63	0,55	0,63	0,44	0,72	0,80

(S - sucupira); (PSA - Pau sangue); (PS - Pequiá sobre); (PB - Pau Brasil); (PA - Paineira); (L - Louro); (JB - Jacarandá da Bahia); (FS - Farinha seca); (G - Gonçalo Alves); (C - Cerejeira); (AD - Aderne) e (A - Angico preto).

4.1. Espectroscopia NIR

Os resultados obtidos pela média dos espectros do NIR, para cada espécie pode ser observado na Figura 5. A variação espectral analisada foi na faixa entre de $9,000 - 3,999 \text{ cm}^{-1}$. No gráfico de absorvância do NIR é possível perceber que as extremidades, superior e inferior da média dos espectros, são dadas pela linha mais escura representada pelo espectro do angico preto e pela linha vermelho escuro representando o espectro da paineira, respectivamente, atentando-se que ambas as espécies também apresentam a maior e a menor densidade como consta na Tabela 2.

A identificação de madeira de espécies florestais amazônicas, demonstraram que as médias dos espectros por espécie, também apresentam a mesma tendência de acordo com a densidade (NASCIEMNTO et al., 2017; SOARES et al., 2017). A maior distância ou diferença química entre os espectros está compreendida nos intervalos de comprimento de onda que variam de $7,000 - 5,300 \text{ cm}^{-1}$, e no intervalo de $5,000 - 4,500 \text{ cm}^{-1}$.

As variações dos espectros observados no intervalo de 7,000 - 5,300 cm^{-1} pode ajudar a explicar algumas das diferenças entre as madeiras pela a alta correlação com os principais constituintes químicos da madeira (TSUCHIKAWA; KOROBI, 2015).

Dentro do intervalo de 7,000 - 6,000 cm^{-1} apresenta-se os sobretons associados as ligações O-H e N-H, promovendo vibrações do tipo estiramento associadas as pontes de hidrogênios, que interagem com celulose, hemiceluloses e água (SCHAWNNINGER, 2011; SOARES et al., 2017).

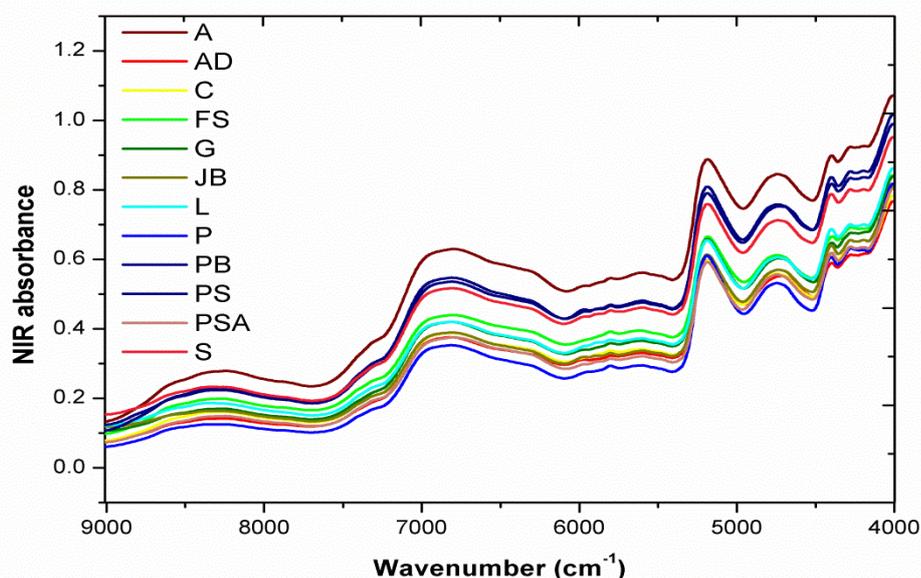


Figura 5. Médias dos espectros de absorvância obtidos pelo NIR para cada espécie, gerada no output do programa Chemoface.

Também estão relacionadas às regiões cristalinas e amorfas da celulose, nos comprimentos de onda de 6,281 e 6,775 cm^{-1} , respectivamente (WATANABE et al., 2006). O começo da separação dos espectros pode ser percebido dentro da faixa 6,900 a 6,850 cm^{-1} , pois nessa faixa é possível perceber as leituras dos grupos aromáticos, fenólicos e OH associados à lignina e extrativos (WATANABE et al., 2006; SCHAWNNINGER et al., 2011).

Esse é um ponto que os espectros mais se diferem, pois é notória a diferença de coloração das espécies, principalmente das regiões do cerne (quando é distinto), pela grande deposição de extrativos, que ocorre nessa parte do material.

Visto que os extrativos também são estimados pela espectroscopia do NIR, apresentando boas correlações (SCHAWNNINGER et al., 2011; TSUCHIKAWA; KOROBI, 2015), servindo para auxiliar nas dosagens de soluções químicas para a produção de polpa (HEIN, 2012; ESTOPA et al., 2017).

Outro ponto de grande diferença entre os espectros obtidos, foi no comprimento de onda de 5,974 e 5850 cm^{-1} , a qual são atribuídos aos anéis aromáticos da lignina (SCHAWNNINGER et al., 2011) e vibração das ligações de C-H (Li et al., 2015), respectivamente.

Após o comprimento de onda de 5,300 cm^{-1} , as diferenças contidas nos espectros apresentaram uma atenuação, estando associada à vibração das ligações OH com maior estiramento e sua deformação, apresentando uma ligação com as estruturas das moléculas de água (PASQUINI, 2003, BALDIN et al., 2018). Isso pode ser comprovado pela homogeneização e controle da umidade que os corpos de prova passaram antes das leituras do NIR dentro da sala climatizada.

4.2. Análise de componentes principais (PCA)

O comportamento complexo dos espectros requer uma análise com um alto poder de interpretação, para tendências ou variáveis latentes (componentes principais). Por meio da PCA foi possível identificar a melhor maneira de se trabalhar com a base de dados, reduzindo os ruídos contidos nos espectros. Desta forma foi possível observar que a base de dados sem pré-tratamento demonstrou que as componentes principais apresentaram um melhor poder de explicação do total da variância presente no espaço de análise (Tabela 3).

Observa-se que o pré-tratamento do banco de dados com a 1ª derivada, foi possível obter os valores mais próximos dos componentes sem tratamento, servindo como uma boa opção para avaliação, com bom poder de explicação. Entretanto apenas a primeira (CP1) explicou mais de 99% da variância na base de dados de espectros originais (sem tratamento).

Tabela 3. Explicação da variação de X (em %) pelos valores das componentes principais, aplicando tratamentos na base de dados para os espectros das madeiras obtidos pelo NIR.

	Sem tratamento	1 der	2 der	SNV
PC 1	99.84	99.10	98.24	98.63
PC 2	99.97	99.55	98.92	98.91
PC 3	99.99	99.71	99.24	99.16
PC 4	99.99	99.92	99.67	99.39

(1 der) primeira derivada, (2 der) segunda derivada e (SNV) Standard Normal Variate.

Ao utilizar somente a primeira e a segunda componentes principais foi possível gerar gráfico de escores com formação de quatro grupos, que estão possivelmente associados à variação de densidade da madeira. (Figura 6). Essa análise exploratória do comportamento dos espectros foi significativa, utilizando apenas as duas primeiras componentes conforme o percentual de explicação da variância.

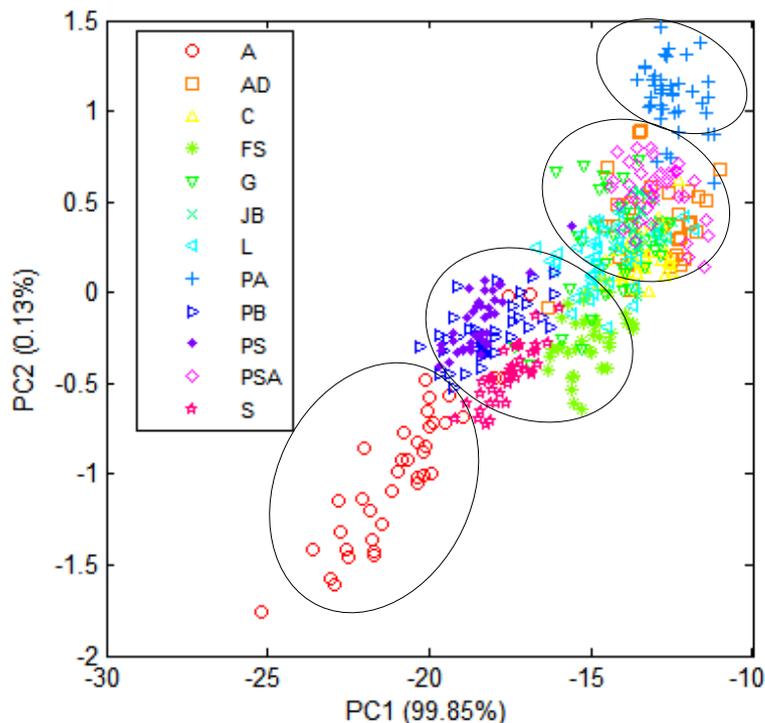


Figura 6. Gráfico gerado pelos scores da PCA das 12 espécies de madeira. (S - sucupira); (PSA - pau sangue); (PS - pequiá sobre); (PB - pau Brasil); (PA - paineira); (L - louro pardo); (JB -

jacarandá da Bahia); (FS - farinha seca); (G - Gonçalo Alves); (C – cerejeira); (AD – aderne) e (A- angico preto).

É importante observar que embora os escores gerados pela PCA ilustrem clusters totalmente separados, como pode ser visto em alguns autores, diferenciando espécies e/ou famílias principalmente, quando, trabalham na diferenciação de madeira (NIGOSKI et al., 2015) e carvão (RAMALHO et al., 2017), pode também se observar algumas tendências, pela a existência de sobreposição de alguns pontos (MEDER et al., 2014; RAMALHO et al., 2018). Observa-se ainda a existência de uma linearidade no gráfico dos escores (ABASOLO et al., 2013), também visto na Figura 3, a qual pode ser interpretada e dividida em quatro grandes grupos.

Nota-se que o primeiro grupo é representado somente pelos escores relacionados com a madeira de angico (parte inferior do gráfico); o segundo grupo representado pelos escores das madeiras do pau Brasil, sucupira, pequiá sobre e farinha seca; o terceiro grupo contendo os escores das madeiras de louro pardo, Gonçalo-Alves, jacarandá, cerejeira, aderne e pau sangue; e o quarto grupo contendo somente os escores relacionados à paineira (parte superior).

A análise de PCA traduziu as informações químicas dos espectros, e com o gráfico dos escores (Figura 3), foi possível observar alguns grupos. Essa separação entre os grupos pode estar relacionada com a variação da densidade entre as espécies (Tabela 1).

Por todo a via, a densidade está diretamente envolvida com as características anatômicas e químicas da madeira (NASCIMENTO et al., 2017). Na parte química ela se correlaciona com a proporção dos constituintes químicos principais da madeira (celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos) (TSUCHIKAWA; KOROBI, 2015), visto que são com as alterações químicas entre as espécies que o NIR trabalha.

Alguns autores atestaram a elaboração de modelos com alta capacidade de classificar e fazer estimativa de densidade básica quando utilizaram os espectros do infravermelho próximo, pelo caráter químico da madeira que se associa com a densidade (SCHWANNINGER 2011; ROSSO et al., 2013; LI et al., 2015; LAZZAROTO et al., 2016; HEIN et al., 2017).

Portanto, pode se observar que no gráfico de escores, o primeiro grupo apresenta a espécie com maior densidade no caso o angico ($D_{ap}=1.08\text{g/cm}^3$), tendo a formação do próximo grupo com madeiras menos densas que no primeiro, como a sucupira, pau Brasil e pequiá-sobre. O terceiro grupo também foi formado por madeiras que apresentam densidades menores que o grupo anterior, tendo a participação da cerejeira, Gonçalo-Alves, pau sangue e o jacarandá. Por fim, o quarto grupo é formado pela espécie que apresenta a madeira menos densa de todos, no caso a paineira ($D_{ap}=0.40\text{g/cm}^3$). No grupo três observa-se a presença da aderne e Gonçalo Alves. No entanto, ambas as espécies apresentam uma densidade maior que encontrada nesse grupo, demonstrando uma diferenciação do gênero *Astronium* em relação as outras espécies.

4.3. Calibração e predição do modelo (PLS-R e PLS-DA)

A modelagem realizada para cada espécie pela PLS-R conferiu alguns parâmetros descritos na Tabela 4. A calibração do modelo da PLS-R levou em consideração 2/3 do montante das amostras e o 1/3 restante ficou reservado para testar a capacidade de predição do modelo da PLS-DA, ao considerá-los como amostras independentes.

Os resultados obtidos nesse estudo foram de encontro aos citados da literatura, auxiliando nos estudos para a conservação da Mata Atlântica. Visto que a técnica da quimiometria, para o reconhecimento de madeira e NIR já é utilizada no Bioma Amazônico. Quando testado modelos preditivos para identificar espécies de madeira, a porcentagem de acerto na classificação da PLS-DA alcançou valores que variaram entre 0.90 até 0.99 (SOARES et al., 2017).

Tabela 4. Estatística dos modelos PLS-R utilizados para a classificação da PLS-DA, baseado nos espectros sem tratamento.

Espécies	RMSEc	R ² c	RMSEcv	R ² cv	R ² p	RMSEp	VL
A	0,10	0,86	0,11	0,84	0,84	0,27	14
AD	0,12	0,78	0,13	0,74	0,75	0,25	17
C	0,12	0,84	0,12	0,81	0,80	0,18	12
FS	0,08	0,91	0,09	0,89	0,88	0,27	13
G	0,13	0,74	0,14	0,70	0,71	0,26	16
JB	0,12	0,81	0,13	0,79	0,78	0,28	15
L	0,12	0,82	0,13	0,80	0,80	0,27	17
PA	0,06	0,95	0,07	0,94	0,92	0,17	9
PB	0,11	0,83	0,12	0,81	0,80	0,26	17
PS	0,14	0,75	0,15	0,72	0,72	0,27	16
PSA	0,11	0,85	0,12	0,83	0,82	0,28	12
S	0,09	0,90	0,10	0,88	0,87	0,27	15

(R²c) Coeficiente de determinação do modelo de calibração, da validação cruzada (R²cv) e da predição (R²p), o erro médio quadrático da calibração, validação cruzada e predição (RMSEc, RMSEcv e RMSEp), variáveis latentes (VL).

A discriminação das espécies na PLS-R teve sua calibração fixada com 20 variáveis latentes. Na Tabela 3, pode ser observar a quantidade de variáveis latentes para classificar cada espécie, quantidade essa determinada de modo que ocorria a constância nos valores do erro quadrático da validação cruzada.

Pode-se notar que a calibração do modelo ao utilizar a PLS-R, forneceu uma modelagem bem significativa, pelos altos valores para os coeficientes de determinação (R²c) para as espécies, de modo que a robustez da base de dados permitiu obter valores entre 0,74 - 0,94, corroborado pelos pequenos valores do erro da validação cruzada (RMSEcv), não ultrapassando os 0,15.

Esses resultados demonstram que o modelo gerado pela PLS-DA apresenta uma capacidade significativa para classificação as madeiras nativas de diferentes famílias e espécies da Mata Atlântica. Modelos robustos de diferenciação de madeira plantada e nativa resultaram em coeficiente de determinação da validação cruzada entre 0.86 - 0.94 (RAMALHO et al., 2018). até mesmo com a identificação do local de origem da madeira de *Swietenia macrophylla*, obtiveram pela PLS-R, valores de coeficiente de determinação maior que 0.90 (SILVA et al., 2018).

Das 464 amostras utilizadas para a calibração pela PLS-R, que serve para embasar a classificação pelo modelo da PLS-DA somente 6.7% das amostras foram classificadas incorretamente, demonstrando confiabilidade na classificação pelo modelo, afirmando a boa capacidade que a técnica apresenta em determinar a qual grupo uma amostra provavelmente pode ser classificada (BRERETON; LLOYD, 2014).

Na Tabela 5, é possível observar o poder de classificação dado pela validação cruzada da PLS-DA, de forma que quatro espécies (farinha seca, jacarandá e paineira), não apresentaram erro na classificação de nenhuma amostra, nesse modelo gerado pela PLS-DA, diferente da aderne e pau-Brasil que apresentaram uma porcentagem de erro de classificação na validação cruzada superior a 17% e 22%, respectivamente.

Porém, a média de erro de classificação para o modelo gerado foi menor que 7%. Essa porcentagem apresenta valores próximos obtidos na discriminação das madeiras de espécies nativas da Amazônia com espécies de plantadas de eucalipto (RAMALHO et al., 2018).

Tabela 5. Classificação das amostras pela validação cruzada e predição de amostras independentes pelo modelo gerado na PLS-DA, com o banco de dados sem pré-tratamento.

Espécies	NIR (classificação das espécies)											Classificação correta		Total amostras	
	A	AD	C	FS	G	JB	L	PA	PB	PS	PSA	S	Nº		%
Classificação cruzada	A	36	2							2			36	90,0	40
	AD		28			4	2						28	82,5	34
	C			36								5	36	87,8	41
	FS				39								39	100	39
	G			1		33					1		33	94,2	35
	JB						41						41	100	41
	L			1				39					39	97,5	40
	PA								40				40	100	40
	PB									28	8		28	77,7	36
	PS	1										38	38	97,4	39
	PSA			2			1						38	92,6	41
	S	1											37	97,4	38
Amostras independentes												433	93,2	464	
Teste de validação	A	18										1	18	94,7	19
	AD	1	12			4							12	70,5	17
	C			20									21	95,2	21
	FS				20								20	100	20
	G		1			15						1	14	88,2	17
	JB						21						18	100	21
	L	1					1	17					17	90,5	19
	PA								20				20	100	20
	PB	1					2			12	4		12	63,1	19
	PS											19	18	100	19
	PSA												20	95,2	21
	S						1						18	94,7	19
total												209	91,0	232	

Os modelos podem ser aprimorados, quanto mais informações e mais robusta a base de dados melhor. No entanto, existem alguma característica química da amostra se a difere das demais dentro da mesma espécie, pela grande heterogeneidade inerente à madeira, por causa da presença de cerne, marcas de cicatriz e ou marcas de galhos antigos, provando que a técnica não é dotada de perfeição.

O modelo de classificação gerado pela PLS-DA traduziu a grande capacidade que a espectroscopia no infravermelho apresenta para ser utilizada na identificação de diferentes tipos de madeira da mata atlântica, corroborando com os resultados de alguns autores (NIGOSKI et al., 2015; RAMALHO et al., 2018 SILVA et al., 2018).

Após a elaboração do modelo de classificação pela PLS-DA, é necessário testar a capacidade de predição dele. A predição foi realizada com amostras independentes (1/3 do total de amostras). A predição demonstrou ótimos valores de classificação correta. De tal forma que porcentagem de acerto ultrapassou 90%, para um total de 232 amostras (Tabela 4). Valor esse bem próximo ao do modelo de calibração.

Por mais que os modelos da PLS-R apresentem valores relativamente bons para o coeficiente de determinação da validação cruzada (R^2_{cv}), alguns autores quando optam por testarem seus modelos com validação de amostras independentes, alguns trabalhos encontram coeficientes de validação (R^2_p) menores que dá calibração (R^2_c) (LI et al., 2015; ESTOPA et al., 2017; RAMALHO et al., 2017), assim como nesse estudo.

No entanto, outros autores apresentam valores altos para o coeficiente de determinação ($R^2= 0,87$) na predição de amostras independentes das espécies de *Tsuga sp.* e *Albies sp* (LAZARESCU et al., 2016), podendo chegar a 0,99 (RAMALHO et al., 2018). Esse fato também pode ser observado na classificação e separação de madeiras amazônicas (SOARES et al., 2017) e, quando a intenção de as diferenciar de madeiras de espécies exóticas plantadas (RAMALHO et al., 2018).

Entretanto, ao considerar os erros de classificação, esses foram maiores que os apresentados no modelo de calibração, guiado pelas mesmas espécies (aderne e pau Brasil). No entanto, com valores maiores, próximos a 30%. Aumentando a média da porcentagem de erro de classificação pela PLS-DA para 9%. Porém mesmo com esse aumento o modelo ainda demonstra uma aceitação de sua capacidade preditiva de amostras independentes.

Na predição de algumas espécies é possível notar que ocorreu uma eximia classificação, de modo que todas as amostras da farinha seca, jacarandá, paineira e pequiá-sobre, foram classificadas corretamente (Figura 4), demonstrando a eficiência do modelo de classificação das madeiras gerado pela PLS-DA para essas espécies da Mata Atlântica.

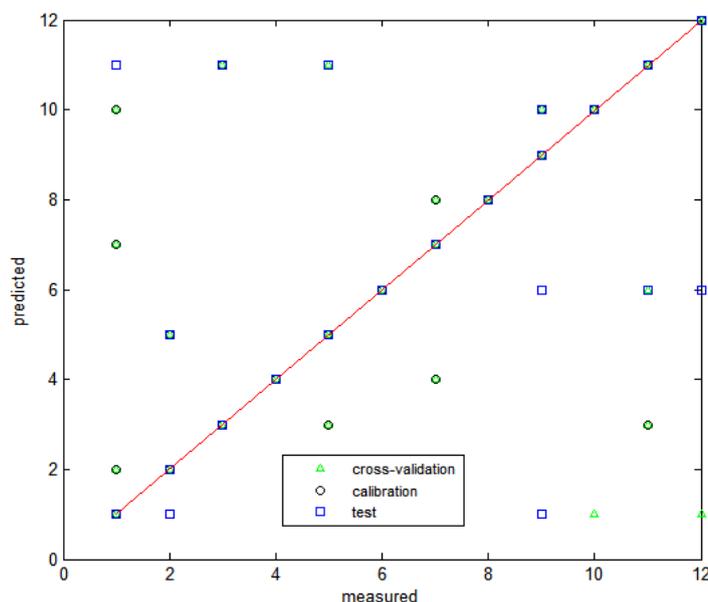


Figura 7. Gráfico da eficiência do modelo da PLS-DA para as 12 espécies, gerado pelo programa Chemoface.

Esses resultados fortalecem o conceito da utilização da técnica NIR associada com a estatística multivariada, para a classificação e identificação utilizando a modelagem PLS-DA, em nível de famílias, espécies, gêneros e até em híbridos (ABASOLO et al., 2013; MEDER et al., 2014; NIGOSKI et al., 2015; SOARES et al., 2017; BALDIN et al., 2018; RAMALHO et al., 2018). Esses resultados podem ser do interesse de entidades responsáveis pela fiscalização do comércio de madeiras, sendo uma opção tecnológica para identificação de madeiras de fácil emprego, velocidade e precisão nas respostas, visto que esses são os maiores entraves no combater ao comercio ilegal de madeiras (BISSCHOP, 2012).

5. CONCLUSÕES

As madeiras da Mata Atlântica possuem uma base de dados robusta com suficiência para auxiliar no combate ao comércio ilegal de madeiras. A técnica não destrutiva da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) pode ser utilizada na identificação de madeira desse Bioma.

O modelo criado para as 12 espécies demonstrou grande eficiência na classificação das madeiras, principalmente para farinha Seca, jacarandá, paineira e sucupira, que não tiveram nenhum erro de classificação.

A utilização da quimiometria auxilia, na tradução dos espectros, para evidenciar as tendências como ligação direta da composição química com a densidade. Esse trabalho corroborou com os resultados já encontrados na literatura com a utilização do NIR.

A PLS-DA pode ser considerada uma ferramenta para o controle no comércio de madeira e na conservação das espécies.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABASOLO, M., LEE, D.J., RAYMOND, C., MEDER, R., SHEPHERD, M. Deviant near-infrared spectra identifies *Corymbia* hybrids. *Forest Ecology and Management*, v.304, p. 121-131, 2013.
- BALDIN, T., MARCHIORI, J.N.C., SANTOS, G.A., GALLO, R., SANTOS, O.S., TEIXEIRA, B.M.R.V., HEIN, P.R.G. Evaluation of alternative sample preparation methods for development of NIR models to assess chemical proprieties of wood. *Bioresearch*, v.13, n.3, p.: 5394-5407, 2016.
- BISSCHOP, L. Out of the woods: the illegal trade in tropical timber and a European trade hub, *Global Crime*, v.13, n.3, p. 191-212, 2012.
- BRANCALION, P.H.S., VIANI, R.A.G., STRASSBURG, B.B.N., RODRIGUES, R.R. Finding de money for tropical forest restoration. *Unasyuva*, v.63, p. 239-249, 2012.
- BRERETON RG, LLOYD GR. Partial least squares discriminant analysis: taking the magic away, *J. Chemometr.*, v.28, p. 213–225, 2014.
- COSTA, E.V.S., COSTA, M.F.V., HEIN, P.R.G., AMARAL, E.A., SANTOS, L.M., BRANDÃO, L.E.V.S., TRUGILHO, P.F. Influence of spectral acquisition technique and wood anisotropy on the predictive near infrared-based models for wood density. *J Near infrared Spectrosc*, v.0, n.0, p. 1-11, 2018.
- HEIN, P.R.G. Estimating shrinkage, microfibril angle and density of *Eucaliptus* wood using near infrared spectroscopy. *J Near infrared Spectrosc*, v.20, p. 427-436, 2012.
- HEIN, P.R.G., PAKKANEN, H.K., SANTOS, A.A. Challenges in the use of near infrared spectroscopy for improving wood quality: A review. *Forest Systems*, v.23, n.3, eR03, 2017.
- LAZARESCU, C., HART, F., PIROUZ, Z., PANAGIOTIDIS, K., MANSFIELD, S.D., BARRETT, J.D., AVRAMIDIS, S. Wood species identification by near-infrared spectroscopy. *International Wood Products Journal*, v.8, n.1, p. 32-35, 2016.
- LAZZAROTTO, M., NETIPANYJ, R.R., MAGALHÃES, W.L.E., AGUIAR, A.V. Near-infrared spectroscopy for estimation of the wood density of *Pinus*. *Braz Jour of Wood Sci*, v.7, n.3, p.119-126, 2016.
- LI, X., SUN, C., ZHOU, B., HE, Y. Determination of Hemicellulose, cellulose and lignin in Moso Bamboo by Near infrared Spectroscopy. *Nature*, v.5, p.17210, 2015.
- MENDONÇA, G.C., CHICHORRO, J.F., MENDONÇA, A.R., GUIMARÃES, L.A.O.P. Silvicultural evaluation of ten native species of the Altântic forest. *Ci Fl*, v.27, n.1,p. 277-290, 2017.

- NASCIMENTO, C.C., BRASIL, M.M., NASCIMENTO, C.S., BARROS, S.V.S. Estimation of the basic density of wood *Eschweilera odora* (Poepp.) Miers by near infrared spectroscopy. *Braz Jour of Wood Sci*, v.8, n.1, p. 42-53, 2017.
- NIGOSKI, S., MUNIZ, G.I.B., MORRONE, S.R., SCHARDOSIN, F.Z., FRANÇA, R.F. NIR and anatomy of wood and charcol from Moraceae and Euphorbiaceae species. *Braz Jour of Wood Sci*, v.6, n.3, p. 183-190, 2015.
- NUNES, C.A., FREITAS, M.P., PINHEIRO, A.C.M., BASTOS, S.C. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.23, p. 2003-2010, 2012.
- PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical application. *J Braz Chem Soc*, v.14, n.2, p. 198-219, 2003.
- RAMALHO, F.M.G., HEIN, P.R.G., ANDRADE, J.M., NAPOLI, A. Potencial of near infrared spectroscopy for distinguishing charcoal poducer from planted and native wood for energy purpose. *Energy and Fuels*, v.31, p. 1593-1599, 2017.
- RAMALHO, F.M.G., HEIN, P.R.G., ANDRADE, J.M. Rapid discrimination of wood species from native forest and plantations using near infrared spectroscopy *Forest Systems*, v.27, n.2, p.1-9, 2018.
- ROSSO, S., MUNIZ, G.I.B., MATOS, J.L.M., HASELEIR, C.R., HEIN, P.R.G., LOPEZ, M.C. Estimate of the density of *Eucaliptus grandis* W. Hill ex Maiden using near infrared spectroscopy. *Cerne*, v.19, n.4, p. 647-652, 2013.
- SCHWANNINGER, M, RODRIGUES, J.C., FACKLER, K. A review os bands assigmentes in near infrared spectra of wood and wood components. *J Near Infrared Spectrosc*, v.19, p. 287-308, 2011.
- SILVA, D.C., PASTORI, T.C.M., SOARES, L.F., BARROS, F.A.S., BERGO, M.C.J., CORADIN, V.T.H., GONTIJO, A.B., SOSA, M.H., CHACÓN, C.B., BRAGA, J.W.B. Determination of the country of origin of true mahogany (*Swietenia macrophylla* King) wood in five Latin American countries using handheld NIR devices and multivariate data analysis. *Holzforschung*, v.72, n.7, p. 521–530, 2018.
- SOARES, L.F., SILVA, D.C., BERGO, M.C.J., CORADIN, V.T.R., BRAGA, J.W.B., PASTORE, T.C.M. Evaluation of the portable NIR spectrometer and PLS-DA for discrimination of six similar species of Amazonian woods. *Quim Nova*, v.40, n.4, p. 418-426, 2017.
- TSUCHIKAWA S, KOROBI H. A review recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology. *Jour Wood Sci.*, v.61, n.3, p. 213-220, 2015.
- WATANABE A, MORITA S, KOKOT S, MATSUBARA M, FUKAI K, OZAKI Y. Drying process of microcrystalline cellulose studied by attenuated total reflection IR spectroscopy with two-dimensional correlation spectroscopy and principal component analysis. *Journal of Molecular Structure* v.799, p. 102–110, 2006.

CAPÍTULO II

SEQUESTRO DE CARBONO E BIOMASSA ACIMA DO SOLO ESTIMADOS PELO NIR E DENSITOMETRIA DE RAIOS-X

Fevereiro, 2020

RESUMO

As metodologias não destrutivas para estimar a biomassa florestal são utilizadas pela agilidade e precisão, formando o manejo florestal cada vez mais tecnológico. A criação de algoritmos e modelos é uma tendência, tornando os processos cada vez mais tecnológico em todas as áreas da ciência. Melhorar as informações de biomassa de florestas nativas, acrescenta robustez e aumenta a confiabilidade do mercado de carbono nacional, favorecendo o setor florestal. Esse estudo teve como objetivo conhecer a densidade básica da madeira, e aplicar nas estimar a biomassa, estoque de carbono, comparando os métodos destrutivos com os modelos estatísticos gerados por métodos não destrutivos. Foram utilizadas sete diferentes metodologias de estimativa de biomassa seca, de forma direta (destrutivo e não destrutivo) e indireta (modelos estatísticos). Pelo método destrutivo, foi realizada a pesagem com a cubagem rigorosa e pelo método não destrutivo foi utilizada a tecnologia da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e a densitometria de raio-X (QTRS-01X Tree Ring Scanner). O estoque de carbono seguiu a metodologia Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC. Foi avaliada o comportamento da densidade básica nos sentidos radial e longitudinal do fuste e sua respectiva participação no acúmulo da biomassa. A análise foi feita pelas estatísticas multivariadas, as análises de componentes principais (PCA), regressão pelos mínimos quadrados parciais (*partial last square* PLS-R) e análise Cluster hierárquico. Os modelos para estimativa da densidade básica por método não destrutivos demonstraram boa confiabilidade pelos valores de coeficiente de determinação da validação cruzada (R^2_{cv}), com erro pequeno ($RMSE_{cv}$). Os modelos gerados com a densidade básica estimada pelo NIR e Raio-X, podem ser utilizados para estimativa de biomassa de espécies nativas da Mata Atlântica. A contribuição da biomassa seca presente no fuste variou entre 51 - 76% da biomassa seca total entre as espécies. O sequestro de carbono variou entre as espécies, demonstrando a influência que o manejo florestal proporciona. A partir desses resultados espera-se que diretrizes mais pontuais, como as indicações de metodologias mais realistas, podem ser adotadas para aumentar a credibilidade do levantamento da biomassa e principalmente para o estoque de carbono.

Palavras-chave: métodos não destrutivos, fuste, espécies nativas, estoque de carbono.

ABSTRACT

Non-destructive methodologies for estimating forest biomass are used for agility and precision, forming forest management being an improved technologic tool. The creation of algorithms and models is a trend, making processes more technological in all areas of science. Improve biomass information from native forests, adds robustness and increases the reliability of the national carbon market, favoring the forestry sector. This research aimed to know the basic density of the wood, and to apply in estimating the biomass, carbon stock, comparing the destructive methods with the statistical models generated by non-destructive methods. Seven different dry biomass estimation methodologies were used, directly (destructive and non-destructive) and indirect (statistical models). Using the destructive method, the weight measurement was performed with rigorous cubing and by the non-destructive method, the technology of near infrared spectroscopy (NIR) and X-ray densitometry (QTRS-01X Tree Ring Scanner) were analyzed. The carbon stock followed the Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC methodology. The evaluation of the basic density data in the radial and longitudinal directions of the shaft and their respective participation in the accumulation of biomass was evaluated. The analysis was performed using multivariate statistics, principal component analysis (PCA), regression by partial least squares (PLS-R) and hierarchical cluster analysis. The estimative of the basic density models using non-destructive method showed good reliability by the values of the coefficient of determination of the cross-validation (R^2_{cv}), with small error ($RMSE_{cv}$). The models generated with the basic density estimated by the NIR and X-ray, can be used to estimate the biomass of native species of the Atlantic Forest. The contribution of dry biomass present in the log varied between 51 - 76% of the total dry biomass between species. Carbon sequestration varied between species, demonstrating the influence that forest management provides. From these results, it is expected that more specific guidelines, such as the indication of more realistic methodologies, can be adopted to increase the credibility of the biomass survey and especially for the carbon stock.

Keywords: non-destructive methods, wood log, native species, carbon stock

1. INTRODUÇÃO

O setor florestal está se atualizando tecnologicamente, e fortalecendo cada vez mais o mercado. Uma vertente do setor com projeções positivas para os próximos anos é o mercado de carbono (OLIVEIRA et al., 2018), que por falta de políticas públicas ainda passa por preconceito em âmbito mundial (GAAST et al., 2016), e outros países já tem propostas de mensuração da sinergia entre o setor madeireiro e de sequestro de carbono (ZHOU et al., 2017).

Uma forma de agregar mais confiança ao mercado é conhecendo a dinâmica desse carbono nas florestas nativas (PADILHA; MARCO JUNIOR., 2018), ampliando o conhecimento das propriedades físicas, mecânicas, químicas e biológicas da madeira, levando em consideração comportamento de cada espécie, melhorando a aplicações e o manejo florestal (ZHOU et al., 2013; SAGANG et al., 2016; RUSLAND et al., 2017; ANDREA et al., 2018).

A densidade da madeira é enquadrada nas propriedades físicas, junto com outras características (contração volumétrica, permeabilidade e índice de anisotropia), no entanto, é a mais importante dentre elas (DIAS et al., 2018). A densidade pode, às vezes, ser expressa no teor de umidade que a madeira se encontra, conhecida como densidade aparente (D_{ap}), ou considerando somente a massa de madeira em si, livre de umidade, conhecida como densidade básica (D_b).

Para a maioria das espécies, a densidade da madeira tem ligação com as propriedades mecânicas e biológicas (LAZZAROTTO et al., 2016; RODRIGUES; TOMAZELLO, 2019). De acordo Trugilho et al (1996), a quantidade de teor de extrativos, atrelada as propriedades químicas, mantem uma relação direta com a densidade da madeira que é propriedade física.

A variação da densidade básica é decorrente, da união das características anatômicas e dos constituintes químicos, específicos para cada espécie (THOMAS; MONTAGO; CONROY, 2007), além do tipo, local da floresta, o microclima, também influenciam na variação (CHAVE et al., 2015; TARELKIN et al., 2019). Há vários fatores que a influenciam, tornando impossível garantir a homogeneidade da densidade no material em grande escala industrial, pois as variações podem ocorrer dentro da espécie e ainda dentro da própria árvore (HEIN et al., 2009; SAGANG et al., 2017).

A densidade básica da madeira pode variar em vários sentidos ao longo da árvore, tanto no sentido radial (casca - medula), como no sentido longitudinal (base - topo) (DIAS et al., 2018), também podem variar pelo trato silviculturas utilizados, exercendo assim influência na quantificação de biomassa florestal (DICK et al., 2018; MAGNAGO et al., 2018), associada as estimativas dos modelos alométricos de sequestro de carbono (SILVA et al. 2015; MOHAMMADI et al., 2017; WELLBROCK et al., 2017), pois em muitos estudos a densidade ainda é negligenciada (SEREGHETTI et al., 2015; MUGASHA et al., 2016).

Alguns modelos alométricos para estimar a biomassa florestal estão sendo desenvolvidos para poder, com melhor precisão, estimar a variação de biomassa dentro do plantio e ainda, dentro da própria árvore, com base na variação da densidade básica (MUGASHA et al., 2016; MOHAMMADI et al., 2017; WELLBROCK et al., 2017).

No entanto, para se conhecer a densidade básica, existem testes normatizados que orientam o pesquisador, e para realizá-los é necessária estrutura laboratorial sem contar o tempo do ensaio (NASCIMENTO et al., 2017). Uma das alternativas é a realização de coletas associados com ensaios não destrutivos na madeira.

A utilização de ensaios não destrutivos na madeira possibilita que a informação tecnológica sobre a madeira ou derivados, seja obtida sem nenhuma avaria no material (JACQUIN et al., 2017; RODRIGUES; TOMAZELLO FILHO, 2019), facilitando a coleta de material em áreas protegidas (GUIMENEZ et al., 2017).

Existem vários ensaios que podem ser utilizados com o material coletado de forma não destrutiva para determinar a densidade (ultrassom, densitometria de raio-X, pyludin, e a espectroscopia), todos tem sido bem utilizados para esse fim, pela boa predição (TOMAZELLO FILHO et al., 2008; TSUCHIKAWA; KOBORI 2015; HEIN et al., 2017).

A densitometria de raio-X, é uma boa maneira de mensurar o perfil da densidade, avaliando incrementos, periodicidade, dendrocronologia e qualidade da madeira, porem necessita de um suporte laboratorial (TOMAZELLO FILHO et al., 2008; DOWNES et al., 2014; BAETTIG et al., 2017; RODRIGUES; TOMAZELLO FILHO, 2019).

A espectroscopia do infravermelho próximo (NIR) é considerada uma ótima alternativa para substituir alguns ensaios destrutivos (HEIN et al., 2009; OLALE et al., 2013; RAMALHO et al., 2017), e já sendo utilizada em vários outros ramos da ciência (têxtil, alimentícia, saúde, polímeros) (TSUCHIKAWA; KOBORI 2015), e com a relação à madeira pra diversas finalidades (PASQUINE, 2003; HEIN, 2017).

2. OBJETIVO GERAL

Esse estudo visa em avaliar a utilização da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e densitometria raio-X, para gerar modelos preditivos de densidade básica da madeira, estimando a biomassa seca acima do solo para espécies nativas da Mata Atlântica provenientes de florestas plantadas e calcular o acúmulo de carbono das espécies.

2.2. Objetivos específicos

- 1) Realizar a cubagem rigorosa das espécies estudas e pelo método gravimétrico avaliar a compartimentalização da biomassa acima do solo.
- 2) Avaliar o comportamento da densidade básica da madeira obtida por meio da densitometria de raio-X e do método gravimétrico, e sua influência na estimativa da biomassa.
- 3) Validar e calibrar os modelos estatísticos gerados pelos espectros do NIR para o perfil radial e longitudinal da densidade básica da madeira.
- 4) Comparar os métodos destrutivos com os modelos estatísticos gerados com os espectros do NIR, para estimar a biomassa, estoque de carbono e carbono equivalente.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Origem do material

A área de origem do material está inserida em um dos maiores conjuntos de remanescentes de floresta primárias da Mata Atlântica, sendo a Reserva Natural Vale (19°18'S e 40°19'W), em Sooretama, Espírito Santo, Brasil. O clima é quente e úmido, com verões chuvosos e invernos secos, sendo classificado como Aw1 de acordo com o sistema de Köppen. Dados meteorológicos de uma série histórica de 24 anos (1986-2010) mostram que a temperatura média anual é de aproximadamente 24°C e a precipitação média anual foi de 1.212 mm. O relevo é plano, o solo é classificado Argissolo Vermelho-Amarelo franco arenoso,

profundo e de baixa fertilidade. (JESUS et al., 1992; ROLIM; PIOTTO, 2016). Dentro da reserva foram implantados talhões homogêneos de espécies madeireiras, em prol da ampliação das informações sobre a silvicultura de espécies nativa da Mata Atlântica.

Os talhões homogêneos foram implantados a pleno sol, com um espaçamento de 3 x 2 metros (1.667 árvores/ha) e foi realizada uma adubação de 400g de NPK 5:14:3 por planta no momento do plantio. Para esse trabalho foram estudadas espécie de diferentes ciclos de cortes indicados, sendo uma de ciclo curto e duas de ciclos mais longo. Em todos os talhões foram realizados desbastes circunstâncias, nas mesmas idades, variando de acordo com o ciclo. Os talhões foram acompanhados do plantio até o corte pela empresa Vale S.A. Foi possível coletar cinco árvores por espécies e a densidade final do talhão é referente ao momento de corte, após os desbastes circunstanciais (Tabela 6).

Tabela 6. Informações sobre os desbastes, idade e densidade do povoamento, no corte das árvores para as três espécies florestais.

Espécies	Nome popular	Ciclo de corte	Desbaste (anos)	Idade (anos)	Densidade do talhão (árvore/ha)
<i>Joannesia princeps</i>	Boleira	Curto	6 e 15	17	891
<i>Basiloxylon brasiliensis</i>	Farinha seca	Longo	6, 15 e 24	27	388
<i>Senegalia polyphylla</i>	Angico preto	Longo	6, 15 e 24	25	687

3.2.Coleta de material

Em campo foram realizadas mensurações da altura total (Ht), altura comercial (Hc) (até 5 cm de diâmetro), a circunferência do tronco de metro em metro e o diâmetro na altura do peito (DAP). Após as mensurações e o corte, os componentes arbóreos foram divididos em três grupos. Grupo 1, contendo as partes do fuste até diâmetro mínimo de 5 cm; Grupo 2, representado pelos galhos grossos com diâmetro ≥ 3 cm e o Grupo 3, representado pelas folhas e pelos galhos finos com diâmetro ≤ 3 cm. Após a identificação dos grupos na árvore, foram retiradas amostras de cada grupo, porem da parte fuste, foram obtidos discos da base, 25%, 50%, 75% e 100% da altura comercial ou a altura do fuste (Figura 8). Cada disco foi pesado para se obter a massa verde em campo. O material restante do fuste foi seccionado em toretes de 1 metro, para facilitar o manuseio no momento da pesagem e da mensuração dos diâmetros nas extremidades dos toretes, assim como as partes dos galhos grossos para pesagem.

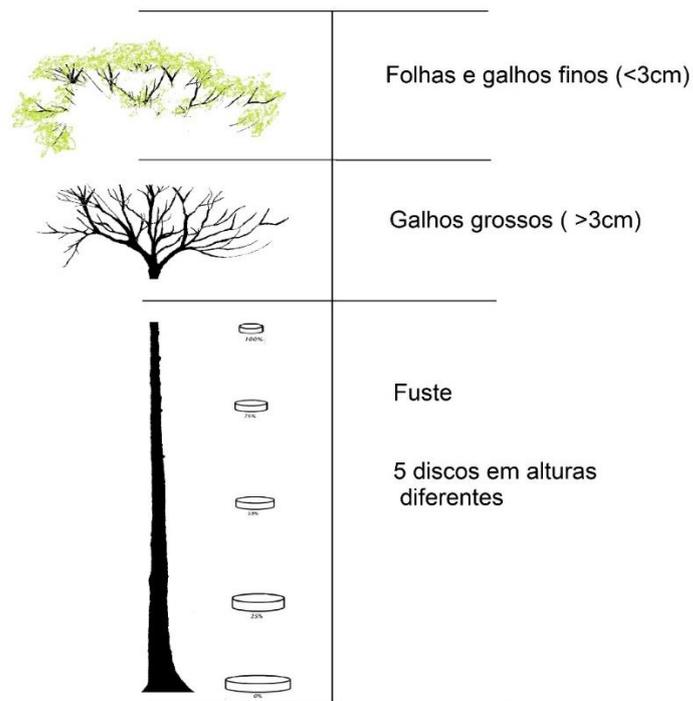


Figura 8. Metodologia da coleta do material de estudo.

3.3. Volume do fuste

Com os dados mensurados em campo de cada árvore, pode-se calcular o volume do fuste, pelo somatório dos volumes de cada secção de 1 metro, seguindo os passos que o autor utilizou, aplicando a metodologia proposta por Smalian (SAGANG et al., 2018).

$$V_{sx} = ((B+b)*0,5)*L \quad (\text{Equação 1})$$

$$\sum V_{Sn} = (V_{S1} + V_{S2} + \dots + V_{Sn}) \quad (\text{Equação 2})$$

Em que: V_{sx} = volume da secção em x posição (m^3); B = área basal da extremidade com maior diâmetro (m^2); b = área basal da extremidade com menor diâmetro (m^2); L = comprimento da secção (m) e $\sum V_{Sn}$ = volume total do fuste.

3.4. Estimativa da biomassa acima do solo

A massa total úmida em campo, para os três grupos, foi obtida utilizando um dinamômetro com capacidade de 500 kgf e com precisão de 0,1 kgf. Foram pesadas todas as partes que compunham cada grupo (Figura 9). As árvores de cada espécie, foram escolhidas de acordo com a variação de diâmetro encontrada dentro dos talhões no momento do corte.



Figura 9. Seccionamento dos grupos (A) e pesagem do material (B).

Foram avaliadas sete formas de estimar a biomassa seca diretamente e indiretamente. Partindo dos valores dendrométrico, do teor de umidade e da densidade básica da madeira. Nos métodos diretos foram utilizadas cinco metodologias diferentes. Norteadas pela cubagem, densidade básica do fuste e pesagem total de todos os grupos. Na Tabela 7 consta o delineamento da avaliação e posteriormente a explicação de cada metodologia.

Tabela 7. Delineamento das metodologias utilizadas nesse estudo.

	Amostragem	Metodologias	Variável resposta
Método direto	Destrutiva	Pesagem	TU
		Densidade básica	Dbs1 DP
	Não destrutiva	raio-X NIR	Biomassa seca Carbono acumulado
Método indireto		Modelo 1 Modelo 2	CO2eq

TU: teor de umidade; Dbs₁: densidade na região entre base e 25% (g.cm⁻³), DP: densidade básica ponderada (g.cm⁻³); Raio-X: densidade ponderada obtida pela densitometria de raio-X; NIR: densidade ponderada obtida pela modelagem utilizando o NIR; Modelo 1: Rolim et al (2018); Modelo 2: Chave et al (2015); C acumulado: carbono acumulado e CO2eq: Dióxido de carbono equivalente..

Para os métodos indiretos para a estimativa, utilizou dois modelos alométrico (Modelo 1 - oriundo de 25 anos de acompanhamento dos próprios talhões dentro da RNV, desenvolvido por Piotto e Rolim (2018), Modelo 2 - foi desenvolvido por Chave et al. (2015)), esta segundo é mais amplo, desenvolvido para árvores de florestas pântropicais, mas também leva em consideração a variável densidade básica da madeira.

$$\text{Modelo 1 BS} = 0,1009 \times \text{DAP}^{2.2472} \times \text{Ht}^{0,4333} \times \text{Db}^{0,7865} \quad (\text{Equação 3})$$

$$\text{Modelo 2 BS} = 0,0559 \times (\text{Db} \times \text{Ht} \times \text{DAP}^2) \quad (\text{Equação 4})$$

Em que: BS= biomassa acima do solo (kg.árvore⁻¹); DAP = Diâmetro na altura do peito (cm); Ht = altura total (cm); Db = densidade básica da madeira (g.cm⁻³).

3.5. Teor de umidade (TU)

Todo o material, dos três grupos foram pesados com o dinamômetro. Após toda a pesagem em condições verdes, utilizaram-se os discos coletados e as amostras dos outros dois

grupos, e no laboratório foi possível conhecer o teor de umidade dos grupos e do fuste na hora do corte (Equação 5).

$$TU = ((MU - MS) / MS) * 100 \quad (\text{equação 5})$$

Em que: TU= teor de umidade do material (%); MU = massa úmida (g); MS= massa seca (g).

Após o cálculo da umidade dos discos ao longo do fuste, utilizou-se a média de umidade para estimar a biomassa seca do fuste como um todo. Alguns autores utilizaram a metodologia de teor de umidade para estimar a quantidade de biomassa seca contida no fuste

Para o grupo 2 (galho ‘grosso’) foram coletadas amostras representativas por árvore. Cada amostra continha 5 discos de galho grosso, variando de próximo ao fuste até próximo as folhas, respeitando o diâmetro mínimo de transição de grupo (diâmetro >3 cm). Em campo as amostras foram pesadas, acondicionadas em sacos hermeticamente vedados e conduzidas para o laboratório, e com posteriormente, a fim de se obter a massa seca.

A obtenção da massa do grupo 3 (galho finos/folhas) foi por amostragens em cada árvore. Cada amostragem (aproximadamente 500 g) era composta de sub-amostras da ponta, do meio e da base dos galhos finos com folhas na parte superior da copa.

A quantidade de biomassa de cada árvore, foram obtidos pela soma da massa seca dos componentes do tronco, galhos e folhas. (SILVA et al., 2015; 2016; MOHAMMADI et al., 2017; WELLBROCK et al., 2017).

3.6. Densidade básica da madeira do fuste

3.6.1. Método de deslocamento em água

Foram utilizados os discos nas diferentes alturas do fuste (0%, 25%, 50%, 75% e 100%), de modo que no momento da coleta, todos os discos foram pesados obtendo sua massa úmida (MU) e depois, foram alocados em um tanque com água, submersos até sua saturação. Após a saturação dos discos, seu volume verde foi obtido através do método de imersão em água. Posteriormente os discos foram dispostos em estufa com ventilação forçada à temperatura de $103 \pm 2^\circ\text{C}$, com o propósito de obter sua massa seca, seguindo a metodologia utilizadas na literatura (HIGUSGI et al 1998; SILVA et al., 2015; MUGASHA et al., 2016). A densidade básica do disco foi obtida pela Equação 6.

$$Db = Ms / Vst \quad (\text{Equação 6})$$

Em que: Db = densidade básica (g/cm^3); Ms = massa seca do disco (g); Vst = volume saturado do disco (cm^3).

3.6.2. Densitometria de raio-X

Para a análise de densitometria os discos foram cortados para obtenção da seção diametral passando pela medula. Após o corte, as amostras diametraais, foram dispostas em câmara de climatização até adquirirem um teor de umidade de equilíbrio de aproximadamente $12 \pm 3\%$. As amostras utilizadas para a densitometria de raios-X, foram as peças radiais dos discos com 5 cm de largura, conforme ilustrado na Figura 10. A análise de raios-X para a obtenção dos dados microdensitométricos foi realizada no Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira do Departamento de Produtos Florestais da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, localizada no município de Seropédica.

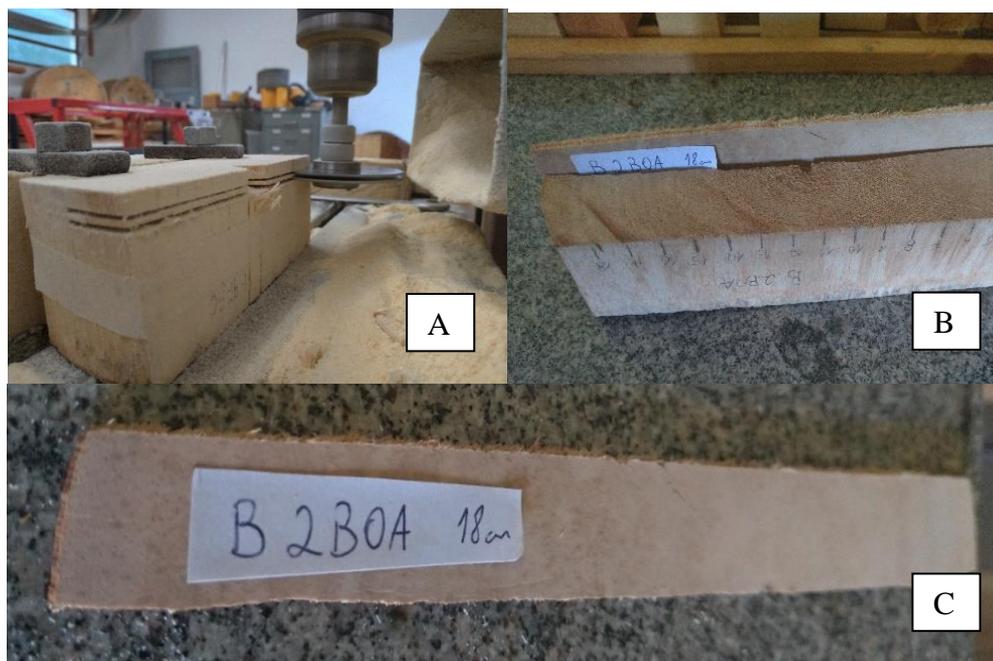


Figura 10. Preparo e corte das amostras para o ensaio da densitometria (A); amostra pareadas para a espectroscopia (B); amostra final da densitometria de raio-X (C).

As amostras diametrais seccionadas na largura de 5 cm, foram cortadas transversalmente, com uma fresa equipada com dupla serra, gerando peças com 2 mm de espessura e 2 cm de largura, (Figura 10). Desta forma, amostras pareadas foram retiradas, destinadas para a espectroscopia do NIR e a densitometria (representando os métodos não destrutivo para estimar a biomassa).

A climatização antes da leitura é exigida pelo microdensitômetro QTRS-01X Tree Ring Scanner, porque a madeira é altamente hidróscópica. As amostras retiradas das peças radiais foram dispostas em suportes do aparelho, inseridas no compartimento de leitura e analisadas diretamente no sentido radial, pela fonte de feixes de raios-X paralelos.

A imagem de vídeo de alta resolução e o gráfico de densidade de raios-X foram gerados simultaneamente com a mesma escala na tela do computador. Nas amostras da densitometria a cada 0,04 mm foi realizada uma leitura de densidade e gerada uma planilha com os dados. Posteriormente a planilha foi filtrada de duas formas: uma para os valores médios de 1 cm em 1 cm, respeitado a paridade das amostras com a espectroscopia, e a outra a planilha foi subdividida em 5 partes (externa / interna / medula / interna / externa). Todos os valores de densidade aparente (12%) gerados pela densitometria foram transformados em valores de densidade básica (Db), pela a metodologia proposta por Reyes et al (1992).

3.6.3. Utilização da densidade básica ponderada e média

Após o conhecimento da densidade de cada disco, empregaram-se os valores da densidade básica de duas maneiras (a primeira sendo um valor médio entre os valores considerando à média da densidade básica o disco da base com o disco da secção de 25% (Db_{s1}), representando aproximadamente a região do DAP (sabendo que a maioria das informações de densidades da madeira contidas na literatura se tratam dessa região), e a segunda maneira, pela equação 7), tornando possível calcular a densidade média ponderada do fuste (TRUGILHO et al. 1992; MAGNAGO et al. 2018).

$$DP = \frac{(Dm_{(0-25\%)} \times V_{(0-25\%)}) + \dots + (Dm_{(75-100\%)} \times V_{(75-100\%)})}{V_{(0-25\%)} + V_{(25-50\%)} + V_{(50-75\%)} + V_{(75-100\%)}} \quad (\text{Equação 7})$$

Em que: DP = Densidade média ponderada (g.cm^{-3}); Dm = Densidade básica entre as posições 0 e 25; 25 e 50; 50 e 75; 75 e 100 (g.cm^{-3}); e V = Volume das seções entre as posições 0 e 25; 25 e 50; 50 e 75; 75 e 100% (m^3).

A utilização da densidade ponderada funcionou como balizador comparativo para as outras metodologias, sendo esse método um dos que mais representa a variação da densidade básica ao longo do fuste. Para as estimativas com o uso da metodologia pela densitometria e pelo NIR, adotou-se a densidade ponderada, para a comparação entre as metodologias.

3.7. Espectroscopia no infravermelho próximo - NIR

A espectroscopia seguiu o delineamento junto à densitometria de raio-X, de forma que os espectros foram tomados ao longo das peças radiais retiradas de cada disco, respeitando a distância de 1 cm em 1 cm, indo de uma casca, passando pela medula até a outra casca, para posteriormente associar o espectro ao seu respectivo valor de densidade básica. O número de espectros variou de acordo com os diâmetros de cada disco para cada espécie. Os espectros foram registrados em modo de refletância difusa, usando um espectrômetro NIR de transformada de Fourier (MPA, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Alemanha). Este espectrômetro de transformada de Fourier é projetado para análise de refletância de sólidos, detendo uma esfera de integração que mede a energia infravermelha refletida difusa de um ponto de 150 mm^2 . A análise espectral foi realizada dentro da faixa de 9.000 a 3.900 cm^{-1} na resolução de 4 cm^{-1} (cada espectro consistiu-se em 1.300 valores de absorção), de acordo com o procedimento (RAMALHO et al., 2017). O espectrômetro é conectado a um computador que armazena os dados do espectro coletados através do programa OPUS, versão 7,5. As leituras foram realizadas nas superfícies transversal das amostras, evitando regiões com rachaduras e outros defeitos. Não se utilizou pré-tratamento algum para as análises na base de dados.

3.8. Determinação de carbono assimilado

Para a estimativa do estoque de carbono acima do solo, foram tomados os valores de biomassa seca total e foram multiplicados por 0,47, valor esse utilizados por alguns autores (MOHAMMADI et al., 2017; WELLBROCK et al., 2017; BRAHMA et al., 2018), e também é indicado pela Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC, 2013), conforme a Equação 8:

$$Ct = (BStot) \times 0,47 \quad (\text{Equação 8})$$

Em que: Ct = carbono total da árvore(kg); BStot= biomassa seca total da árvore (kg).

Para a estimar a quantidade assimilada de $\text{CO}_{2\text{eq}}$ (dióxido de carbono equivalente) pela árvore, os estoques de carbono obtidos pela biomassa seca total foram convertidos por estequiometria, assumindo as massas atômicas do $\text{CO}_2 = 44$, sendo O = 16 e C = 12 (TSKAMO FILHO et al., 2011; SILVA et al., 2015) (Equação 9).

$$\text{CO}_{2\text{eq}} = Ct * (44/12) \quad (\text{Equação 9})$$

Em que: CO_{2eq} = dióxido de carbono equivalente por árvore(kg); C_t = carbono total da árvore(kg).

3.9. Estatística e calibração do modelo

Para as estatísticas multivariadas exploratórias e de calibração dos modelos, foi utilizado o programa estatístico Chemoface 16.1 (NUNES et al. 2012). Primeiramente com a quimiometria (tradução de espectros químicos por modelos matemáticos), foi realizada uma análise exploratória por componentes principais (PCA), ao utilizar o total de espectros colhidos. Após a clarificação dos espectros entre as espécies e alturas, foi realizada a análise de regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-R), com dois terços da base de dados, para estabelecer a relação entre as informações contidas nos espectros e os valores de densidade básica da madeira oriundas da densitometria. Para a elaboração dos modelos de calibração e validação, foram adotados os seguintes critérios de avaliação (coeficiente de determinação das validações cruzadas (R^2_{cv}) ou validação do conjunto de calibração (R^2_c), erro padrão da raiz (RMSE_{cv} e RMSE_c), sucesso e por meio da representação gráfica (observado x predito)).

A análise estatística utilizada para biomassa seca foi o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis (a 5% de significância) para a comparação dos postos médios, visto que, os dados não seguiram uma distribuição normal (teste de Lilliefors a 5% de significância). Quando verificado diferença entre os postos, procedeu-se a análise pelo teste de Dunn, para comparação de médias (a 5% de significância). Também foi utilizada a análise de cluster hierárquico, embasado no método da distância euclidiana da variância pelo processo de Ward, para identificar aglomerações e tendências dos valores obtidos pelas diferentes estimativas de biomassa seca. O programa estatístico utilizado foi o IBM SPSS Advanced Statistic 20.0.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Cubagem e pesagem do material

Em geral, os fustes apresentaram boa forma e pouca tortuosidade, uma vez que se trata de plantios homogêneos, visando a produção madeireira. As espécies, farinha seca e boleira, apresentaram os melhores resultados em diâmetro, altura e qualidade visual do fuste. As espécies apresentaram fuste cilíndricos e com participação de 60 a 70% da altura total da árvore, o que pode acarretar uma alta conversão em volume de madeira, demonstrando assim o potencial de ambas as espécies para a produção madeireira (ANDREA et al., 2018).

As árvores de angico apresentaram um comportamento diferente, com fustes relativamente curtos (cerca de 3 vezes menor que o tamanho da copa em algumas ocasiões). Mesmo sendo plantadas no mesmo espaçamento e a pleno sol, as espécies apresentaram um comportamento diferente em relação de copa e de fuste. Pois a espécie com menor volume de fuste apresentou a maior média de biomassa na parte da copa. As informações de altura, DAP, umidade da madeira (fuste) no campo e os valores de volume do fuste podem ser observadas na tabela 3.

Tabela 8. Característica dendrométrica, teor de umidade do material em campo e biomassa da copa.

Espécies	Ht (m)	Hc (m)	DAP (cm)	Fuste (grupo 1)		Biomassa	
				TU (%)	Volume (m ³)	Grupo2 (Kg)	Grupo3 (Kg)
Boleira	15,3	12,0	24,9	60,9	0,47	24,6	6,8
	12,7	9,7	20,7	64,1	0,22	12,7	7,2
	12,2	8,7	20,5	64,9	0,26	44,0	4,9
	16,8	12,3	23,7	58,6	0,39	31,3	12,5
	16,7	10,2	24,0	59,9	0,33	53,9	8,2
média	14,7	10,5	22,7	61,7	0,33	33,3	7,9
Farinha seca	19,2	14,5	31,5	51,6	0,51	41,2	25,7
	22,0	14,0	31,5	58,4	0,71	81,3	33,4
	20,8	16,7	26,4	59,6	0,37	70,2	29,8
	20,6	15,4	24,5	57,9	0,40	101,6	34,4
	21,2	17,4	24,2	56,5	0,39	19,4	19,9
média	20,7	15,6	27,6	57,0	0,47	62,7	28,6
Angico preto	19,2	7,1	23,2	33,7	0,25	164,1	10,9
	15,7	7,7	23,9	40,0	0,28	156,6	3,1
	15,3	9,55	20,4	33,1	0,23	84,4	11,8
	16,1	5,4	22,9	38,3	0,20	211,1	29,3
	17,4	5,7	18,5	40,5	0,13	92,7	21,5
média	16,6	7,0	21,8	37,2	0,21	141,7	15,3

Ht = Altura total; Hc = Altura comercial ou altura do fuste; TU = teor de umidade; Grupo 2 = galhos grossos; Grupo 3 = folha e galho fino.

Em relação a média do teor de umidade em campo, os valores também foram diferente para as três espécies, sendo a boleira a espécie com o maior teor de umidade, seguido pela farinha seca e por último o angico com a menor umidade em campo, demonstrando um comportamento invertido ao da densidade básica encontrada para as espécies.

4.2. Densidade da madeira do fuste

Para as três espécies, a densidade básica da madeira apresentou valores como consta na literatura (ZANNE et al., 2009; LONGBOUR et al., 2018), com variações dos valores no sentido longitudinal e radial. Ao comparar os valores de densidade básica entre as espécies, as três se diferem entre si pelo teste de média adotado.

Com a utilização do método de deslocamento em água, foi possível conhecer que o angico preto apresentou a maior densidade básica média, localizada na primeira seção da tora 0,80 g.cm⁻³, e variou ao longo do fuste até valores 0,69 g.cm⁻³, seguida pela farinha seca com 0,62 g.cm⁻³ à 0,48 g.cm⁻³ e a boleira com 0,44 g.cm⁻³ até 0,32 g.cm⁻³. Todos os maiores valores para densidade básica em cada árvore, foram encontrados na primeira seção do fuste.

Pode-se observar que a boleira, com menor valor de densidade básica, apresentou a maior umidade em campo, e o angico, com maior densidade, apresentou umidade menor que os demais. Isso pode ser explicado, uma vez que as espécies de alta densidade apresentarem menor número de espaços vazios, os quais seriam ocupados principalmente por água, aumentando a umidade (SILVA et al., 2018), considerando ainda que quanto maior a densidade maior é a espessura da parede da fibra (THOMAS; MONTAGU; CONROY, 2007).

Ao analisar os valores de densidade básica nas seções ao longo do fuste (Figura 11), as três espécies apresentaram um decréscimo no sentido base-topo, ocorrendo na farinha seca, uma

variação de até $0,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ da base para o topo, representando uma variação dentro da mesma árvore de aproximadamente 26% do valor médio obtido para a espécie. As variações observadas, dentro da mesma árvore, para a boleira e angico foram menores, 8% e 11%, respectivamente.

A boleira foi a espécie que teve a maior amplitude nos valores para densidade básica entre as árvores, sendo mais pronunciado nas primeiras seções do fuste. Demonstrando que mesmo dentro do próprio talhão homogêneo existe essa variabilidade, que pode ser encontrada dentro da mesma espécie localizadas em plantios ou em florestas naturais (MUGASHA et al., 2016; ELOY et al., 2018).

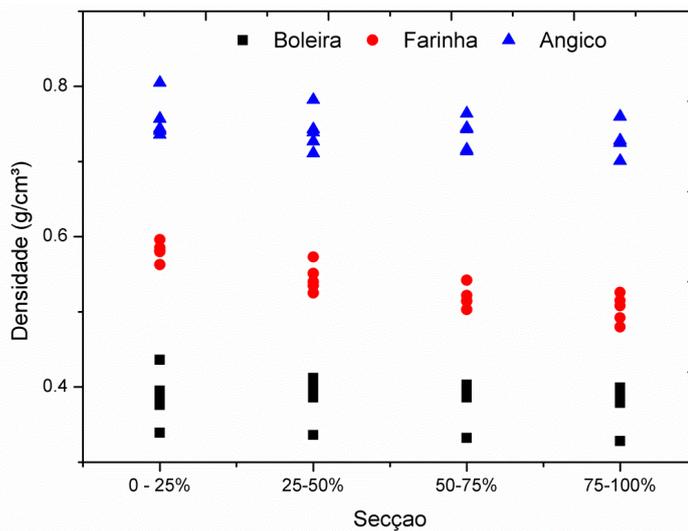


Figura 11. Variação da densidade em função das seções ao longo do fuste (método por deslocamento em água), para as espécies farinha seca, boleira e angico preto.

A variação da densidade encontrada dentro do talhão, ampliam a base de dados para as espécies, contribui para o entendimento dessa propriedade física para as espécies, pois o conhecimento dessas variações é fundamental para nortear o manejo florestal (SAGANG et al., 2016), os estudos de dinâmica de carbono da Mata Atlântica (PADILHA; DE MARCO JUNIOR, 2018), agregando no conhecimento do funcionamento das mudanças climáticas (TARELKIN et al., 2019).

Observa-se no gráfico da densitometria (Figura 12), o bom estado fitossanitário que se encontravam os fustes, até mesmo na região próxima a medula, pelo comportamento do densitograma, onde as quedas abruptas, podem estar associadas a presença de biodegradadores (RODRIGUEZ; TOMAZELLO FILHO, 2019), sendo as observadas no densitograma, foram em função de rachaduras nas proximidades da medula.

As variações de vales e picos encontrados ao longo da seção radial, pelos gráficos da densitometria, podem ser entendido pela maioria dos vales estarem associados as partes mais claras do lenho, compostas por vasos e células de parenquimáticas, contendo paredes celulares menos espessas, e as partes mais escuras tem uma associação maior com as fibras, contendo paredes mais espessas traduzindo melhor os picos dos valores de densidade (TARELKIN et al., 2019).

Sabendo que a densidade básica com a espessura de parede e frequência de vaso apresentam uma estreita relação (THOMAS; MONTAGO; CONROY, 2007), no entanto foi constatado que as variações da densidade no lenho se correlacionam mais com mudanças climáticas (secas e temperaturas), que com os espessura da parede celular, avaliando 13 espécies em lugares com pluviometria distintas (TARELKIN et al., 2019).

Como qualquer variação alterando as características higroscópicas da madeira é percebido pela técnica, com quedas abruptas nos valores da densidade obtidos pela densitometria de raio-X, sabendo seu ótimo desempenho para tal aferição (TOMAZELLO FILHO et al., 2008), sendo indicado para distinguir cerne de alborno, dentre outros atributos ligados à qualidade da madeira (JACQUIN et al., 2017; RODRIGUEZ; TOMAZELLO, FILHO 2019). No entanto, todas as peças, das três espécies, apresentavam transição de cerne e alborno indistinta.

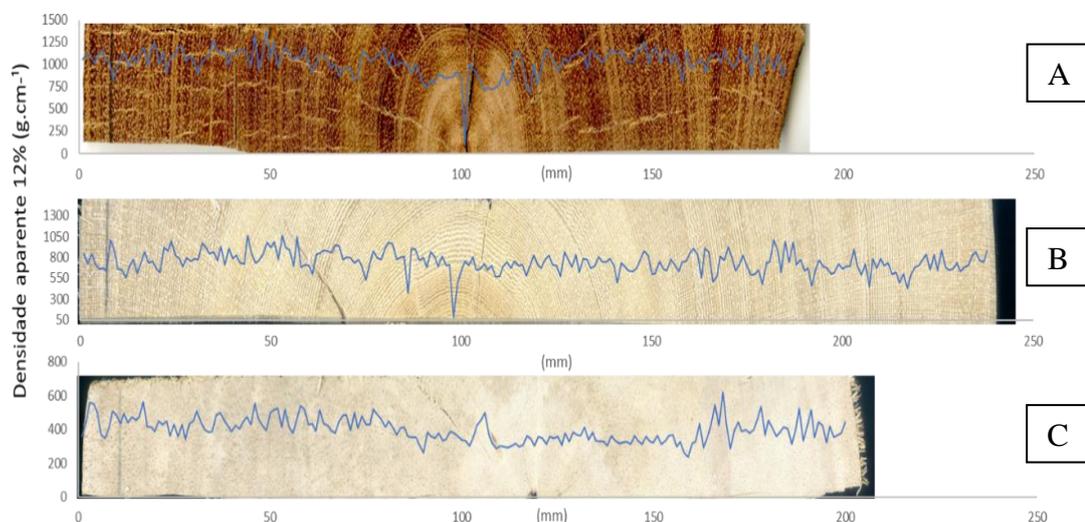


Figura 12. Exemplo do perfil radial da densidade pela densitometria de raio-X, para as três espécies. (angico (A), farinha seca (B) e boleira(C)).

Para os valores médios filtrados da densitometria em cinco regiões radiais, observar-se as variações no sentido casca medula. As espécies angico e farinha seca, apresentaram uma queda expressiva nos valores de densidade quando se aproximava da medula, em todos as alturas ao longo do fuste, mas não significativa pelo teste de média adotado A grande variação entre seus valores no sentido radial, de aproximadamente $0,18 \text{ g.cm}^{-3}$, comparando com parte próximos a medula à partes mais próximas a casca (Figura 13).

Entretanto a boleira apresentou a menor variação entre seus valores no sentido radial. Mas é possível perceber que nas regiões mais próximos a medula ocorreu uma queda nos valores, principalmente nas seções basais do fuste, porém nas amostras superiores do fuste (75% e topo), a queda dos valores da densidade no sentido casca - medula não ocorreu.

Esta variação entre os valores obtidos pela densitometria, influencia positivamente na a criação dos modelos preditivos mais robusto para a densidade básica (LAZZAROTO et al, 2016; COSTA et al. 2018), pois para uma boa calibração dos modelos estatísticos com base em espectros químicos, quanto mais variação a base de dados apresentar, melhor é a validação do modelo (NASCIMENTO et al., 2017; HEIN, 2017)

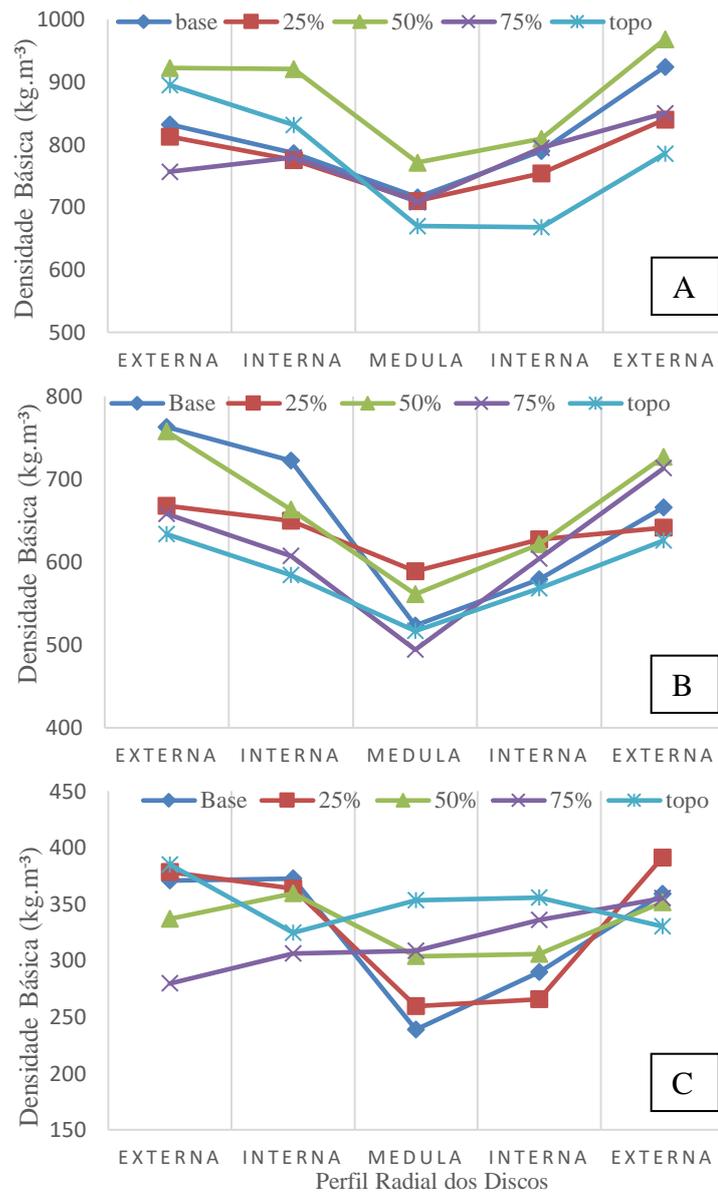


Figura 13. Perfil radial sentido casca – medula - casca, para as espécies, e seus valores ao longo do fuste(angico preto (A), farinha seca (B) e boleira (C)).

4.3. Espectroscopia no infra vermelho próximo

Contabilizando todos os pontos amostrados em todas as posições ao longo do fuste para as três espécies (total de 1136 pontos) com seu valor de densidade básica conhecido. Estes valores foram relacionados com a amostra pareada utilizada no teste da espectroscopia do NIR. E com a quimiometria foi possível conhecer o comportamento dos espectros e sua relação com as variáveis de interesse.

Foram coletados 351 espectros do angico, 372 para a boleira e 413 da farinha seca, totalizando 1136 espectros. Com os espectros aplicou-se à análise de componentes principais, a fim de traduzir o comportamento que venha a existir, no espaço de análise, podendo separar os *scores* e evidenciando padrões.

4.4. Análise de componentes principais - PCA

A PCA conseguiu traduzir os espectros evidenciando padrões na base de dados, de modo que a primeira componente principal detém de um poder de explicação da base de dados de aproximadamente 98%. Se somada a PC1 e a PC2 a base de dados é explicada com 99% pelos escores no novo espaço de análise. Esta capacidade de explicação é baseada em variáveis latentes, que transformadas em autovalores no novo espaço de análise, geram o gráfico de escores.

Se observa no gráfico de escores da PCA um padrão de separação entre as espécies, formando grupos de azul ao verde para a farinha seca, vermelho ao amarelo para a boleira e roxo a rosa para o angico, tendo o último grupo um maior distanciamento em relação aos demais (Figura 14). Desta forma fica comprovado a existência de variáveis latentes, no qual constituíram na separação entre as espécies, pois suas capacidades em discriminar espécies, nativas é uma boa utilização da espectroscopia do NIR (TSUCHIKAWA; KOBORI 2015; RAMALHO et al., 2017). Porém, o gráfico da PCA (Figura 14), indica que com a quantidade de espectros recolhidos não foi possível perceber padrões para os espectros, discriminando as alturas ao longo do fuste. Sabe-se que a definição de autovalores é dependente do conhecimento dos autovetores, ou no caso os comprimentos de ondas. O que mais influenciaram na criação das componentes principais (PC1 e PC2), esses autovetores podem ser identificados no gráfico de *loadings*.

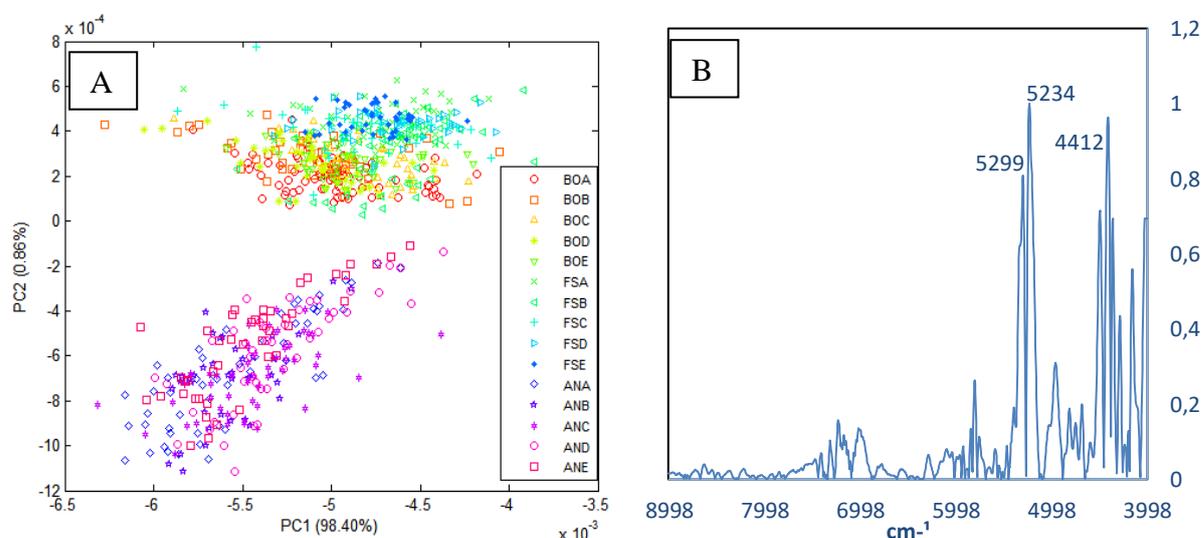


Figura 14. A) Gráfico de escores obtidos pela PCA, ilustrando a diferenciação entre as espécies. (BO=boleira; FA=farinha e AN=angico, A,B,C,D e E = alturas do fuste). B) Gráfico de *loadings* da PCA.

Esses comprimentos de onda se encontram na faixa entre 5.300 – 4.400 cm^{-1} , comprimentos esses que expressão as bandas de combinações, formadas por picos harmônico sobrepostos (HEIN, 2017).

Nessa faixa de absorção de onda encontrasse as primeiras combinações dos grupos OH (celulose, hemiceluloses e água), do ROH (hemiceluloses e lignina), o segundo overtone para C=O (PASQUINE, 2003; XU et al., 2013), de modo que todos esses grupos funcionais estão contido na matriz lignocelulósica da madeira.

Hein et al. (2009), Olale et al. (2013) e Lazarotto et al. (2016), para a criação de modelos preditivos da densidade básica pelo NIR, destacaram que nessa faixa de absorção de combinação de onda, que se encontraram os coeficientes de variação com maior peso na elaboração dos modelos. A faixa está contida no intervalo de 5.400 – 5.200 cm^{-1} , assim como observado para o modelo criado nesse trabalho, esses valores podem estar associados as bandas de C-H, presentes na celulose (FALKER; SCHWAINNERG, 2010) .

Ainda no gráfico de *loadings*, pode se observar que alguns picos de menor intensidade, se aproximam das absorções de onda ligadas ao segundo overtone e com bandas de combinação para o grupo C-H (PASQUINE, 2003), próximo dos 6.900 cm^{-1} , estando associado esse comprimento de onda aos anéis fenólicos pertencentes à lignina (FALKER; SCHWANNEIR, 2010)

4.5. Regressão por mínimos quadrados parciais

Os espectros foram divididos em duas partes para a elaboração do modelo, visto que 2/3 (758 espectros), foram separados para a calibração e validação do modelo, e o 1/3 restante (378 espectros), foram considerados para predição do modelo como amostras independentes. Após a clarificação da base de dados, com base nas respostas obtidas pela PCA, 2/3 dos espectros foram correlacionados com os valores da densidade básica da madeira, espécie e altura ao longo do fuste, obtidos pela densitometria de raio-X, para conhecer os parâmetros do modelo.

Os resultados para densidade básica apresentaram valores para o coeficiente de determinação da calibração (R^2c), como da validação cruzada (R^2cv), 0,76 e 0,75 respectivamente, expressam uma boa relação dos espectros com os valores de densidade básica, sabendo que seu $RMSEcv = 0,08 \text{ g.cm}^{-3}$. Os parâmetros completos do modelo com a densidade básica podem ser analisados na Tabela 9, atestando que há uma correlação significativa entre os espectros do NIR com os valores de densidade básica obtidos pela densitometria de raio-X.

Tabela 9. Resultados da PLS-R associando os espectros do NIR com os valores da densidade básica obtida pela densitometria de raio-X.

Calibração		Predição	
RMSEc	0.1364	RMSEp	0.1454
R^2cal	0.768	R^2pred	0.7551
RMSEcv	0.1393		
R^2cv	0.759		
VL	9		

(R^2) coeficiente de determinação; (RMSE) raiz quadrada do erro, (cal) calibração, (cv) validação cruzada e (p ou pred) predição, variáveis latentes (VL) .

Em relação à separação das espécies, o padrão exibido pela PCA ficou explicado com $R^2c = 0,96$ e $R^2cv = 0,93$, demonstrando a boa correlação que as espécies imprimem com o padrão de seus respectivos espectros. A relação dos espectros com a identificação de espécies é significativa, pois ocorre modelos na literatura com valores parecidos ou até maiores para R^2cv , destacando a boa capacidade do NIR em discriminar e separar espécies (TSUCHIKAWA; KOBORI, 2015; HEIN, 2017; RAMALHO et al., 2017).

Porém, ao relacionar os espectros com as alturas, o resultado foi insatisfatório de modo que o $R^2_{cv} = 0,00024$, com esses resultados o modelo foi descartado. Os valores dos parâmetros da PLS-R foram com base em 15 variáveis latentes para criação desse modelo.

A correlação com a densidade é esperada visto os resultados positivos na criação de alguns modelos para predição da densidade, devido a interação que a densidade apresenta com as características química da madeira (HEIN et al., 2009; LAZZAROTO et al., 2016; NASCIMENTO et al., 2017).

Valores não distantes podem ser observados para o coeficiente de determinação dos modelos de predição da densidade, quando analisado as diferentes fases da peça, transversal, radial e tangencial, de modo que os valores de R^2_{cv} variaram de 0,75, 0,84 e 0,67, respectivamente (HEIN et al., 2009).

O método de aferição dos espectros, óptico ou esfera integrada, também pode interferir na tradução dos mesmo, sendo o modo o mais indicado para madeira sólida, o da esfera integrada, apresentando um coeficiente de determinação $R^2_{cv} = 0,77$ (ARRIEL et al., 2019), valores esses que corroboram para aceitação do modelo elaborado neste estudo, com $R^2_{cv} = 0,75$. OLALE et al. (2013) sugerem a utilização da técnica PLS-R para estimar a densidade com $R^2 = 0,67$.

Na Figura 15 é expresso o comportamento dos valores correlacionados dos espectros do NIR com a densitometria. Sendo possível chegar a valores de densidade básica, confiáveis, para cada espectro pela alta correlação que o modelo apresentou, com valores médios de densidade de $0,596 \pm 0,08 \text{ g.cm}^{-3}$.

A robustez do modelo relaciona diretamente com a distância na tomada do espectros, de modo que com distâncias de 0,5 mm, Beating et al. (2019) alcançaram um $R^2_{cv} = 0,89$ e com 5 mm, Downes et al. (2014) obtiveram um coeficiente menor $R^2_{cv} = 0,78$, valores que corroboram com a aceitação do modelo desse estudo que utilizou distâncias de 10 mm.

Ao correlacionar as médias dos valores de densidade dos discos com os valores das médias preditas pelo modelo gerado pelos espectros do NIR e pela densitometria, o coeficiente de determinação da regressão foi 0,92 (disco x densitometria) e de 0,93 (disco x NIR) (Figura 15), comprovando que técnicas não destrutivas, associados a modelos preditivos robustos, apresentam uma alta similaridade com os valores obtidos por métodos destrutivos, funcionando como uma alternativa mais sustentável com boa precisão.

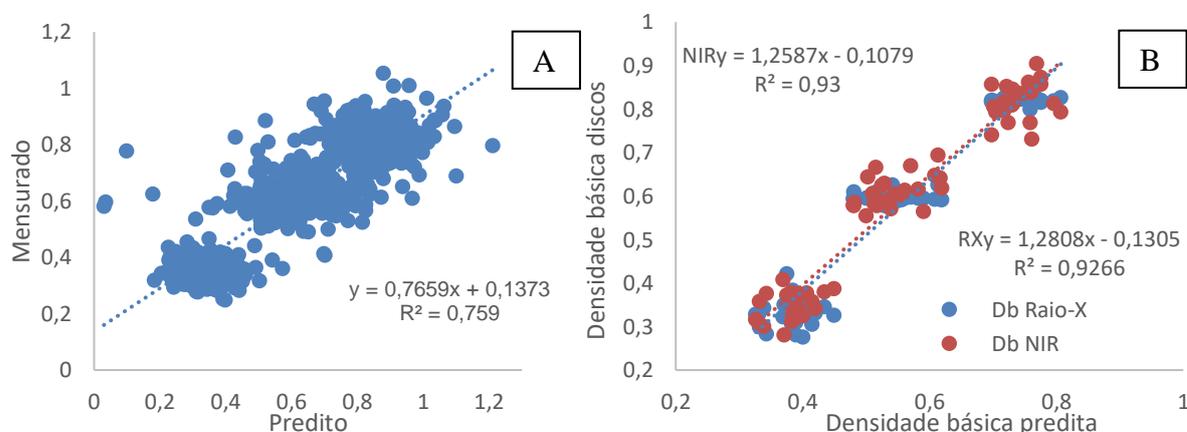


Figura 15. Gráfico de dispersão dos valores da densidade básica (g.cm^{-3}) mensurada com a predita pela regressão dos mínimos quadrados parciais (A). Regressão dos valores obtidos pela densitometria de raio-X (RXY) e pelo NIR (NIRy), com os valores de densidade básica dos discos (B).

Com os valores de densidade mensurados e os preditos pelos modelos, a densidade básica média (D_m) e para densidade básica ponderada (D_P), conforme descrito na metodologia

(Tabela 10), não foram diferentes, significativamente dentro das espécies, somente comparando as espécies. Trugilho et al. (1996) para espécies de *E. pellita*, *E. urophylla* e um *E. sp* (híbrido), constataram que a densidade ponderada era maior que a densidade média, mas também nada estatisticamente significativo.

Por mais que variação da densidade básica seja peculiar à espécie, podendo ou não ocorrer ao longo do fuste (HIGUCHI et al., 1998), não foi o ocorrido neste trabalho. Os valores de densidade ponderada e média coincidiram com os obtidos em literatura de algumas Database online (ZANNE et al., 2009; LONGBOUR et al., 2018)

Tabela 10. Valores médios calculados com e sem modelos estatísticos para densidade básica da madeira ao longo do fuste e sua respectiva densidade ponderada.

Espécies		Posição ao longo do fuste (%)					DP	Dm
		0	25	50	75	100		
Boleira	disco	0,39	0,39	0,38	0,38	0,37	0,39	0,38
	raio X	0,31	0,35	0,34	0,31	0,34	0,33	0,33
	NIR	0,38	0,36	0,34	0,33	0,32	0,35	0,34
Farinha	disco	0,61	0,56	0,53	0,51	0,50	0,55	0,54
	raio X	0,61	0,60	0,60	0,60	0,59	0,60	0,59
	NIR	0,64	0,60	0,62	0,60	0,58	0,61	0,60
Angico	disco	0,78	0,74	0,74	0,73	0,73	0,74	0,74
	raio X	0,83	0,82	0,82	0,82	0,81	0,82	0,82
	NIR	0,83	0,85	0,84	0,82	0,78	0,83	0,82

Dm: densidade básica média ao longo do fuste (g.cm^{-3}), DP: densidade ponderada (g.cm^{-3}).

Esse comportamento dos valores, confirmam que, com uma base de dado espectral robusta (mais de 1100 espectros), pode-se ter uma boa predição para os valores de densidade básica. Desta forma, a variável densidade da madeira, que tem papel fundamental no cálculo da estimativa de biomassa seca, pode ser coletada de forma não destrutiva, e avaliada com a tecnologia do NIR. O objetivo dos modelos preditivos do NIR, é obter uma estimativa da biomassa bem próxima da realidade, comparado com modelos tradicionais (utilizam somente altura e diâmetro), reforçando a potencialidade dessa ferramenta no setor florestal (XU et al., 2013; HEIN, 2017; NASCIMENTO et al., 2017).

4.6. Estimativa da biomassa

De acordo com os valores preditos de densidade básica pela modelagem, assegurados pelo alto coeficiente de determinação e baixos valores do erro, demonstrando a robustez do modelo, foi possível obter valores médios da densidade básica, estimadas pelos espectros do NIR e com a densitometria de raio-X. Esses valores foram utilizados na estimativa de biomassa seca como método direto.

Para os dados das estimativa de biomassa seca (Tabela 11), não se constatou uma distribuição normal, nem homogeneidade da variância, em todas as metodologia, tendo suas médias analisadas pelo teste não paramétrico Kruskal-Wallis, a qual não identificou diferença entre as metodologias, somente entre as espécies, tendo a boleira valores menores que a farinha seca e o angico.

Os valores médios de estimativa da biomassa seca, com as metodologias não destrutivas, tiveram uma variação menor que 10%, quando comparado aos valores obtidos com os valores da primeira seção do fuste (Dbs1) e a densidade ponderada dos discos, alinhando-se com o modelo ($R^2 > 0,93$).

Como a leitura do NIR baseia-se nas ligações entre C=C, C-H, O-H e C-O, existe uma alta relação com a estimativa de biomassa, ou qualquer constituinte que faça parte do material orgânico, como lipídios e proteínas (GE; THOMASSON et al., 2016), densidade básica (HEIN et al., 2009; LAZZAROTO et al., 2016), cinzas, carboidratos, lignina, partes que compoem a biomassa florestal (XU et al., 2013 HEIN, 2017)

Tabela 11. Valores de biomassa total por árvore para todas as metodologias avaliadas.

Espécies	Biomassa seca total (kg)						
	TU	Dbs1	discos	raio-X	NIR	modelo 1	modelo 2
Boleira	181,4	183,2	215,1	191,3	197,6	218,1	207,1
	78,5	85,4	107,1	92,7	94,8	133,3	122,7
	122,5	119,7	135,7	130,1	135,6	112,6	98,4
	212,9	197,7	192,9	173,3	178,6	197,3	196,4
	202,0	216,4	201,4	175,8	188,0	216,1	230,9
Média	159,4	160,5	170,4	152,6	158,9	175,5	171,1
Farinha seca	294,6	329,2	428,3	458,1	490,8	527,8	572,5
	439,3	536,3	494,6	536,9	530,2	551,3	634,4
	256,1	321,6	295,1	317,3	320,2	361,0	429,5
	372,1	385,1	356,8	379,4	386,8	308,0	371,1
	220,6	276,4	263,3	271,9	277,5	317,5	384,8
Média	316,5	369,7	367,6	392,7	401,1	413,1	478,5
Angico preto	393,7	383,9	360,2	382,1	387,8	334,9	413,0
	363,7	415,6	364,6	390,6	393,6	323,6	359,4
	273,8	310,0	271,4	279,5	281,4	238,2	273,7
	422,4	461,7	388,3	404,5	407,9	302,7	342,9
	202,9	226,7	209,7	220,3	218,7	190,7	239,6
Média	331,3	359,6	318,9	335,4	337,9	278,0	325,7

TU: metodologia pelo teor de umidade; Dbs1: densidade na região entre base e 25% (g.cm⁻³), modelo 1: Rolim et al. (2018); modelo 2: Chaves et al. (2015).

Desta forma pode ser entender que os valores para estimativa de biomassa seca pelo NIR podem ser apresentados como satisfatórios, visto que se embasa na utilização de uma técnica não destrutiva e de rápido diagnostico (LAZZAROTO et al., 2016; HEIN, 2017), e com modelos calibrados e validados, podem melhorar e fornecer uma redução nos custos de operação da estimativa para o estoque da biomassa, sendo uma alternativa, indicado principalmente, em áreas protegidas, que não pode haver derrubada de árvores (SILVA et al., 2015; GUIMENEZ et al., 2017; RAMALHO et al., 2017).

Porém, perceber-se que os valores encontrados nas diferentes metodologias divergem, quando comparados separadamente dentro das espécies. O modelo 2 superestimou em 32% o acúmulo de biomassa na farinha seca, comparando com a metodologia utilizando os discos. No angico, o modelo indicado para estimativa indireta da biomassa para o plantio (ROLIN; PIOTTO, 2018), subestimou a mesma em mais de 15 %.

Existindo situações que até mesmo modelos desenvolvidos para uma melhor estimativa dos plantios ou da própria região, modelos mais específicos, apresentam uma super ou subestimativa para a espécie, necessitando de mais estudos para padronizações melhorando o banco de dados (XU et al., 2013; CHAVE et al., 2015; SILVA et al., 2015; GAAST et al., 2016).

Esse comportamento da variação dos valores de estimativa da biomassa seca, sem um padrão para as espécies, pode ser entendido pela análise de *cluster* (Figura 16). Ao avaliar a forma do agrupamento que a análise de *cluster* proporcionou com as metodologias de estimativa de biomassa seca, é possível observar a existência de dois *cluster*, sendo um formado pelos modelos indiretos para estimativa, e o outro contendo os métodos diretos de estimar a biomassa.

Dentro do *cluster* que de metodologia diretas, Dbs1 e TU se distanciaram das metodologias não destrutivas propostas. Nesse sentido, possivelmente se aumentar a quantidade de amostras na matriz de dados, essas metodologias seriam enquadradas em um novo *cluster* separando as das demais, pela formação do dendrograma.

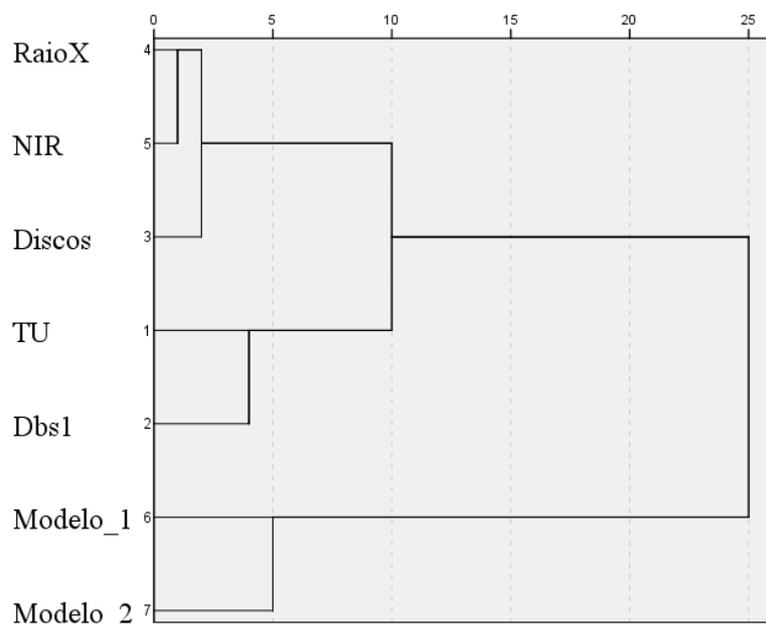


Figura 16. Dendrograma das metodologias para estimar os valores de biomassa. (TU: metodologia pelo teor de umidade; Dbs1: densidade na região entre base e 25%(g.cm⁻³), Modelo 1: Rolim et al. (2018); Modelo 2: Chaves et al. (2015)).

Outra análise do dendrograma é que, mesmo tendo as médias dos valores para a estimativa da biomassa seca bem próximas, o modelo 2 e a metodologia utilizando a imersão dos discos, não foram agrupados no mesmo *cluster*, visto que a clusterização considerou a distância euclidiana das amostras, com a distância da variância e sua relação com os grupos formados.

Desta forma, a técnica consegue traduzir pesos maiores, na separação dos *clusters*, para valores de maiores diferença, mesmo com as médias dos grupos bem parecidas (COSTA et al., 2018). Logo a clusterização pode expor melhor o comportamento das metodologias na estimativa de biomassa seca, formando os *clusters*. A importância de uma abordagem metodológica de estimativa da biomassa florestal, que considere em suas variáveis o perfil longitudinal da densidade básica ao longo do fuste, pode ser melhor entendida observando a tabela 12. Pois o particionamento do acúmulo de biomassa na árvore norteia tomadas de decisão ao manejo florestal e a comercialização da biomassa (MAGNAGO et al., 2017; RUSLAND et al., 2017; WELLBROCK et al., 2017; TARELKIN et al., 2019).

Ao utilizar o método direto, com a imersão dos discos, os valores de acúmulo de biomassa (t.ha⁻¹) para a boleira, a farinha seca e o angico apresentaram valores de 151, 143 e 228 t.ha⁻¹, respectivamente. Sabendo que o particionamento no acúmulo da biomassa seca se comportou diferente entre as espécies (Tabela 12).

Tabela 12. Particionamento do acúmulo de biomassa seca ao longo do fuste, galhos grossos e folhas com galhos finos, para as três espécies florestais estudadas.

	Acúmulo de biomassa seca (%)						
	Dentro do fuste por seção (%)				Dentro da árvore por grupo		
	0-25	25-50	50-75	75-100	Fuste	Galhos	Folhas
Boleira	40,3	25,0	19,5	15,1	76,0	19,3	4,7
Farinha seca	44,8	24,8	17,2	13,5	76,4	16,1	7,4
Angico preto	38,4	23,3	20,1	18,0	51,9	42,9	5,2

Desdobrando os valores da participação em porcentagem, dos grupos I, II e III, fuste, galhos e folhas respectivamente, observa-se que as espécies apresentaram um comportamento que corrobora a ordem de acúmulo de biomassa nas árvores, sendo fuste > galhos > folhas (MAGNAGO et al., 2017; ELOY et al., 2018).

O angico preto apresentou médias próximas de acúmulo entre os grupos do fuste e da copa, demonstrando o potencial da espécie para a produção de biomassa florestal (TSKAMO FILHO et al., 2011), pois apresenta fustes que não se enquadram em critérios que o caracterizem com potencial madeireiro (ANDREA et al., 2018), pelo menos nesse modelo de plantio homogêneo a pleno sol.

Com esses valores, pode-se afirmar que o angico preto, plantado em talhões homogêneos a pleno sol com espaçamento 3 x 2 m, teria um melhor aproveitamento, quando utilizado para a fixação de biomassa e sequestro de carbono, do que indicações madeireiras, demonstrando uma estratégia de acúmulo de biomassa diferentes das outras espécies.

A participação do fuste na estimativa de biomassa seca total para as espécies boleira e farinha seca foi superior a 75%, evidenciando a importância da formação do fuste como principal fixador de biomassa seca para várias espécies (TSKAMO FILHO et al., 2011; DICK et al., 2018). De modo que, com os mesmos tratamentos silviculturais, as espécies demonstraram suas peculiaridades na estratégia de acúmulo de biomassa seca, provando a necessidade de mais estudos que envolvam o estoque de biomassa e a dinâmica de carbono entre as espécies (MOHAMMADI et al., 2017), inclusive da Mata Atlântica (ROLIN; PIOTTO, 2018; ANDREA et al., 2018)

Nota-se, também, uma maior participação no acúmulo da biomassa nas primeiras porções do fuste (base até 25% de altura), independente da espécie. Isto se deve aos maiores valores de diâmetros e densidade básica observados na base das árvores (CHAVE et al., 2015; DICK et al. 2018). Em geral, nesta primeira seção está contida a região do DAP, geralmente presente na primeira tora no manejo florestal, da qual originam as principais informações da madeira, incluindo a caracterização da densidade básica (ZHOU et al., 2017; SAGANG et al., 2018).

Logo, a abordagem metodológica que utilizou apenas densidade básica dessa primeira seção (Db_{s1}), causou uma superestimativa dos valores de biomassa seca presentes no fuste, demonstrando assim mais uma fragilidade em outra metodologia para estimativa de biomassa seca, amplamente utilizada (SILVA et al., 2015; MUGASHA et al., 2016; SEREGHETTI et al., 2017; MOHAMMADI et al., 2016; ELOY et al., 2018; PADILHA; MARCO JUNIOR, 2018).

Por serem obtidas de formas diferentes com a mesma base de dados, ocorre diferenças específicas entre as metodologias, e isso se apresenta como um fator negativo, para o setor florestal, para o mercado de carbono (GAAST et al., 2016; OLIVEIRA et al. 2018). Pois um mercado tão promissor, principalmente para o Brasil, necessita de diretrizes que tragam confiabilidade, melhorando sua inserção no mercado mundial.

4.7. Acúmulo de carbono e CO₂eq

Os valores de CO₂eq foram aproximadamente 245, 261 e 378 t.ha⁻¹, para a farinha seca, boleira e o angico, respectivamente, considerando a metodologia com a densidade ponderada dos discos. Esses valores se aproximam aos de uma área de manejo sustentável de baixo impacto, com ciclos de corte de 25 a 30 anos, com acúmulos entre 200 a 267 t.ha⁻¹ (RUSLAND et al., 2017), corroborando a ideia de quantificar e valorizar a sinergia entre o mercado de carbono com o madeireiro, fortalecendo o setor florestal (RANA et al., 2107).

Como esperado, a pouca variação entre as estimativas de biomassa seca para a boleira, proporcionou valores de sequestro de dióxido de carbono próximos entre si, até mesmo comparando com modelos genéricos (modelo 2), diferente do ocorrido com o angico e a farinha seca. Os valores com base nos espectros do NIR apresentaram uma variação média entre as espécies, menor que 15 t.ha⁻¹ ao ser comparado com a metodologia mais realista dos discos. Isso corrobora com a importância de alinhar metodologias que contemplem mais informações sobre a densidade básica ao longo do fuste.

Na Figura 17, nota-se para espécie farinha seca, que a metodologia de cálculo com TU, proporcionou 40 t.ha⁻¹ e menos no sequestro de carbono equivalente (CO₂eq), quando comparado a metodologia mais realista, em relação as variações de densidade básica no fuste (discos). Em relação às estimativas com modelos já desenvolvidos, comparando com DP ou Dbs1, a quantidade de CO₂eq, pode ser superestimada, alcançando variações de 25 e 70 t.ha⁻¹, em relação aos modelos 1 e 2, respectivamente.

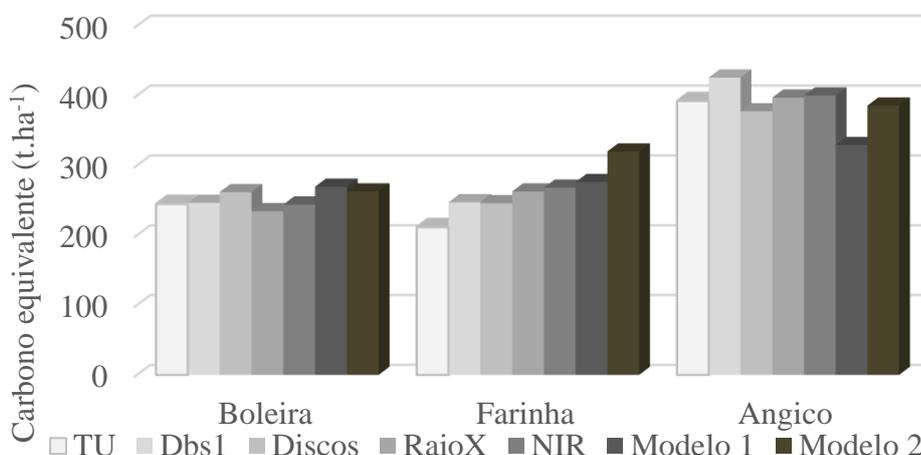


Figura 10. Quantidade aportada carbono equivalente (CO₂eq) em toneladas por hectare e para a densidade dos talhões específicos por espécies estudadas.

Com o angico o comportamento foi o inverso, destacando a superestimação com a utilização de valores basais de densidade (Dbs1). Situação comum já que é nas secções basais do fuste que pode se encontrar os maiores valores de densidade básica contidas no fuste (SEREGHETTI et al., 2015; MOHAMMADI et al., 2017; SAGANG et al., 2017), tornando mais compreensível de entender a diferença média superior a 30 t.ha⁻¹, pois nesse método, considera-se que todo o fuste apresenta o valor de densidade igual ao encontrado nas regiões próximas ao DAP.

Desta forma pode se perceber uma das barreiras que causam riscos ao mercado de carbono (OLIVEIRA et al., 2018), pela incerteza do potencial teórico com a implantação prática atrelado a falta de padronização, sem contar com desastres naturais, possíveis pragas e queimadas (GAAST et al., 2016).

Ao analisar os valores médios de biomassa seca para cada espécie, e dividindo-as pelas suas respectivas idades de plantios, percebe-se que as extrapolações, exercem influência direta e como a densidade básica da espécie é utilizada (Tabela 13). O modo que ocorre o sequestro e acúmulo de carbono nos vegetais, apresentam sensibilidade peculiar, com características que a árvore se encontra em detrimento da relação fuste/copa, microclima, composição química e relação carbono/nitrogênio (MOHAMMADI et al. 2017).

Tabela 13. Valores anuais de aporte ($t \cdot ha^{-1}$) para biomassa seca, estoque de carbono e CO₂eq, pelas diferentes metodologias estudadas.

		($t \cdot ha^{-1}/ano$)	TU	DbS1	Discos	Raio-X	NIR	Modelo 1	Modelo 2
Boleira	Biomassa	8,4	8,4	8,9	8,0	8,3	9,2	9,0	
	Carbono	3,9	4,0	4,2	3,8	3,9	4,3	4,2	
	CO ₂ eq	14,4	14,5	15,4	14,8	14,4	15,8	15,5	
Farinha seca	Biomassa	4,5	5,3	5,3	5,6	5,8	5,9	6,9	
	Carbono	2,1	2,5	2,5	2,7	2,7	2,8	3,2	
	CO ₂ eq	7,8	9,2	9,1	9,7	9,9	10,2	11,8	
Angico preto	Biomassa	9,1	9,9	8,8	9,2	9,3	7,6	9,0	
	Carbono	4,3	4,6	4,1	4,3	4,4	3,6	4,2	
	CO ₂ eq	15,7	17,0	15,1	15,9	16,0	13,2	15,4	

Modelo 1: Rolim et al. (2018); Modelo 2: Chaves et al. (2015).

Os valores obtidos de acúmulo de carbono obtidos para as três espécies foram próximos a valores da literatura em outras espécies nativas, porém com a silvicultura mais desenvolvida, no caso a *Hevea* sp., com valores de 3,9 t/ha/ano de carbono, após o término da extração de látex, com 35 anos (BRAHMA et al., 2018).

Ao avaliar o sequestro de carbono por ano para cada espécie, observa-se que os maiores valores foram da boleira e do angico, com valores médios entorno de 14 a 16 $t \cdot ha^{-1}/ano$ e 13 a 17 $t \cdot ha^{-1}/ano$, respectivamente. Esses valores estão em concordância com os obtidos em alguns talhões de eucalipto, sabendo que, essa espécie já tem sua comercialização de biomassa bem difundida no mercado, de modo que o comportamento com diferentes espaçamentos e irrigações alcançou valores para o sequestro de carbono (CO₂eq) variando de 15 a 20 $t \cdot ha^{-1}/ano$ (MAGNAGO et al., 2017).

Mesmo com diferença de 10 anos em relação a farinha seca, além de uma grande discrepância nos valores de densidade básica com o angico preto; a boleira além de ser indicada para a produção madeireira, por ter características com bom incremento e forma do fuste (ANDREA et al., 2018), mas também pode ser indicada para plantios com objetivo do acúmulo de biomassa e sequestro de carbono, visando o mercado voluntário de carbono. Demonstrando a função dupla que as árvores podem desempenhar, em termos de valorização de produtos florestais, com boa relação entre estoque e carbono e produção madeireira (ZHOU et al., 2017).

Portanto, nota-se que as diretrizes para o cálculo da biomassa florestal precisam ser tomadas (GAAST et al., 2016), considerando a importância que a variação da densidade ao longo do fuste incide nas estimativas de sequestro de carbono, além da necessidade de conhecer as peculiaridades das espécies na dinâmica do carbono (SILVA et al., 2015).

A associação de técnicas não destrutivas para coleta de madeira e a cubagem rigorosa utilizando técnicas de escalada (GUIMENEZ et al., 2107), desenha-se um bom cenário não destrutivo para a elaboração de dados primários visando a construção de diretrizes para desenvolvimentos dos modelos sustentáveis para estimar a biomassa seca acima solo para espécies nativas (MOHAMMADI et al., 2016; TARELKIN et al., 2019).

Dessa forma, ao melhorar as estimativa, os órgãos responsáveis podem atribuir mais credibilidade aos valores de estimativa de biomassa seca encontrados em projetos, norteados pelos princípios do Modelo de Desenvolvimento Limpo (MDL) (OLIVEIRA et al., 2018), para conseguir alavancar mais o mercado mundial de carbono, diante da importância que o Brasil exerce, além de demonstrar que este pode atuar em conjunto com o setor madeireiro (RANA et al., 2018).

5. CONCLUSÕES

Técnicas multivariadas são fundamentais para a modernização do setor florestal, traduzindo o banco de dados com mais facilidade, melhorando o entendimento de características para as espécies nativa da Mata Atlântica.

Os modelos calibrados pelos espectros do NIR e pela densitometria de raio-X, para estimativa de densidade básica demonstraram ótimos parâmetros de aceitação, indicando sua utilização como metodologia alternativa e mais sustentável, para a estimativa de biomassa seca.

A biomassa presente no fuste apresenta uma participação fundamental no acúmulo de biomassa da árvore, podendo ultrapassar os 75% em relação a biomassa total.

Os métodos que utilizam a densidade básica ao longo do fuste podem ser considerados que melhor remete o comportamento da participação do fuste na biomassa total.

A variação longitudinal e radial observadas nos valores da densidade básica no fuste, servem para nortear proposta de manejo conscientes, extraindo o melhor que cada espécie pode fornecer ao plantio, floresta ou meio ambiente.

Mesmo apresentando incrementos anuais diferenciados, e grande amplitude nas densidades básicas, as espécies nativas podem ter um comportamento parecido no sequestro e acúmulo de carbono.

Mesmo com resultados significativos os modelos necessitam de inserção de novas espécies e ampliação do banco de dados, trazendo mais robustez aos modelos, alavancando a utilização da técnica NIR. Novos estudos merecem atenção para o melhor entendimento na dinâmica de acúmulo do carbono para as espécies nativas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREA, F.H., Schneider, P.R., DURLO, M.A. Importância do manejo de florestas nativas para a renda da propriedade e abastecimento do mercado madeireiro. *Ciência Florestal*, v.28, n.3, p.1293-1302, 2018. <http://dx.doi.org/10.5902/1980509832579>.

ARRIEL, T. G.; RAMALHO, F. M. G.; LIMA, R. A. B.; SOUZA, K. I. R.; HEIN, P. R. G. BAETTIG, R., CORNEJO, J., GUAJARDO, J. Evaluation of intra-ring wood density profiles using NIRS: comparison with the X-ray method. *Annals of Forest Science*, v.74: n.13, p. 2-8, 2017.

BRAHMA, B.; NATH, A.J.; SILESHI, G.W.; DAS, A.K. Estimating biomass stocks and potential loss of biomass carbon through clear-felling of rubber plantations. *Biomass and Bioenergy*, v.115, p. 88–96, 2018.

CHAVE, J.; REJÓN-MÉCHAIN, M.; BURQUEZ, A.; CHIDUMAIO, E.; COLGAN, M.S.; DELITTI, W.B.; DUQUE, A.; EID, T.; FEARNside, P.; GOODMAN, R.C.; HENRY, M.; MARTINES-YRÍZAR, A.; MUGASHA, W.A.; MULLER-LANDAU, H.C.; MENCUCINI, M.; NELSON, B.W.; NGOMANDA, A.; NOGUEIRA, E.M.; ORTIZ-MALAVASSI, E.; PÉLISSIER, R.; PLOTON, P.; RYAN, C.M.; SALDARRIAGA, J.G.; VIEILLEDENT, G. Improved allometric models to estimate the aboveground biomass of tropical trees. *Global Change Biology*, n.20, p.3177–3190, 2015.

COSTA, E.V.S., COSTA, M.F.V., HEIN, P.R.G., AMARAL, E.A., SANTOS, L.M., BRANDÃO, L.E.V.S., TRUGILHO, P.F. Influence of spectral acquisition technique and wood anisotropy on the predictive near infrared-based models for wood density. *J Near infrared Spectrosc*, v.0, n.00, p.1-11, 2018.

DIAS, A.C.C., MARCHESAN, R., ALMEIDA, V.C., MONTEIRO, T.C., MORAES, C.B. Relação entre a densidade básica e as retrações em madeira de teca *Ciência da Madeira*, v 9, n.1, p.37-44, 2018.

DICK, G.; SCHUMACHER, M.V., MOMOLLI, D.R.; SANTOS, J.C.; LUDVICHAK, A.A.; GUIMARÃES, C.C.; SOUZA, H.P. Quantificação de biomassa e nutrientes em um povoamento de *Eucalyptus dunnii* Maiden estabelecido no Bioma Pampa. *Ecologia e Nutrição Florestal*, v.4, n.1, p.01-09, 2016.

DOWNES, G., HARWOOD, C., WASHUSEN, R., EBDON, E., EVANS, R., WHITE, D., DUMBRELL, I. Wood properties of *Eucalyptus globulus* at three sites in Western Australia: effects of fertiliser and plantation stocking, *Australian Forestry*, v. 77, n. 3-4, p. 179-188, 2014.

ELOY, E.; SILVA, D.A.; CARON, B.O.; ELLI, E.F.; SCHWERTZ, F. Effect of age and spacing on biomass production in forest plantations. *Revista Árvore*, v.42, n.2, 2018. .

GAAST, W.V.D., RICHARD SIKKEMA, R., VOHRER, M. The contribution of forest carbon credit projects to addressing the climate change challenge, *Climate Policy*, 2016. DOI: 10.1080/14693062.2016.1242056.

GE, Y., THOMASSON, J. A. Nir Reflectance And Mir Attenuated Total Reflectance Spectroscopy For Characterizing Algal Biomass Composition. ASABE, v.59, n.2, p. 435-442, 2016.

GIMENEZ, B.O.; SANTOS, L.T.; GEBARA, J.; CELES, C.H.S.; DURGANTE, F.M.; LIMA A.J.M.; SANTOS, J.; HIGUCHI, N Tree climbing techniques and volume equations for *Eschweilera* (Matá-Matá), a hyperdominant genus in the Amazon Forest. Forests, v.8, p.154-165, 2017.

HEIN, P. R. G.; PAKKANEN, H. K.; DOS SANTOS, A. A. Challenges in the use of Near Infrared Spectroscopy for improving wood quality: A review. Forest Systems, v 26, n. 3, p.10, 2017.

HEIN, P.R.G., CAMPOS, A.C.M., LIMA, J.T., TRUGILHO, P.F., CHAIX, G. Estimation of the strength and elasticity in compression parallel to fibers to grain of *Eucalyptus grandis* and *E. urophylla* wood, using near infrared spectroscopy. Scientia. Forestalys, v. 37, n. 82, p. 119-129, 2009.

HIGUCHI, N.; SANTOS, J.; RIBEIRO, R.J.; MINETTE, L Biomassa da parte aérea da vegetação da floresta tropical úmida de terra-firme da Amazônia brasileira. Acta amazônica, v.28, n.2, p.163-166, 1998.

IPCC, Climate Change: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 p., 2013.

J

ESUS, R.M. Mata Atlântica de Linhares: Aspectos Florestais. Anais do Seminário Desenvolvimento Econômico e Impacto Ambiental em Áreas de Tropicó Úmido Brasileiro A Experiência da CVRD. p.35-71, 1987.

LANGBOUR, PATRICK; PARADIS, SÉBASTIEN; THIBAUT, BERNARD, "CIRAD wood collection - Dataset", doi:10.18167/DVN1/CDHU51, CIRAD Dataverse, V3, 2018.

LAZZAROTTO, M., NETIPANYI, R.R., MAGALHÃES, W.L.E., AGUIAR, A.V. Espectroscopia no infravermelho próximo para estimativa da densidade básica de madeiras de *Pinus* Ciência da Madeira, v.7, n.3, p.119-126, 2016.

MAGNAGO, L.M; ARANTES, M.D.C.; VIDAURRE, G.B.; MOULIN, J.C.; TRUGILHO, P.F. Energy estimate and carbon stock in short-rotation Eucalyptus stands. Cerne, v.22, n.4, p.527-534, 2016.

MENDONÇA, G.C.; CHICHORRO, J.F.; MENDONÇA, A.R.; GUIMARÃES, L.A.O.P Avaliação silvicultural de dez espécies nativas da mata atlântica. Ciência Florestal, v.27, n.1, p.277-290, 2017.

MOHAMMADI Z., MOHAMMADI LIMA EI S., LOHMANDER P., OLSSON L. Estimating the aboveground carbon sequestration and its economic value (case study: Iranian Caspian forests). J. For. Sci., v.63, p. 511–518, 2017.

MUGASHA W.A., MWAKALUKWA E.E., LUOGA E., MALIMBWI R.E., ZAHABU E., SILAYO D.S., SOLO G., CRETE P., HENRY M., KASHINDYE A.: Allometric models for estimating tree volume and aboveground biomass in lowland forests of Tanzania. *International Journal of Forestry Research*, p.1–13, 2016.

NASCIMENTO, C.C., BRASIL, M.M., NASCIMENTO, C.S, BARROS, S.V.S. Estimativa da densidade básica da madeira de *Eschweilera odora* (Poepp.) Miers por espectroscopia no infravermelho próximo. *Ciência da Madeira*, v 8, n.1, p.42-53, 2017.

NUNES, C.A., FREITAS, M.P., PINHEIRO, A.C.M., BASTOS, S.C. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. *J. Braz. Chem. Soc.* v.23: p. 2003-2010, 2012.

OLALE, K., YENESEW, A., JAMNADAS, R., SILA, A., AYNEKULU, E., KUYAH, S. Limitations to Use of Infrared Spectroscopy for Rapid Determination of Carbon-Nitrogen and Wood Density for Tropical Species. *Advances in Analytical Chemistry*, v.3, n.3, p. 21-28, 2013.

OLIVEIRA, A.N. Carbon Market volunteer for brazilian companies: analysis of (in)efficiency of this instrument for the environment through ecologically balanced. *Revista Direito Ambiental e sociedade*, v. 8, n. 1, p. 83-105, 2018.

PADILHA, D.L., MARCO JUNIOR, P. A gap in the woods: Wood density knowledge as impediment to develop sustainable use in Atlantic Forest. *Forest Ecology and Management*, v.424, p. 448–457

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *J Braz Chem Soc* v.14: p.198-219, 2003.

RAMALHO, F. M. G., HEIN, P.R.G., ANDRADE, J. M., NAPOLI, A. Potential of Near-Infrared Spectroscopy for distinguishing charcoal produced from planted and native wood for energy purpose. *Energy Fuels*,v.31, n.2, p 1593–1599, 2017.

RANA, E., THWAITES, R., LUCL, G. Trade-offs and synergies between carbon, forest diversity and forest products in Nepal community forests. *Environmental Conservation*, v.44, n.1, p.5–13, 2017.

REYES, G., S. BROWN, J. CHAPMAN, AND A. E. LUG. Wood densities of tropical tree species. USDA Forest Service, General Technical Report SO-88, Southern Forest Experiment Station, New Orleans, Louisiana, USA, 1992.

RODRIGUEZ, D.R.O., TOMAZELLO FILHO, M. Clues to wood quality and production from analyzing ring width and density variabilities of fertilized *Pinus taeda* trees. *New forests*, 00, (00), p.23, 2019. DOI: 10.1007/s11056-018-09702-9.

ROLIM, S. e PIOTTO, D. *Silvicultura e tecnologia de espécies nativas da mata atlântica*. Belo Horizonte; Editora: Rona, 2018.

ROLIN, S.G.; MENEZES, L.F.T. Floresta Atlântica de Tabuleiro: diversidade e endemismos na Reserva Natural Vale. p.10-19, 2016.

RUSLANDI, R.C.; ROMERO, C., PUTZ, F.E. Financial viability and carbon payment potential of large-scale silvicultural intensification in logged dipterocarp forests in Indonesia. *Forest Policy and Economics*, v.85, p.95–102, 2017.

SAGANG, L.B.T., MOMO, S.T., LIBALAH, M.B., ROSSI, V., FONTON, N., MOFACK, G., KANDEM, N.G., NGUETSOP, V.F., SONKÉ, B., PIERRE, P. Using volume-weighted average wood specific gravity of trees reduces bias in aboveground biomass predictions from forest volume data. *Forest Ecology and Management*, v.424, p.519–528, 2018.

SEREGHETTI, G.C., LANÇAS, K.B., SARTORI, M.S., REZENDE, A.M. SOLER, R.R. Efeito do espaçamento no crescimento e na densidade básica da madeira de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* em florestas de ciclo curto *Energ. Agric.*, v.30, n.3, p.257-262, 2015.

SEREGHETTI, G.C., LANÇAS, K.P., SARTORI, M.S., REZENDE, M.A., SOLER, R.R. Efeito do espaçamento no crescimento e na densidade básica da madeira de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* em florestas de ciclo curto *Energ. Agric.*, v. 30, n.3, p.257-262, 2015.

SILVA, C.J., VALE, A.T., MIGUEL, E.P. Densidade básica da madeira de espécies arbóreas de Cerradão no estado de Tocantins. *Pesq. flor. bras.*, Colombo, v. 35, n. 82, p. 63-75, 2015

SILVA, H.F., RIBEIRO, S.C., BOTELHO, S.A. FARIA, R.A.V.B., TEIXEIRA, M.B.R., MELLO, J.M. Carbon stock estimate using indirect methods in a forest restoration area in Minas Gerais State. *Sci. For.*, v. 43, n. 108, p. 943-953, 2015.

SILVA, J.W.L., SILVA, J.A.A., GUERRA, O.G.M., TAVARES, J.A. Quantificação do acúmulo de biomassa e o estoque de carbono de clones de eucalyptus spp. na chapada do Araripe – PE. *Anais da Academia Pernambucana de Ciência Agrônômica*, v.15, n.1, p. 147-158, 2018.

THOMAS, D.S., MONTAGU, K.D., CONROY, J.P. Temperature effects on wood anatomy, wood density, photosynthesis and biomass partitioning of *Eucalyptus grandis* seedlings. *Tree Physiology*, v 27, p.251–260, 2007.

TOMAZELLO FILHO M., BRAZOLIN, S., CHAGAS, M.P. Application of X-ray technique in nondestructive evaluation of eucalypt wood. *Maderas Cienc y Tecnol*, v.10, p.139–149, 2008.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. *Cerne*, v. 2, n. 94, 1996.

TSUCHIKAWA, S. AND KOBORI H. A review of recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology. *Journal of Wood Science*. v.61: p.213–220, 2015.

TSUKAMOTO FILHO, A.A., COSTA, R.B., VALE, R.S., RODRIGUES, N.B. Estoque de biomassa e carbono de floresta ombrófila sob exploração de baixo impacto no noroeste do estado de Mato Grosso. *Multitermas*, v.40, p. 97-122, 2011.

WELLBROCK, N., GRÜNEBERG, E., RIEDEL, T., POLLEY, H. Carbon stocks in tree biomass and soils of German forests Cent. Eur. For. J. v.63, p.105–112, 2017.

XU, F., YU, J., TESSO, T., DOWELL, F., WANG, D. Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review. Applied Energy, v.104, p. 801–809, 2013.

ZANNE, A.E., LOPEZ-GONZALEZ, G.*, COOMES, D.A., ILIC, J., JANSEN, S., LEWIS, S.L., MILLER, R.B., SWENSON, N.G., WIEMANN, M.C., AND CHAVE, J. Global wood density database., 2009. Dryad. Identifier: <http://hdl.handle.net/10255/dryad.235>.

ZHOU, X., ZHU, H., WEN, Y., GOODALE, U.M., LI, X., YOU, Y., LINAG, H. Effects of understory management on trade-offs and synergies between biomass carbon stock, plant diversity and timber production in eucalyptus plantations. Forest Ecology and Management, 2017.

CAPÍTULO III

UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA ESTIMAR A PERDA DE MASSA PELA BIODETERIORAÇÃO DA MADEIRA DE ESPÉCIES NATIVAS

Fevereiro, 2020

RESUMO

A suscetibilidade ao ataque de organismos xilófagos é um inconveniente que limita o uso de algumas madeiras, pois influencia na segurança do material, podendo gerar até prejuízos. O objetivo desse estudo foi avaliar a biodegradação da madeira de espécies nativas da Mata Atlântica, pela utilização da espectroscopia do NIR, criando modelos preditivos com as técnicas da estatística multivariada. Foram utilizadas quatro espécies de madeira clara oriundas de plantios homogêneos, localizados em Sooretama, Espírito Santo. O preparo e as dimensões dos corpos de prova para o ensaio de biodegradação. Durante o ensaio foram interrompidas a degradação em alguns frascos, para aferição da degradação em três diferentes estágios. Antes e depois do ensaio cada amostra teve sua leitura pela tecnologia da espectroscopia no infravermelho próximo (*Near infrared* NIR). Realizaram as análises químicas para a caracterização do material. As estatísticas multivariadas aplicadas foram: as análises de componentes principais (PCA), regressão pelos mínimos quadrados parciais (*partial last square* PLS-R), regressão por função discriminante (PLS-DA) e análise *cluster* hierárquico. A perda de massa foi analisada pelo teste não paramétrico (Kruskal-Wallis). Quimicamente as espécies foram diferentes, de modo que a lignina, cinza e teor de extrativos para obtenção de diferentes resultados. O teor de extrativos apresentou uma relação inversa com a perda de massa. As espécies demonstraram boa resistência natural, sendo categorizadas em altamente resistente ao ataque do fungo, com exceção da boleira. Os modelos preditivos corroboraram com os resultados da perda de massa, discriminando com 100% de precisão a presença do fungo na madeira.

Palavras chave: resistência biológica, NIR, química da madeira, estatística multivariada

ABSTRACT

The susceptibility of xylophagous organisms attack is an inconvenience that limits the use of some woods, influencing the safety of the material and can even generate damage. The aim of this research was to evaluate the biodegradation of wood from species native to the Atlantic Forest, using near infrared spectroscopy (NIR), creating predictive models with of multivariate statistics techniques. Four species of bright wood from homogeneous plantations located in Sooretama, Espírito Santo, were used. The wood was sectioned for the biodegradation test. During the test, the degradation in some vials was interrupted to assess the degradation in three stages. Before and after the test, each sample was analyzed using Near Infrared NIR spectroscopy technology, evaluating also the chemical analyzes to recognize the material. The multivariate statistics applied were: principal component analysis (PCA), regression by partial least squares (PLS-R), regression by discriminant function (PLS-DA) and hierarchical cluster analysis. The mass loss was analyzed by the nonparametric test (Kruskal-Wallis). The species were different in chemical composition, being lignin, ash and extractives the most significant differences. The extractives content was related to the loss of mass. The species showed good natural resistance, being categorized as highly resistant to xylophagous organisms attack. The predictive models corroborated with the mass loss results, discriminating with 100% the presence of the fungus in the wood.

Keywords: biological resistance, NIR, wood chemistry, multivariate statistics

1. INTRODUÇÃO

A utilização de madeiras para diferentes fins é crescente pelo baixo custo no processamento, alta resistência específica, boas características de isolamento térmico e elétrico, além de ser um material de fácil trabalhabilidade, sendo fundamental no desenvolvimento da sociedade (PAES et al., 2013; PILOCELLI et al., 2015). No entanto, a suscetibilidade ao ataque de organismos xilófagos é um inconveniente que limita seu uso, afetando na segurança do material (REIS et al., 2017; STALLBAUN et al., 2018).

Os agentes biológicos de maior importância na biodeteriorização da madeira são bactérias, fungos, brocas marinhas e insetos, atuando de forma prejudicial sobre as propriedades físicas e mecânicas deste material (STANGERLIN et al., 2013; KARIN et al., 2016).

Dentre as propriedades da madeira, resistência natural à deterioração pode ser definida como a capacidade da espécie em resistir à ação de agentes deterioradores e, esta é uma das principais características que determina a utilização da madeira em países tropicais como o Brasil (MARCONDES et al., 2013).

São conhecidos diversos fatores que interferem na durabilidade biológica da madeira, sendo ela muito complexa, pois depende de arranjos anatômicos e químicos que variam entre as espécies, até mesmo dentro da espécie e dentro da árvore (PILOCELLI et al., 2015). A idade também influencia diretamente na durabilidade, podendo determinar a quantidade de cerne e alborno existente no material; a presença de extrativos e outras substâncias químicas na parede celular e a permeabilidade, os quais variam de acordo com a espécie (PAES et al., 2004; PAES et al., 2016)

Segundo Carvalho et al. (2009) e Reis et al. (2017), o ataque de fungos resulta em alterações na composição química, na coloração da madeira, na resistência mecânica, redução de massa, aumento da permeabilidade, redução da capacidade acústica, aumento da inflamabilidade, diminuição do poder calorífico, além de aumentar a probabilidade ao ataque de insetos. No entanto, para se obter esses resultados, muitas vezes, são com ensaios destrutivos da madeira.

De maneira geral, vários fatores limitam a execução de alguns ensaios na madeira, como o alto custo dos ensaios, a manutenção do equipamento, a elaboração de amostras de madeira, fora o desperdício de material.

Os ensaios não destrutivos vêm apresentando uma boa aceitação no meio científico, pela rápida e simples obtenção dos resultados, de forma que alguns métodos como ultrassom já são bem difundidos para estimar propriedades mecânicas e perda de massa (PILOCELLI et al., 2015; YANG et al., 2017).

Uma das alternativas mais viáveis de ensaios não destrutivos da madeira é a espectroscopia no infravermelho próximo ou NIR (*Near infrared spectroscopy*), pois, não requer nenhum preparo das amostras antes dos ensaios, tendo um rápido diagnóstico do tipo do material, com um equipamento de fácil operação e pode ser alocado, para estimar parâmetros, em qualquer parte da produção, obtendo leituras em tempo real, e também sem a necessidade de inviabilizar o uso da madeira (SANTOS et al., 2015; LAZZAROTTO et al., 2016; HEIN et al., 2017).

Esses ensaios espectroscópicos se baseiam em leituras químicas, proporcionando uma leitura em qualquer material que apresente ligações C-H, S-H, N-H e O-H (PASQUINE, 2003 e HEIN et al, 2009), em concordância com ajustes de modelos preditivos, que utilizam as propriedades da madeira como variáveis dependentes, correlacionando-as com as variáveis independentes obtidas pelo aparelho (reflectância) (NASCIMENTO et al., 2017; RAMALHO et al., 2017).

O NIR está associado à análise multivariada dos espectros e permite mensurar a refletância de vários grupos funcionais de materiais orgânicos com alto peso molecular, como celulose, hemiceluloses e lignina, bem como de baixo peso molecular, como os extrativos (RAMALHO et al., 2017). Além disso, os espectros fornecem informações anatômicas e físicas tornando-se uma “impressão digital” específica de cada espécie florestais (SOARES et al., 2017).

A quimiometria é um método utilizado para se relacionar os espectros obtidos a partir do NIR com as demais características ou propriedades de interesse, de forma quantitativa ou qualitativa (PASQUINE, 2003; FERREIRA, 2018) as quais podem ser utilizadas para criação de parâmetros de avaliação de madeira de espécies nativas e exóticas.

Com o interesse de conhecer o nível de deterioração da madeira com um rápido diagnóstico de modo não destrutivo, será utilizada a espectroscopia no infravermelho próximo, de modo que a obtenção dos espectros será em madeiras submetidas a diferentes níveis de deterioração por fungos de podridão, para que a calibração consiga validar os diferentes índices da perda de massa.

2. OBJETIVO GERAL

Avaliar o grau de biodeterioração da madeira de espécies nativas da Mata Atlântica, por meio da espectroscopia (NIR), criando modelos preditivos com auxílio das técnicas da estatística multivariada.

2.1. Objetivos específicos

- 1) Analisar a resistência ao ataque de organismos xilófagos (*Trametes versicolor*) das madeiras da Mata Atlântica.
- 2) Calibração e validação dos espectros obtidos pelo NIR para as espécies estudadas.
- 3) Correlacionar os diferentes níveis de degradação da madeira com os modelos estatísticos gerados com base nos espectros obtidos pelo NIR.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Origem e preparo das madeiras

As espécies estudadas foram doadas pela Reserva Natural Vale, em Sooretama, ES. Todas as espécies tiveram acompanhamento de dados dendrométrico e incrementos anuais pela empresa Vale do Rio Doce LTDA. As espécies utilizadas foram a *Joannesia princeps* Vell (boleira), *Pterocarpus rohrii* Vahl (pau-sangue), *Pachira stenopetala* Casar (paineira), *Basiloxylon brasiliensis* (Allemão) (farinha seca). Todas foram classificadas como madeira claras, de baixa densidade, apresentando uma maior propensão a deterioração da madeira (ROLIN; PIOTTO, 2018).

Foram abatidas entre 3 a 5 árvores por espécies. Foram utilizadas as primeiras e segunda toras de 2 m, e em seguida serrada em tábuas com 3 cm de espessura.

A produção dos corpos de prova das madeiras seguiu a orientação da ASTM D -2017 (2005). Posteriormente foram encaminhados a uma sala climatizada (20 ±3°C e 65 ±5%U) para que as madeiras atingissem suas respectivas umidades de equilíbrio (aproximadamente 15%).

Tabela 14. Informações e características sobre as espécies estudadas.

	Espécies			
	Boleira	Farinha seca	Paineira	Pau sangue
Família	Euphorbiaceae	Malvaceae	Malvaceae	Fabaceae
Idade	17	27	22	23
Db e Dap	0,32 / 0,40	0,55 / 0,74	0,29 / 0,40	0,39 / 0,47
IMA \emptyset	0,86	0,93	1,13	1,13

Db = densidade básica e Dap = densidade aparente 15% umidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$); IMA \emptyset = incremento médio anual de diâmetro (cm/ano).

3.2. Biodegradação da madeira

O ensaio foi executado conforme a norma ASTM D -2017 (2005). Como consta na norma se utilizou frascos esterilizados de vidro com capacidade de 500 ml, sendo eles preenchidos com 300 g de solo. Esse solo foi umedecido com água destilada, para depois serem adicionados dois alimentadores de madeira de *Pinus* sp., em cada frasco. Os frascos foram novamente esterilizados a 121 ± 2 °C, em uma autoclave vertical.

Após o resfriamento, fragmentos obtidos de culturas puras de fungos de podridão branca (*Trametes versicolor*) foram inoculados sobre os alimentadores. Após o desenvolvimento e colonização pelo fungo, foram adicionados os corpos de prova.

Foram realizadas três interrupções no decorrer do teste, durante os três meses (Figura 18), e que do total dos trinta frascos para o ensaio por espécie, sete frascos tiveram a biodegradação interrompida na 4ª semana, mais oito frascos na 8ª semana, restando quinze frascos para o final das doze semanas, isso foi para se obter três diferentes níveis de degradação da madeira em relação ao teste (YANG et al., 2017).

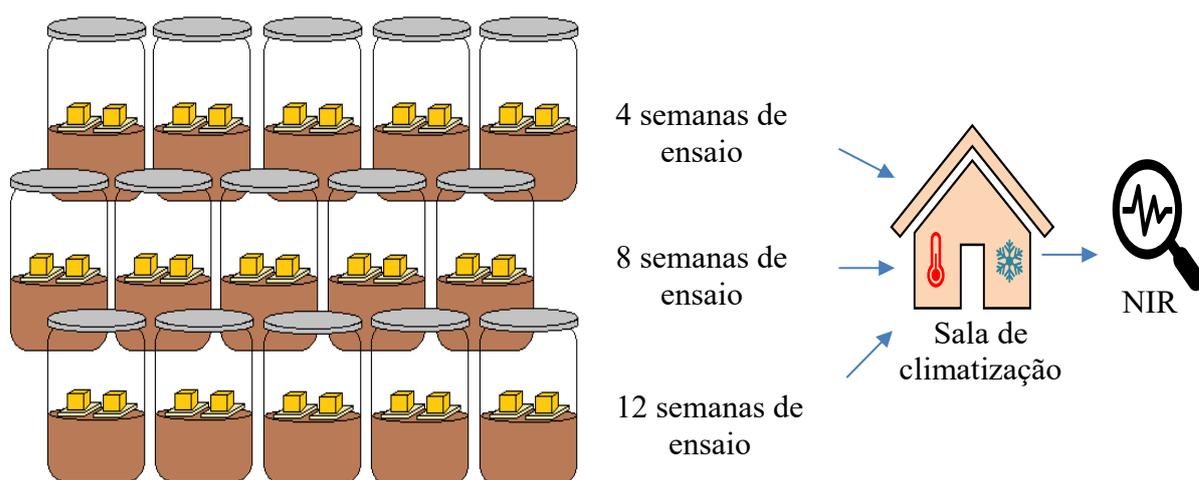


Figura 18. Ensaio de biodegradação e a logística para a leitura pela espectroscopia NIR.

Após o cronograma previsto para cada frasco, os corpos de provas foram retirados e limpos com uma escova de cerdas macias. A massa de cada corpo de prova foi anotada, para realizar o cálculo da perda de massa ocorrido após a exposição ao fungo xilófago (Tabela 15). Para avaliar a qualidade da resistência a deterioração da madeira, foi empregada a ASTM D-2017 (2005).

Tabela 15. Classe de resistência da madeira a fungos xilófagos conforme a ASTM D-2017 (2005).

Classe de resistência	Perda de massa	Massa Residual
Altamente resistente	0-10 %	90-100 %
Resistente	11-24 %	76-89 %
Moderadamente resistente	25-44 %	56-75%
Não resistente/Perecível	>45 %	> 55

O total de exemplares por espécies analisados foi 60 corpos de prova, totalizando 240 amostras do ensaio de biodeterioração a serem associados aos espectros obtidos pelo NIR. Após a avaliação da resistência, os corpos de prova foram encaminhados para as leituras do NIR com a finalidade de obtenção dos espectros nos diferentes níveis de biodegradação.

3.3.Caracterização química da madeira

3.3.1. Composição química

Para a caracterização química da madeira, as amostras de madeira das quatro espécies, foram reduzidas, em um moinho do tipo Wiley para produzir serragem de tamanho variável. Para a determinação dos constituintes químicos se utiliza a fração de serragem que passa pela peneira com uma malha de 40 mesh, e fica retida na peneira com malha 60 mesh. A serragem foi acondicionada em uma sala com controle de temperatura/umidade até que a umidade de equilíbrio do material fosse atingida (~ 12%).

Com a serragem estabilizada o procedimento continuou seguindo, nas diretrizes descritas pela norma NREL/TP-510-42618 (2012), para a determinação da porção de lignina (solúvel e insolúvel), extrativos e o teor de cinza.

Com o valor total de lignina (solúvel + insolúvel), se utilizou o modelo para prever a relação de S:G (siringila:guaiacila) da lignina (GOMES et al., 2015)

Com o somatório de lignina solúvel e insolúvel+ teor de extrativos+ cinza, foi calculado, por diferença, a quantidade de carboidratos contida em cada espécie, chamada nesse trabalho de Holocelulose.

3.3.2. Espectroscopia no infravermelho próximo - NIR

Os exemplares de madeira tiveram seus espectros recolhidos pelo espectrômetro antes e após o teste de biodegradação, na mesma face transversal. Os espectros foram registrados em modo de refletância difusa, usando um espectrômetro NIR de transformada de Fourier (MPA, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Alemanha). Este espectrômetro de transformada de Fourier é projetado para análise de refletância de sólidos, detendo uma esfera de integração que mede a energia infravermelha refletida difusa de um ponto de 150 mm².

A análise espectral foi realizada dentro da faixa de 12.500 a 3.600 cm⁻¹ na resolução de 8 cm⁻¹ (cada espectro consistiu em 2.307 valores de absorção), de acordo com o procedimento descrito em (SANDAK et al., 2016; RAMALHO et al., 2017). O espectrômetro é conectado a um computador que armazena os dados do espectro coletados através do programa OPUS, versão 7,5. As leituras foram realizadas no centro da superfície da transversal de cada amostra, evitando as regiões com rachaduras e outros defeitos.

3.4.Estatísticas e Calibração dos modelos

A análise estatística utilizada para perda de massa foi o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis (5% de significância) para a comparação dos postos médios, visto que os dados

não seguiram uma distribuição normal (teste de Lillefors, ao nível de 5% de significância). Quando verificado diferença entre os postos, procedeu-se a análise pelo teste de Dunn, para comparação de médias (5% de significância). Também foi utilizada a análise de cluster hierárquico, embasado no método da distância euclidiana da variância pelo processo de Ward, para identificar aglomerações e tendências dos valores obtidos pelas diferentes estimativas pelo modelo. O programa estatístico utilizado foi o IBM SPSS Advanced Statistic 20.0.

Para as estatísticas multivariadas exploratórias e de calibração dos modelos, foi utilizado o programa estatístico Chemoface 16.1 (NUNES et al., 2012). Primeiramente com a quimiometria (tradução de espectros químicos por modelos matemáticos), foi realizada uma análise exploratória por componentes principais (PCA), com 2/3 do total de espectros colhidos, antes e após o ensaio. Após a clarificação dos espectros entre as espécies e alturas, foi realizada a análise de regressão por Mínimos Quadrados Parciais (*partial last square* PLS), com 2/3 da base de dados (48 amostras por espécie), para estabelecer a relação entre as informações contidas nos espectros e os valores de perda de massa obtidos pelo ensaio de biodegradação. Para a elaboração dos modelos de calibração e validação, foram adotados os seguintes critérios de avaliação (coeficiente de determinação das validações cruzadas (R^2_{cv}) ou validação do conjunto de calibração (R^2_c), erro padrão da raiz (RMSE_{cv} e RMSE_c), sucesso e por meio da representação gráfica (observado x predito)). A PLS por função discriminante (PLS-DA), foi elaborada com intuito de ver o potencial de classificação do modelo, na validação cruzada e no com amostras independentes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Ensaio de biodeterioração

Em todas as espécies foi identificado diferença estatística entre os períodos de interrupção do ensaio da biodegradação. De modo que, a média dos períodos independente da espécie foi 0,5, 2,2 e 9,7 % de perda de massa, para 30, 60 e 90 dias respectivamente. No primeiro mês, foi possível perceber o estabelecimento de hifas do fungo em todas as espécies, pela atuação enzimática, promovendo a clivagem dos componentes da parede celular (CARVALHO et al., 2009). No entanto, seus ataques enzimáticos ainda são pouco pronunciados, expresso pelos valores de perda de massa entorno de 0,5%. Stangerlin et al. (2013) analisaram o ataque de fungos de podridão branca e parda em madeiras nativas da Amazônia, e as primeiras semanas apresentaram baixos valores para a perda de massa, assim também ocorreu quando foi monitorado o ataque na madeira de pinus por fungos de podridão branca (YANG et al., 2017).

A boleira apresentou a maior média na perda de massa (10,8%), decorrente ao número de amostras que foram categorizadas como resistente (54% do total). A espécie farinha seca apresentou um comportamento na categoria altamente resistente (8,9% de perda de massa), depois dos 90 dias do ensaio com 60% das amostras na categoria altamente resistente (Tabela 16).

Tabela 16. Classificação da perda de massa e sua representação por espécie.

Classificação	Farinha	Boleira	Paineira	Pau-sangue
Altamente resistente	18	14	21	25
Resistente	12	16	9	1
Moderadamente resistente			2	3
Não resistente / perecível				3
Total de amostras	30	30	32	32

Média da perda de massa (%)				
90 dias	8,9 ^{aAB}	10,5 ^{aA}	9,0 ^{aAB}	10,7 ^{aB}
60 dias	2,0 ^b	3,0 ^b	1,7 ^b	2,1 ^b
30 dias	0,5 ^c	0,5 ^c	0,4 ^c	0,6 ^c

Letras maiúsculas (linha) e minúsculas (coluna), letras iguais não ocorreu diferença significativa no teste Dunn.

O pau sangue carrega com si um comportamento que pode ser entendido pela análise do gráfico de perda de massa real em todas as amostras aos 90 dias (Figura 19). A Figura 19 ilustra o comportamento do teste de biodegradação segundo a ASTM D 2017(05). e os resultados da estatística não paramétrica.

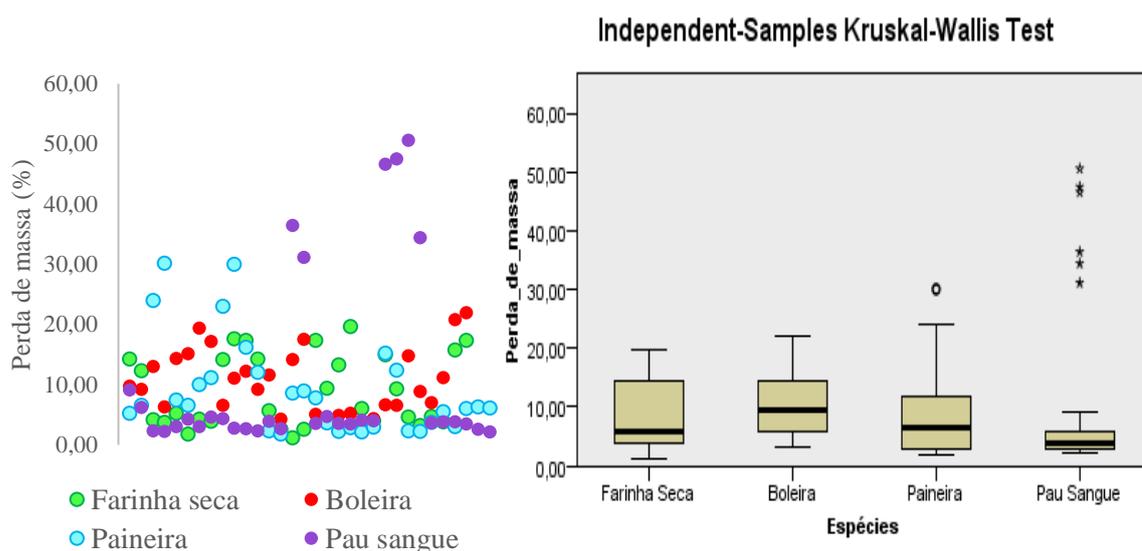


Figura 19. Comportamento das amostras com 90 dias no teste de biodegradação para todas as quatro espécies (A) e Boxplot dos postos médios pelo teste Kruskal-Wallis (B).

Observa-se para a espécie pau sangue que, 1/5 do total dos corpos de prova, foram classificados nas categorias moderadamente resistente e não resistente, tendo a perda de massa valores maiores que 30%. Fazendo com que a média do grupo aumentasse, interferindo diretamente na variância da base de dados da espécie. No entanto pelo teste não paramétrico de Kruskal-Wallis, acompanhado do teste de significância de Dunn, os valores dos postos médios deflagraram a diferença entre as espécies (Tabela 16).

Desta forma, para a maior distância entre os postos médios, a espécie menos resistente ao ataque do fungo *T. versicolor*, foi a boleira e a mais resistente foi o pau sangue. Nota-se que aproximadamente 80% (25 dos corpos de prova), se enquadraram na categoria altamente resistente, com a perda de massa até 10% (Tabela 16).

Os valores da resistência ao ataque do fungo de podridão branca, nas madeiras nativas da Mata Atlântica, corroboram com a afirmação que madeiras nativas brasileiras detém boa resistência a fungos xilófagos. Pois quando analisados a resistência das exóticas, eucalipto e pinus principalmente, verifica-se uma baixa resistência relatada (SILVA et al., 2014, PAES et al., 2016; REIS et al., 2017). Mas há também exceções, o caso da nativa *Cecropia* sp (embaúba), que em alguns trabalhos é utilizada como alimentador ou grupo controle pela baixa resistência à biodeterioração (PILOCELLI et al., 2015).

Para 20 espécies do Bioma Amazônia (Reserva dos Tapajós), foi constatado que 42% das espécies estudadas foram categorizadas com alta resistência a biodeterioração (CARNEIRO et

al., 2009) outros trabalhos no mesmo bioma relatam o mesmo comportamento (PILOCELLI et al., 2015; REIS et al., 2017, VIVIAN et al., 2018), da mesma forma foram estudadas nove espécies de madeira do semiárido brasileiro, e constatou que 60% delas apresentaram-se como muito resistente (PAES et al., 2004).

Algumas dessas madeiras apresentam valores de densidade básica superiores e diferentes ao encontrados para as espécies nesse estudo, sendo avaliadas muitas vezes madeira com mais tradição de utilização, pelo histórico de boa resistência natural a xilófagos (*Dipteryx odorata.*, *Apuleuia leiocarpa.*, *Bagassa guianensis.*), sendo necessário teste em madeiras sem informações de resistência a degradação ou madeiras alternativas para o manejo, que são geralmente madeira brancas com densidades mais baixas.

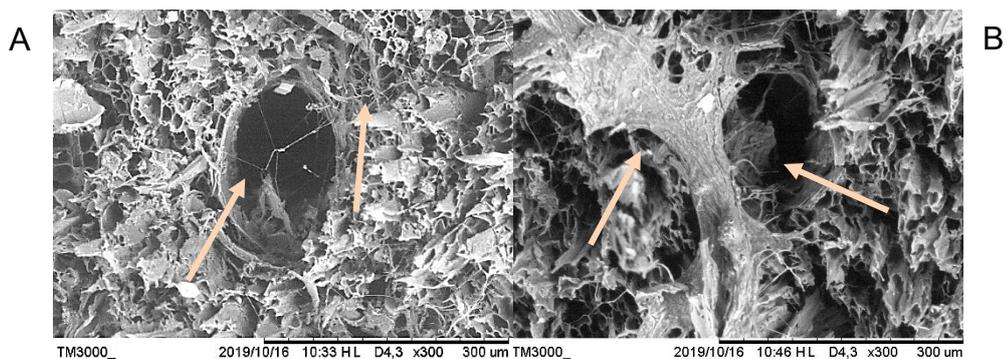
Pois a densidade pode ou não estar associada a resistência a degradação, podendo ser em muitos casos, uma associação mais forte a grupos funcionais químicos encontrados nos extrativos (PAES et al., 2009; CARVALHO et al., 2009; STAULBAUN et al., 2017; SANTINI JUNIOR et al., 2019). Mas muitos trabalhos reportam a boa relação que da biodeterioração com os módulos de ruptura e elasticidade, que por dependência, tem total relação com a densidade da madeira (PILOCELLI et al., 2015; YANG et al., 2017).

A idade também influencia diretamente na durabilidade, visto que a boleira era a mais jovem dentre todas as espécies estudadas. Pois pela diferença de idade, vários fatores influenciam como a quantidade de cerne e alborno existente no material; a presença de extrativos e outras substâncias químicas e a permeabilidade da madeira (PAES et al., 2004; 2016).

Assim, os agentes xilófagos podem com facilidade ou não (dependendo de cada espécie), romper as barreiras físicas e deparar-se com as barreiras químicas, mas de qualquer modo deixam vestígios de degradação proporcionada a madeira.

As evidências de proliferação do fungo, além de observado pela perda de massa, deriva de um processo sequencialmente complexo, primeiro mecânico, proliferação das hifas, depois bioquímico, com produção de enzimas sinérgicas pelo o fungo e o terceiro a reações químicas, em que as enzimas transformam os constituintes químicos da parede em elementos menores para assimilação pelo próprio fungo (SANTINI JUNIOR, et al., 2019).

A evidência da colonização do *T. versicolor.*, nas madeiras estudadas, pode ser observada (Figura 20). Com ocorrência da colonização nas partes internas das peças e na superfície aglomerados dos micélios restantes. Além de visualizar melhor e entender como foi a variação da degradação dentro da espécie de pau sangue, demonstrando um corpo de prova com valor de perda de massa norma e outro com valor outlier.



D

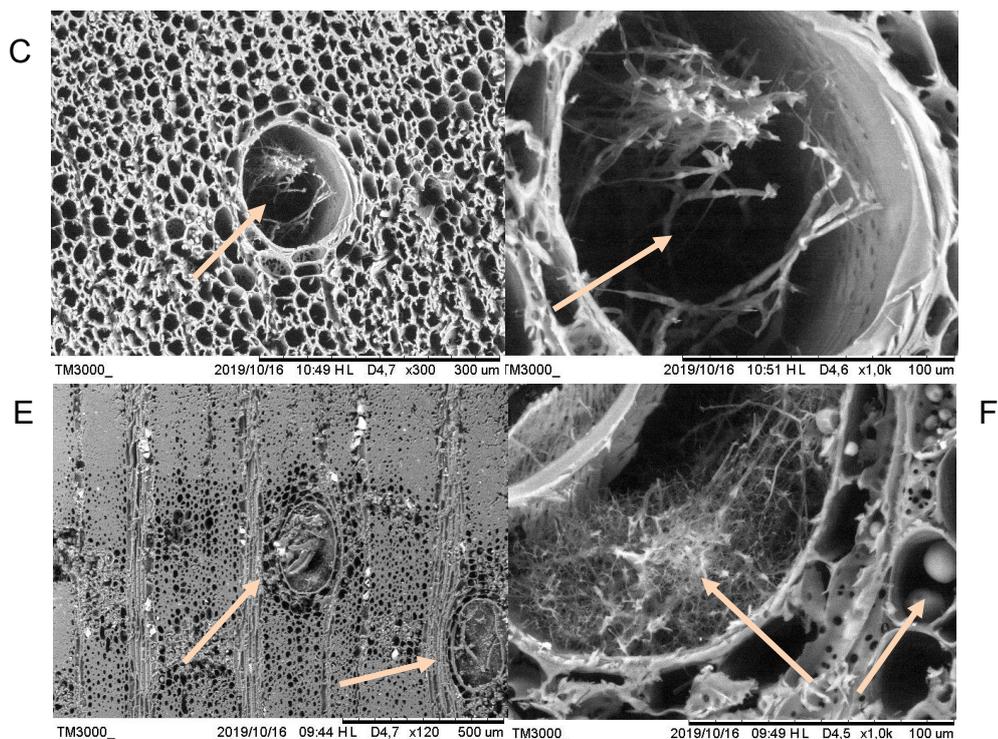


Figura 20. Superfície dos corpos de prova do pau sangue aos 90 dias (A normal e B outlier). Presença do fungo nas partes mais internas do corpo de prova de 90 dias da boleira (C e D). Presença do fungo nas partes mais internas da farinha seca após 90 dias (E e F). Setas indicam a presença de hifas superficiais e mais internas na madeira.

Vencida a barreira física, destacado pelas fotos na Figura 20, com a proliferação e o crescimento das hifas do fungo por fora e dentro da madeira. O comportamento químico das espécies é importante para melhor entender esse processo, pela boa relação que os extrativos têm com a resistência natural (CARVALHO et al., 2009; CARNEIRO et al., 2009), sabendo que para esse tipo de fungo os ataques são indistintamente entre a lignina e os polissacarídeos, nos processos enzimáticos, caracterizando esse processo aos fungos de podridão branca (MENEZES; BARETO, 2015; KARIN et al., 2017).

4.2. Composição química da madeira

A constituição química da madeira (carboidratos, lignina, extrativos e cinza), para as quatro espécies, podem ser analisadas pela Tabela 17.

Tabela 17. Composição químicas das espécies estudadas.

Espécies	Holocelulose (%)	Lignina (%)				Extrativos (%)	Cinzas (%)
		Insolúvel	Solúvel	Total	Relação S:G		
Farinha Seca	65,80	17,50	4,50	22,10	2,77	10,30	1,80
Boleira	63,20	26,50	2,20	28,70	0,73	7,10	0,97
Paineira	63,10	22,30	3,70	26,00	2,07	9,40	1,50
Pau Sangue	64,10	22,00	2,60	24,70	1,12	8,50	2,70

(S:G) = relação siringila:guaiacila da lignina (GOMES et al., 2015).

Como as madeiras avaliadas são espécies nativas, ocorreu o esperado em termo de teor de extrativos. Pois todas as quatro espécies apresentaram alto valores de extrativos, superiores

a 7%. Logo madeiras claras da mata atlântica podem apresentar uma média no teor de extrativos de aproximadamente 9%. Valores próximos, porém superiores, aos 7% encontrados para média de algumas das vinte espécies amazônicas da Floresta do Tapajós (CARNEIRO et al., 2008), aos encontrados em espécies do semiárido (PAES et al., 2004; SILVA et al., 2017) e nas espécies do Bioma Cerrado (VALE et al.; 2010).

A quantidade do teor de extrativos pode explicar o comportamento da perda de massa da boleira ter sido a maior, uma vez que ela possui o menor teor de extrativos dentre as espécies estudadas. A quantidade de extrativos presente em uma espécie pode ser um indicador de susceptibilidade da mesma a ação de agentes xilófagos (PAES et al., 2004; CARNEIRO et al., 2009; SILVA et al., 2014), afirmando que certas ocasiões, a resposta envolve mais a qualidade do metabólicos secundários que o teor dos mesmos (STANGERLIN et al., 2013).

O teor de extrativos entre as duas espécies com contrastantes na perda de massa foi acompanhado pelo teor de cinza. Visto que a boleira teve o menor teor, acompanhando a menor resistência ao ataque do fungo. Já o pau sangue com o maior teor de cinza, corroborou com a maior resistência ao fungo como um todo. As indústrias de produção de polpa celulósica evitam genéticas que tenham teores de cinza alto, pois alegam que essas substâncias inorgânicas ficam depositadas no equipamento causando corrosão e incrustações, logo aumentando o custo da produção (GOMES et al., 2015).

Uma das vertentes do entendimento seria a estratégia de defesa que cada espécie apresenta. De forma que, uma característica compense a outra, sendo o caso da paineira, com a menor densidade básica, apresentar um alto valor para extrativos. Pois algumas da estratégia de defesa segue a compartimentalização de extrativos em algumas partes do xilema, aumento substancial da densidade, deslocamento de Íons de cálcio (Ca) e fósforo (P) para partes mais frágeis, alcalinizando o meio, evitando a acidificação que promovida pela maioria dos processos enzimáticos (SANTINI JUNIOR. et al., 2019).

As espécies não variaram muito em relação ao ter de carboidratos (holocelulose), sendo a menor valor para a paineira e o maior para a farinha seca. Valores aceitáveis para espécies de folhosas (SILVY et al., 2018), ainda mais nativas (PEREIRA et al., 2019). No entanto ao analisar a quantidade de carboidratos com a densidade básica da espécie, percebe-se uma relação diretamente proporcional, pois a menor densidade também foi na boleira e a maior a farinha seca. Nesse sentido a informação da relação da densidade corrobora com os valores obtidos para espécies nativas (STANGERLIN et al., 2013).

Porém, conforme a Tabela 17, os valores também corroboram com Vale et al. (2010), que para as madeiras do Cerrado, demonstraram que existe uma relação inversa entre o teor de holocelulose e o de lignina, e que a lignina, também apresentava uma correlação positiva com a densidade, diferente do encontrado neste estudo. No entanto, pode ocorrer, quando se trata de folhosas, de não apresentar relação alguma entre carboidratos e a lignina (SILVY et al., 2018).

Observa-se que o teor de lignina total variou entre as espécies, de modo que a boleira com a maior perda de massa pelo ataque de fungo de podridão branca, apresentou o maior valor, depois a paineira, ambas com densidade baixas. Em sequência vem o pau sangue, e a espécie com menor teor de lignina foi a farinha seca, essa espécie apresentou a maior densidade básica. Esses valores para a lignina condizem com os da literatura, quando se trata de espécies do grupo da folhosas (GOMES et al.; 2015; SILVY et al.; 2018). Relações positivas também são observadas para a lignina com o teor de extrativos (SCHMUTZER et al., 2006), semelhante com o ocorrido nesse trabalho.

Ao analisar a lignina separadamente, observa que ocorreu uma diferença para as ligninas solúvel e a insolúvel entre as espécies estudadas. Nos espectros obtidos nos comprimentos de ondas do ultravioleta (UV), para a lignina solúvel, demonstram algumas informações qualitativas e quantitativas sobre o tipo da lignina que se solubilizou com mais facilidade, além de se correlacionar com a razão S:G.

Pode se observar (Figura 21), que todas as espécies apresentaram comportamento semelhante, com o primeiro pico no $\lambda = 296 \mu\text{m}$, depois uma leve diminuída na absorbância, e volta a aumentar o valor em torno do $\lambda = 264 \mu\text{m}$. A curva do espectro aumenta exponencialmente, até, porém ocorre para a farinha seca e paineira (ambas da família Malvaceae) a formação de um ombro próximo do comprimento $\lambda = 220\mu\text{m}$, depois encaminham para o ápice da absorbância entorno do $\lambda = 208 \mu\text{m}$.

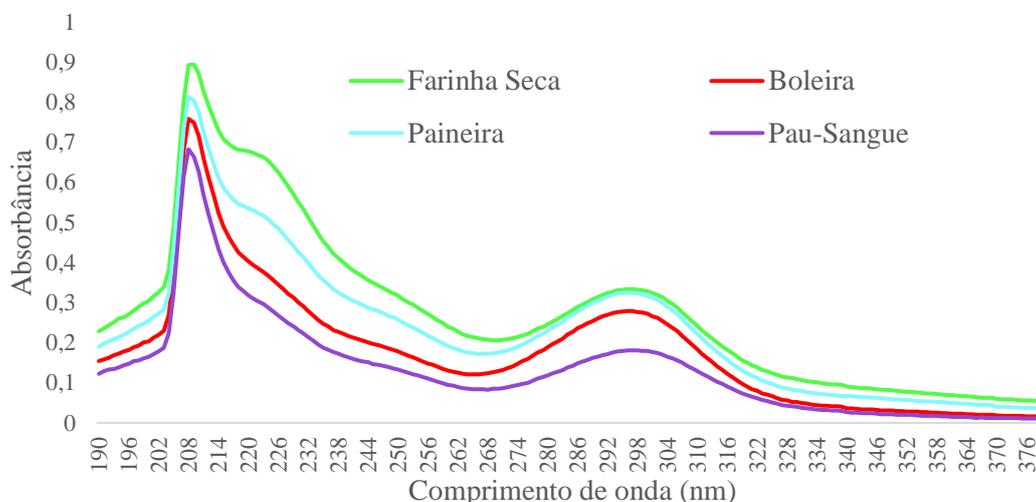


Figura 21. Espectros no ultravioleta (UV) das soluções de lignina solúvel para as quatro espécies.

As bandas de absorção mais comuns para madeira de folhosa estão entorno dos 275 um, no entanto, qualquer variação nos máximos de absorção é pelo aumento de conjugações das ligninas no seu isolamento (MAZERABI, 2009). O mesmo autor comenta que nessa faixa de absorção ocorre uma forte influência dos produtos da degradação dos polissacarídeos como o furfural e o hidroxmetilfurfural(HMF), pois possuem o mesmo valor de comprimento de onda no máximo de absorção.

É necessário estudos mais aprimorados para melhor entender o comportamento dos máximos de absorção para as espécies nativas, e sua relação S:G. Mesmo com os valores obtidos para as espécies estudadas, estarem dentro dos valores esperados, variando de 0,73 até 2,70, parecido com algumas nativas como *Peltogyne nitens* com valores de 2,17 (PEREIRA et al., 2019), também exóticas como eucaliptos variando de 0,7 até 3,5 (GOMES et al., 2015)

A lignina de folhosas que contém grandes quantidades de monômeros de siringila condensa menos durante o tratamento de hidrólise ácida forte, pois a posição C5 no anel aromático da lignina é bloqueada por outras unidades de siringila (reduzindo as ligações C-C). apresentando um material mais facial para deslignificação, possibilitando seu uso para polpação kraft (COLODETE; GOMES, 2015).

4.3. Espectroscopia no infravermelho - NIR

Com o objetivo de auxiliar no entendimento da degradação da madeira para as quatro espécies estudadas, o experimento foi conduzido da forma que diferentes períodos de degradação fossem relacionados com as leituras do espectro obtido pelo NIR. Em todas os gráficos(Figura 22) as linhas com cores mais fortes são referentes as madeiras antes do ensaio demonstrando um menor valor na absorbância ao longo do comprimento de onda estudado, e as linhas mais claras os diferentes períodos. O comportamento da média dos espectros associado a perda de massa, dos três tempos escolhidos para interrupção da degradação, pode ser analisado na Figura 22.

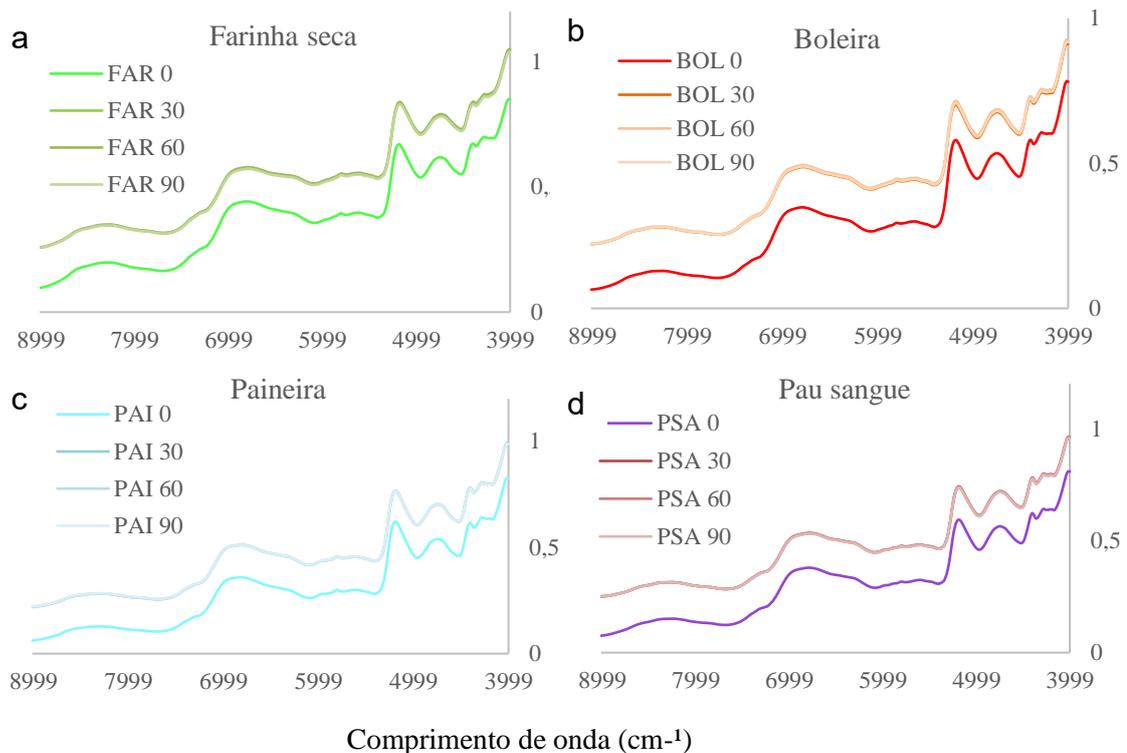


Figura 22. Média dos espectros obtidos pelo NIR para as madeiras antes do teste de biodegradação e depois do teste. (a = farinha seca, b = boleira, c = paineira e d = pau sangue).

Foi observado anteriormente que, nos dois primeiros períodos do teste de biodeterioração (30 e 60 dias) a perda de massa foi muito baixa. Valores significativos foram obtidos no final do teste (90 dias), porém o comportamento dos espectros não demonstrou as mesmas variações em relação ao período de degradação, e sim com diferentes graus da presença e proliferação do fungo na madeira para todas as espécies.

A diversidade entre as rotas catalíticas e a heterogeneidade estrutural e composicional das espécies nativa da Mata Atlântica estudadas, corroboram com a afirmação que é muito difícil de existir um modelo único para explicar a biotransformação dos componentes da parede celular (CARVALHO et al.; 2009), o que não impede de estudos continuarem o ensaio, a fim de se obter com o NIR novas respostas.

Dependendo das espécies da madeira e do fungo de podridão branca, Stangerlin et al. (2013) alegam que, a degradação controlada pode continuar atuando na madeira por um período maior, considerando que as madeiras apresentam uma resistência natural menor, como verificado ao jequitibá e ao marupá. No entanto, quando essa resistência natural é alta, provavelmente há a presença das substâncias inibidoras a proliferação, tendenciado a estabilizar a degradação, sendo o caso do cumarú, tendo ocorrido um efeito de esgotamento no mecanismo enzimático da cultura fúngica. Porém toda a biodeterioração deixa rastros químicos e físicos no material, independente se foi forte ou fraca a ação enzimática (PILOCELLI et al., 2015).

A ação complexa da sinergia enzimática que ocorre nos componentes da parede celular na biodegradação podem ser rastreados, depois da passagem (FALCKER; SCHWANNINGER, 2012; YANG et al., 2017; HEIN, 2017) ou até mesmo antes de houvesse qualquer hifa fisicamente no local da degradação, pois por meio de mediadores de baixa massa molar, a ação catalítica, mesmo à distância, promove desestruturas não erosivas ao longo da parede celular, facilitando a penetração de enzimas oxidativas e hidrolíticas (CARVALHO et al, 2009).

Esse comportamento nos espectros diferenciado, entre as leituras antes e depois do ensaio de biodegradação, mostram que a atuação enzimática do ataque do *T. versicolor*, causou

modificações percebidas por toda a faixa de comprimento de onda ($9.000 - 4.000 \text{ cm}^{-1}$), de acordo com argumento anterior. O NIR tem boa sensibilidade para diferenças qualitativas e quantitativas com a madeira (FALCKER; SCHWANNINGER, 2012; LI et al., 2015). Esse comportamento químico pode ser melhor entendido quando auxiliado pelas estatísticas multivariadas.

4.4. Análise de componentes principais (PCA)

Perceber-se (Figura 22), que o ensaio de biodeterioração por fungos modificam as interações químicas dentro da madeira, transcritas pelo espectro obtidos pelo NIR. No entanto, os espectros sozinhos não mostram os verdadeiros resultados. Com a quimiometria, a tradução dos espectros ganha lógica e sentido. Desse modo, a análise de componentes principais, direcionam tomadas de decisão, funcionando como uma análise exploratória dos dados, mas não conclusiva (RAMALHO et al., 2017; FERREIRA, 2018).

Primeiramente, aplicou a PCA para observar o comportamento entre as espécies e a presença de interferência e, ou, a ocorrência de outliers, considerando 2/3 das amostras sadias. Esse procedimento foi repetido após o ensaio para as amostras atacadas.

Foi possível perceber, pelo o gráfico de escores da PCA (Figura 23), que ocorreu uma boa diferenciação entre as espécies sadias, com um comportamento mais disperso para a boleira, pau sangue e paineira, traduzindo desta forma, a grande variação química que ocorre dentro das espécies. Entretanto, a PCA com as amostras infectadas demonstrou uma menor dispersão dentro das espécies, mas continuou com a boa separação entre elas.

Em ambas as análises com a PCA foram utilizadas 180 amostras dos espectros recolhidos. É necessário para qualquer avaliação de espectros com as técnicas da estatística multivariada uma base de dados robusta, para uma melhor interpretação dos dados, de modo que contenha quantidade e qualidade na variabilidade no banco de dados (SANDAK et al., 2016; FERREIRA, 2018).

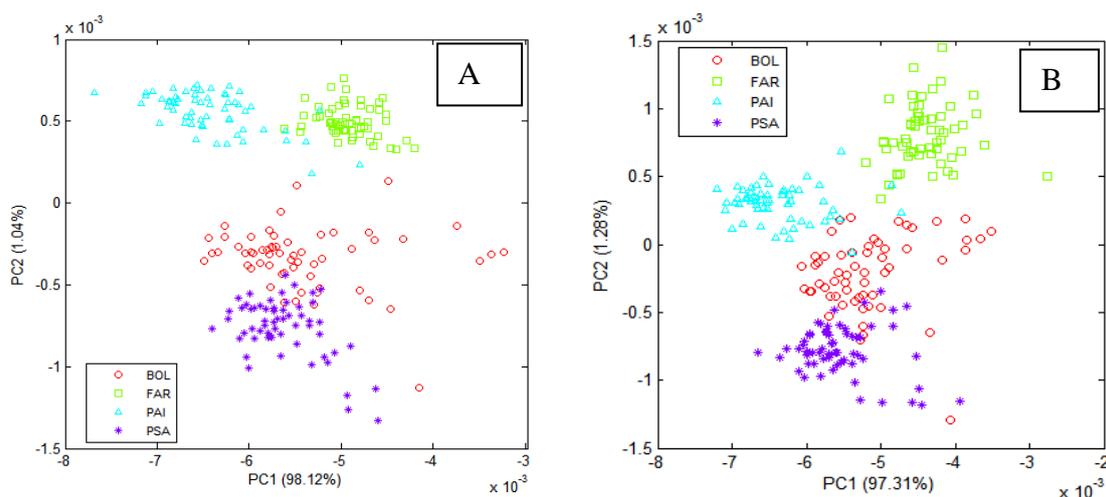


Figura 23. Gráfico de escores obtidos pela PCA antes (A) e depois (B) do ensaio de biodeterioração.

A redução do espaço pela PCA, evidencia o poder de explicação apresentada pelas componentes principais, que carregam muitas informações sobre a base de dados, as vezes as informações contidas fornecem resultados além das hipóteses iniciais, por isso geralmente se indica um pré-tratamento com os dados para a redução de ruído presente nos espectros (PASQUINE, 2003; FALKER; SCHWANNINGER, 2010; RAMALHO et al., 2017; FERREIRA, 2018; HAQ et al., 2018). Porém como pode observar (Tabela 18), para esse estudo, o poder de explicação das componentes principais foi diminuindo, a medida que aplicava os

pré-tratamentos. O maior poder de explicação sem tratamento (PC1 + PC2), traduz a pouca influência dos ruídos contidos nos espectros, para a construção do novo espaço de análise, validando a leitura para das amostras de madeira sólida.

Tabela 18. Capacidade de explicação das componentes principais com e sem pré-tratamentos.

	Derivada de 2º ordem		SNV		Sem tratamento		
	antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois	Todos
PC1	95,1	93,5	97,8	96,7	98,1	97,3	99,4
PC2	98,1	96,5	99,1	97,8	99,3	98,5	99,9
PC3	99,5	98,2	99,9	98,9	99,9	99,3	99,9

todos: Matrix elaborada com base no poder de explicação das componentes principais com os espectros antes e depois do ataque fúngico.

O poder de explicação, quando analisados juntos (Tabela 18), os espectros de antes e depois, o resultado da PCA ampliou a validação da base de dados, nesse momento foram considerados 318 espectros (2/3 total). De modo que o conjunto de dados, pode ser bem explicado por duas componentes principais, com capacidade superior a 99%.

Pelo o gráfico dos escores (Figura 24), pode ser perceber um comportamento diferente, ocorrência de uma sobre posição entre algumas espécies, principalmente entre a paineira e boleira, tendo o pau sangue pouca distância, e uma boa diferenciação em relação a farinha seca. Mas ocorre um clara diferença entre o grupo das amostras sadias com as infectadas. Porém o padrão em torno da quantidade de ataque não foi percebido. Essa separação é pela alteração química que ocorreram nos componentes da parede celular, pela sinergia complexa da ação enzimática que os fungos da podridão secretam na madeira (FALCKER; SCHWANNINGER, 2012; YANG et al., 2017; HEIN, 2017).

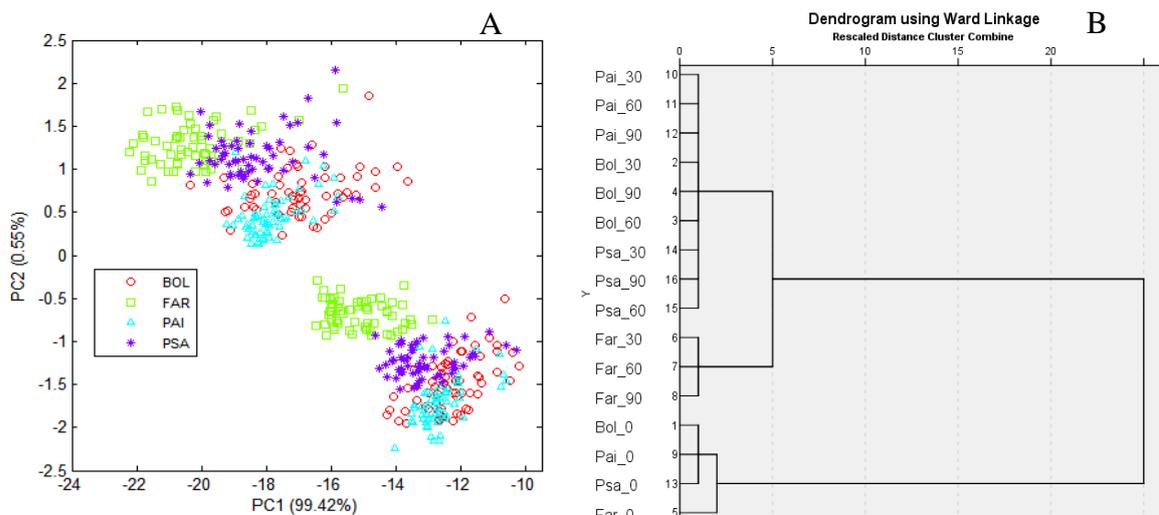


Figura 11. Gráfico do valor dos escores da PCA com todos os espectros (A) e o dendrograma da análise de *cluster* utilizando a distância euclidiana (B).

A análise de *cluster* reafirmou os resultados da PCA, de maneira que houve uma separação em dois clusters, retratado pelo dendrograma (Figura 24). A base de dados acabou dividiu os *clusters* em sadios e infectados. No entanto, é visível o comportamento dentro do *cluster*, para a farinha seca em relação as outras espécies, tanto no sadio como no infectado. Pois a distância euclidiana foi maior, dentro dos dois *clusters* comparado as outras três espécies

e em relação aos períodos de ataque (30, 60 e 90), isolando dentro do grupo. A distância euclidiana nesse caso é um bom indicativo que reflete a grau similaridade ou dissimilaridade entre as variáveis, sendo essa metodologia mais indicada quando as variáveis possuem escalas similares (SANDAK et al., 2016; FERREIRA, 2018).

A boa informação que os espectros carregaram do comportamento bioquímico das madeiras, revelado pela PCA junto a análise de *cluster*, afirmaram alguns aspectos que a biodegradação pode apresentar, decorrente as modificações na parede celular (CARVALHO et al., 2009; YANG et al., 2017), mas por outro lado não conseguiu caracterizar nenhum outro tipo de padrão entre os escores, buscando a hipótese de melhor entender o tamanho e forma do ataque do *T. versicolor*.

Para a presença de infecção por vírus em folhas, utilizando a PCA, também foi possível perceber uma boa separação entre os espectros infectados e sadios (HAQ et al., 2018). Assim como a face de exposição da madeira (transversal e longitudinal) quando submetidos ao ataque de fungos de podridão da madeira (FALCKER; SCHWANNINGER, 2010). Esses resultados corroboram na aceitação para utilização da PCA, na tradução das informações dos resultados da biodegradação, embasadas nos espectros obtidos pelo NIR.

4.5. Calibração do modelo pela PLS-R

Após os resultados prévios obtidos pela PCA, que resultou em componentes principais com alto poder de explicação. Foi avaliado os valores de perda de massa, proporcionada pelo fungo de podridão branca, com os respectivos espectros obtidos pelo NIR. Desta maneira, foram gerados modelos para entender a relação das informações contidas nos espectros com as informações antes e depois da biodeterioração.

O modelo contendo todas as amostras, antes e depois da biodegradação, demonstrou um coeficiente de determinação na validação cruzada (R^2_{cv}) de 0,87, acompanhado pelo erro (RMSE_{cv}) de 0,32, o modelo apresentou a estabilização do erro com 10 variáveis latentes. Esse comportamento dos parâmetros para o modelo, corroboram com o potencial que as ferramentas estatísticas agregam a tecnologia do NIR, demonstrando a alta capacidade de predizer a presença de fungo na amostra (FALCKER; SCHWANNINGER, 2010; 2012).

Vários grupos funcionais de materiais orgânicos com alto peso molecular, como celulose, hemiceluloses e lignina, ou de baixo peso molecular, como os extrativos, também foram estimados por modelos preditivos com alto valores para os parâmetros de aceitação (LI et al., 2015; TSUCHIKAWA; KOROBI, 2015; HEIN, 2017; RAMALHO et al., 2017).

A lignina Klason, solúvel em ácido e a relação S:G, apresentaram bons resultados para modelos preditivos, elaborados através da PLS-R, de modo que o coeficiente de determinação foram 0,76, 0,74 e 0,94, respectivamente, na madeira do *Eucalyptus urophylla* (HEIN et al., 2010). A análise do modelo elaborado para predizer o teor de celulose, hemiceluloses e lignina, os parâmetros obtidos tiveram um bom comportamento, de maneira que, o coeficiente de determinação para as variáveis estudadas apresentou valores de 0,89, 0,93 e 0,89 para hemiceluloses, celulose e lignina, respectivamente (LI et al., 2015).

Ao estimar a quantidade de extrativos totais e lignina, com modelos calibrados ($R^2 = 0.97$), foi possível predizer a presença das enzimas laccase e lignina peroxidases, podendo assim fazer uma estimativa da biodegradação pela atuação enzimática promovida pelos fungos de podridões branca e parda (SCHMUTZER et al., 2006), e descreveu a necessidade do conhecimento qualitativo dos extrativos.

Ao analisar o modelo para conhecer qual espécie corroborou mais para a modelagem, foi possível observar a correlação dos espectros com as situações sadio e infectado. Os modelos desenvolvidos pela PLS-R apresentaram para o coeficiente de determinação, valores superiores ao modelo geral, antes e depois do ensaio da biodegradação. Esse comportamento não ocorreu com a boleira, apresentando valores menores para R^2_{cv} , porém os erros (RMSE_{cv}) mais

aceitáveis, possivelmente podem estar associadas a perda de massa na espécie. O pau sangue apresentou um maior RMSEcv depois da biodeterioração. Os parâmetros de análise constam na Tabela 19.

Tabela 19. Parâmetros dos modelos criados pela PLS para a leitura dos espectros antes e depois do ensaio de biodegradação.

Espécies	Biodegradação	RMSEc	R ² c	RMSEcv	R ² cv	R ² p	VL
Farinha seca	Antes	0,16	0,96	0,17	0,95	0,93	11
	Depois	0,21	0,93	0,23	0,92	0,91	13
Boleira	Antes	0,16	0,84	0,18	0,81	0,82	11
	Depois	0,20	0,77	0,23	0,71	0,74	11
Paineira	Antes	0,34	0,93	0,36	0,91	0,89	13
	Depois	0,40	0,90	0,43	0,88	0,87	15
Pau sangue	Antes	0,35	0,95	0,40	0,94	0,91	15
	Depois	0,49	0,91	0,55	0,89	0,88	15

(R²c) Coeficiente de determinação do modelo de calibração, da validação cruzada (R²cv) e da predição (R²p), o erro médio quadrático da calibração e validação cruzada (RMSEc e RMSEcv), variáveis latentes (VL).

Como foi adiantado pelo comportamento dos escores observados na PCA, tanto para as madeiras sadias quanto nas infectadas, a probabilidade baixa de correlação que os espectros apresentariam com os valores de perda de massa, tratando-o como um fator, seus respectivos dias de interrupção do ensaio. Os resultados foram satisfatórios somente para as madeiras sadias, constatando a ausência do *T. versicolor* na madeira (Tabela 20).

Tabela 20. Parâmetros dos modelos criados pela PLS para a leitura dos espectros antes e depois do ensaio de biodegradação.

Biodegradação	RMSEc	R ² c	RMSEcv	R ² cv	R ² p	VL
Sadio	0,29	0,97	0,30	0,97	0,96	3
30 dias	0,30	0,17	0,31	0,12	0,16	18
60 dias	0,60	0,18	0,62	0,14	0,17	17
90 dias	0,51	0,34	0,54	0,30	0,33	15

(R²c) Coeficiente de determinação do modelo de calibração, da validação cruzada (R²cv) e da predição (R²p), o erro médio quadrático da calibração e validação cruzada (RMSEc e RMSEcv), variáveis latentes (VL).

Por mais que o modelo tenha demonstrado parâmetros bons para uma categoria é necessário entender o comportamento das outras categorias, localizando os possíveis agentes causadores para os altos valores encontrados para o RMSEc e RMSEcv. Por uma análise discriminante é possível entender melhor. Os parâmetros da PLS-R considerando o período pode ser analisada na Tabela 20.

4.6. Validação e predição do modelo pela PLS-DA

O modelo elaborado pela função discriminante, as taxas de classificação correta apresentaram valores maiores que 80% do total de amostras, ocorrendo da mesma maneira na validação do modelo e na predição com amostras independentes. Esses resultados demonstram

que o modelo gerado pela PLS-DA apresenta uma capacidade significativa para discriminar as madeiras nativas da Mata Atlântica quanto as formas de ataque dos fungos de podridão branca.

Ao analisar somente o modelo gerado pela PLS-R, os resultados do RMSE não foram os melhores, no entanto, pela função discriminante pode se entender como que ocorreu o comportamento da discriminação, associada aos espectros e seus respectivos valores de perda de massa. Assim, observa-se melhor o comportamento das amostras classificadas erroneamente. A porcentagem e comportamento dentro das categorias podem ser analisados na Tabela 21.

Tabela 21. Classificação da calibração e predição pelos modelos pela a PLS-DA para os diferentes períodos do ensaio de biodegradação.

	Validação cruzada				Classificação correta		Total de amostras
	Sadio	30 dias	60 dias	90 dias	Nº	%	
Sadio	160				160	100	160
30 dias		20		20	20	50,0	40
60 dias		4	4	33	4	9,7	41
90 dias		3	1	73	73	94,9	77
Total					257	80,5,7	318

	Predição				Classificação correta		Total de amostras
	Sadio	30 dias	60 dias	90 dias	Nº	%	
Sadio	80				80	100	80
30 dias		7		9	7	43,7	16
60 dias			1	14	1	6,6	15
90 dias		3	2	42	42	89,3	47
total					130	82,2	158

Nº = número de amostras infectadas.

É possível perceber que 85% das amostras classificadas de forma errônea, foram de fato super extrapoladas na validação do modelo criado pela PLS-DA. Pois 50% das amostras pertencentes a categoria dos 30 dias, foram classificadas como 90 dias, e a porcentagem foi maior ainda com 60 dias, tendo menos de 10% classificadas corretamente. A grande maioria também foi classificada na categoria de 90 dias. O comportamento da predição apresentou o mesmo comportamento para 90% das amostras com erro de classificação.

Isso indica que, os espectros podem ter carregado informações sobre o ataque do fungo e a estatística multivariada conseguiu traduzir. Uma vertente para o comportamento da atuação do *Trametes versicolor* nas madeiras estudadas, demonstrado pelo modelagem da PLS-DA, pode ser sustentado por Stangerlin et al. (2013), que a alta resistência natural, peculiar de cada espécie, pela presença de substância inibidoras associadas aos teor de extrativos, podem ter ocasionado o que o autor chamou de um esgotamento do processo enzimático.

Esse esgotamento teria ocorrido por volta dos 50 ou 60 dias de ensaio, e desta forma, a biodeterioração para as espécies, teve uma interrupção nos processos enzimáticos, desacelerando a proliferação das enzimas na parede celular. De modo que, a perda de massa entrou em um processo de declínio, e a atuação das enzimas remanescente proporcionaram a diferença estatística encontrada para a perda de massa 60 e 90 dias.

Porém existe também um contraponto que deixa mais seguro para o embasamento teórico, sem negligenciar a função dos inibidora dos extrativos na madeira. Seria embasado pela voracidade que os fungos de podridão branca geralmente atuam nas madeira, degradando com

os componentes lignocelulósicos da parede indiscriminadamente (PAES et al., 2004; SCMUTZER et al., 2006; FALCKER; SCHWANNINGER, 2010; CARNEIRO et al., 2009; SILVA et al., 2014; KARIN et al., 2017; YANG et al., 2017).

O fungo começa a produzir e secretar as enzimas, que em um processo complexo atua em sinergia com outras enzimas próximas e até mesmo mediadores dentro da madeira, mas com ação catalítica, começam a promover alterações não erosivas ao longo da parede lignocelulósica, para facilitar a penetração das futuras hifas, que podem vir a passar (CARVALHO et al., 2009; MENEZES; BARRETO, 2015). Logo nos períodos maiores que 50 dias, para este trabalho, o processo enzimático já estaria tão difundindo que, a diferença apenas seria notada com a continuidade do teste de degradação, por isso o erro na classificação.

Pois mesmo participando da ideia anterior do esgotamento, Strangerlin et al. (2013), demonstraram que, dependendo da espécie avaliada é melhor dar continuidade além dos 90 dias no ensaio proposto na ASTM, pois pode ocorrer perdas de massa expressivas até o quinto mês, corroborando com a afirmação que é muito difícil de existir um modelo único para explicar a biotransformação dos componentes da parede celular pelos atuação dos fungos (CARVALHO et al.; 2009).

Essa segunda linha de raciocínio, vai de encontro com as análises de *cluster* e componentes principais deste trabalho, e ainda com o comportamento observado nos espectros de absorção. Porém, os parâmetros dos modelos da PLS-R para os períodos demonstram se é necessário, mais repetições, ou até mesmo a inclusão de outros fungos e outras espécies florestais, aumentando banco de informações, agregando mais robustez ao modelo. Mas é indicado aplicar a PLS-DA para gerar modelos preditivos que consigam distinguir se a madeira está ou não infectada com o fungo de podridão branca (*Tramete versicolor*), pois as mínimas alterações químicas foram detectadas e resultou em uma certeza de 100 % na classificação na presença do fungo (Tabela 22).

Tabela 22. Classificação da calibração e predição pelos modelos pela PLS-DA discriminando com e sem ataque do *Trametes versicolor*.

	Validação cruzada		Classificação correta		Total de amostras
	Sadio	Infectado	Nº	%	
Sadio	160		160	100	160
Infectado		158	158	100	158
Total			318	100	318
	Predição		Classificação correta		Total de amostras
	Sadio	Infectado	Nº	%	
Sadio	80		80	100	80
Infectado		78	78	100	78
total			158	100	158

Nº = número de amostras infectadas.

Logo o NIR com o auxílio da PLS-DA é capaz de aferir com máxima certeza a presença de vestígios do fungo da podridão branca. Haq et al. (2018), conseguiram resultados aplicando a PLS-DA, para a classificação de infecção da folha por vírus, com uma precisão de 94%, comprovando que a espectroscopia do infravermelho próximo se mostra sensível as mínimas variações químicas, sendo ela capaz de detectar, se houver uma base de dados robustas da variável de interesse (FALCKER; SCHWANNINGER, 2012; SANDAK et al., 2016; RAMALHO et al., 2017). Quanto mais robustez na base de dados, melhor serão os parâmetros das análises multivariadas, logo recomenda-se um aprimoramento da técnica e sobre das características químicas das espécies nativas da Mata Atlântica.

5. CONCLUSÕES

Os resultados desse trabalho agregam mais informações às espécies nativas da Mata Atlântica, que na literatura se mostrou escassa.

As madeiras estudadas apresentaram uma resistência elevada ao ataque do *Trametes versicolor*, com exceção da boleira, enquadrada na categoria resistente.

A PLS-R proporcionou bons valores para aceitar a relação da perda de massa com os espectros, porém com altos valores para o RMSEcv.

A PLS-DA elucidou o comportamento na classificação pelo modelo gerado. Desta forma, afirma-se que a modelagem para classificar a infecção ao *Trametes versicolor* apresentou uma eficiência de 100%, discernindo em sadio e infectado, para as espécies estudadas.

Ainda é necessária uma ampliação da base de dados para melhor diferenciar os níveis de ataque de fungo de podridão branca.

Porém a técnica de modelagem associada a biodeterioração ganha novas informações, alavancando a interação da tecnologia da madeira com os modelos preditivos com base nos espectros obtidos pelo NIR.

6. CONCLUSÃO GERAL

É mais que necessária ampliar as informações sobre as espécies com potencial madeireiro da Mata Atlântica, agregando ao manejo desse bioma mais justificativas em relação a sua viabilidade econômica junto a conservacionista.

O setor florestal ainda carece de muitos trabalhos que envolvam metodologia não destrutivas, como base de coleta de dados, junto com o aprimoramento tecnológico por modelos preditivos.

A utilização do infravermelho próximo pode ser uma ferramenta a ser utilizada pelos órgãos públicos, para melhorar a fiscalização, ampliando a conservação do bioma, em relação a comercialização das madeiras da Mata Atlântica.

A espectroscopia do infravermelho próximo se apresentou como uma ótima ferramenta para auxiliar as pesquisas no setor florestal, principalmente para características químicas intrínsecas à madeira. A análises estatísticas multivariadas são indicadas para traduzir o intercâmbio das propriedades da madeira com os espectros obtidos pelo NIR.

A boa relação com a densidade básica faz com que se indique a utilização da espectroscopia do infravermelho próximo em monitoramento e comercialização, no acúmulo de biomassa florestal, ampliando as informações para o mercado voluntário de carbono.

Espécies estudadas da Mata Atlântica, mesmo sendo consideradas de madeira clara e baixo valor agregado, podem desempenhar ótimas funções econômicas nos plantios, de modo que novos estudo são necessários para atualização, tanto dos valores de biomassa, como de resistência natural da madeira.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo teve como finalidade utilizar a espectroscopia do infravermelho próximo para auxiliar na modernização do setor florestal, atrelados a metodologias não destrutivas com modelos preditivos.

As variáveis utilizadas nesse trabalho apresentaram bons resultados no final das análises multivariadas. No entanto, ainda são resultados preliminares, em relação a aplicação dos modelos. Pois é necessária uma matriz de banco de dados maior, com mais espécies e características, trazendo robustez estatística para os modelos preditivos.

As três áreas que permeou a Tese (identificação, biomassa e biodegradação) necessitam de mais estudos, que possam ampliar, junto a essas informações, os conceitos de utilização de produtos florestais de florestas nativas no Brasil.

Estudos mais específicos são indicados para o conhecimento da base química das espécies nativas, em decorrência ao apelo que a restauração exerce no Bioma Mata Atlântica.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. ASTM D-2017: Standard Test Method of Accelerated Laboratory Test of Natural Decay Resistance of Woods. 2005.
- CARNEIRO, J.S., EMMERT, L., STERNARD, G. H., MENDES, J.C., ALMEIDA, G.F. Decay susceptibility of Amazon wood species from Brazil against white rot and brown rot decay fungi. *Holzforschung*, v. 63, p. 767–772, 2009.
- CARVALHO, W., CANILHA, L., FERRAZ, A., MILAGRES, A.M.F. Uma Visão Sobre A Estrutura, Composição E Biodegradação Da Madeira. *Quim. Nova*, v. 32, n. 8, p. 2191-2195, 2009.
- COLODETTE, J.L., GOMES, F.J.B. Branqueamento de polpa celulósica: da produção da polpa marrom ao produto acabado. Viçosa: Ed. UVF, 2015.
- FALKER, K. SCHWANNINGER, M. How spectroscopy and microspectroscopy of degraded wood contribute to understand fungal wood decay. *Appl Microbiol Biotechnol*, v.96, p.587–599, 2012.
- FERREIRA, D.F. Estatística Multivariada 3ªed, Lavras: Ed UFLA, 2018.
- GOMES, F.J.B., COLODETTE, J.L, BURNET, A., BATALHA, L.A.R., SANTOS, F.A., DEMUNER, I.A. Thorough characterization of Brazilian new generation of Eucalypt clones and grass for pulp production. *International Journal of Forestry Research*, p. 10, 2015. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/814071>
- HAQ, Q.M., MABOOD, F., NAUREEN, Z., AL-HARRAZI, A., GILANI, S.A., HUSSAID, J. Application of reflectance spectroscopies (FTIR-ATR & FT-NIR) coupled with multivariate methods for robust in vivo detection of begomovirus infection in papaya leaves. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v.198, p. 27-32, 2018.
- HEIN, P. R. G.; PAKKANEN, H. K.; DOS SANTOS, A. A. Challenges in the use of Near Infrared Spectroscopy for improving wood quality: A review. *Forest Systems*, v 26, n. 3, p.10, 2017.
- HEIN, P.R.G. Estimating shrinkage, microfibril angle and density of *Eucalyptus* wood using near infrared spectroscopy. *J.Near infrared spectroscopy*. 20, 427-436, 2012.
- HEIN, P.R.G., CAMPOS, A.C.M., LIMA, J.T., TRUGILHO, P.F., CHAIX, G. Estimation of the strength and elasticity in compression parallel to fibers to grain of *Eucalyptus grandis* and *E. urophylla* wood, using near infrared spectroscopy. *Scientia. Forestalys*, v. 37, n. 82, p. 119-129, 2009.
- KARIM, M., DARYAEI, M.G., TORKAMAN, J., OLADI, R., GHANBARY, M.A.T., BARI, E. In vivo investigation of chemical alteration in oak wood decayed by *Pleurotus ostreatus*. *Int. Biodeterior. Biodegradation*, v.108, p.127–132, 2016.

LAZZAROTTO, M., NETIPANYJ, R.R., MAGALHÃES, W.L.E., AGUIAR, A.V. Espectroscopia no infravermelho próximo para estimativa da densidade básica de madeiras de *Pinus* Ciência da Madeira, v.7, n.3, p.119-126, 2016.

LI, X., SUN, C., ZHOU, B., HE, Y. Determination of Hemicellulose, cellulose and lignin in Moso Bamboo by Near infrared Spectroscopy. Nature, v.5, p.17210, 2015.

MARCONDES, E.; RIBEIRO, M. A.; STANGERLIN, D. M.; DE SOUZA, A. P.; DE MELO, R. R.; GATTO, D. A. Resistência natural da madeira de duas espécies amazônicas em ensaios de deterioração de campo. Scientia Plena, v. 9 , n. 6. 2013.

MAZERABI, K. Estudos sistemáticos das reações envolvidas na determinação dos teores de lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de cana-de-açúcar. Dissertação (Instituto de Química, São Carlos, SP), p. 158, 2009.

MENEZES, C.R. BARETO, A.R. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos por fungos basidiomicetos: Caracterização dos resíduos e estudo do complexo enzimático fúngico. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, v. 19, n. 2, p. 1365-1391, 2015.

NASCIMENTO, C.C., BRASIL, M.M., NASCIMENTO, C.S, BARROS, S.V.S. Estimativa da densidade básica da madeira de *Eschweilera odora* (Poepp.) Miers por espectroscopia no infravermelho próximo. Ciência da Madeira, v 8, n.,1 p.42-53, 2017.

NREL. National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-510-42618, 2012.

NUNES, C.A., FREITAS, M.P., PINHEIRO, A.C.M., BASTOS, S.C. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. J. Braz. Chem. Soc. v.23: p. 2003-2010, 2012.

PAES, J. B., NETO, P. N. M., LIMA, C. R., FREITAS, M. F. Efeitos de extrativos e cinzas na resistência natural de quatro madeiras a cupins xilófagos. Cerne, vol.19, n°.3,p 243-252, 2013.

PAES, J.B., GUERRA, S.C.S. SILVA, L.F., OLIVEIRA, J.G.L., SÃO TEAGO, G.B. Effect of extractive contents on natural resistance of five different woods to xilophagous termites attack. Ciência Florestal, Santa Maria, v. 26, n. 4, p. 1259-1269, 2016.

PAES, J.B., MORAIS, V.M., LIMA, C.R., SANTOS, G.J.C. Resistência Natural De Nove Madeiras Do Semiárido Brasileiro A Fungos Xilófagos Em Simuladores De Campo. Revista Árvore, v.33, n.3, p.511-520, 2009.

PAES, J.P., MORAIS, V.M., LIMA, C.R. Resistência Natural De Nove Madeiras Do Semi-Árido Brasileiro A Fungos Xilófagos Em Condições De Laboratório. R. Árvore, v.28, n.2, p.275-282, 2004.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. Journal of the Brazilian Chemical Society, São Paulo, v.14, n.2, p.198-219, 2003.

PEREIRA, A.K.S., JUNIOR, D.L., NETO, C.S.M., COLODETTE, J.L., GOMES, F.J.B. Determinação da composição química e potencial de polpação da madeira *Pterogyne nitens* Tul.. Ciência Florestal, v. 29, n. 4, p. 1490-1500, 2019.

PILOCELLI, A., STANGERLIN, D.M., PEREIRA, R.L., GATTO, D.A., CALEGARI, L., PARIZ, E., SUSIN, F. Resistência natural das madeiras de cumaru, cedrinho e paricá submetidas a ensaios de deterioração de campo *Ciência da Madeira*, v.6, n.1:p. 1-10, 2015.

RAMALHO, F. M. G., HEIN, P.R.G., ANDRADE, J. M., NAPOLI, A. Potential of Near-Infrared Spectroscopy for Distinguishing Charcoal Produced from Planted and Native Wood for Energy Purpose. *Energy Fuels*, v.31, n.2, p 1593–1599, 2017.

REIS, A.R.S., REIS, L.P., JÚNIOR, M.A., CARVALHO, J.C., SILVA, J.R. Natural resistance of four Amazon woods submitted to xylophagous fungal infection under laboratory conditions *Madera y Bosques*, v. 23, n. 2, p. 155-162, 2017.

ROLIM, S.G., PIOTTO, D. *Silvicultura e Tecnologia de Espécies da Mata Atlântica*, Belo Horizonte, Editora Roma, 2018.

SANDAK, J., SANDAK, A., MEDER, R. Assessing trees, wood and derived products with near infrared spectroscopy: hints and tips. *J. Near Infrared Spectrosc*, v. 24, p.485–505, 2016.

SANTINI JR., L., RODRIGUES, D.R.O., QUINTILHAN, M.T., BRAZOLIN, S., TOMAZELLO FILHO, M. Evidence to wood biodeterioration of tropical species revealed by non-destructive techniques. *Science of the Total Environment*, v.672, p.357–369, 2019.

SANTOS, A.J.A.; ANJOS, O.; PEREIRA, H. Estimation of *Acacia melanoxylon* unbleached Kraft pulp brightness by NIR spectroscopy. *Forest Systems*. v. 24, n. 2, p. 1-6, 2015.

SATNGERLIN, D.M., COSTA, A.F., GARLET, A., PASTORE, T.C.M. Resistência Natural Da Madeira De Três Espécies Amazônicas Submetidas Ao Ataque De Fungos Apodrecedores. *Ciência da Madeira*, v.4, n.1, p. 15-32, 2013.

SCHMUTZER, M., SCHWANNIGER, M., FALKER, K., MESSNER, K., GRADINGER, C. Comparison of methods to evaluate the potential of fungal growth on decay of spruce wood after short-time treatment. *International. Biodeterioration & Biodegradation*, v.61, p.319–324, 2008.

SILVA, L.F., PAES, J.B., JESUS JUNIOR, W.C., OLIVEIRA, J.T.S., FURTADO, E.L., ALVES, F.R. Deterioração Da Madeira De *Eucalyptus Spp.* por Fungos Xilófagos. *Cerne*, v. 20, n. 3, p. 393-400, 2014.

SILVA, L.L.H., OLIVEIRA, E., CALEGARI, L., PIMENTA, M.C., DANTAS, M.K.L. Características Dendrométricas, Físicas e Químicas da *Myracrodruon urundeuva* e da *Leucaena leucocephala*. *Floresta e Ambiente*, v.24: e20160022, 2017.

SILVY, N.F., REZA, M.S., UDDIN, M. N., AKTHER, M. Comparison between Different Components of Some Available Hardwood and Softwood in Bangladesh. *IOSR Journal of Biotechnology and Biochemistry*, v.4, n.1, p. 01-05, 2018.

SOARES, L. F.; DA SILVA, D. C.; BERGO, M. C. J.; COADIN, V. T. R.; BRAGA, J. W. B.; PASTORE, T. C. M. Avaliação de espectrômetro NIR portátil e PLS-DA para a discriminação de seis espécies similares de madeiras amazônicas. *Quim. Nova*, v.40, n.4, p.418-426, 2017.

STALLBAUN PH, BARAUNA EEP, PAES JB, RIBEIRO NC, MONTEIRO TC, ARANTES MDC Resistência Natural da Madeira de *Sclerobium paniculatum* Vogel a Cupins em Condições de Laboratório. Floresta e Ambiente v. 24: e20160013, 2017.

TSUCHIKAWA, S. AND KOBORI H.. A review of recent application of near infrared spectroscopy to wood science and technology. Journal of Wood Science. v.61, p.213–220, 2015.

VALE, A.T., DIAS, I.S, SANTANA, M.A. Relações Entre Propriedades Químicas, Físicas E Energéticas Da Madeira De Cinco Espécies De Cerrado. Ciência Florestal, v. 20, n. 1, p. 137-145, 2010.

VIVIAN, M.A., MODES, K.S., ITAKO, A. T., CRUZ P.C.P., GROSSKOPF, E.J., NUNES. G.C. Durabilidade natural das madeiras de *Apuleia leiocarpa*, *Astronium lecointei* e *Enterolobium schomburgkii* ao fungo apodrecedor *Trametes versicolor*. Brazilian Journal of Forestry Research, v.38, e201801664, 2018.

YANG, Z., JIANG, Z., HSE, C.Y., LIU, R. Assessing the impact of wood decay fungi on the modulus of elasticity of slash pine (*Pinus elliottii*) by stress wave non-destructive testing. International Biodeterioration & Biodegradation v.117, p.123-127, 2017.