

## Estimativa do Ângulo Microfibrilar em Madeira de *Eucalyptus urophylla* × *E. grandis* por meio da Espectroscopia no Infravermelho Próximo

Paulo Ricardo Gherardi Hein<sup>1</sup>, José Tarcísio Lima<sup>1</sup>,  
Paulo Fernando Trugilho<sup>1</sup>, Gilles Chaix<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Ciências Florestais – DCF, Universidade Federal de Lavras – UFLA

<sup>2</sup>Centre de Coopération internationale en recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD),  
UMR AGAP, F-34398 Montpellier Cedex 5, France

### RESUMO

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) é uma técnica para caracterização de materiais. Os espectros no NIR são utilizados para estabelecer modelos preditivos que permitem a caracterização da madeira em grande escala e o relativo baixo custo. O presente estudo teve por objetivo ajustar calibrações baseadas nos espectros e nas estimativas do ângulo das microfibrilas (AMF) de celulose na parede secundária obtidas por difração de raios X. Foi possível desenvolver regressões para predição desta característica da parede celular por meio da espectroscopia no NIR. O coeficiente de determinação da regressão linear entre os valores obtidos por difração de raios X e os preditos pelo modelo NIR para ângulo microfibrilar foi de 0,75 e as estimativas apresentam um erro de predição de  $\pm 1,31$  graus. A partir dessa calibração, foi possível estimar essa característica da fibra da madeira de *Eucalyptus* em grandes amostragens com base unicamente na informação espectral, que pode ser facilmente e rapidamente obtida.

**Palavras-chave:** ultraestrutura da parede celular, difração de raios X, análise multivariada.

### Estimation of Microfibrillar Angle in *Eucalyptus urophylla* × *E. grandis* Wood by Near Infrared Spectroscopy

### ABSTRACT

Near Infrared (NIR) spectroscopy is a promising tool used for materials characterization. The information of the NIR spectra is used to establish predictive models that allow for wood characterization on a large scale and at low cost. The purpose of this research was to adjust calibrations based on NIR spectra and microfibril angle (MFA) of cellulose on the secondary wall estimated by X-ray diffraction. It was possible to develop regressions to predict this characteristic of the cell wall by means of the NIR spectra measured in the wood. The determination coefficient of the linear regression between the values obtained by X-ray diffraction and those predicted by the NIR model for microfibrillar angle was 0.75 and the estimates presented a prediction error of  $\pm 1.31$  degrees. From this calibration, it was possible to estimate the fiber characteristics of the *Eucalyptus* in large samples based solely on spectral information, which can be obtained easily and quickly.

**Keywords:** cell wall ultra-structure, x-ray diffraction, multivariate analysis.

## 1. INTRODUÇÃO

As avaliações não destrutivas para caracterização de materiais são técnicas indiretas que têm sido desenvolvidas com o objetivo de substituir os métodos tradicionais para avaliar as propriedades de diversos tipos de materiais. Novas alternativas para caracterização rápida, simples e confiável das propriedades da madeira são importantes porque podem reduzir o custo e o tempo despendido nas análises de rotina em laboratórios de indústrias, universidades, entre outros.

O método não destrutivo considerado atualmente com maior potencial analítico é a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS), pois torna possível a avaliação simultânea de propriedades químicas (Meder et al., 1999; Hein et al., 2010a), físicas (Schimleck et al., 1999; Hein et al., 2009), mecânicas (Thumm & Meder, 2001; Kelley et al., 2004) e anatômicas de madeiras (Schimleck & Evans, 2004).

A técnica é baseada na interação entre a matéria e a radiação eletromagnética na faixa de 750 a 2.500 nm (Workman & Weywer, 2007). Dessa forma, informações qualitativas e quantitativas podem ser extraídas dos espectros registrados no NIR, apresentando como vantagens a rapidez, baixo custo e alta repetibilidade. Por outro lado, o método requer calibração e sua habilidade preditiva depende da acurácia do método utilizado como referência.

A técnica tem sido utilizada no setor florestal desde 1988, quando Birkett & Gambino (1989) a aplicaram para estimar o número kappa em amostras de madeira. Michell (1995) estimou propriedades químicas da madeira, como o rendimento da polpa e o teor de celulose, enquanto Thygesen (1994) e Hoffmeyer & Pedersen (1995) apresentaram os primeiros estudos mostrando que a técnica poderia ser utilizada na estimativa da densidade básica da madeira. Desde então, a espectroscopia vêm sendo empregada para caracterização tecnológica de madeiras e seus produtos e a literatura científica apresenta uma vasta coleção de estudos neste campo. No entanto, calibrar modelos preditivos para algumas propriedades, como o ângulo das microfibrilas de celulose da camada  $S_2$  da parece secundária de plantas vasculares, a partir de espectros no infravermelho próximo e entender como isso é possível ainda é um

desafio. O ângulo das microfibrilas é uma importante característica da parede celular, pois determina a rigidez da madeira (Yang & Evans, 2003) e afeta a magnitude da estabilidade dimensional em função do ganho ou perda de umidade da madeira (Yamamoto et al., 2001).

Assim, o objetivo deste trabalho foi usar a espectroscopia no infravermelho próximo para estimar o ângulo de microfibrilas de celulose da parede celular em madeira juvenil de *Eucalyptus*.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1. Amostras de madeira

Trinta discos de madeira de 30 mm de espessura foram retirados de 10 clones híbridos de *Eucalyptus grandis* × *E. grandis* com 6 anos de idade pertencentes à empresa Cenibra (Celulose Nipo-Brasileira S.A.). Cada clone foi representado por 3 árvores. O material é proveniente de plantios comerciais plantados com espaçamento de 3,0 × 2,0 m nas localidades de Sabinópolis e Belo Oriente no Estado de Minas Gerais. O procedimento de amostragem é detalhadamente descrito em Hein & Brancheriau (2011). Uma seção radial com 2 mm de espessura foi retirada dos discos de madeira.

### 2.2. Estimativa do ângulo de microfibrila

O ângulo de microfibrila (AMF) das amostras de madeira foi estimado por difração de raios X coletada em um difratômetro (Gemini-S, Agilent Technologies, Yarnton, UK) com radiação  $\alpha$  Cuk. As imagens foram integradas entre  $2\theta = 21,5$  e  $23,5$  ao longo do intervalo de  $360^\circ$  azimutal completo para traçar o diagrama de intensidade do plano cristalográfico 200, como descrito anteriormente em Hein & Brancheriau (2011). Um procedimento automático detectou os picos e seus pontos de inflexão no plano 200. O parâmetro  $T$ , tal como definido por Cave (1966), foi determinado como a meia distância entre as interseções das tangentes dos pontos de inflexão com a linha base. Os resultados são apresentados como a média dos valores obtidos para os dois picos do plano cristalográfico 200.

O método proposto por Yamamoto et al. (1993) foi aplicado para estimar o AMF com base em seu padrão de difração de raios X. A fórmula fornece uma estimativa do AMF médio das amostras de madeira com base no seu valor  $T$ . A fórmula (Equação 1) é dada por:

$$AMF = 1.575 \times 10^{-3} \times T^3 - 1.431 \times 10^{-1} \times T^2 + 4.693 \times T - 36.19 \quad (1)$$

Um único perfil de difração de raios X foi registrado em cada um dos cinco pontos das sessões radiais (Figura 1B). O erro estimado da repetibilidade das medições do parâmetro  $T$  foi de 3%, em média, para  $T$  variando de  $14^\circ$  a  $29^\circ$  o que corresponde a  $\pm 0,6$  graus.

### 2.3. Aquisição espectral

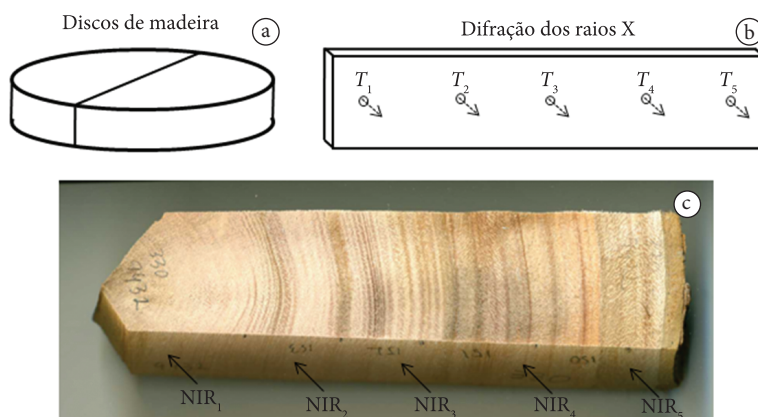
A aquisição espectral foi realizada em um espectrômetro Bruker (modelo Vector 22/N-1) em modo de reflexão difusa na região de 750 a 2.500 nm com incremento espectral de 2 nm. As leituras foram realizadas diretamente na superfície das seções radiais em 5 pontos distintos ao longo da amostra: 0, 25, 50, 75 e 100% da altura comercial (Figura 1c).

O espectro de cada amostra foi representado pela média de 32 varreduras.

### 2.4. Calibração dos modelos

A técnica de regressão dos mínimos quadrados parciais foi empregada para estabelecer a relação entre os espectros no NIR e o ângulo de microfibrila das amostras de madeira por meio do programa *The Unscrambler* (v.9.7). Os modelos foram ajustados com um máximo de 10 variáveis latentes (VL). O número de VL adotado na calibração foi aquele que produziu menor variância residual. As calibrações foram realizadas a partir dos espectros originais, dos espectros tratados por normalização seguida de primeira derivada "Savitzky-Golay" (Savitzky & Golay, 1964) e por combinações dos tratamentos matemáticos. As amostras anômalas foram excluídas da calibração dos modelos.

Os métodos da validação cruzada completa e validação independente foram adotados para validar as calibrações. Os modelos preditivos foram selecionados conforme descrito previamente em Hein et al. (2009): i) coeficiente de determinação ( $R^2$ ); ii) erro padrão da validação cruzada (SECV ou SEP); iii) número de variáveis latentes utilizadas na calibração; e iv) relação de desempenho de desvio.



**Figura 1.** Metodologia de amostragem e medição dos espectros no NIR e dos perfis difractométricos dos raios X. Discos de madeira (a); Seções radiais (2 mm) com indicação dos locais de medição de difração dos raios X (b); e Amostra de madeira retirada do disco com indicação correspondente dos locais de medição dos espectros no NIR (c). **Figure 1.** Methodology for sampling and measurement of NIR spectra and x-ray diffraction profiles. Wood disks (a); radial sections indicating the local X-ray diffraction measurements (b) and wood sample removed from the disc with corresponding points of NIR spectra measurements (c).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cada estimativa de ângulo de microfibrila da parede secundária das fibras foi usada como dado de referência para calibração do modelo NIR. Um resumo das estimativas de AMF da amostragem completa e dos lotes de calibração e validação independente dos modelos é apresentado na Tabela 1. O intervalo de variação do ângulo microfibrilar é fundamental para o desenvolvimento das calibrações.

Quanto maior a variabilidade da propriedade, maior é a chance de obter um melhor coeficiente de determinação para os modelos de calibração. De acordo com Mora & Schimleck (2008), os modelos de calibração devem incluir todas as possíveis fontes de variação que podem ser encontrados posteriormente em aplicações reais, pois o objetivo das calibrações é o de estimar a propriedade em amostras desconhecidas.

A Tabela 2 apresenta as calibrações para estimativa do ângulo de microfibrila da madeira em função da variação dos espectros no NIR desenvolvidas neste trabalho. As estatísticas associadas aos modelos

apresentados na Tabela 2 para madeira de híbridos de *Eucalyptus urophylla* × *grandis* de 6 anos de idade foram melhores do que os modelos desenvolvidos a partir de sessões tangenciais de madeira de *Eucalyptus urophylla* com 14 anos de idade (Hein et al. 2010b). Além da maior variabilidade da propriedade nos *Eucalyptus* deste estudo, a estratégia de medição (seções radiais) resultou em melhores calibrações.

Os espectros no NIR brutos, sem aplicação de filtros e tratamentos matemáticos, foram capazes de detectar variação nos ângulos microfibrilares das amostras de madeira. No entanto, as calibrações para AMF a partir dos espectros pré-tratados por normalização e primeira derivada apresentaram coeficientes de determinação maiores, tanto em validação cruzada como em validação independente. A Figura 2 apresenta a correlação entre os valores estimados pela difração de raios X e os estimados pela espectroscopia no infravermelho próximo.

Para explicar a correlação existente entre os espectros no NIR e o ângulo microfibrilar, uma suposição comum é a da relação entre a densidade e o AMF. Esta pertinente hipótese, foi descrita

**Tabela 1.** Estatística descritiva das estimativas de ângulo de microfibrilas (AMF, em graus) da amostragem completa e dos lotes de calibração e validação independente dos modelos.

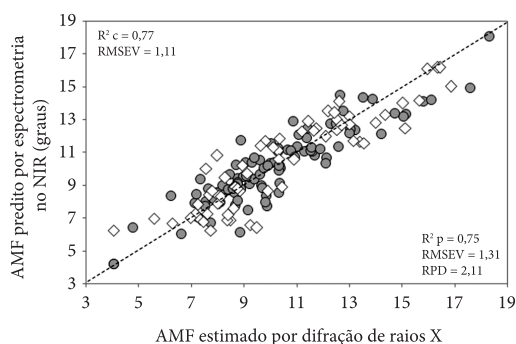
**Table 1.** Descriptive statistics of the microfibril angle (MFA, in degrees) estimates of the complete sampling and calibration and independent validation sets of the models.

	AMF (°) todas as amostras	AMF (°) lote de calibração	AMF (°) lote de validação
Média	10.3	10.2	10.6
Mínimo	4.1	4.2	6.2
Máximo	19.5	18.1	19.2
CV (%)	26.7	22.2	26.1
Nº de observações	165	98	63

**Tabela 2.** Estatísticas associadas às calibrações e respectivas validações cruzadas e independentes para estimativa do ângulo de microfibrila da madeira a partir dos espectros no NIR.

**Table 2.** Calibrations statistics and their cross-validation and independent estimates of the microfibril angle of wood from NIR spectra.

Trat. Mat.	R <sup>2</sup> c	RMSEC	R <sup>2</sup> cv	RMSECV	R <sup>2</sup> p	RMSEP	VL	Anômalas	RPD
-	0,72	1,28	0,71	1,42	-	-	8		1,94
1ª der	0,74	1,14	0,72	1,35	-	-	5	3,3%	2,04
snv + 1ª der.	0,78	1,13	0,74	1,33	-	-	5	6,6%	2,07
-	0,71	1,29	-	-	0,69	1,42	7		1,94
1ª der	0,76	1,13	-	-	0,74	1,34	5	6,6%	2,06
snv + 1ª der.	0,77	1,11	-	-	0,75	1,31	5	6,6%	2,11



**Figura 2.** Correlação entre os valores estimados pela difração de raios X e os estimados pela espectroscopia no infravermelho próximo indicando as amostras do lote de calibração em círculo cheio e as do lote de validação independente em losango vazio.

**Figura 2.** Correlation between the X-ray diffraction- and NIR-estimated values of the samples indicating the calibration set in a full circle and independent validation set in empty rhombus.

por Schimleck et al. (2005), que investigaram a importância da variação de densidade nas calibrações para AMF em madeira de *Pinus*, demonstrando que os espectros no NIR podem apresentar fortes correlações com a AMF, mesmo quando a variação de densidade é limitada. A espectroscopia no NIR é uma técnica que detecta variações na constituição química da madeira e pode ser utilizada para acessar diversas propriedades tecnológicas da madeira porque tais características dependem, de alguma forma, dos componentes químicos da madeira e de suas proporções.

#### 4. CONCLUSÕES

Foi possível desenvolver calibrações para estimativa do ângulo microfibrilar em madeira de Eucalipto com base nos espectros no NIR. A associação de difração de raios X e espectroscopia NIR para avaliar o AMF nestas madeiras apresenta duas vantagens: velocidade e precisão suficiente para distinguir em classes as madeiras avaliadas. As calibrações para AMF a partir de NIR produzem estimativas com erro padrão de aproximadamente 1,31 graus. Os modelos poderão ser úteis para distinguir as regiões dos caules das árvores de *Eucalyptus* com maior variação de ângulos microfibrilar, facilitando a determinação da variação espacial desta importante característica da parede celular.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Departamento de Ciências Florestais da Universidade Federal de Lavras a disponibilidade dos equipamentos e instrumentos de medição usados na execução deste trabalho; à equipe de pesquisa UR40 do CIRAD (Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement - Montpellier, France) o suporte técnico; ao Institut Européen des Membranes, CNRS (Tancrede ALMERAS), Université de Montpellier 2, a assistência no difratômetro de raios-x; ao CNPq a concessão das bolsas de estudo (Processo 200970/2008-9).

#### STATUS DA SUBMISSÃO

Recebido: 12/09/2011

Aceito: 07/02/2012

Resumo publicado online: 22/03/2012

Artigo completo publicado: 30/06/2012

#### AUTOR(ES) PARA CORRESPONDÊNCIA

**Paulo Ricardo Gherardi Hein**

Ciência e Tecnologia da Madeira – CTM,  
Departamento de Ciências Florestais – DCF,  
Universidade Federal de Lavras – UFLA,  
Campus Universitário, CEP 37200-000,  
Lavras, MG, Brasil  
e-mail: phein1980@gmail.com

#### REFERÊNCIAS

- Birkett MD, Gambino MJT. Estimation of pulp kappa number with near infrared spectroscopy. *Tappi Journal* 1989; 9(72): 193-197.
- Cave ID. Theory of X-ray measurement of microfibril angle in wood. *Forest Products Journal* 1966; 16(10): 37-42.
- Hein PRG, Lima JT, Chaix G. Robustness of models based on near infrared spectra to predict the basic density in *Eucalyptus urophylla* wood. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 2009; 17(3): 141-150. <http://dx.doi.org/10.1255/jnirs.833>
- Hein PRG, Lima JT, Chaix G. Effects of sample preparation on NIR spectroscopic estimation of chemical properties of *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake wood. *Holzforchung* 2010a; 64(1): 45-54. <http://dx.doi.org/10.1515/hf.2010.011>

- Hein PRG, Clair B, Brancheriau L, Chaix G. Predicting microfibril angle in Eucalyptus wood from different wood faces and surface qualities using near infrared spectra. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 2010b; 18(6): 455-464. <http://dx.doi.org/10.1255/jnirs.905>
- Hein PRG, Brancheriau L. Radial variation of microfibril angle and wood density and their relationships in 14-year-old *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake wood. *BioResources* 2011; 6(3): 3352-3362.
- Hoffmeyer P, Pedersen JG. Evaluation of density and strength of Norway spruce by near infrared reflectance spectroscopy. *Holz als Roh- und Werkstoff* 1995; 53:165-170. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02716418>
- Kelley SS, Rials TG, Groom LR, So C-L. Use of Near Infrared Spectroscopy to predict the mechanical properties of six softwoods. *Holzforchung* 2004; 58: 252-260.
- Meder R, Gallagher S, Mackie KL, Böhler H, Meglen RR. Rapid Determination of the Chemical Composition and Density of *Pinus radiata* by PLS Modelling of Transmission and Diffuse Reflectance FTIR Spectra. *Holzforchung* 1999; 53: 261-266. <http://dx.doi.org/10.1515/HF.1999.044>
- Michell AJ. Pulpwood quality estimation by near-infrared spectroscopic measurements on eucalypt woods. *Appita Journal* 1995; 48: 425-428.
- Mora CR, Schimleck LR. On the selection of samples for multivariate regression analysis: application to near-infrared (NIR) calibration models for the prediction of pulp yield in *Eucalyptus nitens*. *Canadian Journal Forest Research* 2008; 38(10): 2626-2634. <http://dx.doi.org/10.1139/X08-099>
- Savitzky A, Golay MJE. Smoothing and differentiation of data by simplified least-squares procedures. *Analytical Chemistry* 1964; 36(8): 1627-1639. <http://dx.doi.org/10.1021/ac60214a047>
- Schimleck LR, Evans R. Estimation of *Pinus radiata* D. Don tracheid morphological characteristics by near infrared spectroscopy. *Holzforchung* 2004; 58: 66-73. <http://dx.doi.org/10.1515/HF.2004.009>
- Schimleck LR, Evans R, Jones PD, Daniels RF, Peter GF, Clark III A. Estimation of microfibril angle and stiffness by near infrared spectroscopy using sample sets having limited wood density variation. *IAWA Journal* 2005; 26: 175-187.
- Schimleck LR, Michell AJ, Raymond CA, Muneri A. Estimation of basic density of Eucalyptus globulus using near-infrared spectroscopy. *Canadian Journal of Forest Research* 1999; 29: 194-201. <http://dx.doi.org/10.1139/x98-204>
- Thumm A, Meder R. Stiffness prediction of radiata pine clearwood test pieces using near infrared spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 2001; 9:117-122. <http://dx.doi.org/10.1255/jnirs.298>
- Thygesen L. Determination of dry matter content basic density of Norway spruce by near infrared reflectance and transmittance spectroscopy. *Journal of Near Infrared Spectroscopy* 1994; 2: 127-135. <http://dx.doi.org/10.1255/jnirs.39>
- Workman J, Weyer L. *Practical guide to interpretive near infrared spectroscopy*. Boca Raton: CRC Press; 2007.
- Yamamoto H, Okuyama T, Yashida M. Method of determining the mean microfibril angle of wood over a wide range by the improved Cave's method. *Mokuzai Gakkaishi* 1993; 39: 118-125.
- Yamamoto H, Sassus F, Ninomiya M, Gril J. A model of anisotropic swelling and shrinking process of wood. Part 2. A simulation of shrinking wood. *Wood Science and Technology* 2001; 35: 167-181. <http://dx.doi.org/10.1007/s002260000074>
- Yang JL, Evans R. Prediction of MOE of eucalypt wood from microfibril angle and density. *Holz als Roh- und Werkstoff* 2003; 61: 449-452. <http://dx.doi.org/10.1007/s00107-003-0424-3>