

Viabilidade do Uso do NIRS para Predição dos Teores de Lignina em Resíduos da Colheita do Eucalipto

Gabriel William Dias Ferreira⁽¹⁾; Emanuelle Mercês Barros Soares⁽²⁾; Ivo Ribeiro da Silva⁽²⁾; Eulene Francisco da Silva⁽³⁾; Aline de Almeida Vasconcelos⁽¹⁾

⁽¹⁾ Doutorando, bolsista da CAPES; Departamento de Solos; Universidade Federal de Viçosa; Av. PH Rolfs, Viçosa - MG, 36570-000; gabrielwdf@yahoo.com.br; ⁽²⁾ Professor; DPS; UFV; ⁽³⁾ Professor; Departamento de Ciências Ambientais e Tecnológicas; Universidade Federal Rural do Semi-Árido; Av. Francisco Mota, 572, Mossoró - RN, 59625-900.

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade do uso da espectroscopia do infravermelho próximo (NIRS) para predição dos teores de lignina em resíduos da colheita do eucalipto em decomposição. Foram testadas quatro formas de tratamento espectral (SNV e SNV-D), combinadas com a aplicação ou não da primeira derivada. As amostras utilizadas foram provenientes de experimentos de decomposição conduzidos em cinco plantios de eucalipto no Extremo Sul da Bahia. Os resíduos (folhas, galhos e cascas) foram dispostos em *litter bags* e coletados em cinco tempos após a instalação (0, 1, 3, 6 e 12 meses). Todas as amostras foram caracterizadas quanto aos teores de lignina insolúvel Klason e lignina solúvel. Dessas, 308 foram selecionadas com base no histograma de frequências para utilização na análise espectroscópica. Os *outliers*, grupos de calibração e validação foram selecionados com base na análise de componentes principais (PCA). A regressão modificada dos mínimos quadrados parciais (mPLS) foi utilizada para relacionar os espectros com os teores determinados quimicamente. Os ajustes foram avaliados por meio dos resultados da validação cruzada e validação externa. Foram obtidos ajustes satisfatórios para as duas características avaliadas, sendo os modelos obtidos para lignina solúvel mais acurados. As diferentes formas de tratamento espectral afetam o desempenho das equações. Os melhores ajustes foram encontrados com o método SNV-D, sem e com aplicação da primeira derivada, para lignina Klason e lignina solúvel, respectivamente. Conclui-se que é viável a utilização do NIRS para predição dos teores de lignina em resíduos da colheita do eucalipto em decomposição.

Termos de indexação: Espectroscopia do infravermelho próximo; tratamento espectral; decomposição.

INTRODUÇÃO

Os resíduos da colheita do eucalipto, ou componentes de menor valor comercial, representam uma fração significativa do estoque de carbono (C) do sistema solo-planta (Gatto et al.,

2010). Se mantidos na área, podem contribuir significativamente para o C do solo (Janzen, 2004).

Tecidos de espécies arbóreas são formados, basicamente, por compostos celulósicos, hemicelulósicos e lignificados (Möller et al., 2002). O conhecimento da composição bioquímica do material que chega ao solo permite uma maior capacidade de predição do sequestro de C ao longo do tempo (Martens, 2000).

Materiais lignificados, de constituição aromática, são conhecidos por sua resistência à degradação, tendendo a formar compostos orgânicos mais estáveis no solo (Silva, 2008; Pegoraro et al., 2011). A caracterização da lignina é geralmente feita por métodos laboriosos, com grande consumo de tempo e reagentes.

Na tentativa de reduzir os esforços laboratoriais, a utilização da espectroscopia do infravermelho-próximo (NIRS) vem se mostrando como uma alternativa promissora para predição da composição química de materiais em decomposição (Ono et al., 2008; Parsons et al., 2011). Em eucalipto, seu uso ainda se restringe à predição de características físicas e químicas do lenho, servindo como base para programas de melhoramento genético (Baillères et al., 2002; Hein et al., 2010).

Considerando a importância e as lacunas do tema apresentado, o presente trabalho objetivou avaliar a viabilidade do uso do NIRS para predizer os teores de lignina em resíduos de eucalipto em diferentes estágios de decomposição.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras utilizadas neste estudo foram coletadas em experimentos conduzidos em plantações comerciais de eucalipto, localizadas em cinco locais distintos do extremo sul da Bahia.

O método de *litter bags* foi utilizado para avaliar a decomposição dos resíduos. Estes foram compostos por folhas, galhos e cascas, obtidos de um povoamento adulto recém-colhido. Os resíduos foram alocados de maneira similar à encontrada no campo, ou seja, apenas quebrados para que coubessem nos *litter bags*, de forma a minimizar a interferência sobre o processo de decomposição.

Foram realizadas coletas nos tempos 0, 1, 3, 6 e 12 após a implantação do experimento, totalizando

960 amostras entre folhas, galhos e cascas. Cada componente foi moído separadamente em moinho do tipo Wiley. Todas as amostras foram caracterizadas quanto aos teores de lignina insolúvel Klason (Gomide & Demuner, 1986) e lignina solúvel (Goldschmid, 1971).

Para obtenção dos espectros, foram selecionadas 308 amostras nos diferentes estágios de decomposição, com base no histograma de frequências. As características das amostras utilizadas podem ser verificadas na **Tabela 1**.

Os espectros foram coletados usando um espectrofotômetro Foss NIRSystem 5000, na região do Infravermelho Próximo entre 1100 e 2500 nm, com 2 nm de intervalo, e transformados pelos métodos *Standard Normal Variate (SNV)* e *Standard Normal Variate and Detrend (SNV-D)*, com e sem o uso da primeira derivada, que visam reduzir a dispersão e realçar as características espectrais.

Após as transformações, realizou-se a análise de componentes principais (PCA), para definir a variabilidade entre as amostras, identificar possíveis *outliers* e definir os grupos de calibração e validação.

Foram selecionados 2/3 das amostras para calibração e as restantes compuseram o grupo de validação. Para o conjunto de calibração, foram selecionadas as amostras mais representativas do conjunto de dados, com base na distância euclidiana entre as amostras.

Os modelos de predição foram ajustados utilizando-se da regressão modificada dos mínimos quadrados parciais – mPLS [Shenk & Westerhaus, 1991].

A precisão e acuracidade dos modelos foram avaliadas pelos resultados da validação cruzada e validação externa. Os modelos foram selecionados com base nos valores de erro padrão da validação cruzada (SECV), relação de desempenho do desvio (RPD), erro padrão da predição (SEP) e o coeficiente de determinação da regressão entre valores preditos e observados (R^2). Os valores do SEP foram tolerados até $1,3 \times SECV$, conforme Shenk et al. (1989).

Todo o processo foi feito com o uso do *software* WinISI III.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos da calibração e validação externa encontram-se no **Tabela 2**. Para facilitar a visualização de possíveis tendências, os valores preditos foram plotados em função dos observados (**Figura 1**).

Os modelos ajustados para lignina solúvel foram

mais acurados que os desenvolvidos para lignina insolúvel Klason (**Tabela 2**). Isto pode ser atribuído ao maior coeficiente de variação dos teores de lignina solúvel (**Tabela 1**). Para obtenção de modelos robustos, são necessárias variações das características de interesse entre as amostras utilizadas. A menor variação nos teores de lignina Klason se explica pela sua preservação seletiva durante a decomposição, acarretando em uma menor variação nos seus teores entre os diferentes estágios de decomposição (Silva, 2008).

O uso do método SNV, sem uso de derivada, apesar de largamente utilizado em calibrações NIRS (Rinnan et al., 2009), resultou em valores acima dos limites aceitáveis para as duas características, o que inviabiliza sua utilização (**Tabela 2**). Quando os valores preditos foram plotados, observa-se uma maior dispersão com o uso desse método. Entretanto, não foram observadas tendências de sub ou superestimação dos teores (**Figura 1**).

Os métodos SNV-D, sem derivada e com aplicação da primeira derivada, se mostraram mais adequados para o tratamento dos espectros para prever os teores de lignina Klason e lignina solúvel, respectivamente. As calibrações foram satisfatórias, com valores de RPD aceitáveis para estudos florestais (Schimleck & Evans, 2004).

Souza et al. (2011) encontraram valores semelhantes de R^2 e RPD trabalhando com predições de lignina Klason em um grande número de amostras de madeira de eucalipto. Para os teores de lignina solúvel, os ajustes aqui obtidos foram mais acurados que alguns reportados na literatura, já considerados satisfatórios (Poke et al., 2004; Yao et al., 2010).

Não foram encontradas sub ou superestimativas nos modelos desenvolvidos (**Figura 1**). Os ajustes de lignina solúvel apresentaram uma menor dispersão, o que já era esperado devido aos resultados mais acurados (**Tabela 2**). Assim, os modelos desenvolvidos foram considerados eficientes.

O uso de diferentes formas de tratamento espectral afeta o desempenho dos modelos criados. É comum o uso de diferentes formas de pré-processamento do espectro em busca do melhor ajuste das calibrações NIRS. Em geral, a escolha da melhor forma de tratar o espectro se faz por meio de tentativa e erro, até obtenção do menor valor de SEP (Coûteaux et al., 2003).

Com o avançar dos conhecimentos sobre a técnica, resultados ainda mais acurados podem ser encontrados, reduzindo os custos e o tempo gastos nas análises laboratoriais, e auxiliando no entendimento dos processos de decomposição e



sequestro de C.

CONCLUSÕES

É viável o uso da espectroscopia do infravermelho próximo para predições confiáveis dos teores de lignina em resíduos da colheita do eucalipto em decomposição.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa, à FAPEMIG e ao Programa NUTREE e empresas colaboradoras, em especial à CENIBRA, pela cessão do aparelho.

REFERÊNCIAS

BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVENT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program. *Ann. For. Sci.*, 59:479–790, 2002.

COÛTEAUX, M.M.; BERG, B.; ROVIRA, P. Near infrared reflectance spectroscopy for determination of organic matter fractions including microbial biomass in coniferous forest soils. *Soil Biol. Biochem.*, 35:1587–1600, 2003.

GATTO, A.; BARROS, N.F.; NOVAIS, R.F.; SILVA, I.R.; LEITE, H.G.; LEITE, F.P.; VILLANI, E.M.A. Estoques de carbono no solo e na biomassa em plantações de eucalipto. *R. Bras. Ci. Solo*, 34:1069-1079, 2010.

GOLDSCHMID, O. Ultraviolet spectra. In: SARKANEN, K. V.; LUDWIG, C. H. Lignins: occurrence, formation, structure and reactions. New York: J. Wiley, p. 241-266, 1971.

GOMIDE, J.L.; DEMUNER, B.J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: Método Klason modificado. *O Papel*, 47:36-38, 1986.

HEIN, P.R.G.; LIMA, J.T.; CHAIX, G. Otimização de calibrações baseadas em espectroscopia no infravermelho próximo para estimativa de propriedades da madeira de *Eucalyptus*. *Floresta*, 40:615-624, 2010.

JANZEN, H.H. Carbon cycling in earth systems – a soil science perspective. *Agric. Ecosys. Environ.*, 104:399-417, 2004.

MARTENS, D.A. Plant residue biochemistry regulates soil carbon cycling and carbon sequestration. *Soil Biol. Biochem.*, 32:361-369, 2000.

MÖLLER, A.; KAISER, K.; ZECH, W. Lignin, carbohydrate, and amino sugar distribution and transformation in the tropical highland soils of northern

Thailand under cabbage cultivation, *Pinus* reforestation, secondary forest, and primary forest. *Australian Journal of Soil Research*, v.40, p.977-998, 2002.

PARSONS, S.A.; LAWLER, I.R.; CONGDON, R.A.; WILLIAMS, S.E. Rainforest litter quality and chemical controls on leaf decomposition with near-infrared spectrometry. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 174:710-720, 2011.

PEGORARO, R.F.; SILVA, I.R.; NOVAIS, R.F.; BARROS, N.F.; FONSECA, S. Fenóis derivados da lignina, carboidratos e aminoaçúcares em serapilheira e solos cultivados com eucalipto e pastagem. *R. Árvore*, 35:359-370, 2011.

POKE, F.S.; WRIGHT, J.K.; RAYMOND, C.A. Predicting extractives and lignin contents in *Eucalyptus globulus* using near infrared reflectance analysis. *J. Wood Chem. Technol.* 24(1):55–67, 2004.

RINNAN, A.; BERG, F. van den; ENGELSEN, S.B. Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra. *T. Anal. Chem.*, 28:1201-1222, 2009.

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

SHENK, J.S.; WESTERHAUS, M.O.; ABRAMS, S.M. *Protocol for NIR calibrations: monitoring analysis results and recalibration*. In: MARTENS, G.C.; SHENK, J.S.; BARTON, F.E. II (Eds.), *Near Infrared Spectroscopy (NIRS): Analysis of Forage Quality*. Agriculture Handbook, n.643, USDA-ARS. US Government Printing Office, Washington, DC, p.104–110, 1989.

SHENK, J.S.; WESTERHAUS, M.O. Population structuring of near infrared spectra and modified partial least square regression. *Crop Sci.*, 31:1548–1555, 1991.

SILVA, E.F. Frações da matéria orgânica e decomposição de resíduos da colheita de eucalipto em solos de tabuleiros costeiros da Bahia. Universidade Federal de Viçosa, 2008. 110p. (Tese de Doutorado).

SOUZA, L.C.; GOMIDE, J.L.; MILAGRES, F.R.; ALMEIDA, D.P. Desenvolvimento de modelos de calibração NIRS para minimização das análises de madeiras de *Eucalyptus* spp. *Ci. Flor.*, 21:591-599, 2011.

YAO, S.; WU, G.; XING, M.; ZHOU, S.; PU, J. Determination of lignin content in *Acacia* spp. using near-infrared reflectance spectroscopy. *BioResources*, 5:556-562, 2010.

Tabela 1 - Valores médios, mínimos e máximos, desvio padrão e coeficiente de variação das amostras utilizadas para calibração e validação dos modelos, para cada característica.

Características	Média*	Desvio Padrão*	Mínimo*	Máximo*	CV (%)
LigIns	26,24	8,43	11,17	47,10	32,13
LigSol	4,83	2,19	1,67	10,55	45,28

LigIns: Lignina Insolúvel Klason; LigSol: Lignina Solúvel; * valores em dag kg⁻¹.

Tabela 2 - Resultados da calibração e validação para os teores de lignina insolúvel Klason e lignina solúvel, de acordo com o método de pré-processamento do espectro utilizado.

Caract.	Transf.	d.	Calibração				Validação		
			n ₁	SECV	1-VR	RPD	n ₂	SEP	R ²
LigIns.	SNV	-	183	2.88	0.89	3.01	98	4,39*	0.69
	SNV	1 ^a	176	2.50	0.92	3.50	93	3,72*	0.57
	SNV-D	-	182	2.78	0.91	3.25	93	2.69	0.71
	SNV-D	1 ^a	183	2.57	0.92	3.48	93	3.23	0.70
LigSol.	SNV	-	181	0.47	0.96	4.78	98	0,65*	0.89
	SNV	1 ^a	179	0.43	0.97	5.42	93	0.54	0.91
	SNV-D	-	178	0.45	0.96	5.12	93	0.57	0.90
	SNV-D	1 ^a	186	0.42	0.97	5.53	93	0.52	0.93

Carac.: característica avaliada; Transf.: transformação do espectro aplicada; d.: tratamento matemático utilizado (1^a derivada); n₁: número de amostras utilizadas na calibração, após a retirada dos *outliers* de calibração; n₂: número de amostras utilizadas na validação externa; 1-VR: coeficiente de determinação da validação cruzada; SECV e SEP expressos em dag kg⁻¹; * indica valores acima do limite aceitável.

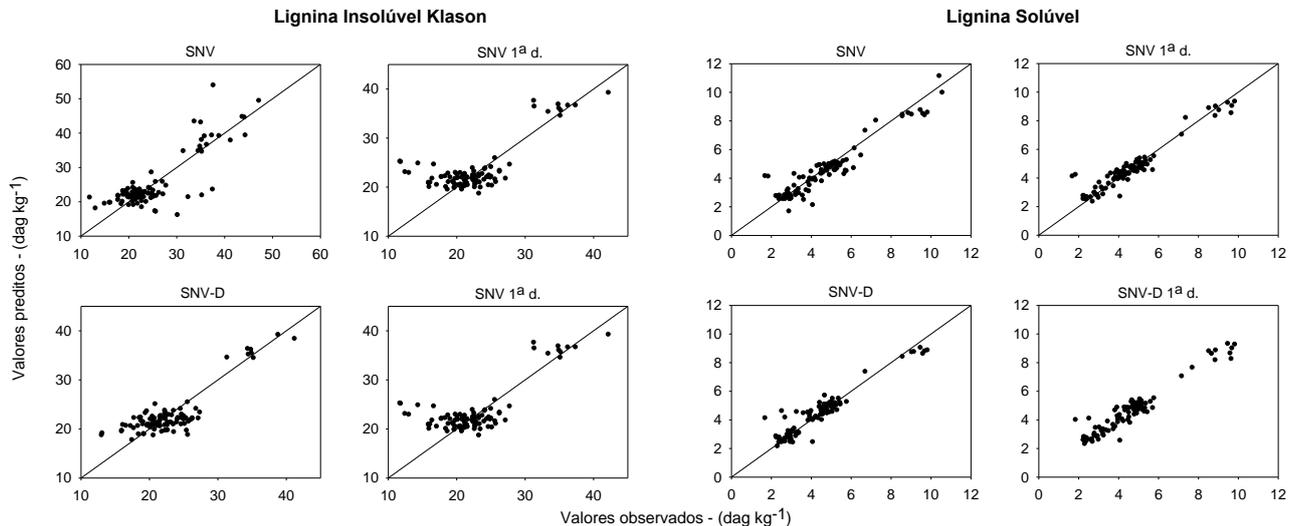


Figura 1 – Comparação entre os valores observados e valores preditos para as amostras utilizadas na validação externa. As linhas indicam 1:1