

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAYARA ELITA CARNEIRO

**CLASSIFICAÇÃO DE LÂMINAS DE MADEIRA DE *Pinus spp* POR
ESPECTROSCOPIA ÓPTICA.**

CURITIBA

2008

MAYARA ELITA CARNEIRO

**CLASSIFICAÇÃO DE LÂMINAS DE MADEIRA DE *Pinus spp* POR
ESPECTROSCOPIA ÓPTICA.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal do Setor de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Florestal.

Orientadora: Prof^a. Dr. Graciela I. B. de Muñiz.

Co-orientador: Prof^o. Dr. Umberto Klock.

**CURITIBA
2008**

AGRADEÇO

Agradecer é antes de tudo reconhecer que nada fazemos sozinhos. É reconhecer aqueles que nos apoiaram e depuseram confiança em nossa capacidade.

Inicialmente quero agradecer a Deus, pois nos momentos difíceis foi Nele que busquei forças para continuar.

Meus sinceros agradecimentos a minha orientadora Prof. Dra. Graciela I. B. de Muniz por toda a paciência, carinho, amizade e ensinamentos ao longo destes anos.

Ao Prof. Dr. Umberto Klock pela presença, orientação, convivência e ensinamentos.

Ao pesquisador da EMBRAPA Florestas Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães, pela amizade e pelas nossas conversas incentivadoras.

Agradeço a minha família que sempre unida criou um ambiente agradável e propício ao desenvolvimento humano e social, que me fez o que sou hoje. Em especial aos meus pais, irmãos e avôs. Ao meu marido e ao meu filho, que me deram muita inspiração.

A todos os Professores e ao Programa de pós-graduação em Engenharia Florestal.

A CAPES pela bolsa concedida.

A Indústria de Compensados e Laminados Lavrasul, por ter cedido o material para o estudo.

Aos colegas do Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira, em especial ao Bolsista de Iniciação Científica Thiago da Silva e da Aluna de Pós-Doutorado Valcineide Tanobe pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho. À Técnica Dionéia Calixto e a todos os funcionários de Centro de Ciências Florestais e da Madeira, por toda a ajuda e disposição para resolver problemas.

Aos amigos e colegas do Curso de Pós-Graduação que, direta ou indiretamente auxiliaram neste trabalho.

“A tradição é um desafio para a inovação”.

Álvaro Siza.

RESUMO

Com a expansão das indústrias de laminação e mercados cada vez mais exigentes, estas empresas devem ser mais eficientes quanto aos processos industriais empregados, utilizando informações seguras, precisas e diretamente relacionadas ao produto que se deseja obter. Assim a busca por novas tecnologias que garantam a uniformidade da qualidade dos produtos tem se tornado constante. Frente a essa abordagem, o presente trabalho de pesquisa teve como objetivo estudar a potencialidade de medidas espectroscópicas combinadas a ferramentas quimiométricas para classificação de lâminas de madeiras de *Pinus spp.* A amostragem foi coletada na Indústria de Compensados e Laminados Lavrasul, localizada na cidade de Canoinhas, no Estado de Santa Catarina. O material foi selecionado aleatoriamente no processo industrial, a fim de simular toda heterogeneidade da matéria-prima. Dos corpos-de-prova foram coletados os espectros em espectrofotômetro de infravermelho próximo, na faixa de 1100 – 2500 nm, e posteriormente sofreram a análise pelos seus métodos convencionais de ensaio, para determinação da massa específica básica e a flexão estática (módulo de elasticidade). A partir destes dados foram construídos os modelos de calibração para previsão das propriedades avaliadas. Para validação das amostras externas com base nos modelos desenvolvidos, obteve-se coeficientes de correlação entre 0,79 a 0,81. Durante a execução do trabalho, observou que alguns corpos-de-prova tinham a presença de fungos manchadores. Desta forma, aproveitou-se este material para investigar a influência desta mancha azul em metodologias espectroscópicas. Deste material contaminado foram capturadas as assinaturas espectrais em espectrômetro, na faixa de 400 a 1000 nm. Com estes dados realizou-se uma análise exploratória por Análise por Componentes Principais (PCA) e classificação via SIMCA, onde se verificou a discriminação em dois grupos: madeiras saudáveis e contaminadas e a classificação foi eficiente. No geral, observa-se que a utilização da espectroscopia óptica preenche os requisitos necessários para determinação da qualidade de lâminas de madeira e demonstra uma possível utilização para classificação de lâminas no processo produtivo.

Palavras-chave: Classificação. Lâminas de *Pinus spp.* Espectroscopia óptica.

ABSTRACT

With the expansion of the veneer industries and increasingly demanding markets, these companies should be more efficient as employees for industrial processes using information secure, accurate and directly related to the product you wish to obtain. Thus the search for new technologies to ensure the uniformity of product quality has become constant. In front of this approach, this research study was to evaluate the potential of the combined spectroscopic measurements chemometrics tools for classification of wood veneer of *Pinus spp.* The sample was collected from the Lavrasul Veneer and Plywood Industry, located in Canoinhas-SC. The material was selected randomly in the industrial process in order to simulate all the heterogeneity of raw material. NIR spectra were obtained the samples using spectrophotometer, the wavelength range 1100 – 2500 nm, and subsequently underwent a review by its conventional methods for testing, to determine the basic density and tests of static bending (modulus of elasticity). From these data were built for calibration of the models predicting the properties evaluated. For external validation of the samples based on the models developed, it was obtained R² between 0.80 to 0.81. During the execution of the work, noted that some samples had the presence of blue stain fungi. Thus, this material has applied to investigate the influence of the blue stain on spectroscopic methods. This contaminated material was captured in the spectra, in the range of 400 to 1000 nm. With this data was held by an exploratory analysis by Principal Components Analysis (PCA) and classification via SIMCA, where there was a breakdown into two groups: healthy and contaminated wood and classification was efficient. Overall, it observe that the use of optical spectroscopy meets the requirements for determining the quality of veneers and demonstrates a possible use for classification of wood veneer in the production process.

Key words: Classification. Wood veneer of *Pinus spp.* Optical spectroscopy

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 –	ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO.....	15
FIGURA 2 –	CONSTRUÇÃO DA MATRIZ X A PARA CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA.....	20
FIGURA 3 –	BASE DO MÉTODO DO PRÉ-TRATAMENTO DE CORREÇÃO DE ESPALHAMENTO MULTIPLICATIVO (MSC).....	21
FIGURA 4 –	INDÚSTRIA DE COMPENSADOS E LAMINADOS LAVRASUL DETALHE, SISTEMA DE INSPEÇÃO DE QUALIDADE DE LÂMINAS VISUAL.....	39
FIGURA 5 –	CORPOS-DE-PROVA CONFECCIONADOS COM DIMENSÕES 148 X 25 X 2 mm.....	40
FIGURA 6 –	ESPECTROFOTÔMETRO DE BANCADA FEMTO NIR 900, DETALHE ADAPTAÇÃO DO EQUIPAMENTO PARA COLETA DOS DADOS.....	41
FIGURA 7 –	ASSINATURAS ESPECTRAIS DAS LÂMINAS DE MADEIRA DE <i>Pinus spp.</i>	47
FIGURA 8 –	ESPECTROS DAS LÂMINAS DE MADEIRA DE <i>Pinus spp.</i> A. PRÉ-TRATAMENTO BASELINE. B. PRÉ-TRATAMENTO BASELINE + MSC.....	49
FIGURA 9 –	GRÁFICO QUE RELACIONA VALORES REAIS COM VALORES PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO PLS DA MASSA ESPECÍFICA BÁSICA.....	50
FIGURA 10 –	A. GRÁFICO DE <i>LOADINGS</i> PARA AS 7 VLs. B. GRÁFICO DOS COEFICIENTES DE REGRESSÃO. AS REGIÕES DEMARCADS SÃO OS COMPRIMENTOS DE ONDAS SELECIONADOS PARA MASSA ESPECÍFICA BÁSICA.....	53
FIGURA 11 –	GRÁFICO QUE RELACIONA VALORES REAIS COM VALORES PREVISTOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO iPLS DA MASSA ESPECÍFICA BÁSICA.....	54
FIGURA 12 –	GRÁFICO QUE RELACIONA VALORES REAIS COM VALORES PREDITOS PARA VALIDAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA BÁSICA. A. PREVISÃO COM BASE NO MODELO DESENVOLVIDO COM O ESPECTRO TODO. B. PREVISÃO COM BASE NO MODELO DESENVOLVIDO COM SELEÇÕES DE FAIXAS ESPECTRAIS.....	55

FIGURA 13 – GRÁFICO QUE RELACIONA VALORES REAIS COM VALORES PREVISTOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO PLS PARA O MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	58
FIGURA 14 – A. GRÁFICO DE <i>LOADINGS</i> PARA AS 7 VLs. B. GRÁFICO DOS COEFICIENTES DE REGRESSÃO. AS REGIÕES DEMARCADS SÃO OS COMPRIMENTOS DE ONDAS SELECIONADOS PARA O MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	61
FIGURA 15 – GRÁFICO QUE RELACIONA VALORES REAIS COM VALORES PREVISTOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO iPLS PARA O MÓDULO DE ELASTICIDADE.....	62
FIGURA 16 – GRÁFICO QUE RELACIONA VALORES REAIS COM VALORES PREDITOS PARA VALIDAÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE. A. PREVISÃO COM BASE NO MODELO DESENVOLVIDO COM O ESPECTRO TODO. B. PREVISÃO COM BASE NO MODELO DESENVOLVIDO COM SELEÇÕES DE FAIXAS ESPECTRAIS.....	64
FIGURA 17 – CORPOS-DE-PROVA A. ISENTOS DE QUALQUER DEFEITO. B. INFECTADOS POR FUNGOS MANCHADORES.....	70
FIGURA 18 – ESPECTROFOTÔMETRO <i>NIRS USB2000 MINIATURE FIBER OPTIC SPECTROMETER</i>	71
FIGURA19 – ESPECTROS DAS AMOSTRAS DE LÂMINAS DE MADEIRA CONTAMINADAS POR FUNGOS MANCHADORES (VERMELHO) E ISENTAS DA CONTAMINAÇÃO (AZUL).....	73
FIGURA 20 – GRÁFICO DE <i>SCORES</i> PARA AMOSTRAS DE MADEIRA OBTIDO PELA ANÁLISE PCA.....	74
FIGURA 21 – GRÁFICO DE <i>LOADINGS</i> PARA AMOSTRAS DE MADEIRA OBTIDO PELA ANÁLISE PCA.....	75
FIGURA 22 – GRÁFICO DE SI/S_0 X LEVERAGE DA CLASSIFICAÇÃO DOS ESPECTROS DE LÂMINAS DE MADEIRAS ISENTAS E CONTAMINADAS PELA MANCHA AZUL.....	78
FIGURA 23 – FOTOMICROGRAFIAS EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) DAS LÂMINAS DE MADEIRA. A. B. C. CONTAMINADAS PELOS FUNGOS MANCHADORES. D. ISENTA DOS FUNGOS MANCHADORES.....	80

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CORES DO ESPECTRO VISÍVEL.....	16
TABELA 2 – ESTATÍSTICAS DOS VALORES DAS PROPRIEDADES DE MASSA ESPECÍFICA BÁSICA E A FLEXÃO ESTÁTICA PARA AS LÂMINAS AVALIADAS NO ESTUDO.....	44
TABELA 3 – SEPARAÇÃO DOS VALORES DAS PROPRIEDADES DE MASSA ESPECÍFICA BÁSICA E A FLEXÃO ESTÁTICA PARA OS CONJUNTOS DE CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO.....	47
TABELA 4 – CALIBRAÇÕES PARA MASSA ESPECÍFICA BÁSICA.....	51
TABELA 5 – CALIBRAÇÕES PARA A FLEXÃO ESTÁTICA.....	59
TABELA 6 – CLASSIFICAÇÃO DE NOVAS AMOSTRAS DE CONTAMINADAS E ISENTAS DOS FUNGOS MANCHADORES. O ASTERISCO (*) SIGNIFICA QUE O ESPECTRO FOI CLASSIFICADO COMO PETENCENDO AO MODELO.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	- <i>American Society for Testing and Materials Standards.</i>
iPLS	- Mínimos Quadrados Parciais por Intervalo (do inglês, <i>Interval Partial Least Squares</i>).
FTIR	- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.
MSC	- Correção de Espalhamento de Luz (do inglês, <i>Multiplicative Scatter Correction</i>).
NIPALS	- <i>Nonlinear Iterative Partial Least Squares</i>
NIR	- Infravermelho Próximo (do inglês, <i>Near Infrared</i>).
PC	- Componente Principal (do inglês, <i>Principal Component</i>).
PCs	- Componentes Principais (do inglês, <i>Principal Components</i>).
PCA	- Análise por Componentes Principais (do inglês, <i>Principal Components Analysis</i>).
PCR	- Regressão por Componentes Principais (do inglês, <i>Principal Component Regression</i>).
PLS	- Mínimos Quadrados Parciais (do inglês, <i>Partial Least Squares</i>).
SEC	- Erro Quadrático da Calibração (do inglês, <i>Square Error of Calibration</i>).
SECV	- Erro Quadrático da Calibração estimado por Validação Cruzada (do inglês, <i>Square Error of Cross validation</i>).
SEP	- Erro Quadrático da Previsão (do inglês, <i>Square Error of Prediction</i>).
SIMCA	- <i>Soft Independent Modeling of Class Analogy.</i>
Vis	- Espectroscopia no visível.
VL	- Variável Latente.
VLs	- Variáveis Latentes.

SUMÁRIO

Capítulo 1	12
1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVO	13
3. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	13
Capítulo 2	14
1. REVISÃO DE LITERATURA	14
1.1 INDÚSTRIA DE BASE FLORESTAL.....	14
1.2 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA.....	15
1.2.1 Espectroscopia Ultravioleta/visível (UV-Vis).....	16
1.2.2 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR).....	17
1.3 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA.....	19
1.4 ORGANIZAÇÃO DOS DADOS.....	20
1.5 PRÉ-TRATAMENTO DE DADOS.....	21
1.6 MÉTODOS DE ANÁLISE MULTIVARIADA.....	22
1.6.1. Análise Exploratória.....	22
1.6.2 Análise por Componentes Principais (PCA).....	22
1.6.3 Mínimos Quadrados Parciais (PLS – <i>Partial Least Squares</i>).....	24
1.6.3.1 Algoritmo Kennard-Stone.....	26
1.6.3.2 Número de Variáveis Latentes	26
1.6.3.3 Eficiência dos Modelos.....	27
1.6.3.4 Detecção de Amostras Anômalas – <i>Outliers</i>	28
1.6.3.5 Seleção de Variáveis.....	29
1.7 CLASSIFICAÇÃO DE AMOSTRAS.....	30
1.7.1 SIMCA.....	30
1.8 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NO SETOR DE BASE FLORESTAL.....	32
1.9 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA E A MADEIRA.....	36
Capítulo 3 – Espectroscopia no Infravermelho para previsão da massa específica e resistência a flexão através de lâminas de madeira de <i>Pinus spp</i>	37
1. INTRODUÇÃO	37
2. MATERIAL E MÉTODOS	39
2. MATERIAL.....	39
2.2 MÉTODOS.....	40
2.2.1 Obtenção dos espectros no Espectrofotômetro NIR 900 PLS.....	40
2.2.2 Caracterização Física e Mecânica da Madeira.....	42
2.2.3 Construção dos Modelos de Calibração.....	42
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
3.1 Características Físicas e Mecânicas das lâminas de Madeira.....	44
3.2 Espectros no Espectrofotômetro NIR 900 PLS.....	45
3.2.1 Modelos de Calibração.....	47
3.2.1.1 Modelos de calibração e validação para previsão da massa específica básica.....	50

3.2.1.2 Modelos de Calibração e validação para previsão da flexão estática.....	57
4. CONCLUSÕES.....	67
Capítulo 4 - Classificação de lâminas de madeira de <i>Pinus spp</i> contaminadas por fungos manchadores.....	68
1. INTRODUÇÃO.....	68
2. MATERIAL E MÉTODOS.....	70
2.1 MATERIAL.....	70
2.2 MÉTODOS.....	71
2.2.1 Obtenção dos espectros no Espectrofotômetro NIRS USB2000.....	71
2.2.2 Tratamento de Dados.....	72
2.2.3 Análise em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	72
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
3.1 Espectros no Espectrofotômetro NIRS USB2000	73
3.2 Análise Exploratória	74
3.3 Classificação SIMCA.....	76
3.4 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	80
4. CONCLUSÕES.....	81
Capítulo 5.....	82
1. CONCLUSÕES GERAIS.....	82
Referências.....	83
Apêndice.....	94

Capítulo 1

1 INTRODUÇÃO

As indústrias de madeira, em especial as de processamento mecânico, deparam-se com problemas de qualidade de seus produtos. Órgãos competentes já vêm envidando esforços para estabelecer padrões e procedimentos de controle da qualidade da madeira.

O profundo conhecimento de suas propriedades torna-se, dessa forma, fundamental. Atualmente, esse conhecimento baseia-se em resultados obtidos a partir de ensaios de natureza destrutiva que, além de onerosos e laboriosos, muitas vezes inviabilizam a utilização futura do material.

Como as matérias-primas de um processo apresentam variações em suas propriedades físicas e mecânicas, tanto entre árvores da mesma espécie quanto dentro de uma mesma árvore. Não se consegue um controle rígido de qualidade, estimando estas propriedades por meio da análise de única amostra. Desta forma, um procedimento industrial para classificação em função de suas características de forma contínua e que não seja destrutível é o mais desejável.

Existem diversos métodos e técnicas alternativas de avaliação não destrutiva de madeiras. A Espectroscopia, no modo de reflexão, vêm se destacando por ser uma técnica de determinação direta na amostra, não-destrutiva, obtenção rápida de resultados e a possibilidade de análises “*on-line*” ou em tempo real.

Frente às dificuldades industriais apresentadas, esse trabalho visa contribuir com o desenvolvimento de uma técnica de classificação para a gestão e tomada de decisões no processo produtivo das indústrias madeireiras.

2 OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é estudar a potencialidade de medidas espectroscópicas combinadas a ferramentas quimiométricas para classificação de lâminas de madeiras de *Pinus spp.*

3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este trabalho contém, além deste capítulo inicial, mais cinco capítulos e dois apêndices:

Capítulo 2: *Revisão de Literatura*. Descreve uma série de fundamentos teóricos sobre a técnica de espectroscopia óptica, o tratamento de dados através das ferramentas quimiométricas e cita algumas das aplicações desta técnica no Setor de Base Florestal. O levantamento destes fundamentos permite estabelecer uma base inicial para direcionar o desenvolvimento das metodologias propostas nesta dissertação.

Capítulo 3: *Classificação de lâminas de madeira de Pinus spp através da massa específica e resistência à flexão*. Apresenta a metodologia convencional e a técnica de espectroscopia no infravermelho. Modelos de calibração são desenvolvidos e os resultados de previsão das propriedades das lâminas de madeira são apresentados.

Capítulo 4: *Classificação de lâminas de madeira de Pinus spp contaminadas por fungos manchadores*. Apresenta a metodologia de espectroscopia Vis-NIR, para amostras de lâminas de fungos manchadores. Classificação SIMCA é utilizada e os resultados da sua aplicação são apresentados.

Capítulo 5: *Conclusões*. As principais conclusões gerais do trabalho são salientadas, assim como as suas contribuições e recomendações.

Apêndice A: *Absorções no Infravermelho Próximo*. Ocorrências espectrais das ligações moleculares na região NIR.

Apêndice B: *Histogramas de distribuição das variáveis analisadas por metodologia convencional*.

Capítulo 2

1 REVISÃO DE LITERATURA

1.1 INDÚSTRIA DE BASE FLORESTAL

A madeira de pinus exerce um importante papel no fornecimento de matéria-prima para as indústrias de Base Florestal. Devido ao elevado consumo que tem ocorrido na região Sul do Brasil nos últimos anos, a procura por esta matéria-prima aumentou, conseqüentemente diminuindo sua oferta no mercado (Murara Júnior et al., 2006).

Com a expansão destas indústrias, escassez de matéria-prima e mercados cada vez mais exigente, estas indústrias devem ser mais eficientes quanto aos seus processos empregados, utilizando informações seguras, precisas e diretamente relacionadas ao produto que se deseja obter.

A competitividade de empresas madeireiras está intimamente relacionada com a qualidade dos produtos e com a eficácia dos processos (Bonduelle, 1997).

Um problema enfrentado hoje está relacionado com a qualidade de seus produtos. A qualidade final do produto esta diretamente relacionada com as propriedades da madeira, cujas determinações quase sempre são realizadas por amostragem ou usando métodos manuais que na maioria das vezes são destrutivos. Por essas razões, as indústrias não conseguem garantir a qualidade total dos produtos de madeira, ocorrendo uma grande dispersão em suas propriedades.

A busca por novas tecnologias que garantam a uniformidade da qualidade dos produtos tem se tornado constante nestas indústrias. A espectroscopia VIS-NIR aliada às avançadas ferramentas quimiométricas tem se mostrado promissoras e eficazes. Pois as interações destas tecnologias apresentam vantagens no processo de determinação das propriedades da madeira. Entre elas destacam – se: a otimização do tempo, a minimização de custos e a possibilidade de controle de qualidade aliada a sistemas de monitoramento *on-line* para o processo industrial (Samistraro, 2008).

1.2 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria (Harris & Bertolucci, 1978).

A espectroscopia de reflexão da radiação eletromagnética no ultravioleta/visível (UV-Vis) refere-se a comprimentos de onda entre 160 e 780 nm. Já a espectroscopia no infravermelho próximo estende-se desde o limite superior do comprimento de onda da região visível, em cerca de 770 nm, até 2500 nm (Skoog et al., 2002).

Dentre os principais equipamentos espectroscópicos disponíveis em laboratórios, destacam-se os que trabalham com raio-X, UV-visível, infravermelho e microondas. A Figura 1 apresenta um resumo das principais radiações presentes na natureza. Tais radiações se diferenciam em termos de energia.

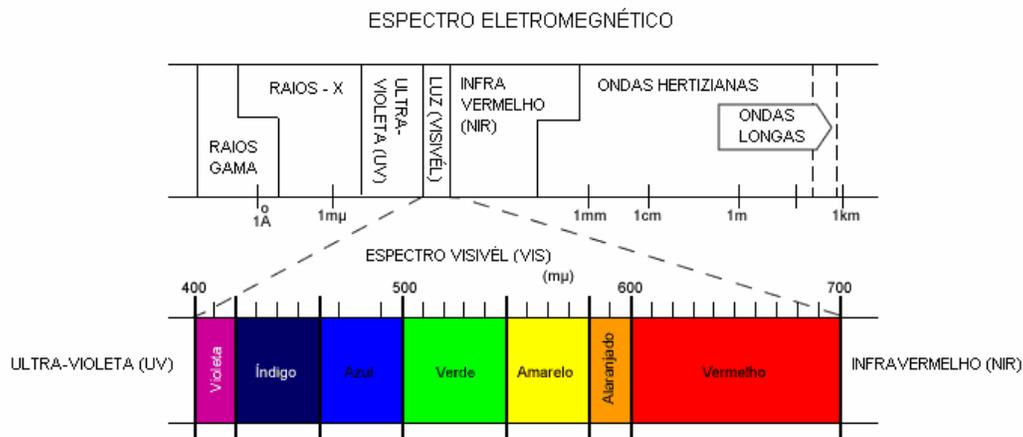


FIGURA 1. ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO
 FONTE: Teng, 2008.

1.2.1 Espectroscopia Ultravioleta/Visível (UV-Vis)

A espectroscopia na faixa do ultravioleta e visível (UV-Vis) é uma técnica consolidada e amplamente utilizada nos últimos 50 anos. A espectrometria UV-Vis permite análises qualitativas e quantitativas de misturas moleculares, pois possibilita a visualização dos perfis espectrais que indicam a presença dos constituintes de um analito (Carvalho et al., 2008). A absorção desta radiação deve-se ao fato das moléculas terem elétrons que podem ser promovidos a níveis de energia mais elevados (Drago, 1992).

As medidas de absorção baseadas na radiação ultravioleta e visível encontram vasta aplicabilidade para a identificação e determinação de uma gama de espécies inorgânicas e orgânicas. No campo da química analítica, essa técnica associada às outras espectroscopias é muito útil, visto que para identificação não é apropriada. Entretanto, é útil para identificação de grupos funcionais responsáveis pelo desenvolvimento de cor em materiais (grupos cromóforos). Como a cor de um determinado material é uma decorrência dos comprimentos de onda que ele é capaz de absorver e conseqüentemente de refletir, as cores também podem ser caracterizadas por médias de refletâncias na região do espectro visível. A faixa de comprimentos de onda na qual a substância reflete pode ser facilmente relacionada às cores do espectro da luz visível como ilustrado na Tabela 1.

TABELA 1 – CORES DO ESPECTRO VISÍVEL

Cor	Comprimento de onda
VERMELHO	~ 625-740 nm
LARANJA	~ 590-625 nm
AMARELO	~ 565-590 nm
VERDE	~ 500-565 nm
CIANO	~ 485-500 nm
AZUL	~ 440-485 nm
VIOLETA	~ 380-440 nm

FONTE: O autor (2008).

1.2.2 Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR)

O Infravermelho Próximo (NIR, do inglês, *Near Infrared*) é a denominação dada à região do espectro eletromagnético logo após a região visível. Desta forma, recebe este nome por ser a região “mais próxima” à região visível.

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

Quando a radiação no infravermelho próximo é refletida por uma molécula, faz seus átomos vibrarem com maior amplitude, de maneira similar a um oscilador diatômico. Os espectros NIR contêm informações relacionadas com a diferença entre as forças de ligações químicas, espécies químicas presentes, eletronegatividade e a ligação de hidrogênio.

A radiação no infravermelho próximo absorvida por uma molécula, faz seus átomos vibrarem com maior amplitude, de maneira similar a um oscilador diatômico. O espectro NIR contém informações relacionadas com a diferença entre as forças de ligações químicas, espécies químicas presentes, eletronegatividade e a ligação de hidrogênio. A luz pode interagir com a amostra por meio de reflexão, refração, absorção, espalhamento, difração e transmissão. A perda no sinal pode ocorrer por refletância difusa especular, espalhamento interno e uma completa absorção (Scafi, 1998).

O primeiro relato desta técnica foi descrito na década de 30, porém apenas durante a década de 60 ocorreu uma aplicação realmente prática, com o grupo de pesquisadores de Karl Norris. Neste trabalho, o NIR foi utilizado para a determinação do teor de umidade em produtos agrícolas, provocando uma revolução no uso da técnica. Além da utilização da refletância difusa, esta pesquisa foi a primeira a realizar uma determinação quantitativa, utilizando simultaneamente medidas em mais de um comprimento de onda (análise multivariada), contrapondo a utilização clássica de apenas um comprimento de onda através da Lei de Beer (Bokobza, 1998).

Após os trabalhos de Karl Norris, a espectroscopia no NIR foi fortemente impulsionada nas décadas de 80 e 90 pelo avanço da instrumentação relacionada à técnica e desenvolvimento dos microcomputadores, participando do nascimento da Quimiometria, área voltada para análise multivariada (Scafi & Pasquini, 2001).

Atualmente, a espectroscopia no NIR tem sido frequentemente aplicada como um método analítico que fornece resultados eficientes para determinação de moléculas orgânicas e variáveis qualitativas. Esta técnica está presente em praticamente todas as áreas, devido ao nível de desenvolvimento que esta tecnologia atingiu nos últimos anos. Para se ter uma idéia da ampla diversidade de aplicações da espectroscopia no NIR, os setores de maior utilização da técnica incluem áreas como agrícola, médica, têxtil, cosméticos, polímeros, tintas, ambiental, petroquímica, farmacêutica e florestal.

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

Por outro lado, a espectroscopia no NIR apresenta uma série de vantagens como, por exemplo: determinações diretas (sem pré-tratamento) na amostra; obtenção rápida de resultados (em intervalos de tempo da ordem de minutos); possui um instrumental simples sendo possível de ser transportado a longas distâncias, visando seu uso em operações de fiscalização, a verificação da autenticidade de amostras existentes nas mais diversas formas; pastas, líquidas e sólidas, cujas espécies de interesse estejam presentes nos mais diversos teores; quantificação de forma segura, rápida, com simplicidade e confiabilidade metrológica; realiza análises não-destrutivas; análises “*on-line*” ou em tempo real. (Scafi, 2005).

1.3 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA

A aplicação de métodos quimiométricos tem se difundido nas mais diversas áreas da química e ciências afins. Os desenvolvimentos de novos instrumentais aplicados aos laboratórios de pesquisas, passaram a fornecer uma grande quantidade de informações, o que criou a necessidade do desenvolvimento de uma ferramenta estatística sofisticada que pudesse ser aplicada a análise desses dados. Este grande número de informações e tal necessidade, aliados a uma facilidade crescente de acesso a microcomputadores, deu origem ao crescimento da quimiometria (Otto, 1999).

O termo quimiometria foi utilizado pela primeira vez por químicos, nos anos setenta, que assim se intitularam, formalizando uma área de estudo de aplicação de métodos matemáticos às ciências químicas. O primeiro a se autodesignar parece ter sido S. Wold (Umea University – Suécia), que trabalhava em métodos de reconhecimento de padrões (Borges, 2001).

A quimiometria divide-se em algumas áreas principais, muito pesquisadas e aplicadas atualmente como: processamento de sinais analíticos, planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento e classificação de padrões, calibração multivariada, monitoramento e modelagem de processos multivariados e métodos de inteligência artificial (Otto, 1999).

1.4 ORGANIZAÇÃO DOS DADOS

Para que o tratamento quimiométrico possa ser aplicado, é necessário que os dados do sistema analisado estejam organizados em matrizes. Os espectros individuais das amostras são dispostos em uma matriz X ($n \times m$), na qual as linhas correspondem às amostras e as colunas são aos valores de medidas de intensidade em cada número de onda, denominadas de variáveis **independentes**. A disposição dos dados em uma matriz X pode ser observada na Figura 2:

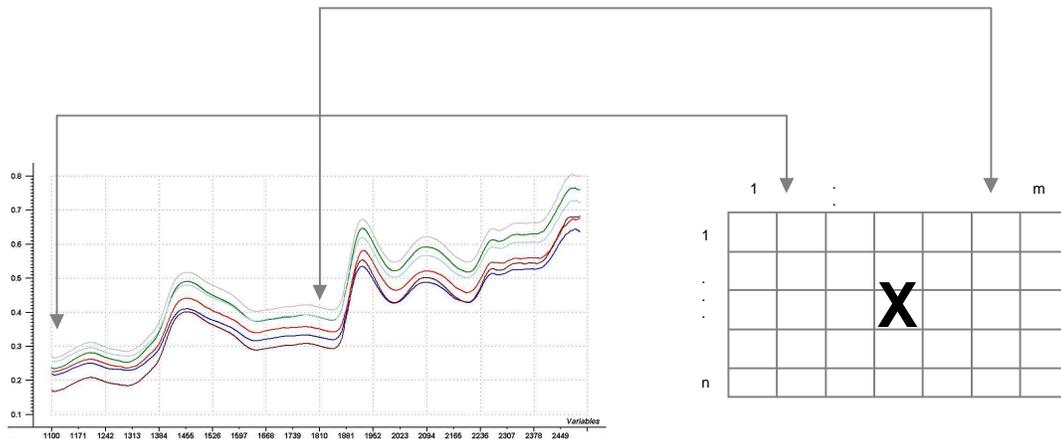


FIGURA 2. CONSTRUÇÃO DA MATRIZ X A PARA CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA.

FONTE: O autor (2008).

Os valores das propriedades de interesse a serem estimadas são dispostos em uma matriz Y , cujas variáveis são denominadas **dependentes** (Ferreira et al., 1999).

Outra etapa prévia importante num tratamento de dados é a etapa do pré-tratamento. Muitas vezes os dados são expressos em grandezas diferentes, ou apresentam muitos ruídos, e dependendo do tipo de informação que se deseja extrair, isto poderá ou não comprometer a análise. Um tratamento prévio dos dados muitas vezes resolve este tipo de problema (Johnson & Wichem, 1998).

1.5 PRÉ-TRATAMENTO DE DADOS

Medidas em diferentes unidades e variáveis com diferentes variâncias podem afetar a distribuição e uniformidade dos dados espectrais. Este fato pode ocasionar dificuldade na análise dos dados, interferindo na extração de informações relevantes, bem como na sua interpretação (Ferreira et al.,1999). Deste modo, há a necessidade de tratar os dados a serem analisados por meio de pré-tratamentos.

Os espectros adquiridos neste trabalho sofreram algum tipo de operação matemática antes da calibração propriamente dita, objetivando a melhora dos resultados finais.

-Correção da linha de Base (*Baseline*): os espectros podem ter desvios da linha base, um método para este tipo de correção é o *Offset*, subtrai-se de cada variável do espectro um único valor (1a. Variável) ou a média de uma faixa de variáveis.

- MSC (Correção de Espalhamento de Luz, do inglês, *Multiplicative Scatter Correction*): corrige o efeito do espalhamento da luz presente nos espectros obtidos por técnicas de reflexão, causados, principalmente, pela falta de homogeneidade ótica das amostras. A partir do espectro médio (x_m) proveniente do conjunto de calibração, estimam-se por regressão para cada espectro individual (x_i) os parâmetros a_i e b_i , como demonstrado na Figura 3 (SABIN et al., 2004; POPPI, 2004).

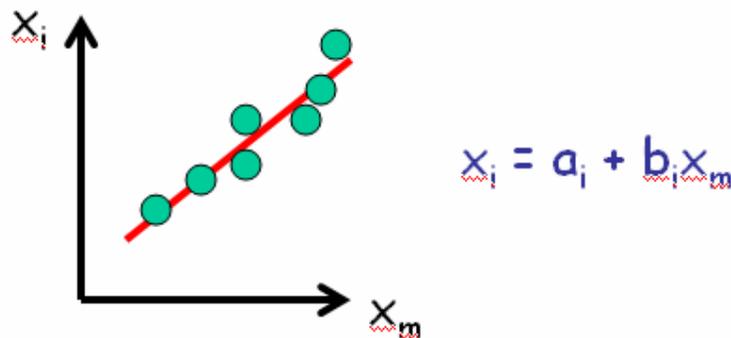


FIGURA 3. BASE DO MÉTODO DO PRÉ-TRATAMENTO DE CORREÇÃO DE ESPALHAMENTO MULTIPLICATIVO (MSC).

FONTE: Poppi (2004).

1.6 MÉTODOS DE ANÁLISE MULTIVARIADA

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

1.6.1. Análise Exploratória

Ao se deparar com um conjunto de dados, principalmente aquele muito extenso, é necessário uma análise prévia inicial para avaliar -se a qualidade das informações disponíveis.

Os métodos de análise exploratória têm por objetivo fazer a avaliação inicial dos dados para descobrir que tipo de informação pode-se extrair deles, e assim definir as diretrizes para um tratamento mais aprofundado. Isto é feito através da utilização de algoritmos que permitem reduzir a dimensão dos dados, ou organizá-los numa estrutura que facilite a visualização de todo o conjunto, de forma global. Para realizar esta análise inicial, os dois métodos estatísticos mais conhecidos são a Análise por Componentes Principais (PCA) e a Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA) (Malinowski, 1991).

Nesta revisão trataremos somente da PCA, que foi utilizada no tratamento dos dados a serem apresentados neste trabalho.

1.6.2 Análise por Componentes Principais (PCA)

A análise por componentes principais (PCA) é um dos métodos mais comumente empregados na análise de informações (Ferreira, 2002).

O método PCA pode ser aplicado nas variáveis da matriz X que apresentam alto grau de colinearidade. Como consequência, informações redundantes e a pequena variabilidade de ruídos podem ser removidos (Martens & Tormod, 1989).

Quando aplicamos um algoritmo de PCA num conjunto de variáveis, como por exemplo, espectros no infravermelho, o conjunto original destas variáveis é substituído por um novo conjunto de variáveis denominado de Componentes Principais (CPs). A principal característica deste novo conjunto é a ortogonalidade, porém o mesmo é facilmente reconstruído a partir da combinação linear das variáveis originais (espectros). Como vantagem, o novo conjunto de variáveis (CPs), geralmente concentra a maior parte da informação (variância) em poucas variáveis, diminuindo assim a dimensionalidade dos dados, sem perda significativa da informação química.

Cada componente principal tem um autovetor e um autovalor em particular. Os autovetores representam os vetores que explicam a máxima variância, que darão à direção dos novos eixos ou fatores.

As componentes principais são determinadas com base no critério de máxima variância. Cada subsequente componente principal descreve um máximo de variância, que não é modelada para formar a componente anterior. De acordo com esta afirmação, a primeira componente principal contém mais informação que a segunda componente, que por sua vez, contém mais informação que a terceira, desta forma sucessivamente.

As componentes principais podem fornecer a percentagem de variância contida em cada fator. Todas as componentes juntas em um modelo fornecem 100% de variância e a maior percentagem é explicada pela primeira componente principal.

O princípio da PCA é a aproximação da matriz original \mathbf{X} em um produto de duas matrizes menores: a matriz de *loadings* \mathbf{L} e a matriz de *scores* \mathbf{T} , dadas pela equação 1:

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \mathbf{P}^T \quad (1)$$

As colunas em \mathbf{T} são os vetores *scores* e as linhas em \mathbf{P} são chamadas de vetores *loadings* (ambos os vetores são ortogonais). Em termos geométricos, os *scores* são as novas coordenadas para o novo sistema de eixos e contém informações a respeito das amostras. Os *loadings* fornecem a direção dos eixos ou componentes principais e estão relacionados com informações sobre as variáveis (Otto, 1999).

1.6.3 Mínimos Quadrados Parciais (PLS – *Partial Least Squares*).

O método PLS é um método de regressão que fornece modelos que relacionam os blocos de variáveis **X** e **Y**. Deste modo, as informações das medidas espectrais e das concentrações ou propriedades são utilizadas simultaneamente na fase da calibração.

É baseado no método PCA e utiliza as componentes principais para modelar os diferentes analitos e interferências nos dados de **X**.

A regressão através do método PLS pode solucionar problemas de colinearidade, com satisfatória habilidade de previsão. Por este motivo esta técnica é adequadamente aplicada em dados espectrais. As informações das variáveis são comprimidas, tornando-se mais robustos e como consequência, os modelos são mais fáceis de serem interpretados e os ruídos espectrais podem ser mantidos fora do modelo, na forma de resíduos (Martens & Tormod, 1989).

A construção dos modelos PLS baseia-se nas propriedades do algoritmo NIPALS. O modelo simplificado consiste em uma regressão entre os *scores* das matrizes **X** e **Y**. O modelo PLS é considerado primeiramente como uma relação externa entre as matrizes **X** e **Y** individualmente e subseqüentemente como uma relação interna que relaciona as duas matrizes (**X** e **Y**).

A relação externa para **X** pode ser expressa como a somatória das novas matrizes, originadas da decomposição de **X**:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TPT}' + \mathbf{E} = \sum \mathbf{tpT} + \mathbf{E} \quad (2)$$

E a relação externa de **Y** segue o mesmo caminho:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQT}' + \mathbf{F} = \sum \mathbf{uqT} + \mathbf{F} \quad (3)$$

Onde: **T** e **U** são matrizes relacionadas com os *scores* e **PT** e **QT** estão relacionadas com os *loadings*. **E** e **F** são as matrizes de resíduos.

A relação interna está baseada na correlação entre os scores de \mathbf{X} e \mathbf{Y} , obtendo-se a expressão descrita por 4:

$$\mathbf{U} = \mathbf{bT} + \mathbf{e} \quad (4)$$

Na qual, \mathbf{b} é o coeficiente de regressão e \mathbf{e} é o vetor de resíduos. Deste modo, \mathbf{Y} pode ser calculado a partir de \mathbf{U} , representado pela equação 5:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{bT QT}' + \mathbf{F} \quad (5)$$

Se as variáveis latentes para \mathbf{X} e \mathbf{Y} forem calculadas separadamente, pode haver uma relação não satisfatória. Para atenuar este problema e melhorar a relação linear entre \mathbf{t} e \mathbf{u} , as variáveis latentes podem ser levemente rotacionadas.

No método PLS \mathbf{u} e \mathbf{t} não são calculados independentemente. Apesar de apresentar um modelo matemático complexo, o método PLS é atualmente muito empregado em análises quantitativas, fornecendo bons resultados (Haaland & Thomas, 1988).

A regressão baseada em PLS segue as etapas de calibração (na qual são utilizados os espectros de absorção das amostras do conjunto de calibração para a construção de um modelo matemático que melhor ajuste os dados espectrais aos valores de referência do parâmetro desejado); a validação interna (que avalia o erro de previsão de amostras que pertencem ao conjunto de calibração, também conhecida como validação cruzada); e validação externa (na qual se avalia o poder de previsão do modelo construído utilizando amostras externas ao conjunto ou que não participaram da etapa de calibração). Esse último conjunto de amostras é conhecido também como conjunto de validação (Scafi, 2005).

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

O método PLS foi utilizado neste trabalho na confecção de modelos de previsão para as variáveis Massa Específica Básica e Resistência a Flexão.

1.6.3.1 Algoritmo Kennard-Stone

A divisão de um conjunto entre amostras de calibração e validação deve ser realizada, de tal maneira, que as amostras de validação sejam bem representadas pelas amostras de calibração (Valderrama, 2005).

Para este trabalho, a separação do conjunto de dados entre os conjuntos de calibração e validação foi realizada através do Algoritmo de Kennard-Stone por se tratar de um algoritmo que seleciona as amostras com base em suas distâncias, é de fácil aplicação, além do que consiste em uma alternativa viável para cumprir o objetivo almejado.

Um algoritmo clássico é o Kennard-Stone (Kennard & Stone, 1969) que começa selecionando as duas amostras com a maior distância Euclidiana entre si no espaço X. Para cada uma das amostras restantes, calcula-se a distância mínima com respeito às amostras já selecionadas. Feito isso, a amostra com a maior distância mínima é retida, e o procedimento é repetido até que um determinado número de amostras seja selecionado (Honorato et al., 2007).

1.6.3.2 Número de Variáveis Latentes

A determinação do número variável latentes é um fator relevante para a qualidade do modelo elaborado quando se utiliza uma técnica de calibração baseada no método PCA, como é o caso do PLS. Existe para cada modelo um número ótimo de fatores, com informações suficientes para o modelamento, sem causar o efeito de superajustamento ou “*overfitting*”, causado principalmente por um número excessivo de fatores no modelo. O superajustamento é indesejável, pois pode incluir informações irrelevantes como ruídos e interferências e também pode apresentar baixa habilidade de previsão. Por outro lado, a inclusão de um número muito baixo de fatores pode deixar de modelar muitas informações importantes ocasionando o efeito de “*underfitting*” ou ajustamento inferior.

O número ideal de fatores ou variáveis latentes é dado pelo menor erro de previsão possível. Para a determinação do número correto de variáveis latentes (LV), do inglês *Latent Variables*, o método mais utilizado consiste no método de Validação Cruzada (CV – do inglês, *Cross Validation*). Tal método é baseado na habilidade de previsão de um modelo construído por parte de um conjunto de dados, seguido pela previsão do restante do conjunto de dados, que é realizada pelo modelo construído (Martens & Tormod, 1989).

O cálculo é realizado para o número de componentes selecionadas, e os resultados de SECV são apresentados em um gráfico em função do número de LV. O comportamento típico para esses gráficos é a observação de um mínimo ou um patamar, que indica a melhor dimensionalidade do modelo de regressão, ou seja, o melhor número de LV que produziu o menor erro de previsão sem perda significativa da variância dos dados (Niemeyer et al., 1992).

1.6.3.3 Eficiência dos modelos

A eficiência dos modelos de calibração multivariada pode ser avaliada pelo cálculo dos valores da raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE – do inglês, *Root Mean Square Error*).

Tais valores expressam a exatidão do modelo, ou seja, a proximidade entre o valor calculado pelo modelo (y_{prev}) e o valor verdadeiro ou obtido por um método de referência (y_{real}), definidos como:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{prev} - y_{real})^2}{n}} \quad (6)$$

sendo n o número de amostras.

RMSEC, ou simplesmente SEC (*Standard Error of Calibration*), é o RMSE calculado a partir das amostras de calibração, isto é, uma medida do erro na modelagem. SECV a partir das amostras da validação cruzada e SEP das amostras do conjunto de previsão (Niemeyer et al., 1992).

Outros critérios considerados para avaliar a habilidade de previsão de um modelo é o coeficiente de correlação (R^2) e a Relação de desempenho do Desvio (RPD), obtida pela relação entre o desvio dos dados obtidos por análise convencional (Sdev) pelo erro padrão da validação cruzada (SECV) é outro critério bastante usado. Fornece uma padronização do erro padrão da previsão e torna possível a comparação de diferentes propriedades (Willians & Sobering, 1993).

1.6.3.4 Detecção de Amostras Anômalas – *Outliers*

Anomalias são elementos muito diferentes ou que apresentam erros grosseiros quando comparados à maioria dos dados. Por este motivo é necessária a identificação e eliminação destes elementos já no processo de calibração, pois caso contrário pode-se obter um modelo não representativo. Estas amostras anômalas também podem ser encontradas nos dados utilizados para a previsão do modelo.

Nas últimas décadas, métodos estatísticos robustos têm sido desenvolvidos a partir da identificação e remoção automática das anomalias. No entanto, tal procedimento deve ser tomado com alguma cautela, pois algumas vezes a presença de uma amostra diferente das demais pode conter, ao invés de erros, informações importantes que não são encontradas nos outros dados e, dessa forma, sua presença irá contribuir muito para o desenvolvimento do modelo (Martens & Tormod, 1989).

Os métodos utilizados para detecção e eliminação de anomalias neste trabalho foram baseados nos estudos de “*leverages*” e análise residual, seguindo as recomendações da norma ASTM E 1655-00.

1.6.3.5 Seleção de Variáveis

As técnicas espectroscópicas geralmente originam um grande número de variáveis, tornando o processo de regressão muito demorado. Além disso, algumas variáveis contêm informações que não são pertinentes ao analito (ruídos) ou podem ser colineares (informações redundantes). Adicionalmente, existem regiões espectrais, nas quais as variações das concentrações de um determinado composto não causam variações nos valores de absorvância.

Deste modo, a habilidade de previsão do modelo de calibração é afetada pelo excesso de variáveis, podendo ter seu desempenho diminuído. Em contrapartida, a escolha das regiões espectrais ou de variáveis específicas pode melhorar a eficiência dos modelos de calibração. Os benefícios da seleção da região espectral adequada relacionam-se com a estabilidade do modelo de calibração em relação à colinearidade, como também na interpretação das relações entre modelo e composição da amostra (Jiang et al., 2002).

Existem vários procedimentos para a seleção de regiões espectrais. Muitos trabalhos vêm usando alguns desses métodos: o Algoritmo Genético, Algoritmo das Projeções Sucessivas (Lucato, 2005), método de mínimos quadrados parciais por intervalos (iPLS – do inglês, *Interval Partial Least Square*) (Munck, 2005), o método de eliminação de variáveis não informativas por mínimos quadrados parciais (UVE-PLS – do inglês, *Elimination of Uninformative Variables in Partial Least Square*) (Abrahamsson et al., 2003).

Para desenvolvimento deste trabalho será utilizado o método iPLS, que é uma extensão iterativa para o PLS, que desenvolve modelos locais PLS em subintervalos equidistantes de toda a região do espectro.

O principal objetivo deste método é prever informação relevante nas diferentes subdivisões do espectro global, de forma a remover as regiões espectrais cujas variáveis se apresentam como supostamente de menor relevância e/ou interferentes. A partir deste ponto, um novo modelo PLS é construído a partir das variáveis selecionadas (Norgaard et al., 2000).

1.7 CLASSIFICAÇÃO DE AMOSTRAS

Ao contrário do método tradicional de regressão para prever uma ou diversas variáveis quantitativas, o método de classificação de variáveis é útil quando a resposta é uma variável categórica que pode ser interpretada em termos de diversas classes às quais determinadas amostras podem pertencer.

O principal objetivo da classificação é identificar com segurança que determinada amostra pertence a determinado grupo de amostras com características semelhantes em uma população.

O método utilizado neste trabalho para caracterização de grupos de amostras foi o SIMCA (do inglês "*Soft Independent Modeling of Class Analogy*").

1.7.1 SIMCA

O SIMCA é um método de reconhecimento de padrões baseados na similaridade. Ela considera para a classificação informações da distribuição da população, estima um grau de confiança da classificação e pode prever novas amostras como pertencentes a uma ou mais classes ou nenhuma classe.

Classificações de amostras externas a um modelo PCA construído são possíveis através de uma classificação SIMCA. Este modelo SIMCA incorpora o universo dos espectros de amostras conformes. A classificação de qualquer outro espectro como pertencendo a esse modelo revela que seu espectro é muito semelhante ao espectro obtido nas amostras conforme.

Sua construção é a partir de modelos baseados em componentes principais, no qual cada classe corresponde a um conjunto de treinamento. Um número ótimo de componentes principais é determinado independentemente para cada classe e o modelo final é obtido através da definição da fronteira entre cada PCA modelado. Como consequência, uma hipercaixa com tantas dimensões quantas forem o número de CPs mais adequados para cada classe é obtida. Uma vez definidas as hipercaixas é importante verificar se existem classes com sobreposição. O poder de discriminação dos modelos SIMCA se baseia na não existência de sobreposição entre duas classes diferentes, bem como na maior distância interclasses possível. A classificação de uma amostra externa àquelas empregadas na modelagem SIMCA é baseada nas diferentes projeções possíveis

no espaço dos escores, avaliando-se se a mesma encontra-se dentro das fronteiras definidas para a respectiva classe em todas as projeções obtidas (Sabin et al., 2004; Tominaga, 1999; Barros Neto, 2006).

Os métodos matemáticos utilizados no SIMCA estão baseados no cálculo da distância da amostra ao modelo, que é a variância residual para cada amostra da classe q (S_i) e da variância residual total (S_o). Então é aplicado um teste F para verificação da posição da amostra no modelo. Este valor é comparado com um valor crítico tabelado de F para um determinado nível de probabilidade e graus de liberdade, determinando a classificação ou não da amostra no modelo.

O SIMCA operado pelo Unscrambler fornece como resultado de uma classificação, uma tabela de onde são mostradas com asteriscos, as amostras que são classificadas e à que classes estas amostras pertencem. Ele também fornece como resultado possibilidades de gráficos, como o de S_i/S_o vs $Leverage$ (H_i). No gráfico de S_i/S_o x $Leverage$ (H_i), S_i/S_o é a distância relativa da nova amostra ao modelo (Desvio padrão residual) e H_i é a projeção da distância da amostra ao centro do modelo. A amostra é considerada como pertencendo à classe modelada se ambas as distâncias medidas S_i/S_o e H_i forem menores que um valor crítico de distância da classe modelada. O resultado é fornecido para cada classe separadamente. Quando uma nova amostra obtém valores de distâncias superiores aos valores estipulados para cada classe, a amostra é classificada como não pertencendo a nenhuma classe. Este tipo de classificação é normalmente realizada com uma confiabilidade de 95 % de um resultado correto (Significância de 5 %) (Scafi, 2005; The Unscrambler, 1997).

1.8 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA NO SETOR DE BASE FLORESTAL

As propriedades tecnológicas da madeira e de seus derivados são determinadas através de uma série de ensaios que envolvem diferentes técnicas analíticas, geralmente estes ensaios são feitos por amostragem ou usando métodos manuais que na maior parte são destrutivos. Apesar dos resultados obtidos por estas técnicas serem considerados bons para avaliação da qualidade da madeira, na maioria dos casos, as metodologias e as técnicas empregadas são antigas e em certos casos, fazem uso de diversas operações, das quais muitas laboriosas.

Com o desenvolvimento de novas e sofisticadas técnicas instrumentais, metodologias de caracterização que possibilitam análises em tempo real (*on-line*) e a determinação de várias propriedades simultaneamente, vêm se tornando corriqueiras.

O uso da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) se tornou um método rápido para previsão das propriedades da madeira (Schimleck et al., 2007). Um grande número de pesquisas vêm sendo conduzidas no Setor de Base Florestal, com resultados satisfatórios.

Inicialmente esta tecnologia foi aplicada em pesquisas para a indústria de polpa e papel, Birkett e Gambino (1989) na África do Sul calibraram modelos para estimar o número kappa de diferentes tipos de polpas de processos Kraft e os coeficientes de correlação variaram de 0,89 a 0,93. Wright et al. (1990) com polpas de 14 espécies de *Pinus* calibraram modelos para previsão do rendimento e o conteúdo de celulose os R^2 obtidos foram de 0,66 e 0,73 respectivamente. Muitos trabalhos avaliaram estas propriedades com Antii (1999) avaliou a determinação do número Kappa em celulose e Raymond et al.(2001) avaliaram o rendimento da polpa celulósica.

Desde então, seu potencial foi reconhecido por todo Setor Florestal. Em todos os segmentos vêm sendo desenvolvidas pesquisas com técnicas espectroscópicas. Schultz e Burns (1990) compararam os equipamentos FTIR e o NIR para calibrar modelos para previsão das propriedades químicas da madeira. Através de serragens de *Pinus taeda* e *Liquidambar styraciflua* demonstram que o NIR foi uma técnica mais rápida e apresentaram valores superiores para a predição do teor de celulose, lignina e hemicelulose.

Baillères et al. (2002) a partir de amostras de madeira moída de 200 híbridos de *Eucalyptus urophylla* e *Eucalyptus grandis* calibraram também modelos para do teor de lignina e obtiveram RPD de 2,3, SEC = 0,29 e SECV= 0,37.

Sefara et al.,(2000), desenvolveram modelos para predição do rendimento da polpa celulósica para diferentes tipos de amostragem de clones de *Eucalyptus grandis* da África do Sul. O melhor coeficiente de correlação foi de 0,89 para os espectros coletados em madeira sólida (cunhas).

Rials et al. (2002) usou a técnica para a previsão das propriedades mecânicas de painéis MDF, predizendo com altos índices de correlação o MOE (Módulo de Elasticidade) e MOR (Módulo de Ruptura) de painéis MDF (*Medium Density Fiberboard*), destacando esta metodologia capaz de monitorar o processo e o controle de qualidade.

Muitas pesquisas vêm demonstrando a possibilidade que estas medidas espectroscópicas têm para predizer propriedades da madeira. Há modelos de calibração desenvolvidos para a previsão das mais variadas espécies e propriedades.

Thumm e Meder (2001) com amostras de *Pinus radiata* e espectros obtidos na face tangencial na região de 400 a 2500 nm desenvolveram modelos de calibração para predição da propriedade mecânica de compressão e obtiveram coeficiente de correlação de 0,74 para os espectros pré-tratados com 1ª derivada.

Schimleck et al. (2001a) demonstraram a possibilidade de calibraram modelos com um grande número de espécies para predição do ângulo microfibrilar, a massa específica e a dureza e os resultados evidenciaram a possibilidade de previsão do modelo calibrado para muitas espécies.

Schimleck e Evans (2002a) determinaram o ângulo microfibrilar através do equipamento de Raio-X (SilviScan-2) de amostras de *Pinus radiata*. Posteriormente calibraram modelos a partir de espectros NIR para predição desta propriedade com excelentes valores de R².

Com espectros obtidos na madeira sólida de *Pinus*, Kelley et al. (2004a) desenvolveram modelos para predição das propriedades químicas e mecânicas. Ao trabalharem com o espectro todo, na faixa de 500 a 2400 nm, os coeficientes de correlação para o MOE e MOR foram de 0,85 e 0,77. Uma posterior seleção espectral foi definida na faixa de 650 a 1150 nm e os novos modelos de calibração

apresentaram resultados bem similares ao já calibrados.

Kelley *et al.* 2004b desenvolveram modelos para previsão do MOE e MOR de seis espécies, demonstraram que através de um único modelo é possível prever estas propriedades das diferentes espécies. Para o modelo desenvolvido com quatro das seis espécies obtiveram R^2 de 0,87 e 0,88 para MOE e MOR respectivamente.

Via (2004) realizou uma vasta pesquisa com a espectroscopia no infravermelho próximo, através de amostras de *Pinus palustris* desenvolveu modelos para previsão das propriedades físicas, mecânicas e anatômicas. Além de avaliar a influência de amostras contaminadas por fungos manchadores nos modelos.

Jones *et al.* (2005) avaliaram amostras de *Pinus taeda* quanto ao ângulo microfibrilar, a massa específica básica e a compressão. Foram desenvolvidos modelos com diversos pré-tratamentos e os coeficientes de correlação para predição destas propriedades variaram de 0,93 a 0,79.

Com amostras de *Pinus taeda* Schimleck *et al.* (2007) avaliaram a qualidade dos modelos para previsão do ângulo microfibrilar a partir de espectros obtidos na face tangencial da madeira, os resultados foram o R^2 de 0,81 e RPD de 2,23.

No Brasil as pesquisas com estas técnicas também estão bem diversificadas: Nisgoski (2005) avaliou o NIR no estudo de características da madeira e do papel de clones de *Pinus taeda* L. As melhores correlações dos dados foram obtidas para massa específica básica e comprimento dos traqueóides axiais.

Abrahão (2005) com o uso de assinaturas espectrais de UV-Vis-NIR da madeira sólida de *Eucalyptus urophylla* combinada à ferramenta quimiométrica PCR encontrou R^2 0,89 e RMSEP de 5% para a propriedade massa específica básica.

Barcellos (2007) trabalhou com NIR para determinação das propriedades do carvão vegetal. Sete nativas e cinco do gênero *Eucalyptus* foram avaliadas, obtendo-se bons fatores de correlação para previsão de teores de carbono fixo, materiais voláteis e poder calorífico.

Samistraro (2008) com o uso da espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) e técnicas de análise multivariada obteve significativas correlações para as propriedades químicas de polpa celulósica e propriedades físicas do papel *kraft* de escala industrial.

Hein (2008) avaliou diferentes tipos de amostragens, desde discos até serragem com diferenças granulométricas, de *Eucalyptus urophylla* para previsão de propriedades químicas e físicas, ajustando eficazes modelos de calibração.

Muitas das pesquisas desenvolvidas já foram registradas como patentes. Engström et al. (1999) patentaram a utilização de técnicas espectroscópicas combinadas à calibração multivariada para predição das propriedades da madeira, vislumbrando sua utilização para monitorar processos industriais de painéis.

Meglen et al. (2003) registraram que através da espectroscopia VIS/NIR é possível desenvolver modelos para predição das propriedades mecânicas tanto para amostras de madeira como até mesmo para árvores ainda no plantio.

Cowan et al. (2007) desenvolveram uma metodologia baseada na técnica de espectroscopia no infravermelho para monitorar a condição da colagem de painéis estruturais de madeira.

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

1.9 ESPECTROSCOPIA ÓPTICA E A MADEIRA

Como já mencionado, as medidas espectroscópicas medem a interação da radiação com as ligações químicas dos constituintes de uma amostra.

Na madeira tem-se as variações nas propriedades decorrentes da idade da árvore, transição cerne/alburno, transição madeira juvenil/adulta e, ainda, lenho tardio/inicial que resultam numa variabilidade na resposta espectral de sua superfície. Considerando-se que tais transições implicam em variações simultâneas na sua composição química, os espectros são expressões dessa composição e estrutura da madeira e, portanto, devem possuir informações acerca de tais características. E como os valores das propriedades para quais serão ajustados os modelos de calibração, são também expressões dessas ponderações, pode-se afirmar que há coerência no estudo das correlações entre as tais propriedades (Abrahão, 2005).

O que torna possível a previsão das propriedades não químicas da madeira, como massa específica, módulo de elasticidade, ângulo microfibrilar é o fato que todas estas propriedades sofrem alguma influência da constituição química da madeira (Hein, 2008). Um exemplo é a relação entre os comprimentos de onda associados à celulose, ângulo microfibrilar e módulo de elasticidade (MOE) (Schimleck *et al.* 2001ab).

Capítulo 3

ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PARA PREVISÃO DA MASSA ESPECÍFICA E RESISTÊNCIA A FLEXÃO ATRAVÉS DE LÂMINAS DE MADEIRA DE *Pinus spp.*

1 INTRODUÇÃO

No Brasil o controle de qualidade nas indústrias de compensados e laminados são realizadas a partir das variáveis do processo de produção, da avaliação qualitativa (visual das chapas) e pela determinação das propriedades físico-mecânicas. As principais propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos com a madeira de pinus referem-se aos resultados de pesquisas realizadas a nível laboratorial e, portanto, são apenas indicativos utilizados como referencial. Na prática esses métodos são considerados ineficientes para uma produção em larga escala, uma vez que estes ensaios não podem ser feitos na totalidade da produção. Gerando problemas na qualidade de seus produtos que muitas vezes não atendem a conformidade dos padrões requeridos internacionalmente. Para garantir essa qualidade o ideal seria um procedimento não destrutivo capaz de classificar as lâminas, que compõem o compensado, em função de suas propriedades.

Dentre os avanços tecnológicos recentes no que tange ao monitoramento de processos, destaca-se o uso da técnica de espectrofotometria de infravermelho próximo que vem sendo aplicada no acompanhamento de variáveis de diferentes processos industriais. Sendo também uma técnica já consagrada para a previsão das propriedades físico-mecânicas em madeiras (Hoffmeyer e Pedersen 1995; Schimleck et al. 2001ab; Gindl et al. 2001; Thumm e Meder, 2001; Schimleck et al. 2002ab; So et al. 2002; Schimleck et al., 2003ab; Kelley et al., 2004; Jones et al., 2005).

Monitorando uma propriedade física, como a massa específica que é resultante da combinação das características anatômicas, químicas e mecânicas. Pode-se montar painéis compensados, a partir de lâminas com qualidade pré-estabelecidas, assegurando um padrão de confiabilidade. Contribuindo desta forma para os programas estratégicos destas indústrias.

Visando esses aspectos, este trabalho tem como objetivo estabelecer modelos que correlacionem as propriedades de massa específica e de flexão estática de lâminas de madeira de *Pinus spp.*, através da espectroscopia no infravermelho

Para alcançar o objetivo geral, alguns objetivos específicos foram propostos:

- Determinação da massa específica básica e flexão estática, expressa em MOE, através dos seus métodos convencionais de análises e pela espectroscopia no infravermelho próximo;
- Construção de modelos de Calibração multivariada empregando o método de regressão por PLS e por seleção de faixas espectrais, iPLS, para quantificação das propriedades analisadas.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

A coleta de amostras deste trabalho foi realizada na Indústria de Compensados e Laminados Lavrasul, localizada na cidade de Canoinhas, no Estado de Santa Catarina. No processo industrial desta empresa, no setor de classificação, foram coletadas aleatoriamente lâminas torneadas de madeira de *Pinus spp.* com idade aproximada de 30 anos. As lâminas coletadas provêm de diversas toras e de diferentes posições do lenho, a fim de simular toda a heterogeneidade da matéria-prima presente no processo industrial (Figura 4).



FIGURA 4. INDÚSTRIA DE COMPENSADOS E LAMINADOS LAVRASUL
DETALHE, SISTEMA DE INSPEÇÃO DE QUALIDADE DE LÂMINAS
VISUAL.

FONTE: O autor (2008).

As lâminas foram acondicionadas e transportadas para a Universidade Federal do Paraná. No Laboratório de Usinagem da Madeira foram confeccionados os corpos-de-prova com dimensões 185 x 24 x 2 mm (Figura 5).



FIGURA 5. CORPOS-DE-PROVA CONFECCIONADOS COM DIMENSÕES 185 X 24 X 2 mm.

FONTE: O autor (2008).

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Obtenção dos espectros no Espectrofotômetro NIR 900 PLS

Os corpos-de-prova foram climatizados em um ambiente controlado (20 °C \pm 3 °C de temperatura e 65% \pm 1% de umidade relativa), até atingirem a umidade de aproximadamente 12%. Nessa situação, no Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira foram obtidos os espectros em espectrofotômetro de infravermelho próximo, NIR 900 PLS, marca FEMTO, tendo como referência interna uma placa de teflon e equipado com uma fonte de luz de filamento de tungstênio e monocromador com rede de difração contínua. A aquisição dos espectros deu-se no modo de refletância difusa ($\log 1/R$) na faixa de 1100 – 2500 nm com varreduras em 1 em 1 nm, através do software FemWin 900 (Figura 6).

Um total de 312 amostras foi analisado. Foram obtidos os espectros na região do infravermelho próximo de cada amostra, seguido pelas análises convencionais.

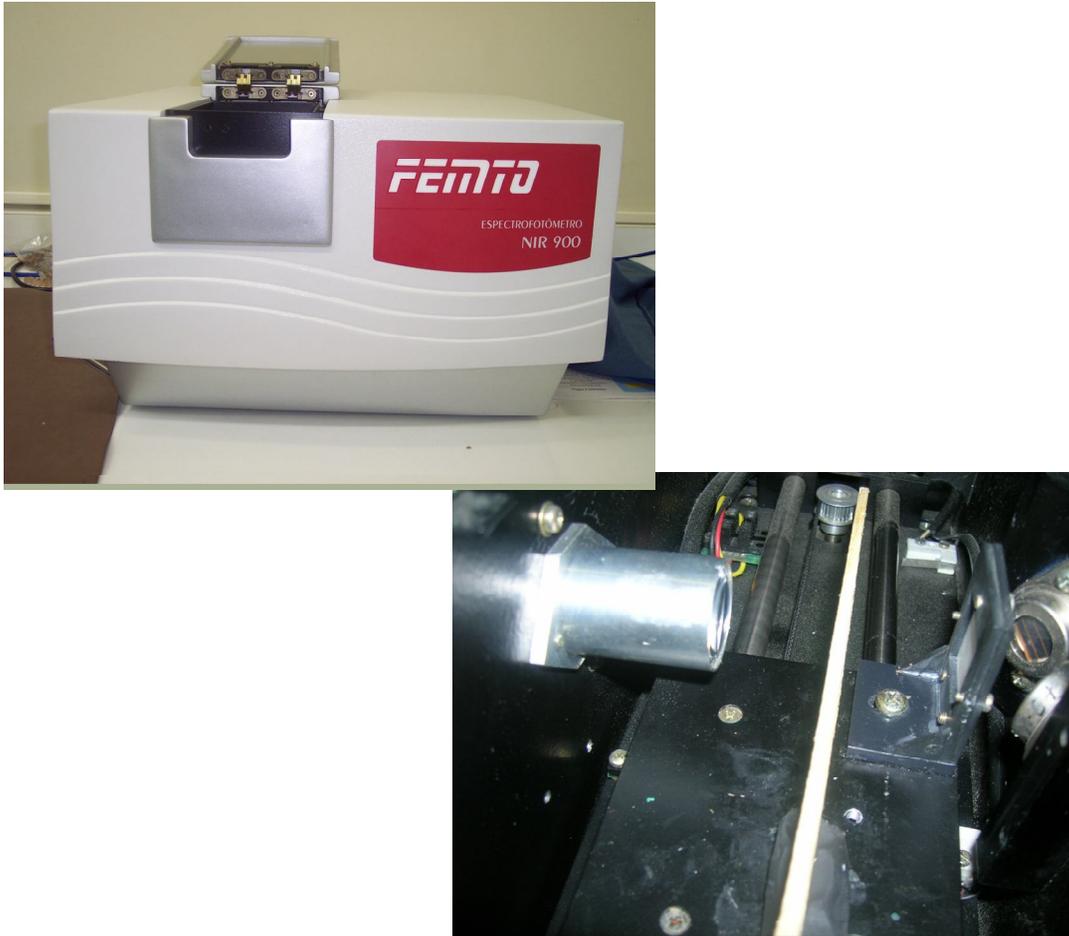


FIGURA 6. ESPECTROFOTÔMETRO DE BANCADA FEMTO NIR 900, DETALHE ADAPTAÇÃO DO EQUIPAMENTO PARA COLETA DOS DADOS.

FONTE: O autor (2008).

2.2.2 Caracterização Física e Mecânica da Madeira

Para o ensaio de flexão estática, os procedimentos de confecção, condicionamento e ensaio seguiram a recomendação da norma ASTM D 790-96 norma elaborada para compósitos. Este ensaio foi realizado para as 312 amostras, com o uso de uma máquina universal de ensaios EMIC, servo-controlada, com capacidade de 20 toneladas.

Para a determinação da Massa Específica Básica por metodologia padrão utilizou-se o método proposto por Foelkel et al. (1972). Este método baseia-se na relação existente entre a massa específica básica e o máximo teor de umidade da madeira. A Massa Específica Básica é determinada sem haver a necessidade de se determinar o volume da amostra.

2.2.3 Construção dos Modelos de Calibração

O conjunto de dados, composto pelas 312 amostras, foi dividido em conjuntos de calibração (construção modelo) e validação (previsão) através do algoritmo de Kennard-Stone (1969). O algoritmo foi desenvolvido no programa Matlab 6.5.

Para o desenvolvimento dos modelos de calibração multivariada foi utilizado o programa quimiométrico *Unscrambler 9.7* da CAMO A.S.A. Através do método de Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS) acompanhado por validação cruzada. Para verificar melhoria na eficiência dos modelos de calibração, os espectros sofreram pré-tratamentos.

O número ideal de variáveis latentes foi avaliado pelo menor erro de previsão possível, ainda o software recomenda o número de variáveis a ser usado. Posteriormente uma seleção de variáveis através do método iPLS foi realizada.

Os conjuntos de calibração foram otimizados pela eliminação de amostras anômalas identificadas através dos resíduos *studentizados* e com *leverage* extremos. Conforme descrito na norma ASTM E1655-0.

Onde foram avaliados os erros: padrão de validação SEC – Erro Quadrático da Calibração (do inglês, *Square Error of Calibration*), padrão validação cruzada SECV – Erro Quadrático da Calibração estimado por Validação Cruzada (do inglês, *Square Error of Cross validation*), padrão de calibração SEP - Erro Quadrático da Previsão (do inglês, *Square Error of Prediction*), o coeficiente de correlação (R^2) e RPD (Relação Desvio Performance) que representa a relação entre o desvio padrão dos valores da propriedade analisada pelo método convencional pelo erro padrão da validação.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Características Físicas e Mecânicas das lâminas de Madeira

A Tabela 2 mostra os resultados obtidos através de seus métodos convencionais de análise para massa específica básica e para a flexão estática expressa no módulo de elasticidade (MOE).

TABELA 2 – ESTATÍSTICAS DOS VALORES DAS PROPRIEDADES DE MASSA ESPECÍFICA BÁSICA E A FLEXÃO ESTÁTICA PARA AS LÂMINAS AVALIADAS NO ESTUDO.

	Massa Específica Básica (kg.m ⁻³)	Flexão Estática MOE (MPa)
Mínimos	238,03	1475,00
Máximos	602,80	8964,00
Média	404,03	4401,74
Sdev	74,00	1372,9
CV (%)	18,31	31,19

Sdev – Desvio Padrão amostral, CV-Coeficiente de Variação.

FONTE: O autor (2008)

A média da massa específica básica das lâminas de madeira amostradas foi de 404,03 kg.m⁻³. O alto valor do coeficiente de variação (CV) evidencia a grande variabilidade dos dados, confirmando toda a heterogeneidade da matéria-prima presente neste processo industrial.

Comparando os valores encontrados para massa específica básica deste estudo com a literatura, observa-se que os valores estão próximos aos valores relatados para o gênero *Pinus*. Simpson e TenWolde (1999) relatam para a madeira de *Pinus taeda* massa específica básica de 540 kg.m⁻³. Klock (2000), por sua vez, encontrou valores médios de 420 kg.m⁻³ para a mesma espécie.

Para o ensaio de flexão estática, expresso no Módulo de Elasticidade (MOE), a média das lâminas de madeira amostradas foi de 4401,7 MPa. Também apresentou um alto valor no coeficiente de variação.

Os valores encontrados para Módulo de Elasticidade (MOE) neste estudo estão próximos aos valores relatados na literatura para o gênero *Pinus*. Santini et al. (2000) relata valores médios para *Pinus taeda* de 5956,10 MPa, enquanto Klock (2000) encontrou valores médios de 7025,10 MPa para *Pinus taeda* a 12% de umidade.

3.2 Espectros do Espectrofotômetro NIR 900 PLS

A Figura 7 ilustra os espectros, na região do infravermelho próximo, das lâminas de madeira para as amostras.

As bandas de absorção na região de 1100 a 1300 nm refere-se a região do terceiro harmônico do CH e do ArCH (grupos funcionais presentes na estrutura da lignina) e a segunda região de harmônicos de CH, CH₂ (grupos presentes na celulose, hemicelulose e lignina) e CH₃ (porção lignina). A região 1300 a 1600 nm refere-se ao primeiro harmônico do grupo OH (celulose, hemicelulose e água) e ROH (hemicelulose e lignina) e, também a primeira combinação dos harmônicos do CH (dos grupos CH, CH₂ e CH₃). A região 1600 a 1900 nm refere-se à região da primeira combinação dos harmônicos do CH, CH₂, CH₃ e ArCH e, trata-se da região de primeiro harmônico RCO₂H e RCO₂-R' e H₂O e segundo harmônico do C=O (hemicelulose e lignina). A região de 1900 a 2200 nm refere-se a primeira combinação de OH e banda de combinação de ROH e combinação de C-C, CHO. A região de 2200 a 2500 nm refere-se à banda de combinação de CH+CH, CH+C-C, C-C, CH, CH₂, CH₃ e H₂O.

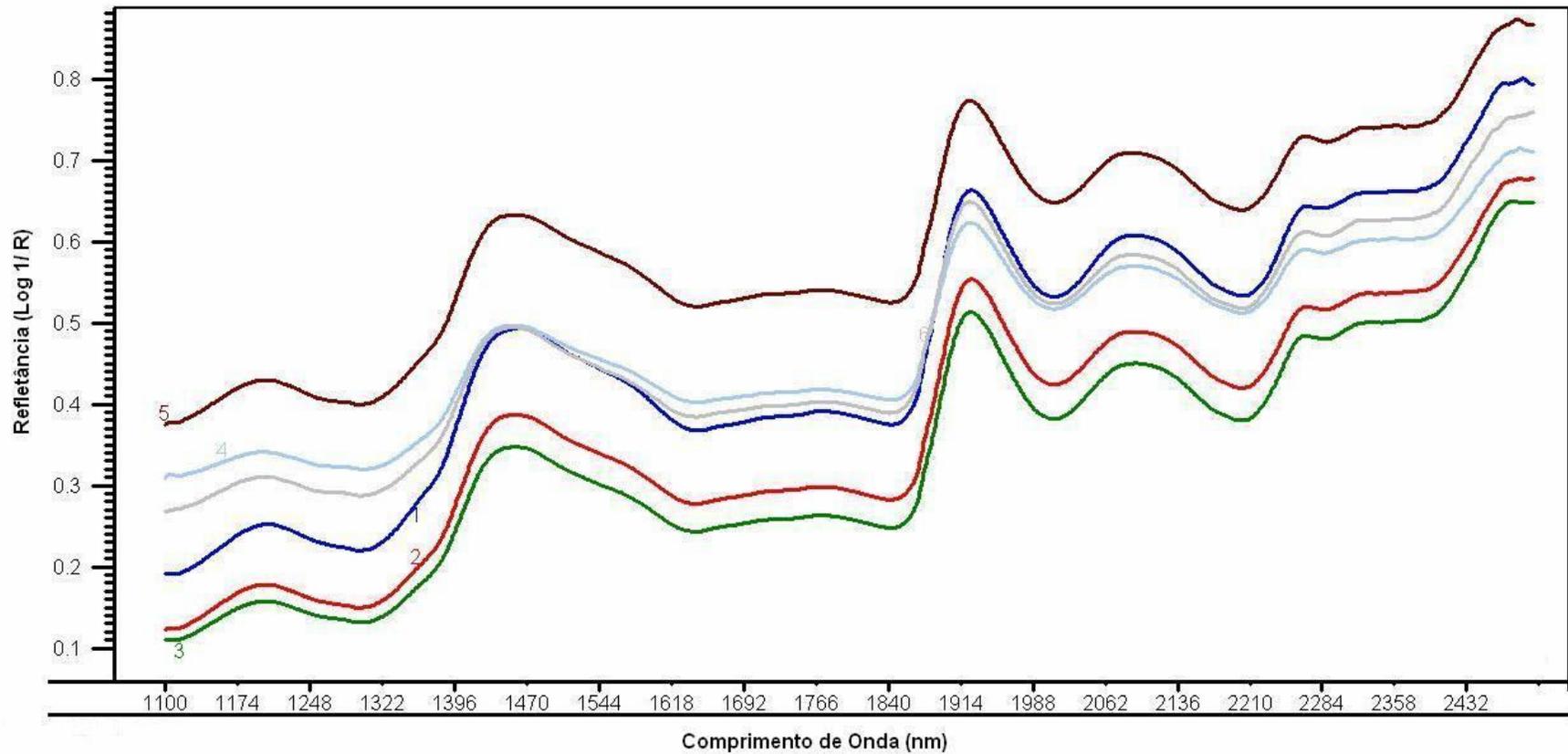


FIGURA 7. ESPECTROS DAS LÂMINAS DE MADEIRA DE *Pinus spp.*

FONTE: O autor (2008)

3.2.1 Modelos de Calibração

Para a separação das amostras definiu-se 75% para o conjunto de calibração e 25% para a previsão (validação externa), esta divisão foi realizada pelo algoritmo de Kennard-Stone, resultando num total de 233 amostras para o conjunto de calibração e 79 amostras para o conjunto de previsão, Tabela 3:

TABELA 3 – SEPARAÇÃO DOS VALORES DAS PROPRIEDADES DE MASSA ESPECÍFICA BÁSICA E A FLEXÃO ESTÁTICA (MOE) PARA OS CONJUNTOS DE CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO.

		Massa Específica Básica (kg.m ⁻³)	Flexão Estática MOE (MPa)
CALIBRAÇÃO	Mínimo	238,03	1606,0
	Máximo	602,80	9880,0
	Média	410,25	4524,76
	Sdev	73,02	1365,32
	CV (%)	17,79	30,17
VALIDAÇÃO	Mínimo	247,80	2064,0
	Máximo	574,56	7464,0
	Média	420,97	4767,37
	Sdev	85,09	1399,66
	CV (%)	20,21	29,35

Sdev – Desvio Padrão amostral, CV-Coeficiente de Variação.

FONTE: O autor (2008)

Com a seleção de variáveis pelo algoritmo de Kennard-Stone para o conjunto de calibração (construção do modelo) e validação (previsão), observa-se que a amostragem do conjunto de validação apresenta valores compreendidos no intervalo de dados do conjunto de calibração. Os conjuntos apresentam desempenho muito semelhante em todas as características avaliadas pelos modelos de calibração. Os valores discriminados para os conjuntos de calibração e validação estão dentro das recomendações da literatura (WOLD, 1978).

A discrepância na linha de base, pode afetar negativamente a qualidade do modelo. Para anular o efeito deste deslocamento os espectros sofreram o pré-tratamento *Baseline*, também foi empregado o pré-tratamento de correção de espalhamento de luz (MSC), com a finalidade de corrigir o efeito do espalhamento de luz presente nos espectros obtidos por técnicas de reflexão, causados, principalmente, pela falta de homogeneidade ótica das amostras. Os espectros após o pré-tratamento estão demonstrados na Figura 8. Vários pré-tratamentos foram testados, porém o que apresentou melhor modelo foi à combinação das ferramentas *Baseline + MSC*.

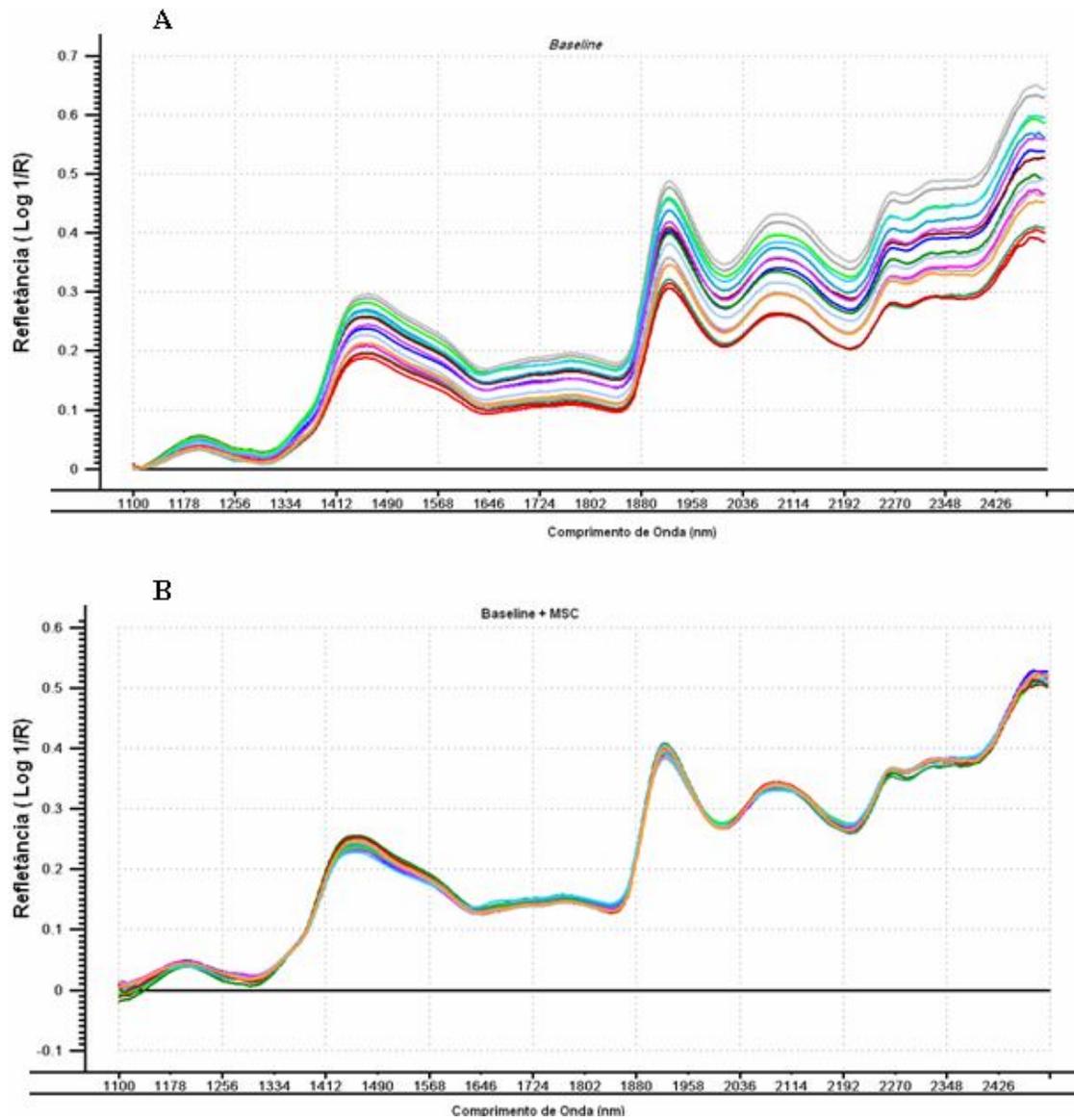


FIGURA 8. ASSINATURAS ESPECTRAIS DAS LÂMINAS DE MADEIRA DE *Pinus spp.* A. PRÉ-TRATAMENTO BASELINE. B. PRÉ-TRATAMENTO BASELINE + MSC.

FONTE: O autor (2008).

3.2.1.1 Modelos de calibração e validação para previsão da massa específica básica.

Os modelos de calibração da massa específica básica com as informações do espectro e regiões selecionadas são apresentadas na Tabela 4. Para o modelo PLS desenvolvido para previsão da massa específica básica (Figura 9), obteve-se um coeficiente de correlação de 0,82; a relação performance do desvio (RPD) foi de 1,67. Schimleck et al. (2003d), afirma que um RPD maior que 1,5 é considerado satisfatório para leituras e predições preliminares.

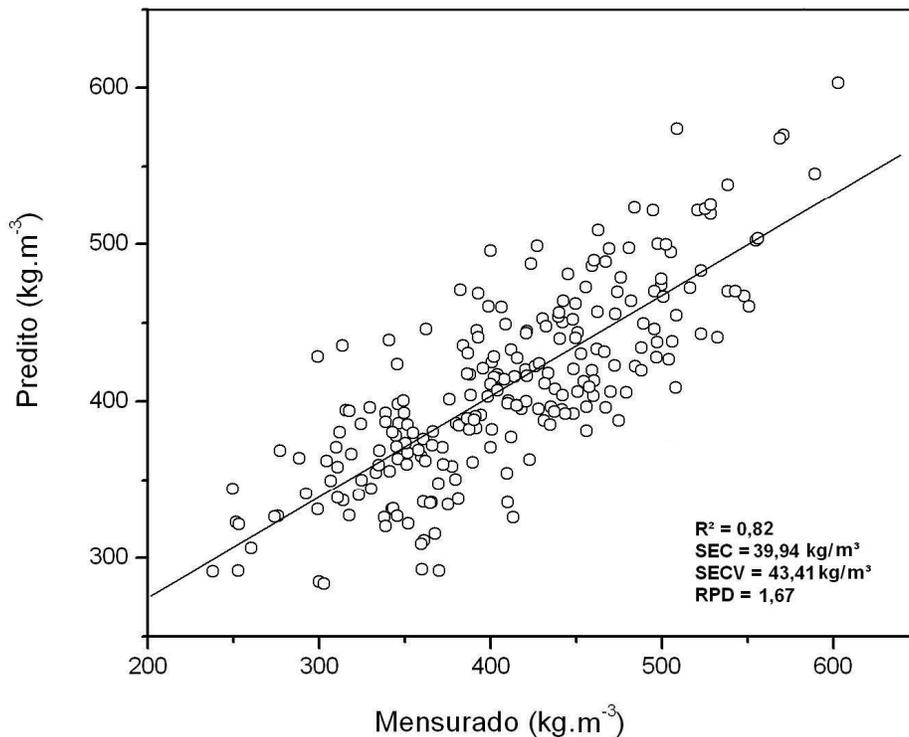


FIGURA 9. GRÁFICO QUE RELACIONA VALORES REAIS COM VALORES PREVISTOS PARA O MODELO DE CALIBRAÇÃO PLS DA MASSA ESPECÍFICA BÁSICA.

FONTE: O autor (2008).

TABELA 4 – CALIBRAÇÕES PARA MASSA ESPECIFICA BÁSICA.

PROPRIEDADES	MODELO	VL	N. <i>outliers</i>	Variância		SEC	SECV	R ²	RPD
				Explicada (%)					
Massa especifica Básica (Kg/m ³)	PLS	6	6	90 (X)		39,94	43,41	0,82	1,67
				79 (Y)					
Massa especifica Básica (Kg/m ³)	iPLS	5	6	88 (X)		39,48	42,24	0,83	1,72
				79 (Y)					

FONTE: O autor (2008)

A partir deste modelo desenvolvido, os gráficos de *loadings* e coeficientes de regressão evidenciam as faixas espectrais com maiores informações, para desenvolver os modelos chamados de iPLS. Na Figura 10, há a indicação dos comprimentos de onda selecionados. Os comprimentos de onda selecionados além de representarem regiões de sinais com maior importância para o modelo, correspondem às absorções dos grupos funcionais presentes na composição química da madeira já citadas na literatura. Siesler *et al.* (2002) destacou a segunda região de harmônicos CH_3 (porção lignina) entre 1135 a 1200 nm. Tsuchikawa & Siesler (2003) indicaram que no primeiro harmônico de OH, em 1423 nm é a região de absorção da estrutura amorfa da celulose. Em 1475 e 1580 nm, primeiro harmônico de OH, são regiões de absorções da estrutura semi-cristalina e cristalina da celulose. Siesler *et al.* (2002) também reverencia comprimentos de onda entre 2280 e 2330 nm, justificando que nesta região ocorrem as absorções de $\text{CH}+\text{CH}$, CH_3 .

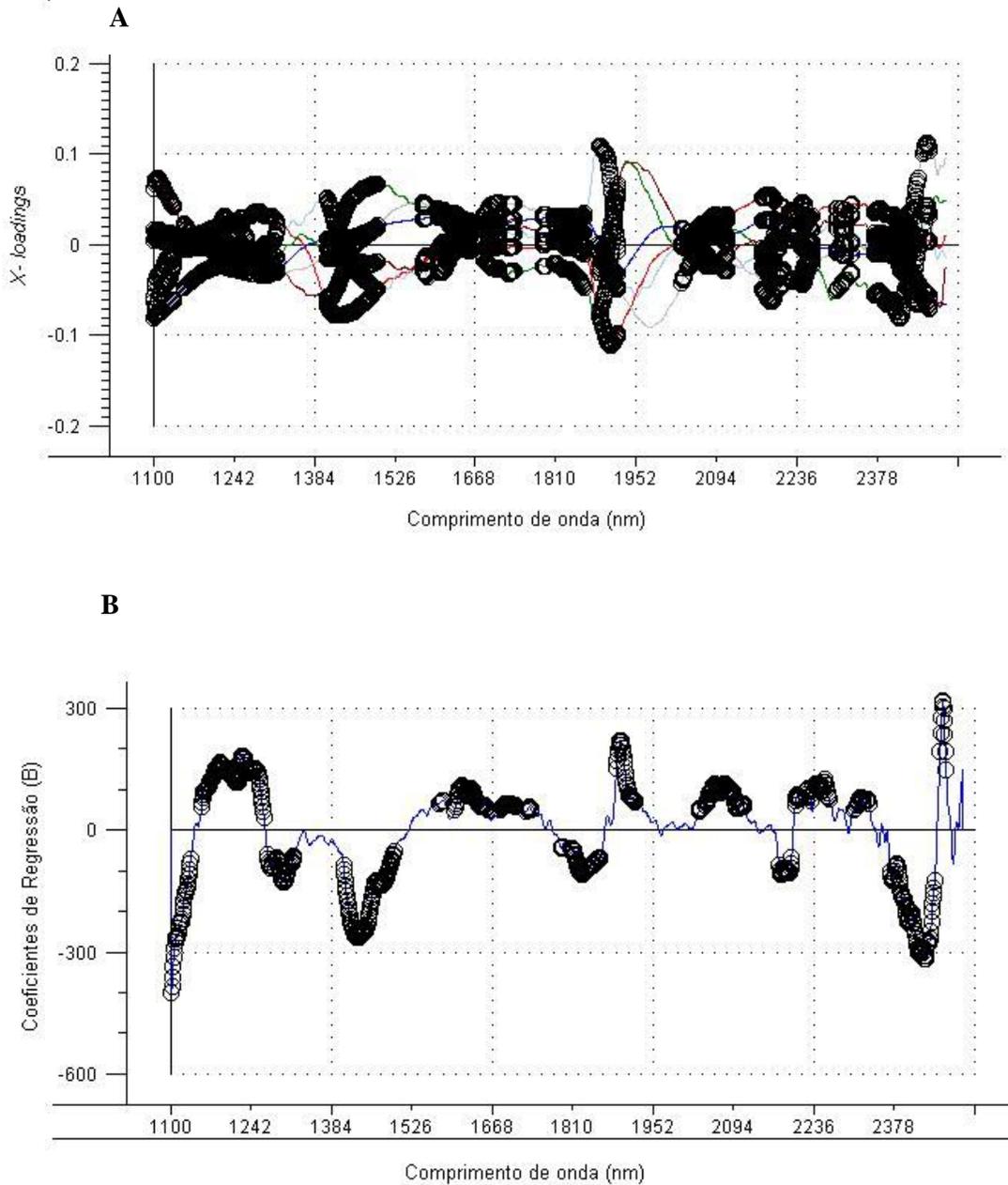


FIGURA 10. A. GRÁFICO DE *LOADINGS* PARA AS 6 VLs. B. GRÁFICO DOS COEFICIENTES DE REGRESSÃO. AS REGIÕES DEMARCADAS SÃO OS COMPRIMENTOS DE ONDAS SELECIONADOS PARA MASSA ESPECÍFICA BÁSICA.

FONTE: O autor (2008)

Para o modelo iPLS desenvolvido para previsão da massa específica básica, obteve-se um coeficiente de correlação de 0,83 e o RPD foi de 1,72 (Figura 11).

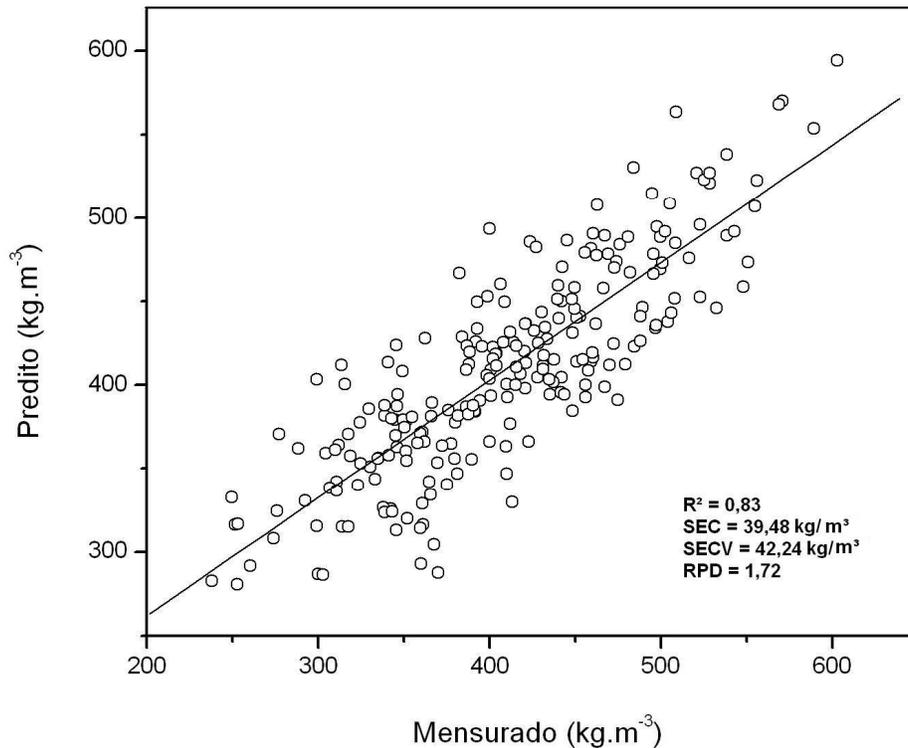


FIGURA 11. GRÁFICO QUE RELACIONA VALORES REAIS COM VALORES PREVISTOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO iPLS DA MASSA ESPECÍFICA BÁSICA

FONTE: O autor (2008)

Entre os dois modelos desenvolvidos o que apresentou melhor calibração foi o modelo construído com a seleção das faixas espectrais (iPLS), baseado em 5 VLs apresentou menores valores de erro e o RPD foi melhor.

A partir destes dois modelos foi realizada a previsão com a 79 amostras externas aos modelos. A Figura 12 ilustra no gráfico de valores previstos *versus* valores de referência (resultados das análises em laboratório).

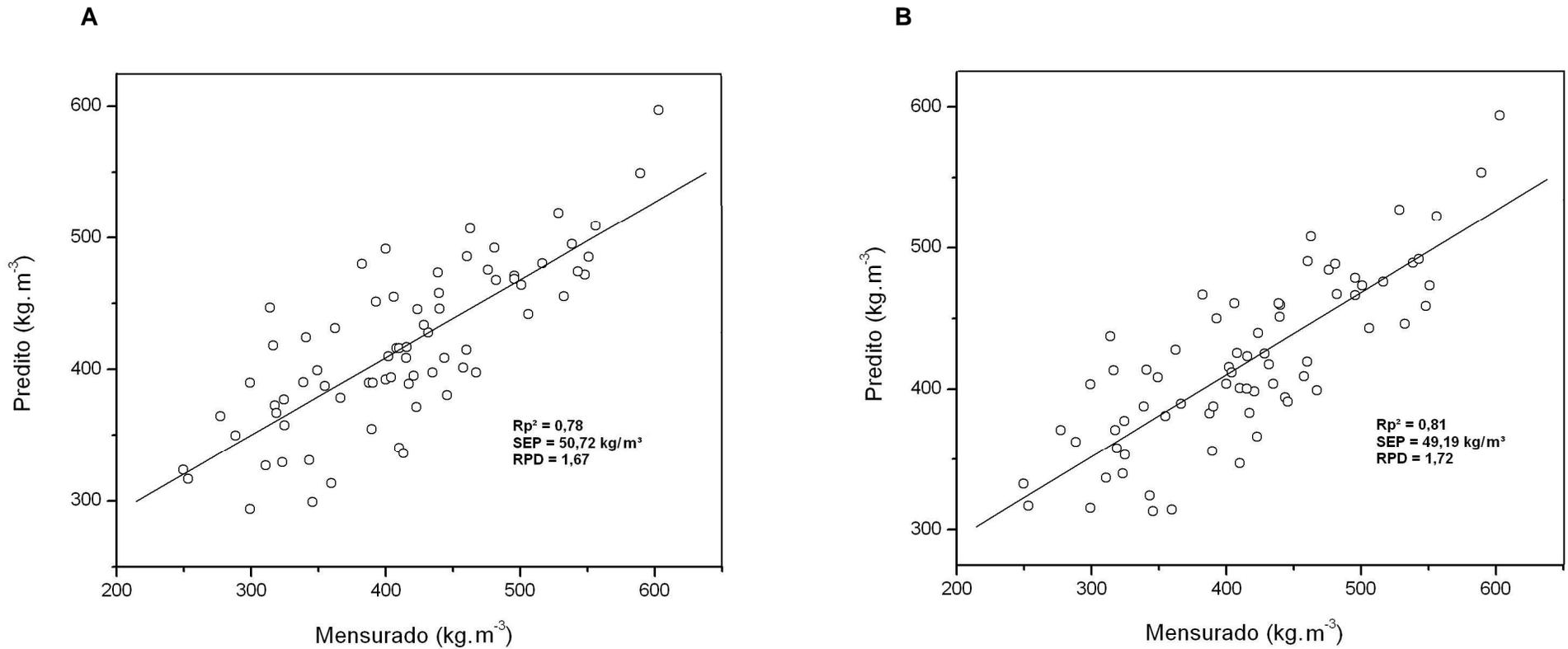


FIGURA 12. GRÁFICO QUE RELACIONA VALORES REAIS COM VALORES PREDITOS PARA VALIDAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA BÁSICA. A. PREVISÃO COM BASE NO MODELO DESENVOLVIDO COM O ESPECTRO TODO. B. PREVISÃO COM BASE NO MODELO DESENVOLVIDO COM SELEÇÕES DE FAIXAS ESPECTRAIS.

FONTE: O autor (2008)

Para a previsão das amostras externas com base no modelo desenvolvido com o espectro todo (Figura 12A), obteve-se um SEP de 50,72 e um coeficiente de correlação (R_p^2) de 0,78. Para a previsão das amostras externas com base no modelo iPLS (Figura 12B), obteve-se um SEP de 49,19 e um coeficiente de correlação (R_p^2) de 0,81.

Para a previsão da massa específica básica das lâminas de madeira com amostras externas o modelo que se mostrou mais robusto foi o desenvolvido a partir das seleções de faixas espectrais (iPLS). Este apresentou valores superiores para o RPD e R_p^2 e o valor de erro (SEP) menor, com uma variável latente a menos.

Então, ao selecionar as faixas espectrais relevantes e desenvolver modelos com menos informações espectrais cria-se modelos mais robustos, desprezando informações desnecessárias para previsão da propriedade desejada.

A massa específica é uma propriedade resultado da interação das propriedades anatômicas e químicas da madeira, desta forma, as variações na massa específica são oriundas destas diferenças dos elementos celulares e da percentagem dos constituintes químicos. Como os espectros são expressões da composição e estrutura da madeira, torna-se possível a utilização da espectroscopia no infravermelho para avaliar esta propriedade.

Inúmeras pesquisas foram desenvolvidas, a fim de desenvolver modelos de calibração para previsão da massa específica básica. Thygesen (1994) avaliando amostras de *Picea abies*, desenvolveu modelos e obteve coeficientes de correlação de 0,71 a 0,89. Hoffmeyer & Pedersen (1995), calibraram modelos para *Picea abies* com coeficientes de correlação variando de 0,76 a 0,94. Meder *et al.* (1999) com amostras de madeira de *Pinus radiata* encontrou modelos com coeficientes de determinação de 0,96 e 0,91 para calibração e validação respectivamente.

Schimleck *et al.*, (2001b) desenvolveram modelos com os espectros pré-tratados com segunda derivada de *Eucalyptus delegatensis*, obtiveram coeficiente de correlação de 0,90 para Massa específica.

Schimleck *et al.*, (2002c) com amostras de *Pinus radiata* de 23 anos, provenientes de um plantio australiano, desenvolveram modelos a partir de espectros coletados na face radial dos corpos-de-prova de madeira sólida e o coeficiente de correlação para predição da massa específica foi de 0,69.

Schimleck et al.(2003b) observou a massa específica do *Pinus taeda* para madeira verde e para madeira seca o coeficiente de correlação variou de 0,85 a 0,87 respectivamente.

Kelley et al.(2004a), com espectros de *Pinus taeda* investigaram a predição da massa específica testando várias faixas espectrais e obtiveram coeficientes de correlação que variam entre 0,86 a 0,91.

Jones et al. (2005) com amostras de *Pinus taeda* de diferentes posições ao longo do fuste e provenientes de cinco plantios. Desenvolveram modelos de calibração para previsão da massa específica e obtiveram coeficientes de correlação de 0,82 , RPD de 1,89 e SEP 55,15.

Defo et al. (2007), desenvolveram modelos para previsão da massa específica de *Quercus spp.* nos diferentes plano de corte. O melhor modelo desenvolvido foi com os espectros da face radial, onde o coeficiente de correlação foi de 0,91.

Os modelos desenvolvidos para previsão da Massa Específica deste estudo encontram-se próximos aos relatados na literatura.

3.2.1.2 Modelos de Calibração e validação para previsão da flexão estática.

Os modelos de calibração da Flexão Estática, expressa no Módulo de Elasticidade (MOE) com as informações do espectro e regiões selecionadas são apresentadas na Tabela 5.

Para o modelo PLS desenvolvido para previsão do Módulo de Elasticidade, obteve-se um coeficiente de correlação de 0,80 e a relação performance do desvio (RPD) foi de 1,72 (Figura 13).

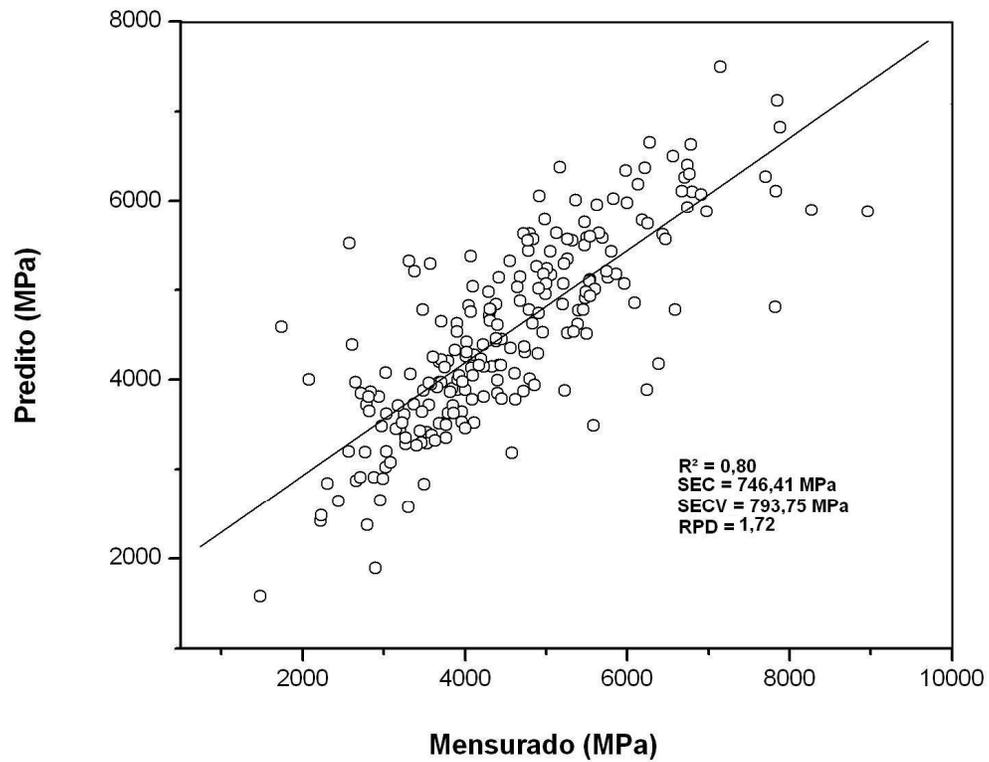


FIGURA 13. GRÁFICO QUE RELACIONA VALORES REAIS COM VALORES PREVISTOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO PLS PARA O MÓDULO DE ELASTICIDADE

FONTE: O autor (2008)

TABELA 5 - CALIBRAÇÕES PARA MÓDULO DE ELASTICIDADE (MOE).

PROPRIEDADES	MODELO	VL	N. <i>outliers</i>	Variância Explicada (%)	SEC	SECV	R ²	RPD
MOE (Mpa)	PLS	5	13	94 (X) 86 (Y)	746,41	793,75	0,80	1,72
MOE (Mpa)	iPLS	5	13	95 (X) 85 (Y)	718,36	765,18	0,82	1,78

FONTE: O autor (2008)

A partir deste modelo desenvolvido, analisando os gráficos de *loadings* e coeficientes de regressão, foram selecionadas as faixas espectrais com maiores informações, para desenvolver os modelos estes chamados de iPLS. Na Figura 14, há a indicação dos comprimentos de onda selecionados. Os comprimentos de onda selecionados além de representarem regiões de sinais com maior importância, correspondem às absorções dos grupos funcionais presentes na composição química da madeira já citadas na literatura. As faixas espectrais selecionadas para desenvolver um melhor modelo para MOE são muito semelhantes às selecionadas para o modelo de previsão da massa específica. Fato já esperado, pois a massa específica está diretamente relacionada a esta propriedade de resistência. No geral, madeiras com maiores valores de resistências apresentaram maiores massa específica.

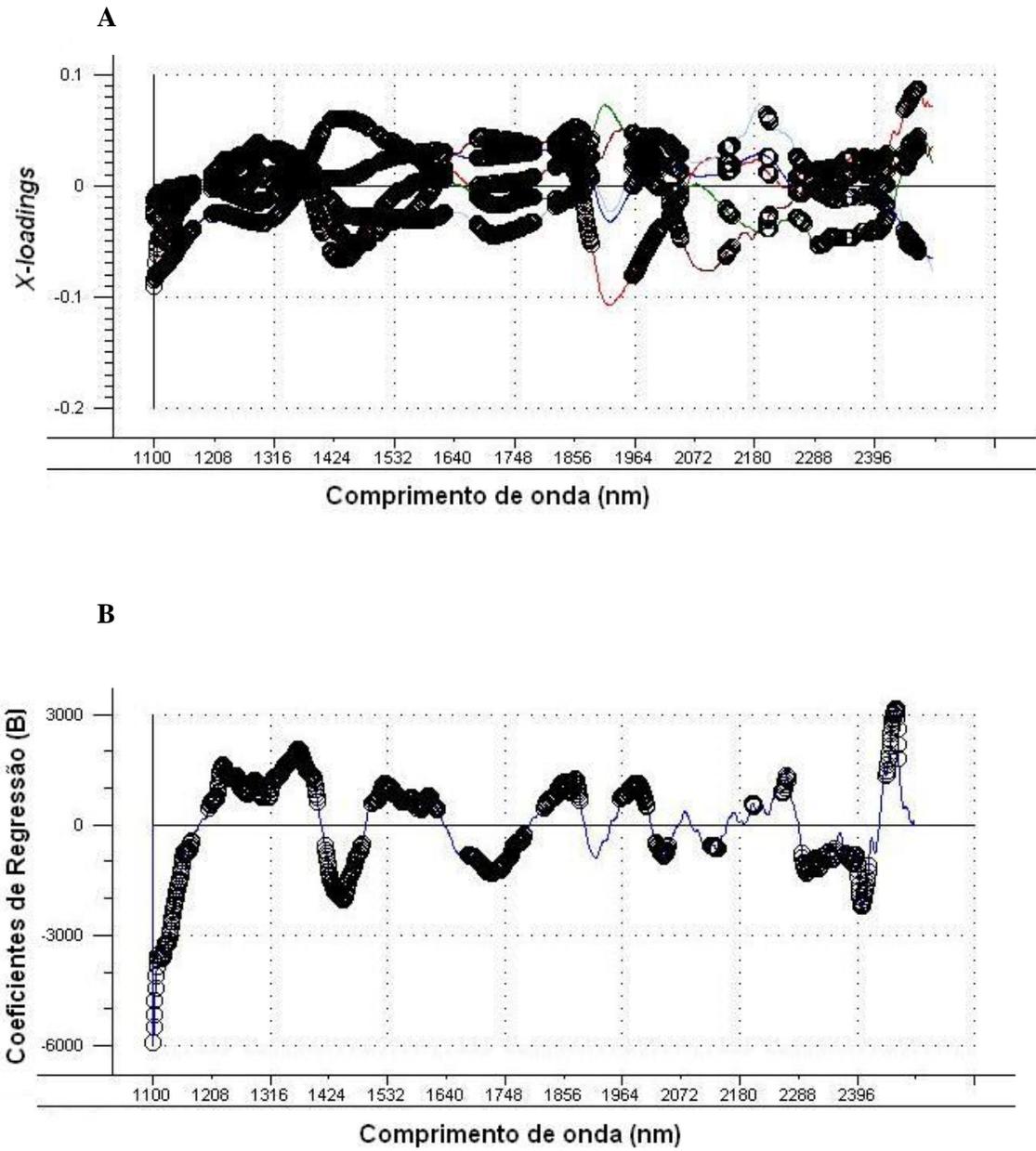


FIGURA 14. A. GRÁFICO DE *LOADINGS* PARA AS 7 VLs. B. GRÁFICO DOS COEFICIENTES DE REGRESSÃO. AS REGIÕES DEMARCADS SÃO OS COMPRIMENTOS DE ONDAS SELECIONADOS PARA O MÓDULO DE ELASTICIDADE

FONTE: O autor (2008)

Para o modelo iPLS desenvolvido para previsão do Módulo de Elasticidade (MOE) obteve-se um coeficiente de correlação de 0,82 (Figura 15); a relação performance do desvio (RPD) foi de 1,78. Valor considerado satisfatório (Schimleck *et al.*, 2003d).

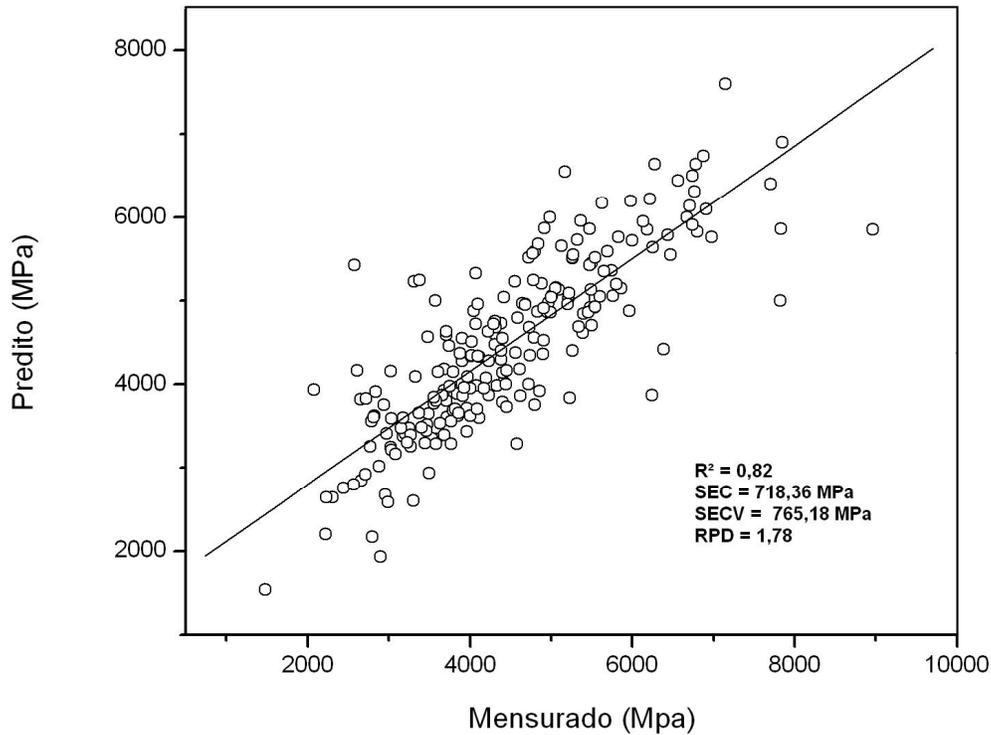


FIGURA 15. GRÁFICO QUE RELACIONA VALORES REAIS COM VALORES PREVISTOS PARA CALIBRAÇÃO DO MODELO iPLS PARA O MÓDULO DE ELASTICIDADE

FONTE: O autor (2008)

Como observado nos modelos para Massa Específica Básica, para os modelos desenvolvidos para calibração da flexão estática (MOE) o que apresentou melhor calibração foi o modelo construído com a seleção das faixas espectrais (iPLS), este apresentou menores valores de erro e o RPD foi melhor.

A partir destes dois modelos foi realizada a previsão com a 79 amostras externas aos modelos. A Figura 16 ilustra no gráfico que relaciona valores reais versus valores preditos (resultados das análises em laboratório), ambos os modelos foram desenvolvidos com base em 5 VLs.

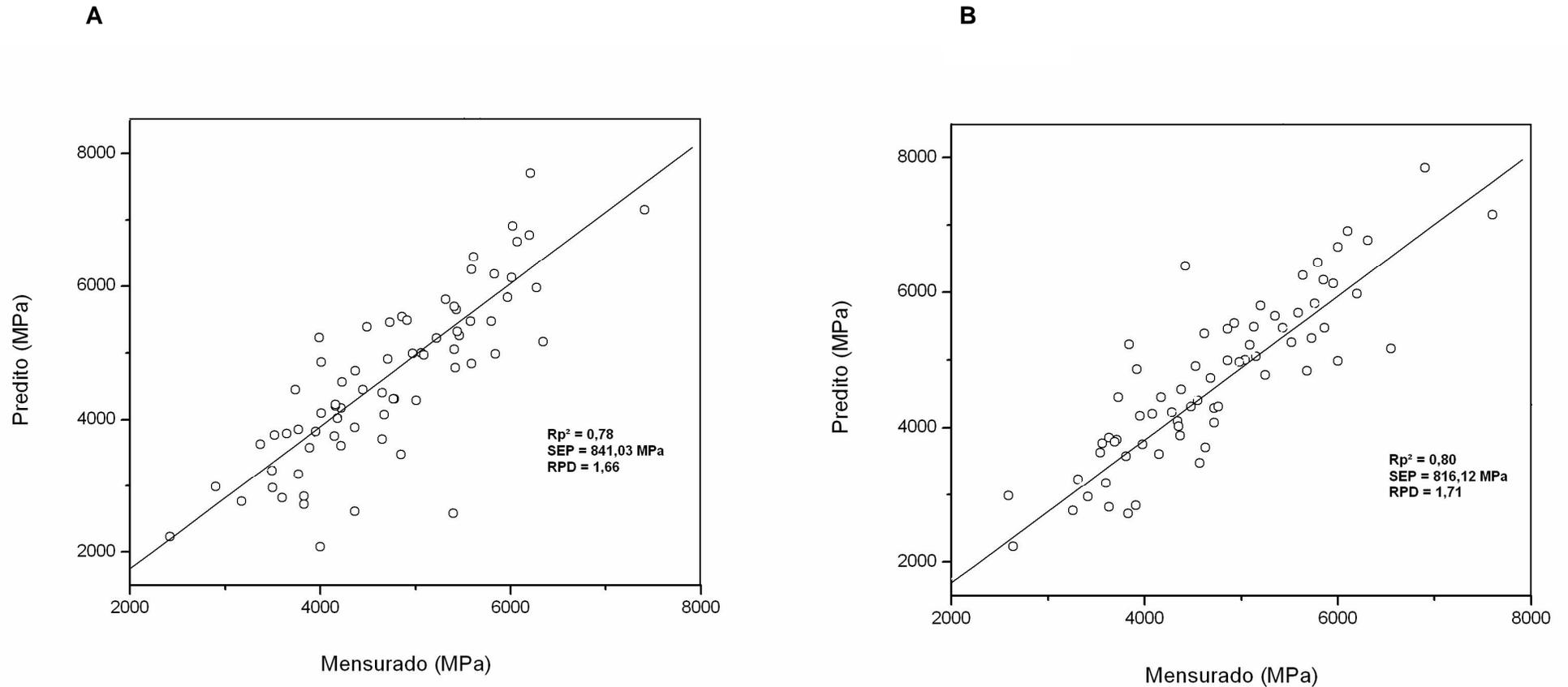


FIGURA 16. GRÁFICO QUE RELACIONA VALORES REAIS COM VALORES PREDITOS PARA VALIDAÇÃO DA FLEXÃO ESTÁTICA, EXPRESSA NO MÓDULO DE ELASTICIDADE A. PREVISÃO COM BASE NO MODELO DESENVOLVIDO COM O ESPECTRO TODO. B. PREVISÃO COM BASE NO MODELO DESENVOLVIDO COM SELEÇÕES DE FAIXAS ESPECTRAIS.

FONTE: O autor (2008)

Para previsão das amostras externas com base no modelo desenvolvido com o espectro todo (Figura 16A), obteve-se um SEP de 841,03 MPa e um coeficiente de correlação de 0,78. Para previsão das amostras externas com base no modelo iPLS (Figura 16B), obteve-se um SEP de 816,12 MPa e um coeficiente de correlação de 0,80.

Para as predições do MOE, o modelo que apresentou-se mais robusto foi o criado a partir das seleções dos comprimentos de onda. Esta previsão mais eficiente do modelo de calibração iPLS é justificada, pois com a seleção de faixas espectrais elimina-se possíveis informações não relevantes a explicação desta propriedade. No geral, este modelo desenvolvido indica que esta técnica pode ser utilizada para previsão do Módulo de Elasticidade de lâminas de madeira, de forma rápida e eficiente.

Propriedades de resistência à flexão estática, como o MOE (módulo de elasticidade) estão correlacionados com a massa específica, a qual, por sua vez, também está correlacionada com as dimensões das células. O que torna possível a previsão desta propriedade não química é o fato desta propriedade sofrer também a influência da constituição química da madeira.

Muitas pesquisas foram desenvolvidas, a fim de desenvolver modelos de calibração para previsão da resistência à flexão estática.

Schimleck et al. (2001a) demonstraram a possibilidade de desenvolver modelos com espectros de *Pinus radiata* e *Eucalyptus delgatensis*. O coeficiente de correlação variou entre 0,89 e 0,93, para predição do módulo de elasticidade.

Schimleck et al. (2001b) com *Eucalyptus delgatensis* desenvolveu modelos para calibração do MOE e obtiveram SEC de 2810 a 2140 MPa.

Via et al. (2003) usou o NIR para avaliar o módulo de elasticidade (MOE) de *Pinus Palustris*, com a ferramenta PCR e obteve o coeficiente de correlação de 0,89 e RMSEC de 2410 MPa.

Kelley et al. (2004a) com espectros entre 500 a 2400 nm de *Pinus taeda* desenvolveram modelos de calibração para previsão do MOE e obtiveram coeficientes de correlação de 0,88, RMSEC 1240 Mpa e RMSEP 1400 MPa.

Os resultados para previsão do Módulo de Elasticidade deste trabalho encontram-se próximos aos relatados na literatura.

O sucesso desta proposta está muito mais ligado à etapa de calibração, ou seja, um grande conjunto de amostras reais analisadas por metodologia padrão é de extrema importância para a validação dos métodos propostos.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste capítulo, pode-se concluir:

- A espectroscopia no infravermelho próximo aliada à calibração multivariada mostrou-se eficiente para previsão das propriedades físico-mecânicas das lâminas de madeira.
- No geral os modelos desenvolvidos para previsão da massa específica básica e da flexão estática, através da amostragem industrial, satisfazem o controle de qualidade das indústrias de compensados.
- As principais vantagens do NIR foram à rapidez e facilidade em sua utilização, além de possibilitar uma amostragem não destrutiva.
- Observa-se, portanto, ser totalmente pertinente o emprego da espectroscopia no infravermelho em substituição aos ensaios convencionais que determinam as propriedades da madeira.

Capítulo 4

CLASSIFICAÇÃO DE LÂMINAS DE MADEIRA DE *Pinus spp* CONTAMINADAS POR FUNGOS MANCHADORES.

1 INTRODUÇÃO

A contaminação por Fungos Manchadores na madeira de pinus, tornou-se um grande problema para a indústria florestal. Segundo Nicholas (1973), a mancha azul da madeira é a mais comum. Vários trabalhos destacam estes fungos como os principais responsáveis pelas grandes perdas de material, especialmente durante as fases de abate e desdobro das toras (Croan & Highley, 1991; Hansen & Morrell, 1997; Kreber et al., 2001).

Entre os fungos manchadores existe um grupo denominado “*azuladores*” ou “*blue stain fungi*”, devido à pigmentação que acarretam na madeira. A colonização da madeira por estes agentes resulta no manchamento da madeira, devido à produção e deposição de metabólitos secundários, como grânulos de melanina (Bruce et al., 2003; Dogra e Breuil, 2004).

Estes fungos são demáceos, isto é, fungos filamentosos que possuem melanina na parede celular de suas estruturas. A melanina apresenta em sua composição química, altos teores de concentração de Nitrogênio (Zink & Fengel, 1990).

Historicamente, a única maneira de medir este manchamento, principalmente no campo, é pela inspeção visual (Goodison & Hsielh, 2007). O desenvolvimento de uma técnica instrumental para discriminar este manchamento seria o ideal.

Vários autores vêm pesquisando onde e como ocorre a interferência da mancha azul em medidas espectroscópicas e a influência delas em modelos de calibração multivariada (Zulpa, et al., 2003); (Zhou e Wang, 2003); (Via, 2004) (Via, et al., 2006). Porém, nenhum estudo tentou discriminar e classificar este manchamento.

Visando esses aspectos, este capítulo tem como objetivo a classificação de lâminas de madeira de *Pinus spp* pela ausência e contaminação por fungos manchadores.

Para alcançar o objetivo geral, alguns objetivos específicos foram propostos:

- Verificar onde e como ocorre a influência dos fungos manchadores nas medidas espectroscópicas.
- Desenvolver modelos de classificação para discriminar amostras contaminadas por fungos manchadores e isentas.
- Analisar a interação dos fungos manchadores com as laminas de madeira por Microscopia Eletrônica de Varredura.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 MATERIAL

A coleta e confecção dos corpos de prova deste capítulo 4 descreve –se de forma análoga ao Capítulo 3.

Porém, durante o processo de acondicionamento, transporte e confecção dos corpos de prova verificou-se a presença de fungos manchadores em alguns corpos-de-prova. Desta forma, aproveitou-se este material para investigar a influência desta mancha azul em metodologias espectroscópicas.

Um total de 100 amostras foram selecionadas, sendo 50 isentas de qualquer defeito e as outras 50 apresentando “azulamento”, como mostrado na Figura 17:

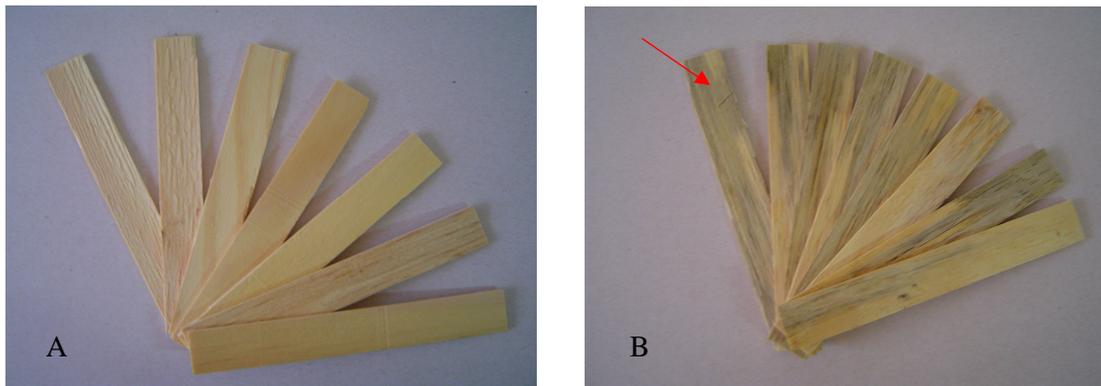


FIGURA 17. CORPOS-DE-PROVA A. ISENTOS DE QUALQUER DEFEITO. B. INFECTADOS POR FUNGOS MANCHADORES.

FONTE: O autor (2008)

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Obtenção dos espectros no Espectrofotômetro NIRS USB2000

Para obter os espectros destas amostras foi utilizado o espectrofotômetro NIRS USB2000 *Miniature Fiber Optic Spectrometer*, instrumento que opera no modo de refletância difusa ($\log 1/R$) na faixa de 400 – 1000 nm com varreduras em 0,37 em 0,37 nm, através do software *Ocean Optics* (Figura 18). Este equipamento permite que a varredura possa ser realizada exatamente onde há o ataque do fungo.

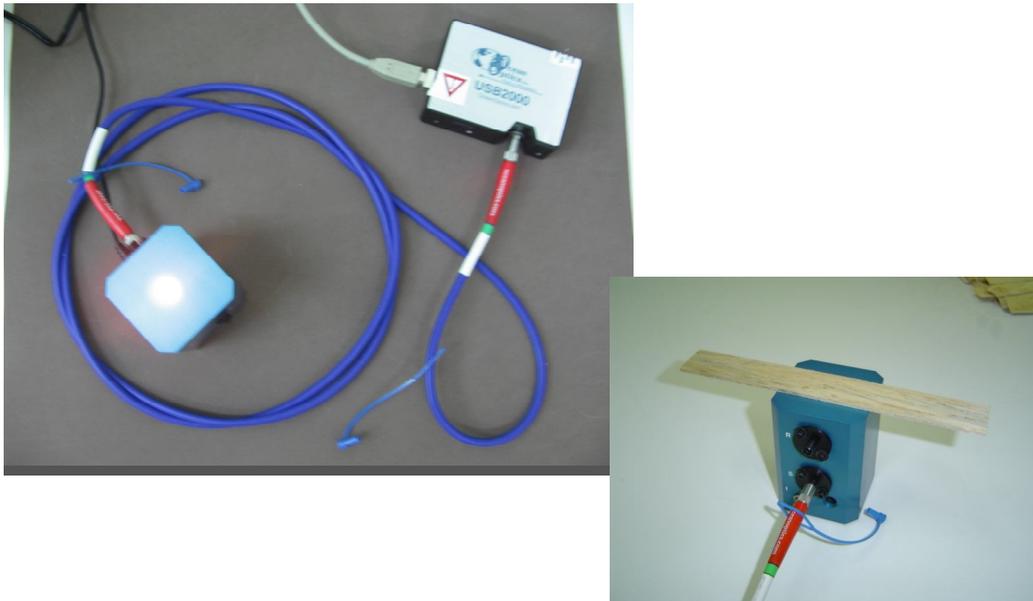


FIGURA 18. ESPECTROFOTÔMETRO *NIRS USB2000 MINIATURE FIBER OPTIC SPECTROMETER*.

FONTE: O autor (2008)

2.2.2 Tratamento de Dados

Para o tratamento de dados foi utilizado o programa quimiométrico Unscrambler 9.7. da CAMO A.S.A. Para uma análise exploratória foi realizada uma modelagem empregando-se a Análise por Componentes Principais (PCA) para 72 amostras no total de 36 amostras livres de defeitos (1 a 36) e 36 amostras infectadas pela mancha azul (37 a 72). Deste modelo foram analisados os gráficos de *scores* e *loadings*, para verificar possíveis interferências decorrentes da mancha azul.

Para o método de classificação SIMCA, os modelos também foram desenvolvidos através do mesmo aplicativo. A modelagem SIMCA foi realizada com 28 amostras, correspondendo 14 amostras isentas e 14 amostras atacadas por fungos.

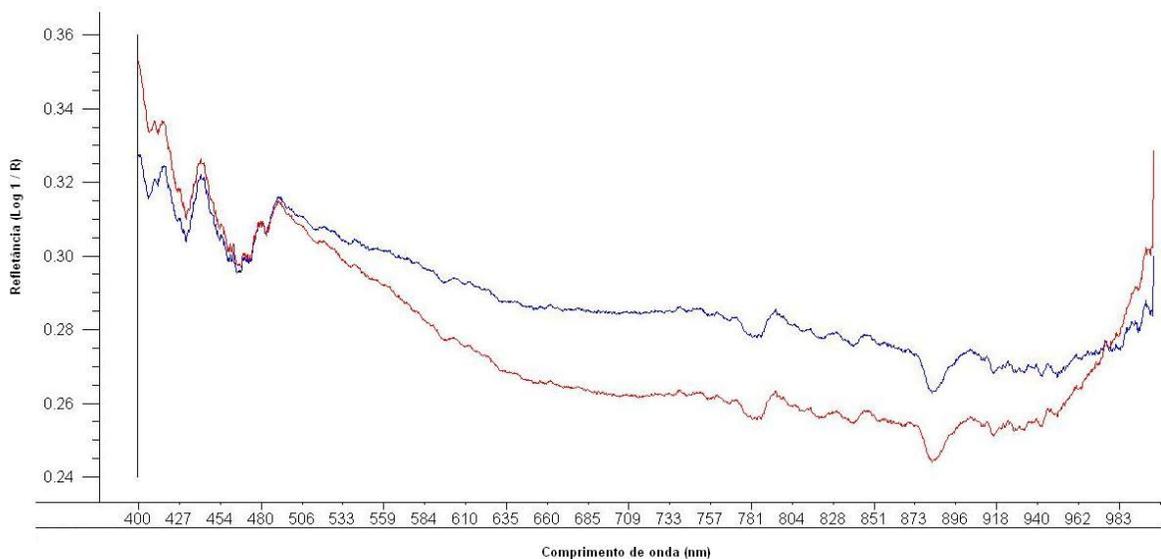
2.2.3 Análise em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

Para analisar a anatomia do ataque, a interação destes fungos manchadores nas lâminas de madeira e a superfície destas amostras, foram obtidas imagens em Microscópio Eletrônico de Varredura. Foi utilizado um equipamento PHILIPS XL 30 Series com feixe de 20 kV, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do LACTEC/UFPR. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro, depositadas em uma câmara de vácuo antes da observação.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Espectros no Espectrofotômetro NIRS USB2000

A Figura 19 ilustra os espectros, na região do espectro visível, das lâminas de madeira para as amostras isentas de qualquer defeito e daquelas contaminadas por fungos manchadores. O espectro da amostra contaminada evidencia as bandas de absorção na região de 431 a 491 nm. Esta região, do espectro visível, é justamente onde são identificados os grupos cromóforos responsáveis pelas cores violeta, azul e ciano (Tabela 1).



10f.11.

FIGURA 19. ESPECTROS DAS AMOSTRAS DE LÂMINAS DE MADEIRA CONTAMINADAS POR FUNGOS MANCHADORES (AZUL) E ISENTAS DA CONTAMINAÇÃO (VERMELHO).

FONTE: O autor (2008)

Estes espectros seguem a mesma tendência aos relatados na literatura. No geral, as leituras espectrais de madeiras livres de contaminação apresentam uma menor absorvância (Zulpa, *et al.*, 2003); (Via, 2004).

Zhou e Wang (2003) observaram um aumento na absorvância entre 654–1114 nm, justificando este acréscimo devido a uma maior concentração de nitrogênio, grupo funcional presentes na estrutura da melanina. Zulpa *et al.*, (2003) descreveu que a maior influência da mancha azul na absorvância, ocorre entre 190 a 700 nm, justificada também a uma maior concentração de nitrogênio.

3.2 Análise Exploratória

O método PCA foi aplicado inicialmente para observar se há distinção (separação em classes) entre a amostragem estudada - amostras atacadas por fungos manchadores e amostras livre de defeitos.

Esta análise PCA contendo 72 espectros das lâminas de madeira foi construído, onde as amostras 1 ao 36 são amostras isentas de qualquer defeito já as amostras 37 ao 72 são atacadas por fungos manchadores.

A Figura 20 mostra o gráfico de *scores* da primeira, segunda e terceira componentes principais, obtido para as lâminas de madeira:

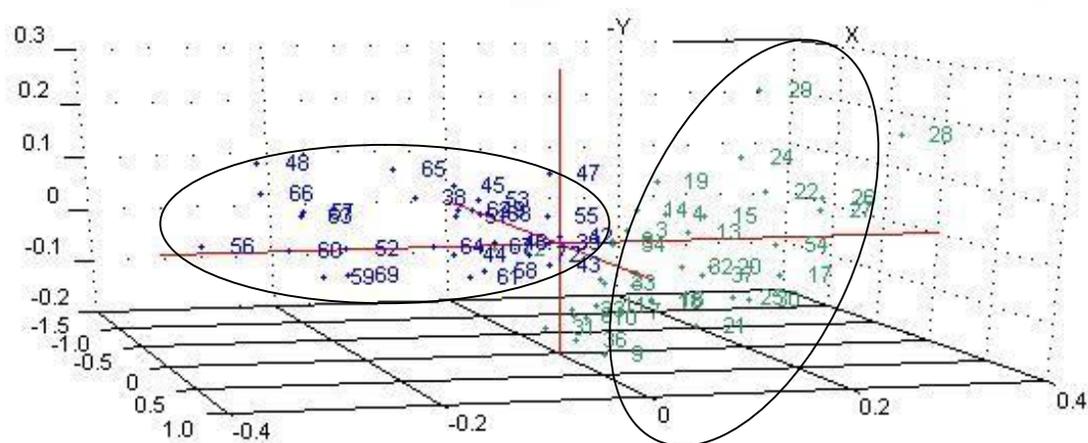
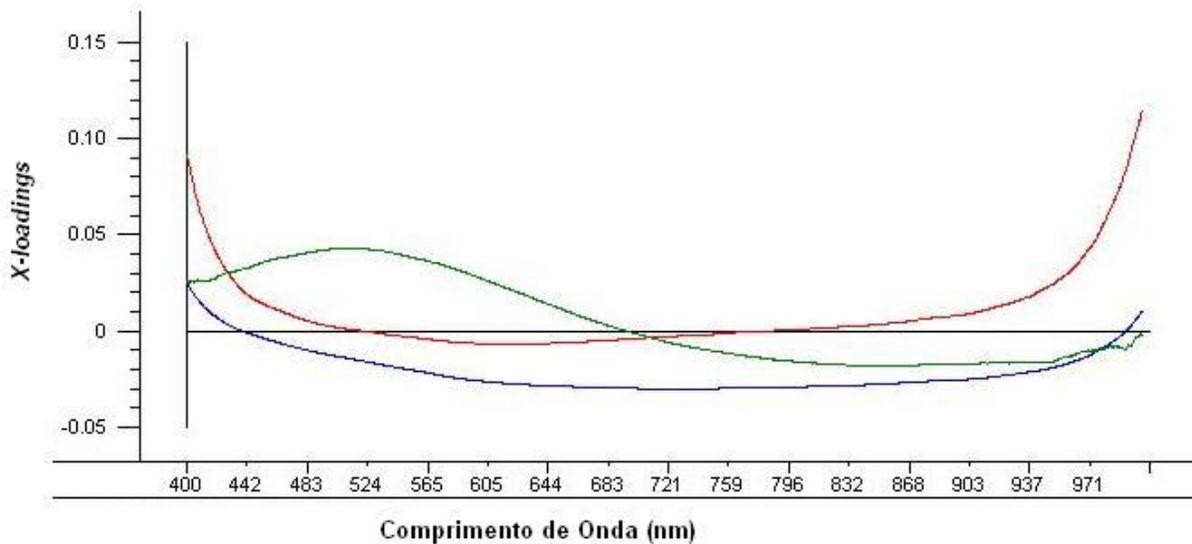


FIGURA 20. GRÁFICO DE SCORES PARA AMOSTRAS DE MADEIRA OBTIDA PELA ANÁLISE PCA.

FONTE: O autor (2008)

Por meio do gráfico de *scores* verificou-se a discriminação entre duas classes. A PC1 e a PC2 explicam 97% da variância dos dados em X. No modelo PCA desenvolvido, observa a separação entre as lâminas isentas de defeitos e as lâminas contaminadas por fungos. Pelo gráfico de *loadings* observa-se o “peso” que cada PC recebeu (Figura 21).



fungos, PC(X-expl): 1(90%) 2(7%) 3(2%)

FIGURA 21. GRÁFICO DE *LOADINGS* PARA AMOSTRAS DE MADEIRA OBTIDO PELA ANÁLISE PCA

FONTE: O autor (2008)

A PC1 que explica 90% da variância total dos dados em X apresentando uma tendência dos espectros das amostras isentas dos fungos. A PC2 que explica 7 % da variância total dos dados em X é tendenciosa aos espectros das amostras contaminadas por fungos. A PC3 explica 2 % da variância total, recebendo os maiores pesos (afastamento de zero) nos comprimentos de onda de 420 até 600 nm. Região do espectro visível onde são identificados os grupos cromóforos responsáveis pelas cores características destes manchamento azulado.

Via, (2004) analisando leituras espectrais de madeiras isentas e contaminadas por fungos manchadores na faixa de 350 a 2500 nm, destacou que há uma diferença entre a 424 a 1104 nm.

Verificada a distinção de classes, foram construídos modelos PCA para os conjuntos de amostras contaminadas e isentas que serviram como padrão para a classificação SIMCA.

3.3 Classificação SIMCA

A classificação via SIMCA de 28 amostras externas ao modelo PCA desenvolvido, sendo 14 amostras para cada tipo de amostragem. Forneceu como resultado uma classificação correta das amostras conformes, como pertencendo à classe das amostras isentas de defeitos, e a classificação das não-conformes, pertencendo à classe das amostras com o manchamento.

A Tabela 6 exprime a classificação que cada espectro recebeu (*), onde as amostras numeradas de 1 a 14, são espectros isentos e F1 a F14, são espectros de fungos manchadores.

TABELA 6 – CLASSIFICAÇÃO DE NOVAS AMOSTRAS DE CONTAMINADAS E ISENTAS DOS FUNGOS MANCHADORES. O ASTERISCO (*) SIGNIFICA QUE O ESPECTRO FOI CLASSIFICADO COMO PETENCENDO AO MODELO

Amostra	PCA Fungo	PCA Isenta
1		*
2		*
3		*
4		*
5		*
6		*
7		*
8		*
9		*
10		*
11		*
12		*
13		*
14		*
F1	*	
F2	*	
F3	*	
F4	*	
F5	*	
F6	*	
F7	*	
F8	*	
F9	*	
F10	*	
F11	*	
F12	*	
F13	*	
F14	*	

FONTE: O autor (2008)

Esta classificação também é representada no gráfico $Si/S0$ x $Leverage$ (Figura 22). Onde demonstra uma classificação correta das amostras nas respectivas classes, evidenciando o potencial de identificação e discriminação desta técnica.

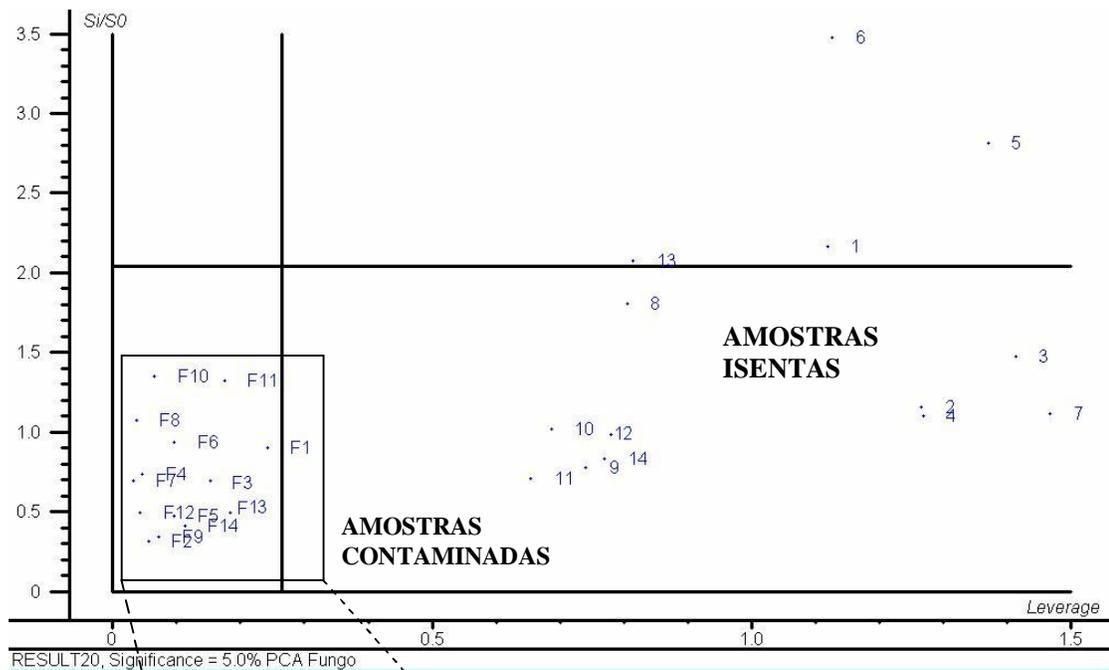


FIGURA 22. GRÁFICO DE $Si/S0$ X $LEVERAGE$ DA CLASSIFICAÇÃO DOS ESPECTROS DE LÂMINAS DE MADEIRAS ISENTAS E CONTAMINADAS PELA MANCHA AZUL, DETALHE AUMENTO DA CLASSIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS CONTAMINADAS

FONTE: O autor (2008)

Nas amostras contaminadas observa-se uma discriminação pelo grau de contaminação. As amostras F10 e F11 apresentam o manchamento em estágio inicial. Já as amostras F8, F6 e F1 têm 50 % das suas superfícies contaminadas e as demais amostras apresentam-se totalmente contaminadas, segundo uma classificação visual prévia. Desta maneira é possível a discriminação pelo grau de contaminação destes fungos manchadores.

Na literatura há diversas aplicações desta técnica bem sucedidas. Parizzi, et al., 2004 utilizou esta classificação para detecção de defeitos e fungos em grãos de café, em substituição à técnica visual. Schimleck et al., (2000) usou SIMCA para classificação de madeiras de lenho juvenil e adulto. Lebow et al. (1996) através da espectroscopia Vis, relatou ser possível a identificação de características macroscópicas como nós, esmoados, manchas de fungo, apodrecimento, madeira de compressão, anéis de crescimento e outros em laminados de *Pseudotsuga menzeisii*.

3.4 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Através das fotomicrografias é possível pode verificar a interação dos fungos manchadores nas lâminas de madeira.

Na Figura 22 A, B e C observa-se nitidamente à constituição destes fungos, com a presença das hifas, que são os filamentos longos e finos e do conjunto dessas hifas o micélio, a Figura 22 D é uma amostra isenta de qualquer defeito.

A anatomia do ataque destes fungos manchadores, ocorreu como já relatado na literatura (HUNT & GARRATT 1962); (EATON e HALE, 1993). As hifas penetraram na madeira, colonizando quase que exclusivamente as células do parênquima radial, sendo raramente observadas nos traqueóides. A passagem destas hifas de uma célula para outra ocorreu através das pontoações.

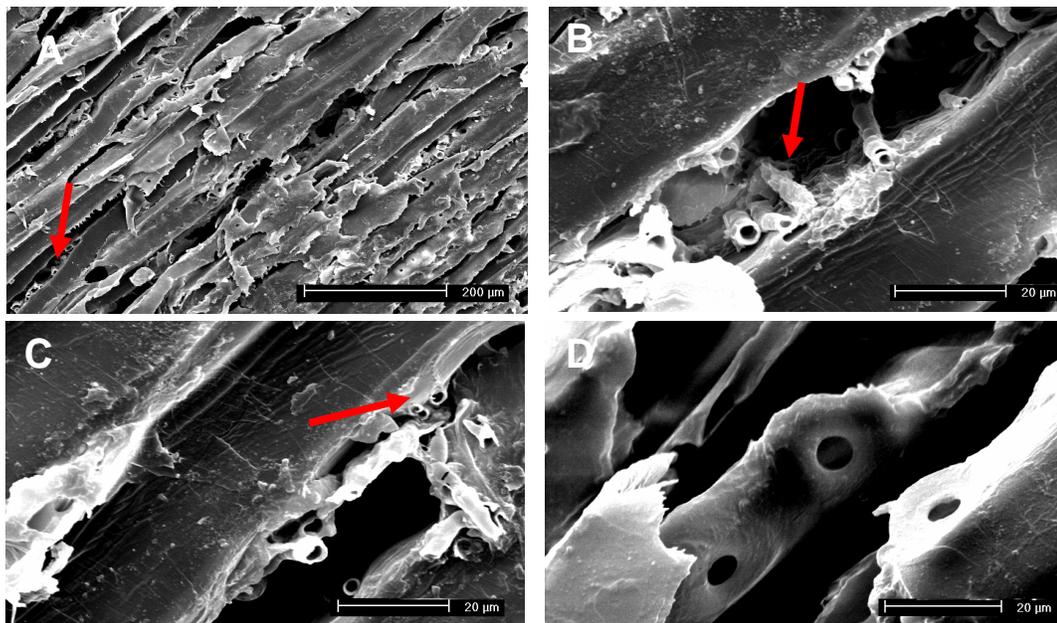


FIGURA 23. FOTOMICROGRAFIAS EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) DAS LÂMINAS DE MADEIRA. A. B. C. CONTAMINADAS PELOS FUNGOS MANCHADORES. D. ISENTA DOS FUNGOS MANCHADORES.

FONTE: O autor (2008)

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste capítulo, pode-se concluir:

- Os espectros das madeiras contaminadas por fungos manchadores apresentam uma maior absorbância.
- A faixa espectral de maior interferência está entre 420 até 600 nm, correspondem às absorções dos grupos cromóforos responsáveis pelas cores violeta, azul, ciano e verde. Cores bem características destes fungos manchadores.
- O modelo de classificação desenvolvido para as madeiras contaminadas por fungos manchadores e isentas, mostrou-se eficiente.

Capítulo 5

1. CONCLUSÕES GERAIS

Com base nesta dissertação, pode-se concluir:

- As medidas espectroscópicas no Infravermelho combinadas aos modelos de calibração foram eficazes para previsão das propriedades massa específica básica e Módulo de Elasticidade de lâminas de madeira;
- Com as medidas espectroscópicas no Vis NIR de lâminas de madeiras contaminadas por fungos manchadores foi possível classificá-las e discriminá-las via SIMCA;
- Observa-se, portanto, ser totalmente pertinente o emprego da espectroscopia óptica em substituição aos diversos ensaios que determinam a qualidade da madeira, acreditando-se que o sucesso desta proposta deva estar muito mais ligado à etapa de calibração, que dependerá muito da disponibilidade de padrões certificados e de amostras de referência. Além disso, um grande conjunto de amostras reais analisadas por metodologia padrão é de extrema importância para a validação dos métodos propostos;
- Os métodos espectroscópicos preenchem os requisitos necessários a um método analítico para ser aplicado no controle de qualidade de indústrias de laminação.

Referências

ABRAHAMSSON, C.; JOHANSSON, J.; SPARÉN, A.; LINDGREN, F. Comparison of different variable selection methods conducted on NIR transmission measurements on intact tablets. **Chemometrics and Intelligent Laboratory System**, v.69, p.3-12, 2003.

ABRAHÃO, C.P. **Estimativa de algumas propriedades da Madeira de *Eucalyptus urophylla* por espectrometria**. 182 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS Standard test method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical insulating Materials, D790-96, Philadelphia, 1995.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standards pacties for infrared multivariate, quantitaticce analysis, E1655, vol 03.06. West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2000.

ANTII, H. **Multivariate characterization of wood related materials**. 86 f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Research Group for Chemometrics, Department of Chemistry, Organic Chemistry, Umea University, Sweden, 1999.

ARAÚJO, M. A. **Monitoramento de processos em tempo real via espectrofotometria no infravermelho próximo**. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, Aracaju, 2007.

BAILLERES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVANT, F.. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program. **Forestry Science**, v.59, p.479-490, 2002.

BARCELOS, D. C. **Caracterização do Carvão Vegetal através do uso de Espectroscopia no Infravermelho Próximo**. 140f. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

BARROS NETO, B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS. R. E.; 25 Anos de Quimiometria no Brasil. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p.1401 - 1406, 2006.

BIRKETT, J. A. & GAMBINO, M. J. T. Estimation of Pulp kappa number with near-infrared spectroscopy, **Tappi Journal**, v.72, n.9, p.193-197, 1989.

BOKOBZA, L.; Near Infrared Spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 6, n. 1, p.3-17, 1998.

BONDUELLE, G. M. **Avaliação e análise dos custos da má qualidade na indústria de painéis de fibras**. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

BORGES, W.N. **Aplicação de métodos de Reconhecimento de Padrões para classificação de Óleos Vegetais**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2001.

BRUCE, A.; STEWART, D; VERRALL, S.; WHEATLEY, R. E. Effect of volatiles from bacteria and yeast on the growth and pigmentation of sapstain fungi. **International Biodeterioration & Biodegradation**, Amsterdam, v. 51, p. 101-108, 2003.

CALDEIRA, A.F.; ROCHA, A.P.; SANTOS, C.V.C.; PATELLI, J.E.; CALVOSA, P.S.P.; SACON, V. **NIR on-line: an innovation in the vcp wood yard**. Disponível em: <<http://www.celuloseonline.com.br/imagembank/Docs/DocBank/Eventos/430/3CaldeiraOral.pdf>>. Acesso em 12/04/2007.

CARVALHO, C. A.; SILVA M. B.; OLIVEIRA, T. G.; LIMA, J. M.; ROSA, M.B.; Estudo espectrométrico de diferentes estágios fenológicos da *Brassica oleracea* var. *capitata*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v,18, n.2, p.249-257, Abr./Jun, 2008.

COWAN, J.J.; LANDERS, A. G. **Method using NIR spectroscopy to monitor components of engineered wood products**. United States Patent, 7,279,684 B2, Oct.9, 2007.

CROAN, S. E.; HIGHLEY, T. L. Antifungal activity in metabolites from *Streptomyces rimosus*. **International Research Group on Wood Preservation**, doc.n. IRG/WP/1440, 1991.

DEFO, M.; TAYLOR, A.M.; BOND, B. Determination of moisture content and density of fresh-sawn red oak lumber by near infrared spectroscopy. **Forest Products Journal**, ABI/INFORM Global, v.57, n.5, p.68, May 2007.

DOGRA, N.; BREUIL, C. Suppressive subtractive hybridization and differential screening identified genes differentially expressed in yeast and mycelial forms of *Ophiostoma piceae*. **Federation of European Microbiological Societies (FEMS) – Microbiology Letters**, Canadá, v. 238, n. 1, p. 175-181, 2004.

EATON, R.A.; HALE, M.D. **Wood Decay, pest, and protection**. Chapman & Hall, London, UK, p.546, 1993.

ENGSTRÖM, B.; HEDQVIST, M. **Prediction of the properties of board by using a spectroscopic method combined with multivariate calibration**. United States Patent, 5,965,888, Oct. 12, 1999.

FERREIRA, M.C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O.; Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial, **Química Nova**, v. 22, p.724- 731, 1999.

FERREIRA, M.C. Multivariate QSAR. **Journal Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.13, n.6, p.742-753, 2002.

FOELKEL, C.E.B.; BRASIL, M.A.M.; BARRICHELO, L.E.G. Métodos para determinação da densidade básica de cavacos para coníferas e folhosas. **O papel**, v.33, n.3, p.57-61, 1972.

GINDL, W.; TEISCHINGER, A.; SCHWANNINGER, M.; HINTERSTOISSER, B. The relationship between near infrared spectra of radial wood surfaces and wood mechanical properties. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.9, n.4, p. 255-261, 2001.

GOODISON, A. & HSIELH, E. Quantifying Blue Stain Usinig Vis- NIR Spectroscopy. **PAPRICAN**, disponível em: <[http://wcm.paprican.ca/wcmpaprican/publishing.nsf/AttachmentsByTitle/EV_EvaluTree_Blue_Stain_Eng/\\$FILE/E_EvaluTree_Blue_Stain.pdf](http://wcm.paprican.ca/wcmpaprican/publishing.nsf/AttachmentsByTitle/EV_EvaluTree_Blue_Stain_Eng/$FILE/E_EvaluTree_Blue_Stain.pdf)>. Acesso em: 12/04/07.

HANSEM, J. & MORRELL, J.J. Use of anti-stain chemical treatments by Western U.S. softwood lumber industry. **Forest Products Journal Madison**, 1997.

HARRIS, D.C.; BERTOLUCCI, M.D. **Symmetry and Spectroscopy, and Introduction to Vibrational and Eletronic Spectroscopy**. New York, Dover Publications, 1978.

HAALAND, D.M.; THOMAS, E.V.; Partial Least -Squares Methods for Spectral Analyses. 1. Relation to Other Quantitative Calibration Methods and the Extraction of Qualitative Information, **Analytical Chemistry**, v.60, p.1193-1202, 1988.

HEIN, P.R.G. **Avaliação das Propriedades da Madeira de *Eucalyptus urophylla* por meio da espectroscopia no Infravermelho Próximo**. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) –Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

HOFFMEYER, P.; PEDERSEN, J. Evaluation of density and strength of Norway spruce wood by near infrared reflectance spectroscopy. **Holz als Roh-und Werkstoff**, v.53, n.3, p.165–170, 1995.

HONORATO, F. A.; BARROS Neto, B.; MARTINS, M.N.; GALVÃO, R.K.H.; PIMENTEL, M.F.; Transferência de calibração em métodos multivariados. **Química Nova**, v.30, n.5, p.1301 - 1312, 2007.

HUNT, G. M. & GARRATT, G. A., **Preservacion de La Madera**, Salbat Editores S.A., Barcelona, p.41-51, 1962.

JIANG, J.; BERRY, R.J.; SIESTER, H.W.; OZAKI, Y.; Wavelength Interval Selection In Multicomponent Spectral Analysis by Moving Window Partial Least- Squares Regression with Applications to Mid-Infrared And Near-Infrared Spectroscopic Data, **Analytical Chemistry** , v.74,n.14, p. 3555-3565, 2002.

JOHNSON, A. R.; WICHEM, W.D. **Applied Multivariate Statistical Analysis**, **Prentice Hall**, Upper Saddle River, New Jersey, 4th ed., 1998.

JONES, P.D.; SCHIMLECK, L.R.; PETER, G.F.; DANIELS, R.F.; CLARK III, A. Nondestructive estimation of *Pinus taeda* L. wood properties for samples from a wide range of sites in Georgia. **Canadian Journal Forestry Resource**, v. 35, p.85-92, 2005.

KENNARD, R. W.; STONE, L. A.; Computer aided desing of experiments. **Technometrics**, v. 11,n.1, p. 137-148, 1969.

KELLEY, S.S.; RIALS, T.G.; SNELL, R.; GROOM, L.H.; SLUITER. Use of near infrared spectroscopy to measure the chemical and mechanical properties of solid wood. **Wood Science and Technology**, v.38, p.257-276, 2004a.

KELLEY, S.S.; RIALS, T.G.; GROOM, L.H.; SO, C-L. Use of near infrared spectroscopy to predict the mechanical properties of six softwoods. **Holzforschung**, v. 58,n.3, p.252-260, 2004b.

KLOCK, U. **Qualidade da Madeira de *Pinus maximinoi* H.E.Moore**. 117 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

KREBER, B.; KIMBERLEY, M.; EDEN, D.; CHITTENDEN, C.; VAN DER WAALS, J.; WAKELING, R.; DORSET, I. Arresto f fungal pré-infections in raw logs and freshly sawn lumber of radiata pine using Sentry®. **Forestry Products Journal**, v. 51, n. 10, p. 66-72. 2001.

LEBOW, P.K.; BRUNNER,C.C.; MARISTANY,A.G.; BUTLER,D.A. Classifications of surface features y spectral relectance. **Wood and Fiber Science**, v.28,n.1,p.74-90, 1996.

LUCATO, M.U. **Análise quantitativa por técnicas de refletância e fotoacústica no infravermelho médio com transformada de Fourier e utilização de calibração multivariada**. 254 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MALINOWSKI, E. R. **Factor Analysis in Chemistry**, 2th. Ed., John Wiley & Sons, Inc., 1991.

MARTENS H. E TORMOD N. **Multivariate Calibration**, John Wiley & Sons, New York, 1989.

MEDER, R.; GALLAGHER, S.; MACKIE, K.L.; BÖHLER, H.; MEGLLEN, R.R. Rapid Determination of the Chemical Compositions and Density of Pinus radiate by PLS Modeling of Transmission and Diffuse Reflectance FTIR Spectra. **Holzforshung**. v.53, p.261-266, 1999.

MEGLEN, R.R.; KELEY, S.S. **Use of region of the visible and Near Infrared Spectrum to predict mechanical properties of wet wood and standing trees**. United States Patent, 6,525,319 B2, Feb,25, 2003.

MUNCK, L. **The Revolutionary Aspect of Chemometric Technology**. The universe and the biological cell as computers. Denmark, 2005.

MURARA JUNIOR, M. I.; ROCHA, M. P.; TIMOFEICZYK JUNIOR, R. **Revista da Madeira**, n. 99, ano 16, Setembro 2006 . Disponível em: <http://www.remade.com.br/pt/revista_materia.php?edicao=99&id=963>. Acesso em: 20/08/08.

NENRISKSEN, H.C.; NAES, T.; RODBOTTEN, R.; AASTVEIT, A. Simultaneous modeling o process variables and raw material properties as measured by NIR. A case study from cellulose production. **Chemometrics and Intelligent Laboratory System**, v. 77, p. 238-246, 2005.

NICHOLAS, D. D. **Wood deterioration and its prevention by preservative treatments**. v. 1. Degradation and Protection of wood. New York: Syracuse University Press. 1973. 380 p.

NIEMEYER, J.; CHEN, Y.; BOLLAG, J.M. Characterization of humic acids, composts and peat by diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, v.56, p. 130-135, 1992.

NIGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

NORGAARD, L.; SAUDLAND, A.; WAGNER, J.; NIELSEN, J. P.; MUNCK, L; ENGELSEN, B. Interval partial least-square regression (iPLS): A comparative chemometric study with an example from near-infrared spectroscopy, **Applied Spectroscopy**, v.54, n. 3, p. 413-419, 2000.

OTTO, M. **Chemometrics, Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry**. New York, Wiley-Vch, 1999.

ORMAM. H. R. **The Relative Efficacy of Certain Chemical Dip Treatments in Preventing Saptain in *Pinus radiata***, Wellington, Government Printer, 1954, 20p.

PARIZZI, F. C.; FARONI, L. R. D.; PEARSON, T. C.; DHINGRA, O. D. Espectroscopia de Infravermelho Próximo na Detecção de Defeitos e Fungos em Grãos de Café. In: **IV Seminário Nacional de Armazenagem**, Uberlândia, 2005.

POPPI, R.J. **Calibração Multivariada em Química**. In: **3ª Escola de Verão em Quimiometria**, 2004, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Disponível em: www.puc-rio.br/sobrepuc/depto/quimica/docs/esc_ver_puc_21.ppt. Acesso em: 06/11/08.

RAYMOND, C.A.; SCHIMLECK, L.R.; MICHELL, A.J.; MUNERI, A. Nondestructive sampling of *Eucalyptus globus* and *E. nitens* for wood properties. III. Predict pulp yield using near infrared reflectance analysis. **Wood Science and Technology**, V.35, p. 203-215, 2001.

RIALS, T, G.; KELLEY S, S.; SO C. L. Use of advanced spectroscopy techniques for predicting the mechanicals properties of wood composites. **Wood and Fiber Science**, v. 34, n.3, p.398 – 407, Jul 2002.

SABIN, J. G.; FERRÃO, M. F.; FURTADO, J. C. Análise multivariada aplicada na identificação de fármacos antidepressivos. Parte II: Análise por componentes principais (PCA) e o método de classificação SIMCA. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 40, n. 3, p.387 – 396, 2004.

SAMISTRARO, G. **Previsão das propriedades químicas da polpa e papel Kraft por espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) e regressão de mínimos quadrados parciais (PLS)**. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias,. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008.

SANTINI, H. S.; HASELEIN, C. R.; GATTO, D. A. Análise Comparativa das Propriedades Físicas e Mecânicas da Madeira de Três Coníferas de Florestas Plantadas. **Ciência Florestal**, v. 10, n. 1, p. 85-93, 2000.

SCAFI, S.H.F.; **Sistema de Monitoramento em Tempo Real de Destilações de Petróleo e Derivados Empregando a Espectroscopia no Infravermelho Próximo** 196 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

SCAFI, S.H.F., PASQUINI, C.; Identification of Counterfeit Drugs Using Near-Infrared Spectroscopy for Identification of Falsified, **The Analyst**, v.126, p. 2218-2224, 2001.

SCHIMLECK, L.R.; MICHELL, A.J. Determination of within-tree variation of Kraf pulp yield using near-infrared spectroscopy. **Appita Journal**, v.81, p. 229-236, 1998.

SCHIMLECK, L.R.; MICHELL, A.J.; RAYMOND, C.A.; MUNERI, A. Estimation of basic density of *Eucalyptus globulus* using near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal Forestry Resource**, v.29, n.2, p.194-201, 1999.

SCHIMLECK, L.R., MICHELL, A.J. RAYMOND, C.A. Effect of site on the within-tree variation of wood properties of eucalypts as determined by NIR spectroscopy and multivariate analysis. **Appita Journal**, v. 53, n.4, p. 318-32, 2000.

SCHIMLECK, L.R.; EVANS, R.; ILIC, J. Application of near infrared spectroscopy to a diverse range of species demonstrating wide density and stiffness variation. **IAWA Journal**, v. 22, n. 4, p. 415 – 429, 2001a.

SCHIMLECK, L.R.; EVANS, R.; ILIC, J. Estimation of *Eucalyptus delegatensis* wood properties by near infrared spectroscopy. **Canadian Journal Forestry Resource**, v.31, n.10, p.1671-1675, 2001b.

SCHIMLECK, L.R.; EVANS, R. Estimation of microfibril angle of increment cores by near infrared spectroscopy. **IAWA Journal**, v. 23, n. 3, p.225 – 234, 2002a.

SCHIMLECK, L.R.; EVANS, R.; ILIC, J.; MATHESON, A.C. Estimation of wood stiffness of increment cores by near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal Forestry Resource**, v.32, n.1, p.129-135, 2002b.

SCHIMLECK, L.R.; EVANS, R.; MATHESON, A.C.; Estimation of *Pinus radiata* D. Don clear wood properties by near-infrared spectroscopy. **The Japan Wood Research Society**, v.48, p.132-137, 2002c.

SCHIMLECK, L.R.; YAZAKI, Y.. Analysis of *Pinus radiata* D. Don bark by near infrared spectroscopy. **Holzforschung**, v.57, p.520-526, 2003a.

SCHIMLECK, L.R.; MORA, C.; DANIELS, R.F. Estimation of the physical wood properties of green *Pinus taeda* radial samples by near infrared spectroscopy. **Canadian Journal Forestry Resource**, v.33, p. 2297-2305, 2003b.

SCHIMLECK, L.R.; EVANS, R.; ILIS, J.; Application of near infrared spectroscopy to the extracted wood of a diverse range of species. **IAWA Journal**, v. 24, n.4, p. 429–438, 2003c.

SCHIMLECK, L.R.; DORAN, J.C.; RIMBA WANTO, A. Near infrared spectroscopy for cost-effective screening of foliar oil characteristics in a *Melaleuca cajuputi* breeding population. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.51, p.2433-2437, 2003d.

SCHIMLECK, L.R.; JONES, P.D.; PETER, G.F.; DANIELS, R.F.; CLARK III, A. Nondestructive estimation of tracheid length from sections of radial wood strips by near infrared spectroscopy. **Holzforschung**, v.58, p.375-381, 2004.

SCHIMLECK, L.R.; SUSSENBACH, E.; LEAF, G.; JONES, P.D.; HUANG, C.L.; Microfibril angle prediction of *Pinus taeda* wood samples based on tangential face NIR spectra. **IAWA Journal**, v. 28, n.1, p. 1 – 12, 2007.

SCHULTZ T. P.; BURNS D.A. Rapid secondary analysis of lignocellulose: comparison of near infrared (NIR) and Fourier transformation infrared (FTIR), **Tappi journal**, v. 73, n. 5, p.209 – 212, 1990.

SEFARA, N.L., CONRADIE, D.; TURNER, P. Progress in the use of near infrared absorption spectroscopy as a tool for the rapid determination of pulp yield in plantation eucalypts. **Tappsa Journal**, p.15-17, Nov. 2000.

SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, M. **Near Infrared Spectroscopy: Principle, Instrumentation and Applications**. John Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2002.

SIMPSON, W.; TENWOLDE, A. **Wood Handbook: Wood as an engineering material**. Washington, DC. US. Department of Agriculture, Forest Products Laboratory, 1999.

SKOGLUND, A.; KESSLER, W.; KESSLER, R.W.; BRUNDIN, A.; MANDENIUS, C-F. On-line spectroscopy measurements of wood chips before a continuous digester. **Chemometrics and Intelligent Laboratory system**, v.70, p. 129-135, 2004.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A; TRAD. IGNEZ CARACELLI. **Princípios de Análise Instrumental**, 5a edição, edit. Bookaman, Porto Alegre, 628 p., 2002.

SO, C.L.; GROOM, L.H.; RIALS, T.G.; SNELL, R.; KELLEY, S.; MEGLEN, R. Rapid assessment of the fundamental property variation of wood. In Outcalt, K.W. (Ed.) "Proceedings of the 11th Biennial Southern Silvicultural Research Conference". USDA. **Forest Service, Southern Research Station, General Technical Report SRS-48**. 622 p. 2002.

TENG, T.K. Introdução a Cromoterapia. **Somos todos um**. Disponível em: <<http://somostodosum.ig.com.br/conteudo/conteudo.asp?id=01283>>. Acesso em 15/08/2008.

THE UNSCRAMBLER, CAMO ASA, versão 6.0, 1997.

THUMM,A.; MEDER,R.; Stiffness prediction of radiata pine clearwood test pieces using near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 9, n.2, p.117-122, 2001.

TOMINAGA, Y. Comparative study of class data analysis with PCA-LDA, SIMCA, PLS, ANNs, and k-NN. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.49, p. 105–115, 1999.

THYGESEN, L.G. Determination of dry matter content and basic density of Norway spruce by near infrared reflectance and transmission spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.2, p. 127-135, 1994.

TSUCHIKAWA, S. & SIESLER, H.W. Near-Infrared spectroscopy monitoring of the diffusion process of deuterium-labeled molecules in wood. Part I. Softwood. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 57, p. 667-674, 2003.

THUMM, A. & MEDER, R. Stiffness prediction of radiata pine clearwood test pieces using near infrared spectroscopy **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.9, n.2, p. 117-122, 2001.

VIA B, K.; SHUPE, T. F.; GROMM, L. H.; STIME, M.; SO, C. L.; Multivariate modeling of density, strength and stiffness from near infrared spectra for mature, juvenile and pith wood of longleaf pine (*Pinus Palustris*). **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.11, n.5, p. 365-378, 2003.

VIA, B.K. **Modeling longleaf pine (*Pinus palustris* mill) wood properties using near infrared spectroscopy**. 141 f. Tese (Doctor of Philosophy) – Agriculture and Mechanical College, The School of Renewable Natural Resources, Louisiana State University, USA, 2004.

VIA, B.K.; ECKHARDT, L.G.; SO, C.L.; SHUPE, T.F.; GROMM, L.H.; STINE, M. The response of visible/near infrared absorbance to wood-staining fungi. **Wood and Fiber Science**, v.38, n.4, p.717-726, 2006.

VALDERRAMA, P. **Avaliação de Figuras de Mérito em Calibração Multivariada na Determinação de Parâmetros de Controle de Qualidade em Indústria Alcooleira por Espectroscopia no Infravermelho Próximo**. 128 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

ZINK, P. & FENGEL, D. Studies on the colouring matter of blue-stain fungi. Part 3. Spectroscopic studies on fungal and synthetic melanins. **Holzforschung**, v. 44, n.3, p. 163-168 1990.

ZHOU, Q., AND J. WANG. 2003. Leaf and spike reflectance spectra of rice with contrasting nitrogen supplemental levels. **International Journal Remote Sensing**, v. 24, n.7, p. 1587–1593, 2003.

ZOBEL, B. J. Inheritance of wood properties in conifers. **Silvae Genetica**, Frankfurt, v.10, p. 65-70, 1961.

ZULPA, G.; ZACCARO, M.C.; BOCCAZZI, F.; PARADA, J.L.; STORNI. M. Bioactivity of intra and extracellular substances from cyanobacteria and lactic acid bacteria on “Wood blue stain” fungi. **Biologic Control**, v.27, n.3, p. 345-348, 2003.

WILLIAMS, R. F.; HAMILTON, J. R. The effect of fertilization on four wood properties of slash pine. **Forestry Journal**, Madison, v. 59, p. 662-665, 1961.

WILLIAMS, P.C. & SOBERING, D.C. Comparasion of commercial near infrered transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds, **Journal of Near Infrared Spectroscopy**. v. 1, n.1, p.25-33, 1993.

WRIGHT, J.A.; BIRKETT, M.D.; GAMBINO, M.J.T. Prediction of pulp yield and cellulose content from wood samples using near infrared spectroscopy. **Tappi Journal**. v.73, n.8, p.164-166, 1990.

WOLD, S. Cross-validation estimation of the number of components in factor and principal components models. **Technometrics**. v.20, p.397-405, 1978.

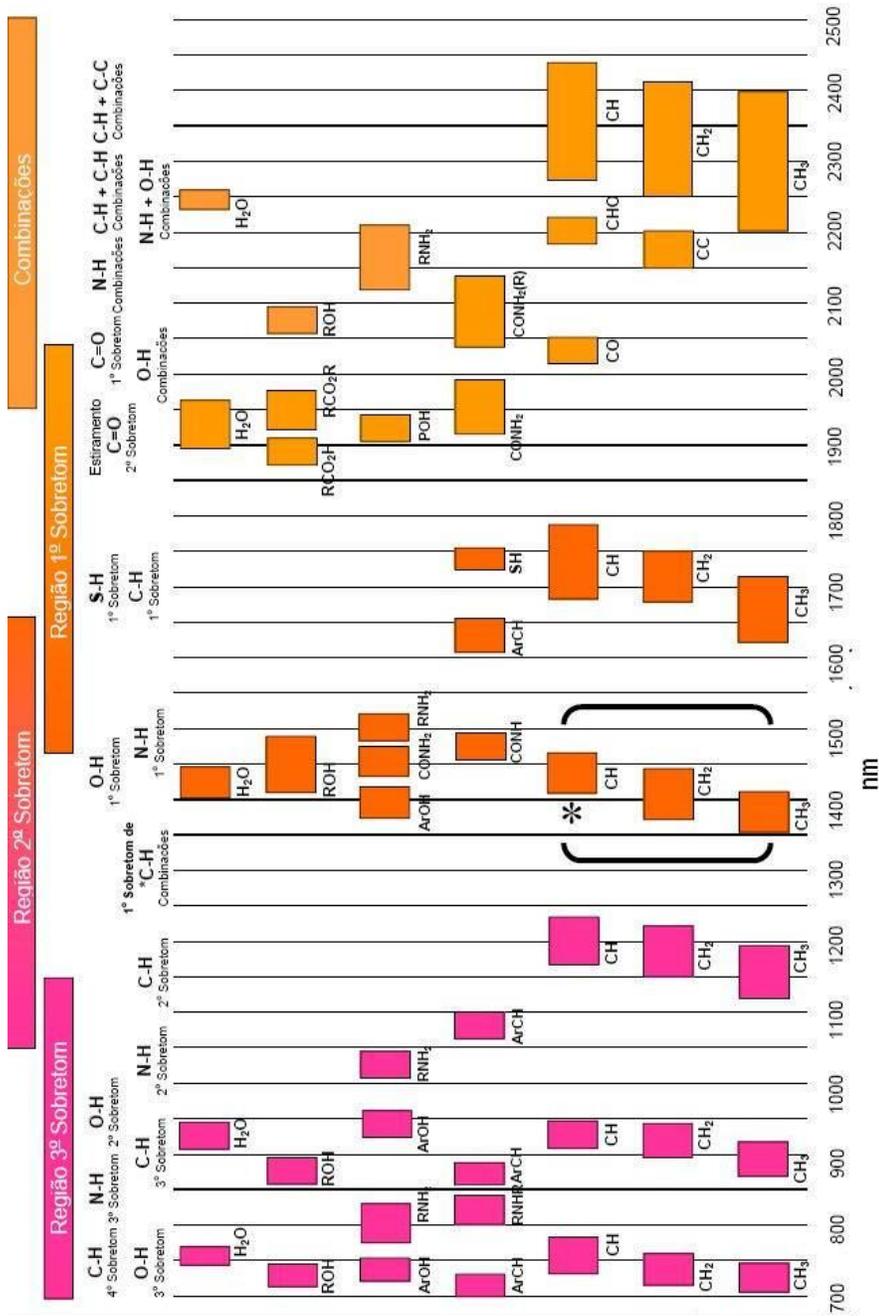
WORKMAN, J. J. A brief review of near infrared in petroleum product analysis. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.4, n.1, p.69-74, 1996.

Apêndices

Apêndice 1 - Absorções no Infravermelho Próximo – NIR.....	95
Apêndice 2 .- Histograma de distribuição das propriedades analisadas para desenvolvimento dos modelos.....	96

Apêndice 1

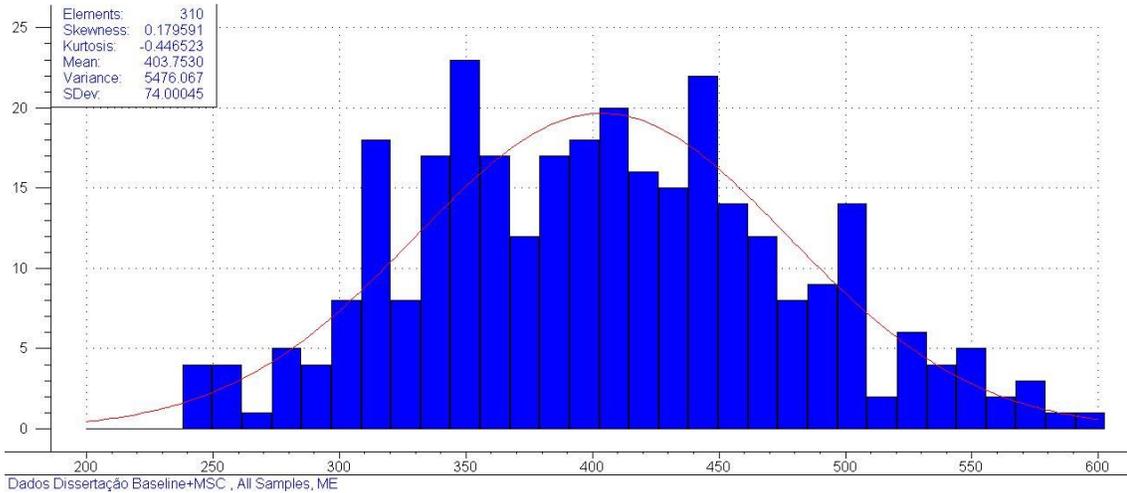
ABSORÇÕES NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO – NIR



FONTE: Scafi, 2005.

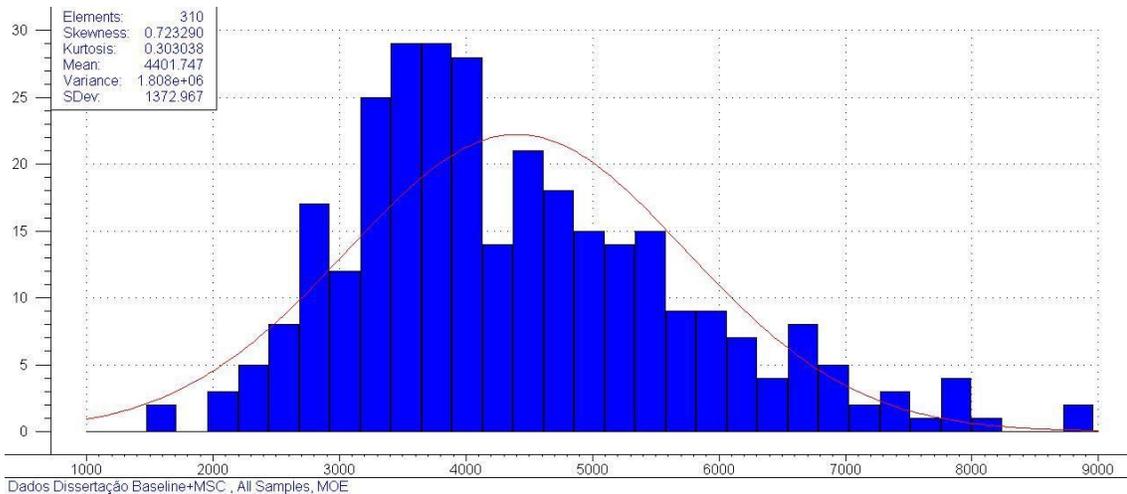
Apêndice 2

HISTOGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DAS PROPRIEDADES ANALISADAS PARA DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS



A.1 – HISTOGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA BÁSICA DAS AMOSTRAS ANALISADAS

FONTE: O autor (2008)



A.2 – HISTOGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO DO MÓDULO DE ELASTICIDADE DAS AMOSTRAS ANALISADAS

FONTE: O autor (2008)