



**Universidade de Brasília**  
**Instituto de Química**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

***Discriminação de madeiras similares por NIRS e  
PLS-DA considerando variações de temperatura  
e umidade***

*Rosylane Elaine Costa Lopes*

***Orientador***

*Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga*

***Coorientadora***

*Dra. Tereza Cristina Monteiro Pastore*

**Brasília, 2015.**



**Universidade de Brasília**  
**Instituto de Química**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

***Discriminação de madeiras similares por NIRS e  
PLS-DA considerando variações de temperatura  
e umidade***

*Rosylane Elaine Costa Lopes*

*Dissertação apresentada ao Instituto  
de Química da Universidade de  
Brasília como parte dos requisitos  
exigidos para a obtenção do Título de  
Mestre em Química.*

***Orientador***

*Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga*

***Coorientadora***

*Dra. Tereza Cristina Monteiro Pastore*

**Brasília, 2015.**

# COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Rosylane Elaine Costa Lopes**, matrícula nº **13/0088633**, intitulada “***Discriminação de madeiras similares por NIRS e PLS-DA considerando variações de temperatura e umidade***”, apresentada no (a) Auditório Verde do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 10 de julho de 2015.

Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Fabrício Machado Silva  
Membro Titular (IQ/UnB)

Dr. Divino Eterno Teixeira  
Membro Titular (LPF/SFB)

Prof. Dr. Alexandre Fonseca  
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 10 de julho de 2015.

## DEDICATÓRIA

*Dedico esse trabalho ao meu avô Joca, que sempre me mostrou a importância da fé, a meus pais Roberto e Elaine e a meu irmão João Luiz que são a minha grande fortaleza.*

## AGRADECIMENTOS

*A Deus por me garantir força, saúde e sabedoria ao longo de toda a minha caminhada.*

*Aos meus pais Roberto e Elaine por sempre estarem ao meu lado, acreditarem em mim e nunca medirem esforços para me ajudar.*

*Ao meu irmão João Luiz (Jota), meu melhor amigo, minha companhia de todas as horas e “fisioterapeuta” particular.*

*A minha grande família, principalmente meus avôs (Luiz ‘in memoriam’ e João (Joca) ‘in memoriam’), minhas avós (Francisca e Alice) e minha madrinha (Eliana).*

*Ao meu orientador Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga pela orientação, atenção, paciência, aprendizagem, confiança, amizade, motivação, entre outras inumeráveis virtudes compartilhadas durante todos esses anos de Mestrado e iniciação científica, o meu sincero agradecimento e admiração.*

*A minha coorientadora Dra. Tereza Cristina Monteiro Pastore por me receber com tanto carinho, ir à bancada, pelos cuidados, pela confiança, orientação, atenção, aprendizagem, motivação e amizade.*

*Ao Serviço Florestal Brasileiro (SFB) pela disponibilização das dependências do Laboratório de Produtos Florestais (LPF) para a realização desse trabalho, dando acesso ao espectrômetro FT-IR/NIR para a realização das medidas, às cubas acrílicas para o estudo das condições envolvendo variações de temperatura e umidade relativa do ar e às amostras de madeira do acervo da Área de Anatomia e Morfologia.*

*Além da minha coorientadora, aos pesquisadores da Área de Química e Adesivos do LPF/SFB, Me. Alessandro César de Oliveira Moreira, Ma. Esmeralda Yoshico Arakaki Okino, Dr. Marcos Antonio Eduardo Santana e os Engenheiros Químicos Maria Eliete de Sousa e Pedro Paulo Penzuti, assim como aos estagiários Diego Carvalho da Silva, Thais Lino Coitinho de Oliveira e Vitória Carolina Silva Duarte e ao Técnico de Laboratório Francisco Lopes de Araújo pela atenção, colaboração e carinho.*

*À Dra. Vera Teresinha Rauber Coradin, ao Luiz Fernando Marques, ao Me. José Arlete Alves Camargos e Me. Alexandre Bahia Gontijo do LPF, pesquisadores da Área de Anatomia e Morfologia do LPF/SFB, pelo apoio, pelos ensinamentos e pela identificação e disponibilização de amostras e materiais de pesquisa.*

*À Dra. Márcia Helena Bezerra Marques e aos Dr. Varlone Alves Martins e Fernando Nunes Gouveia, pesquisadores da Área de Secagem do LPF/SFB, pelos esclarecimentos sobre secagem na madeira e pela disponibilização das cubas acrílicas e materiais de pesquisa.*

*Aos funcionários da Carpintaria do LPF/SFB, Elivelton Araújo Sousa, Elvis Mariano Alves e Ricardo Pereira de Oliveira dos Santos, pelo carinho e pela dedicação, adiantando ao máximo o corte das amostras, e pela cessão de tábuas de madeira.*

*Aos demais funcionários do LPF/SFB, em especial à D. Leni Barbosa da Silva e ao Técnico de Laboratório João Evangelista Anacleto, que colaboraram direta ou indiretamente na evolução desse trabalho.*

*Às empresas Madeireira Caingá Ltda, Empresa Juruá Florestal, Serraria Marajoara Ind. Com. e Exp. e Selectas S.A. Ind. e Com. de Madeira Ltda e madeireiras de Anápolis (GO) e do Distrito Federal pela doação de espécimes de madeira.*

*À Universidade Nacional Agrária La Molina (UNALM), às carpintarias – Santi, Bacalar, Demetrio, Nemo, Lucas, El güero – e às madeireiras San Lorenzo e Blanco pela doação de amostras de mogno.*

*Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela bolsa concedida e apoio financeiro (processo 473936/2013-5).*

*Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Bioanalítica (INCTBio) pelo apoio financeiro.*

*Ao Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) pela oportunidade de realizar o mestrado.*

*Ao Grupo de Automoção, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA) do IQ/UnB, professores e alunos envolvidos, por proporcionar um ambiente tão familiar, acolhedor, amigo e prestativo. E me permitir conhecer colegas de laboratório que se tornaram amigos para a vida: Angélica e Maria Cecília, as Sisters caçulas; Carla, minha Sister mais velha e a amigona; Gabriela, minha eterna Mestra; Nancy, minha amigona comadre; Tatiane, amiga de fé; os AQQUamiguinhos Artur, Daniel, Douglas, Everaldo, Gabriel, João, Rafael, Raphael, Thiago e Victor; e as AQQUamiguinhas Ângela, Anna, Camila, Hadassa, Isabela, Janaína, Joyce, Juliana, Laiz, Larissa, Lilian, Lorena, Marina, Milena e Natasha.*

*A minha futura cunhada Verônica e sua família, pelo companheirismo, carinho e amizade.*

*A todos os meus amigos próximos e distantes fisicamente, especialmente à Gisele e Iraci, que me apoiaram direta ou indiretamente desde o início desse trabalho.*

**Muito Obrigada!**

## RESUMO

A madeira é uma matéria-prima natural renovável e reciclável com alta variabilidade química e estrutural utilizada para diferentes fins. A fim de coibir a exploração indiscriminada, órgãos de fiscalização procuram efetuar a identificação de cargas de madeira. Essa identificação pode ser realizada pela anatomia da madeira. Porém, essa técnica requer a presença de especialistas, que são insuficientes para atender a demanda. Estudos anteriores comprovaram que a associação da espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) com a análise multivariada pode ser uma alternativa para a identificação de madeira. Nesse sentido, nesta dissertação, cinco madeiras nativas e uma de espécie exótica, similares anatomicamente, foram identificadas utilizando NIRS e análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA), considerando variações de temperatura e umidade. Foram desenvolvidos modelos com seleção de variáveis para a discriminação das espécies: andiroba, cedrinho, cedro, curupixá, eucalipto e mogno que se mostraram eficientes para todas as espécies. Contudo, ao realizar análises de amostras submetidas a 12 condições envolvendo variações de temperatura e umidade, os modelos apresentaram erros sistemáticos significativos e maiores taxas de erros de classificação. Esses erros foram reduzidos após a atualização do modelo pela adição de amostras sujeitas a essas 12 condições no seu conjunto de calibração. Com os modelos globais construídos foi possível discriminar corretamente 93,4%, 94,3% e 89,5% dos espectros registrados em amostras de cedrinho, cedro e mogno, respectivamente, com alto teor de umidade. Assim, a aplicação de seleção de variáveis, da atualização do modelo e da construção de modelos globais mostrou-se uma estratégia viável para melhorar a robustez de um modelo de discriminação, melhorando o seu desempenho e ampliando a sua aplicabilidade à frente de diferentes condições às quais este foi construído.



## **ABSTRACT**

Wood is a natural renewable and recyclable raw material with high chemical and structural variability used for different purposes. In order to contain the indiscriminate exploitation, inspection agencies seek to effect the identification of timber loads. This identification can be performed by the wood anatomy. However, this technique requires the presence of specialists, which are scarce. Previous studies have shown that the combination of near infrared spectroscopy (NIRS) with multivariate analysis can be an alternative method for wood identification. In this sense, in this dissertation, five native woods and one of exotic species, anatomically similar, were identified using NIRS and partial least squares for discriminant analysis (PLS-DA), considering variations in temperature and humidity. Discrimination models with variable selection for the wood species andiroba, cedrinho, cedar, curupixá, eucalyptus and mahogany were developed showing excellent results. However, when samples subjected to 12 conditions involving variations in temperature and humidity significant systematic errors and high misclassification rates were observed. These problems were solved after the model updating, by adding samples conditioned in these variations into the calibration set. The global models constructed enable the discrimination with 93.4%, 94.3% and 89.5% correct classification rate for cedrinho, cedar and mahogany, respectively, with high moisture content. Therefore, the application of variable selection, model updating and construction of global models proved to be a viable strategy to improve the robustness of a discrimination model, improving its performance and expanding its applicability ahead of different conditions in relation to the ones that it was built.

# ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS .....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE FIGURAS .....	xiv
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 MADEIRA.....	7
2.1.1 Estrutura anatômica e composição química da madeira .....	9
2.1.2 Relações da umidade e secagem na madeira .....	14
2.1.3 Identificação e discriminação de espécies de madeira.....	16
2.1.4 A análise da madeira por NIRS.....	25
2.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS) .....	27
2.3 QUIMIOMETRIA.....	32
2.3.1 Calibração Multivariada.....	33
2.3.1.1 PLS .....	34
2.3.1.1.1 Pré-processamentos.....	37
2.3.1.1.2 PLS-DA.....	38
2.3.1.1.3 Validação Cruzada e Validação .....	40
2.3.1.1.4 Detecção de amostras anômalas .....	43
2.3.2 Modelos de calibração robustos.....	45
2.3.2.1 Modelos globais .....	46
2.3.2.2 Seleção de variáveis .....	47
2.3.2.3 Atualização do modelo .....	47

3. DISCRIMINAÇÃO DE SEIS MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA.....	50
3.1 EXPERIMENTAL.....	51
3.1.1 Amostras .....	51
3.1.2 Espectros.....	53
3.2 ANÁLISE DE DADOS.....	53
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
3.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO .....	64
4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE .....	67
4.1 EXPERIMENTAL.....	68
4.1.1 Amostras .....	68
4.1.1.1 Variação das condições de temperatura e umidade relativa do ar.....	68
4.1.1.2 Simulação de chuva pouco e muito intensa.....	73
4.1.2 Espectros.....	76
4.2. ANÁLISE DE DADOS.....	77
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	78
4.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO .....	104
5. CONCLUSÕES GERAIS .....	107
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	109

## LISTA DE ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS

CITES	Convenção sobre o Comércio Internacional das Espécies da Flora e Fauna Selvagens em Perigo de Extinção ( <i>Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora</i> )
CV	Validação Cruzada ( <i>Cross-Validation</i> )
FIR	Infravermelho Distante ( <i>Far Infrared</i> )
FT-IR	Infravermelho com Transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform Infrared</i> )
FT-NIR	Infravermelho próximo com Transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform Near Infrared</i> )
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IQ/UnB	Instituto de Química da Universidade de Brasília
IR	Infravermelho ( <i>Infrared</i> )
LIBS	Espectroscopia de Emissão em Plasma Induzido por Laser ( <i>Laser-induced Breakdown Spectroscopy</i> )
LPF/SFB	Laboratório de Produtos Florestais do Serviço Florestal Brasileiro
MIR	Infravermelho Médio ( <i>Medium Infrared</i> )
MMA	Ministério do Meio Ambiente
NIPALS	Mínimos Quadrados Parciais Iterativo não Linear ( <i>Nonlinear Iterative Partial Least Squares</i> )
NIR	Infravermelho Próximo ( <i>Near Infrared</i> )
NIRS	Espectroscopia no Infravermelho Próximo ( <i>Near Infrared Spectroscopy</i> )
PCA	Análise de Componentes Principais ( <i>Principal Component Analysis</i> )
PLS	Mínimos Quadrados Parciais ( <i>Partial Least Squares</i> )
PLS-DA	Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais ( <i>Partial Least Squares Discriminant Analysis</i> )
PSF	Ponto de Saturação das Fibras

RMSEC	Raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração ( <i>Root Mean Squared Error of Calibration</i> )
RMSECV	Raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada ( <i>Root Mean Squared Error of Cross-Validation</i> )
RMSEP	Raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão ( <i>Root Mean Squared Error of Prediction</i> )
SIMCA	Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classes ( <i>Soft Independent Modeling of Class Analogy</i> )
SIMPLS	Modificação Estatisticamente Inspirada do PLS ( <i>Statistically Inspired Modification of PLS</i> )
TUE	Teor de Umidade de Equilíbrio
TUI	Teor de Umidade Inicial
UNALM	Universidad Nacional Agrária La Molina ( <i>Universidad Nacional Agraria La Molina</i> )
URA	Umidade Relativa do Ar
V-EASI	Auto-bombeamento via Efeito Venturi e Spray-sônico para Ionização Ambiente ( <i>Venturi Easy Ambient Sonic-spray Ionization</i> )
V <sub>L</sub> -EASI	Auto-bombeamento via Efeito Venturi e Spray-sônico para Ionização Ambiente em amostras líquidas
V <sub>S</sub> -EASI	Auto-bombeamento via Efeito Venturi e Spray-sônico para Ionização Ambiente em amostras sólidas
V-EASI-MS	Espectrometria de Massas com Auto-bombeamento via Efeito Venturi e Spray-sônico para Ionização Ambiente ( <i>Venturi Easy Ambient Sonic-spray Ionization and Mass Spectrometry</i> )
VL	Variável Latente

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Espécie, família e nomes comuns de seis madeiras similares. <sup>1,11,18,37</sup> .....	17
<b>Tabela 2.</b> Pesquisas utilizando métodos instrumentais na classificação/discriminação de madeira.....	22
<b>Tabela 3.</b> Métodos espectroscópicos baseados na radiação eletromagnética e seus respectivos tipos de transição de energia. <sup>70,71,72</sup> .....	27
<b>Tabela 4.</b> Erros e parâmetros de discriminação das seis espécies estudadas nos modelos PLS-DA desenvolvidos com as seleções I e II.....	61
<b>Tabela 5.</b> Planejamento fatorial 3 <sup>2</sup> realizado para estudar a influência de temperatura e URA na discriminação de madeiras similares. ....	73
<b>Tabela 6.</b> Teor de umidade inicial (TUI) e teor de umidade de equilíbrio atingido na cuba 1 (TUE1), na cuba (TUE2) e na cuba 3 (TUE3) de corpos de prova de três espécies estudadas. ....	79
<b>Tabela 7.</b> Número de variáveis latentes (VL), valores de erros médios, limite de discriminação e porcentagem de classificação correta (%) no modelo na seleção II para a discriminação de três madeiras similares submetidas a condições com temperatura menor que a temperatura ambiente (mA), com temperatura ambiente (A) e com temperatura maior que a temperatura ambiente (MA) nas cubas 1, 2 e 3. ....	81
<b>Tabela 8.</b> Número de variáveis latentes (VL), valores de erros médios, limite de discriminação e porcentagem de classificação correta (%) no modelo na seleção II para a discriminação de três madeiras similares submetidas a condições com amostras borrifadas (B), com amostras mergulhadas e secas ao ar por 30 minutos (M30) e, posteriormente, secas com secador de cabelo (M30S). ....	82
<b>Tabela 9.</b> Número de espectros por espécie envolvido na construção/previsão do modelo global. ....	96
<b>Tabela 10.</b> Erros e parâmetros de discriminação das seis madeiras similares no modelo global. ....	98
<b>Tabela 11.</b> Número de erros de classificação obtido com cada modelo global para a discriminação de seis madeiras similares nas condições estudadas: temperatura menor (mA), temperatura ambiente (A) e temperatura maior (MA) nas cubas 1, 2 e 3; amostras borrifadas (B); amostras mergulhadas e secas ao ar por 30 minutos (M30) e, posteriormente, secas com secador de cabelo (M30S).....	98
<b>Tabela 12.</b> Porcentagem de classificação correta (%) obtida na previsão pelos modelos na seleção II e global para a discriminação de três madeiras similares nas condições estudadas: temperatura menor (mA), temperatura ambiente (A) e temperatura maior (MA) nas cubas 1, 2 e 3; amostras borrifadas (B); amostras mergulhadas e secas ao ar por 30 minutos (M30) e, posteriormente, secas com secador de cabelo (M30S).....	103

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Ilustração esquemática de um corte transversal do tronco de uma árvore. ... 7
- Figura 2.** Ilustração esquemática de um disco da espécie *Roupala Montana* contendo os planos de corte transversal e longitudinal (radial e tangencial)..... 10
- Figura 3.** Estruturas químicas (A) da celulose (adaptado da referência 4); (B) de açúcares componentes das hemiceluloses (adaptado da referência 25) e (C) de elementos básicos da lignina (adaptado da referência 25). ..... 13
- Figura 4.** Sonda óptica incorporada ao espectrômetro FT IR/NIR Tensor 37 para realização de medidas na região espectral do NIR. .... 31
- Figura 5.** Representação esquemática da decomposição de uma matriz  $X$  e um vetor coluna  $y$  em PLS (adaptado das referências 87 e 92)..... 36
- Figura 6.** Representação esquemática dos blocos  $X$  e  $y$  dos modelos PLS e PLS-DA e suas diferenças..... 39
- Figura 7.** Representação esquemática de PLS1-DA e PLS2-DA..... 40
- Figura 8.** Exemplo de gráfico RMSECV por número de variáveis latentes. .... 41
- Figura 9.** Esquema da construção de um modelo local e um modelo global. .... 47
- Figura 10.** Espectros NIR das seis espécies estudadas na seleção I..... 56
- Figura 11.** Espectros NIR das seis espécies estudadas na seleção II..... 56
- Figura 12.** Espectros pré-processados com primeira derivada na seleção I (A) e seleção II (B). .... 59
- Figura 13.** Valores de classe estimados para os conjuntos de calibração (símbolo vazio) e previsão (símbolo preenchido) para a discriminação de: (A) andiroba em relação às outras espécies, (B) cedrinho em relação às outras espécies e (C) cedro em relação às outras espécies no modelo na seleção I (esquerda) e no modelo na seleção II (direita). (◇) andiroba, (□) cedrinho, (△) cedro, (◊) curupixá, (▣) eucalipto, (○) mogno, (●) amostras anômalas e (— —) limite de discriminação. .... 62
- Figura 14.** Valores de classe estimados para os conjuntos de calibração (símbolo vazio) e previsão (símbolo preenchido) para a discriminação de: (D) curupixá em relação às outras espécies, (E) eucalipto em relação às outras espécies e (F) mogno em relação às outras espécies no modelo na seleção I (esquerda) e no modelo na seleção II (direita). (◇) andiroba, (□) cedrinho, (△) cedro, (◊) curupixá, (▣) eucalipto, (○) mogno, (●) amostras anômalas e (— —) limite de discriminação. .... 63
- Figura 15.** Visão superior das cubas acrílicas com a disposição de corpos de prova para o estudo de condições sob variações de temperatura e umidade relativa do ar. 68
- Figura 16.** Cubas 1, 2 e 3 utilizadas para o estudo das condições sob variações de temperatura e umidade relativa do ar. .... 70
- Figura 17.** Amostragem para a coleta de corpos de prova a serem pesados. .... 70

<b>Figura 18.</b> Cubas 1, 2 e 3 mantidas a temperatura de 17°C em um ambiente fechado (A) e 35°C em uma estufa com circulação forçada de ar (B).....	72
<b>Figura 19.</b> Procedimento experimental para a simulação de chuva pouco e muito intensa com corpos de prova borrifados com água destilada (A) e mergulhados em água destilada (B), respectivamente.....	74
<b>Figura 20.</b> Esquema geral contendo as 12 condições de estudo.....	76
<b>Figura 21.</b> Umidade relativa do ar (URA) nas cubas 1, 2 e 3 em relação ao tempo de condicionamento de corpos de prova de madeiras similares. ....	78
<b>Figura 22.</b> Espectros NIR de corpos de prova de três madeiras similares submetidos a 12 condições de estudo na seleção I (A) e seleção II (B).....	80
<b>Figura 23.</b> Valores de classe estimados para os conjuntos de calibração (símbolo vazio) e previsão (símbolo preenchido) no modelo na seleção II para a discriminação de cedrinho em relação às outras espécies nas condições de estudo: (mA) com a temperatura menor (17°C) que a temperatura ambiente, (A) com temperatura ambiente (25°C) e (MA) com a temperatura maior (35°C) que a temperatura ambiente nas diferentes URA das cubas 1, 2 e 3. (◇) andiroba, (□) cedrinho, (△) cedro, (◇) curupixá, (□) eucalipto, (○) mogno e (— —) limite de discriminação.....	84
<b>Figura 24.</b> Valores de classe estimados para os conjuntos de calibração (símbolo vazio) e previsão (símbolo preenchido) no modelo na seleção II para a discriminação de cedro em relação às outras espécies nas condições de estudo: (mA) com a temperatura menor (17°C) que a temperatura ambiente, (A) com temperatura ambiente (25°C) e (MA) com a temperatura maior (35°C) que a temperatura ambiente nas diferentes URA das cubas 1, 2 e 3. (◇) andiroba, (□) cedrinho, (△) cedro, (◇) curupixá, (□) eucalipto, (○) mogno e (— —) limite de discriminação.....	86
<b>Figura 25.</b> Valores de classe estimados para os conjuntos de calibração (símbolo vazio) e previsão (símbolo preenchido) no modelo na seleção II para a discriminação de mogno em relação às outras espécies nas condições de estudo: (mA) com a temperatura menor (17°C) que a temperatura ambiente, (A) com temperatura ambiente (25°C) e (MA) com a temperatura maior (35°C) que a temperatura ambiente nas diferentes URA das cubas 1, 2 e 3. (◇) andiroba, (□) cedrinho, (△) cedro, (◇) curupixá, (□) eucalipto, (○) mogno e (— —) limite de discriminação.....	88
<b>Figura 26.</b> Valores de classe estimados para os conjuntos de calibração (símbolo vazio) e previsão (símbolo preenchido) no modelo na seleção II para a discriminação de: (I) cedrinho em relação às outras espécies, (C) cedro em relação às outras espécies, (M) mogno em relação às outras espécies nas condições de estudo: (B) amostras borrifadas representando a simulação de chuva pouco intensa, (M30) amostras mergulhadas e secas ao ar por 30 minutos e posteriormente, (M30S) secas com secador de cabelo obtidas pela simulação de chuva muito intensa. (◇) andiroba, (□) cedrinho, (△) cedro, (◇) curupixá, (□) eucalipto, (○) mogno e (— —) limite de discriminação.....	92
<b>Figura 27.</b> Frascos com corpos de prova de três madeiras similares mergulhados em água destilada ao atingir o estado saturado.....	94



**Figura 28.** Espectros NIR do modelo global originais (A) e pré-processados com primeira derivada na seleção II (B). ..... 97

**Figura 29.** Valores de classe estimados para os conjuntos de calibração (símbolo vazio) e previsão (símbolo preenchido) para a discriminação de: (A) andiroba em relação às outras espécies, (B) cedrinho em relação às outras espécies, (C) cedro em relação às outras espécies, (D) curupixá em relação às outras espécies, (E) eucalipto em relação às outras espécies e (F) mogno em relação às outras espécies no modelo global. (◇) andiroba, (□) cedrinho, (△) cedro, (◊) curupixá, (◻) eucalipto, (○) mogno, (●) amostras anômalas e (—) limite de discriminação..... 102

**CAPÍTULO 1**  
**Introdução e Objetivos**

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A madeira é uma matéria-prima natural renovável e reciclável, de forma que as suas aplicações são muito visadas por se enquadrarem em condições ecologicamente sustentáveis.<sup>1</sup> Além dessas vantagens, a grande diversidade de plantas produtoras de madeira,<sup>2,3</sup> assim como a alta variabilidade química e estrutural dessa matéria-prima,<sup>4</sup> estimulam o seu emprego em diferentes finalidades.<sup>2,3</sup>

Diante disso, repercute-se no comércio internacional a atividade de exploração de madeiras, gerando uma preocupação quanto à preservação ambiental. A exploração e comércio ilegais reduzem as populações de espécies produtoras de madeira, sendo necessária uma maior proteção regulatória com a finalidade de impedir a exploração insustentável daquelas que podem vir a correr risco de extinção, como o mogno (*Swietenia macrophylla* King.), e daquelas que possuem restrições ao comércio por pelo menos um país, como o cedro (*Cedrela odorata* L.). Sob essas circunstâncias, as espécies são então incluídas, respectivamente, nos Apêndices II e III da Convenção sobre o Comércio Internacional das Espécies da Flora e Fauna Selvagens em Perigo de Extinção (CITES, do inglês *Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora*).<sup>5,6,7,8</sup>

Em 1975, essa convenção foi assinada pelo Brasil, de modo que o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) avalia e emite licenças de exportação/importação de espécies da fauna e flora, assim como suas partes e derivados, de acordo com os procedimentos propostos pela CITES.<sup>9</sup> Para isso, visando a preservação das espécies produtoras de madeira, considera-se a lista nacional oficial de espécies da flora ameaçadas de extinção reconhecida pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA).<sup>10</sup>

Assim, órgãos de fiscalização procuram verificar a comprovação da autorização legal para a extração em determinada área ou procedência e para o transporte e a identificação da espécie presente nas cargas. No entanto, a similaridade entre as espécies e a controvérsia nas designações de nomes

comuns, muitas vezes utilizados somente regionalmente, dificultam o controle.<sup>11</sup>

Geralmente, somente madeiras em toras ou tábuas, desprovidas de outra parte vegetal para auxiliar na identificação, chegam aos postos de fiscalização. O método de identificação convencional adotado baseia-se na inspeção visual verificando a anatomia da madeira, na qual efetua-se a comparação de padrões celulares característicos e vários caracteres da madeira desconhecida com aqueles esperados para uma determinada espécie catalogada.<sup>11,12</sup> Contudo, a quantidade de fiscais especialistas na identificação anatômica da madeira é insuficiente para atender a demanda.<sup>13,14</sup>

O desenvolvimento e aplicação de métodos instrumentais aparecem para facilitar a atuação dos órgãos ambientais fiscalizadores. O emprego da espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS, do inglês *Near Infrared Spectroscopy*) tem se mostrado eficiente na identificação de madeiras e se destaca por proporcionar análises em amostras sólidas de forma rápida e não destrutiva com um mínimo ou nenhum preparo de amostra fornecendo informações relativas às propriedades físicas e químicas.<sup>15,16,17</sup> Para extrair essa grande quantidade de informações dos espectros é necessária a utilização de métodos quimiométricos.<sup>15</sup>

Estudos anteriores realizados pela equipe de trabalho do Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do Serviço Florestal Brasileiro (SFB) e Instituto de Química da Universidade de Brasília (IQ/UnB) associaram NIRS com a análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA, do inglês *Partial Least Squares for Discriminant Analysis*) para construir modelos de calibração multivariada. Resultados satisfatórios foram obtidos na discriminação de um número de amostras secas ao ar e estabilizadas de madeira em pó e em corpos de prova de quatro espécies visualmente semelhantes: andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.), cedro (*Cedrela odorata* L.), curupixá (*Micropholis melinoniana* Pierre) e mogno (*Swietenia macrophylla* King.), sob condições de laboratório controladas.<sup>18,19</sup>

Dessa maneira, espera-se aprofundar essa pesquisa introduzindo o estudo das variações de temperatura e umidade nos modelos de discriminação.

Mudanças nesses parâmetros físicos do ambiente e/ou da amostra, situação que pode ser facilmente encontrada em trabalho em campo, podem influenciar nas bandas de absorção de NIRS e comprometer a validade do modelo de calibração restringindo sua ampla aplicabilidade por um longo período.<sup>20</sup>

Através do uso de técnicas para melhorar a robustez de um modelo de calibração, espera-se nesta dissertação então aprimorar o método para a discriminação de madeiras anatomicamente similares utilizando NIRS e modelos PLS-DA, ampliando o número de espécies e amostras do banco de dados dos estudos anteriores e considerando variações de temperatura e umidade.

Esta dissertação foi dividida em seis capítulos, nos quais são expostos conteúdos bibliográficos e teóricos, resultados em diferentes condições de temperatura e umidade e as referências consultadas pertinentes ao estudo realizado. Neste Capítulo 1 consta uma breve introdução e o objetivo geral desta dissertação.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica e teórica dos conteúdos envolvidos neste trabalho. Ele é dividido em três seções. A primeira seção descreve assuntos relativos à madeira, começando pela sua estrutura anatômica e composição química vinculadas ao seu comportamento devido à presença de umidade, apontando alguns exemplos de métodos de secagem. Em seguida são destacadas a importância e as dificuldades encontradas para a identificação de espécies produtoras de madeira, sendo mencionados estudos de classificação e discriminação encontrados na literatura, com ênfase na aplicação da NIRS. Na segunda seção, há uma breve descrição dos princípios fundamentais da NIRS, levantando os principais instrumentos e acessórios usados em medidas de amostras sólidas. A terceira e última seção compreende os aspectos teóricos relacionados à Quimiometria, tais como os modelos de calibração multivariada PLS (do inglês *Partial Least Squares*) e PLS-DA, os métodos de pré-processamentos, procedimentos de validação, a detecção de amostras anômalas e técnicas aplicadas para melhorar a robustez de um modelo de calibração.

O primeiro estudo de caso, abordado no Capítulo 3, consiste no desenvolvimento de modelos PLS-DA para discriminar seis espécies de madeiras similares: andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.), cedrinho (*Erismia uncinatum* Warm.), cedro (*Cedrela odorata* L.), curupixá (*Micropholis melinoniana* Pierre), eucalipto (*Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden) e mogno (*Swietenia macrophylla* King.), correspondendo a um maior número de espécies e amostras do que o banco de dados de estudos realizados anteriormente.

No Capítulo 4 foram apresentadas as aplicações dos modelos PLS-DA previamente selecionados e globais na previsão de amostras de, principalmente, três espécies – mogno, cedrinho e cedro – submetidas a três variações de temperatura e umidade relativa do ar, além de simulações de chuva pouco e muito intensa. Totalizaram-se 12 condições de estudo.

Por fim, o Capítulo 5 aborda as conclusões gerais e o Capítulo 6 lista as referências bibliográficas desta dissertação.

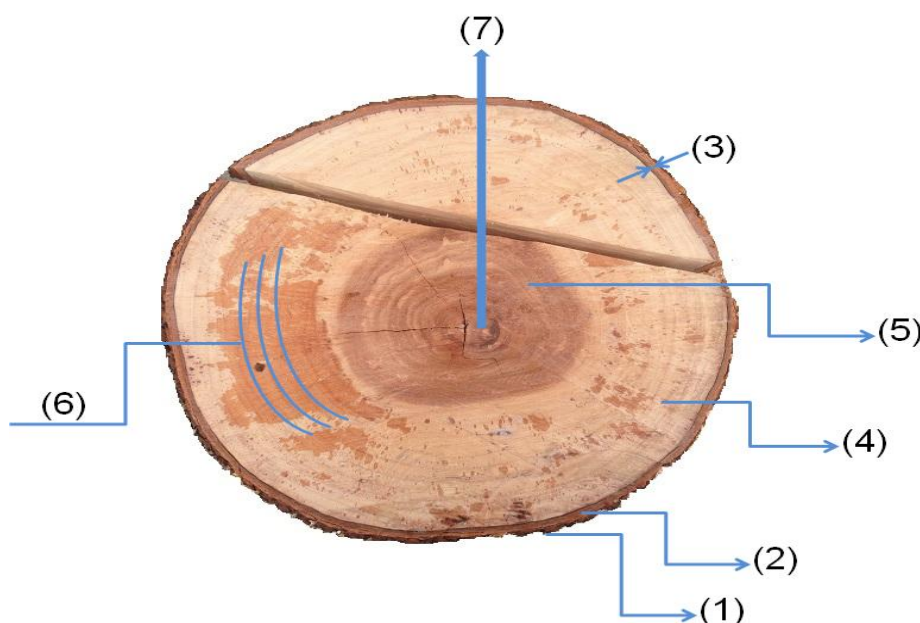
**CAPÍTULO 2**  
**Revisão Bibliográfica**

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MADEIRA

A madeira é um produto natural obtido por três tipos de plantas: lianas lenhosas, arbustos e árvores,<sup>2,3</sup> sendo então considerada um material heterogêneo e variável.<sup>3</sup> A sua variabilidade estrutural e química,<sup>4</sup> até mesmo em uma mesma espécie, e a grande diversidade de plantas produtoras de madeira despertam o interesse ao possibilitar diferentes aplicações em várias áreas, como a de construção civil e a industrial.<sup>2,3</sup> Além disso, a sua maior utilização é embasada por a madeira se tratar de uma matéria-prima natural renovável e, ainda, possibilitar a sua transformação em compostos básicos. Essas vantagens são importantes e bastante visadas por se enquadrarem em aplicações ecologicamente sustentáveis.<sup>1</sup>

A árvore se diferencia das demais plantas produtoras de madeira pela existência de, normalmente, um único tronco, caule com eixo principal, entre a copa e as raízes.<sup>3</sup> Dessa forma; o tronco desempenha algumas funções vitais, como de sustentar a copa, região responsável pela produção de substâncias alimentares e sementes, conduzir soluções minerais absorvidas pelas raízes e armazenar substâncias de reserva.<sup>3,21</sup>



**Figura 1.** Ilustração esquemática de um corte transversal do tronco de uma árvore.



Observando a seção transversal de um tronco, ilustrada na Figura 1, nota-se a presença de:

- (1) casca externa (ritidoma) – reveste a parte externa do tronco, a fim de proteger as partes mais internas do caule de quaisquer fatores capazes de causar danos à árvore;<sup>3,12</sup>
- (2) casca interna (floema) – são tecidos vivos situados entre a casca externa e o câmbio que realizam o transporte de substâncias nutritivas (seiva elaborada) ao longo da árvore;<sup>3,12</sup>
- (3) câmbio – tecido de espessura microscópica encontrado entre a casca interna e a madeira, sendo o responsável pela formação dessas ao produzir novas células tanto para o interior quanto para o exterior e, conseqüentemente, garante o crescimento e o aumento do diâmetro da árvore;<sup>3,12</sup>
- (4) albúrnio – localizado nas camadas mais externas da madeira (xilema), corresponde a tecidos constituídos de células mais novas e vivas. Suas funções de estoque de substâncias de reserva e condução de água e seiva bruta através da árvore decaem gradativamente até perder sua atividade vital, transformando-se em parte do cerne;<sup>3,12</sup>
- (5) cerne – tecidos mortos da madeira, ou seja, aqueles que não possuem mais atividade fisiológica e estão situados nas camadas mais internas do tronco. Na maioria das madeiras, apresenta coloração mais escura do que o albúrnio decorrente da deposição de óleos, resinas, taninos e outros materiais resultantes das substâncias de reserva anteriormente armazenadas no albúrnio. Assim, de forma geral, o cerne tem uma menor permeabilidade e maior durabilidade (maior resistência ao ataque de pragas)<sup>22</sup> em relação ao albúrnio;<sup>3,12</sup>
- (6) anéis de crescimento – camadas de tecido apresentadas como anéis ao redor da medula;<sup>3,12</sup>
- (7) medula – células parenquimatosas situadas, normalmente, no centro do tronco na fase inicial de seu crescimento com a utilidade de armazenar substâncias nutritivas.<sup>3,12</sup>

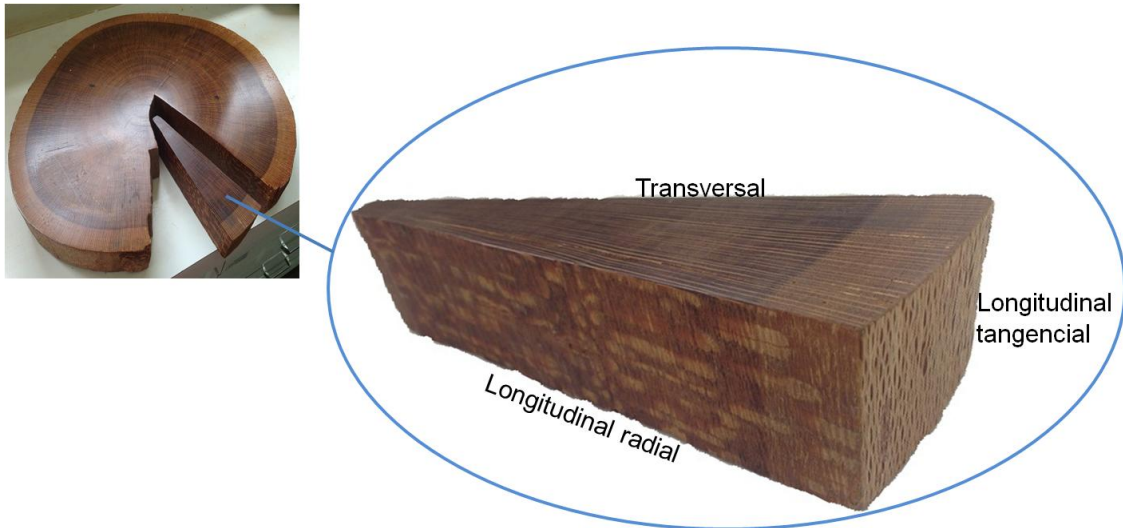
No reino vegetal, as angiospermas e as gimnospermas são as subdivisões que contêm as plantas produtoras de madeira.<sup>2,3,22,23</sup> As madeiras são divididas e comercialmente conhecidas como coníferas ou *softwoods*, uma vez que são produzidas pelas gimnospermas, e folhosas ou *hardwoods*, correspondentes às angiospermas da classe dicotiledônea.<sup>2,4,12,22,24,25</sup> No entanto, ressalta-se que ambas as subdivisões fornecem madeiras macias e madeiras duras, relacionadas ao seu corte, traduções literais dos termos *softwoods* e *hardwoods*, respectivamente.<sup>26</sup> Geralmente, as madeiras de coníferas advêm de plantas que se caracterizam por possuir folhas na forma de agulha e a ausência de frutos que protegem as sementes, enquanto que as madeiras de folhosas vêm de plantas com folhas largas e sementes envolvidas pelo fruto.<sup>2,12,22,24,26</sup> No Brasil, a grande maioria das madeiras pertence ao grupo das folhosas.<sup>3,23,26</sup>

### 2.1.1 Estrutura anatômica e composição química da madeira

Como um material complexo e heterogêneo, o conhecimento da estrutura anatômica da madeira é de extrema importância, ao passo que suas propriedades físicas se tornam condicionadas a sua variabilidade química e estrutural.<sup>4</sup>

A unidade básica da madeira é a célula. Como mencionado anteriormente e demonstrado na Figura 1, o câmbio é o responsável pela produção das células.<sup>21</sup> Em especial, nas madeiras de folhosas, dedicadas ao estudo nesta dissertação, de 80% a 95% de suas células estão alinhadas no eixo vertical do tronco e distribuídas de maneira diferenciada dependendo da direção de crescimento considerada:<sup>21</sup> (i) transversal – corte perpendicular ao eixo do tronco, apresentando a distribuição e disposição das diversas células da madeira seccionadas; (ii) longitudinal radial – corte longitudinal perpendicular aos anéis de crescimento e paralelo aos raios no sentido da casca para a medula; e (iii) longitudinal tangencial – corte longitudinal tangencial aos anéis de crescimento e perpendicular aos raios. Em ambos os cortes longitudinais pode-se verificar sem/com ajuda de lente a altura dos raios e o comprimento

longitudinal das células presentes.<sup>2,3,12,22</sup> A Figura 2 apresenta esses três planos de corte (ou direções de crescimento) através de um disco de uma árvore da espécie *Roupala Montana*, não envolvida nesta dissertação, porém exemplifica de forma bem definida todas as direções a olho nu.



**Figura 2.** Ilustração esquemática de um disco da espécie *Roupala Montana* contendo os planos de corte transversal e longitudinal (radial e tangencial).

Existem quatro tipos de células que podem ser encontradas nas madeiras de folhosas constituintes de tecidos de condução, armazenamento e sustentação, agregando o alto grau de anisotropia da madeira, assim como a diferenciação entre espécies, pela variedade, distribuição, quantidade relativa e dimensões exibidas.<sup>21,23</sup>

Os elementos de vasos (ou vasculares) são células cilíndricas e alongadas no sentido longitudinal com extremidades perfuradas, devido à perda total ou parcial de suas paredes transversais, que se sobrepõem umas sobre as outras formando uma estrutura tubular – os vasos – capazes de conduzir a água com os nutrientes retirados do solo (seiva bruta) das raízes até as folhas.<sup>2,3,4,12,21,23</sup> Essas células são muito importantes para a identificação de diferentes espécies produtoras de madeiras de folhosas, pois por meio de seu corte transversal (poros)<sup>3,4,23</sup> é possível distinguir pelo tamanho e pela distribuição dos poros característicos de cada espécie.<sup>21,23</sup> As madeiras de coníferas não possuem esse tipo de célula.<sup>2,12,22</sup>

Contudo, tanto as madeiras de folhosas quanto as madeiras de coníferas contêm as células traqueídes que são similares a pequenos elementos de vasos, mas suas extremidades não são perfuradas.<sup>4,23</sup> Estas células possuem as funções de condução de seiva e suporte.<sup>21,23</sup>

Também presentes em ambas as madeiras, as fibras têm maior dimensão no sentido do eixo do tronco,<sup>12</sup> sendo responsáveis pela sustentação mecânica da árvore. Suas células são finas e alongadas com extremidades fechadas e paredes normalmente espessas.<sup>2,3,12,21,23</sup> A espessura de suas paredes e sua natureza físico-química são critérios essenciais para delimitar várias propriedades da madeira.<sup>2,12,21,23</sup>

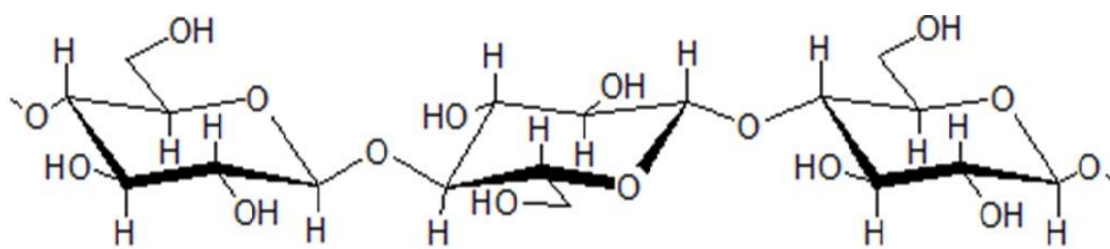
Com paredes de espessura mais finas do que a das fibras, as pequenas células de parênquima podem ser dispostas em maior dimensão no sentido longitudinal (parênquima axial) ou radial (parênquima radial) garantindo o estoque de substâncias de reserva.<sup>2,3,12,21,23</sup>

A parede celular das células da madeira é constituída, principalmente, por celulose, hemicelulose e lignina.<sup>4,12,21,25,27</sup> A celulose é um polímero linear de alto peso molecular formado unicamente por monômeros de glucose (Figura 3A) e presente em maior quantidade, cerca de 50% em massa.<sup>21</sup> Ela possui uma estrutura ordenada e cristalina, uma vez que os grupos hidroxilas de suas cadeias se unem por ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares, entrelaçando-se umas às outras, originando as fibrilas.<sup>25</sup> Estas são organizadas por microfibrilas, que é a unidade fundamental da parede celular.<sup>2</sup> Todo esse processo polimérico configura a baixa reatividade e estabilidade da madeira.<sup>4,21</sup>

Diferentemente da celulose, as hemiceluloses (ou polioses) são polímeros de cadeias menores constituídos por diversas unidades de açúcares (Figura 3B),<sup>4</sup> incluindo as pentoses e hexoses,<sup>25</sup> e compõem entre 30% a 35% e 27% a 29% em massa nas madeiras de folhosas e de coníferas, respectivamente.<sup>21</sup> Elas possuem ramificações que auxiliam a unir a celulose à lignina em cada camada da parede celular, quando necessário.<sup>12</sup>

E, por fim, a lignina é uma macromolécula derivada da polimerização de três elementos estruturais básicos (Figura 3C): álcool p-cumarílico, álcool coniferílico e álcool sinapílico.<sup>4</sup> Ela contém uma estrutura altamente complexa, amorfa e tridimensional composta por unidades de fenilpropano.<sup>4,21,25</sup> Depois da deposição das hemiceluloses e da celulose, a lignina é incorporada em quaisquer aberturas da parede celular, conferindo uma maior resistência mecânica à madeira, de forma a reduzir seu caráter higroscópico e a protegê-la contra a degradação microbiológica.<sup>4</sup> Essa macromolécula compreende, aproximadamente, 30% e 25% em massa nas plantas gimnospermas e angiospermas, respectivamente.<sup>21</sup>

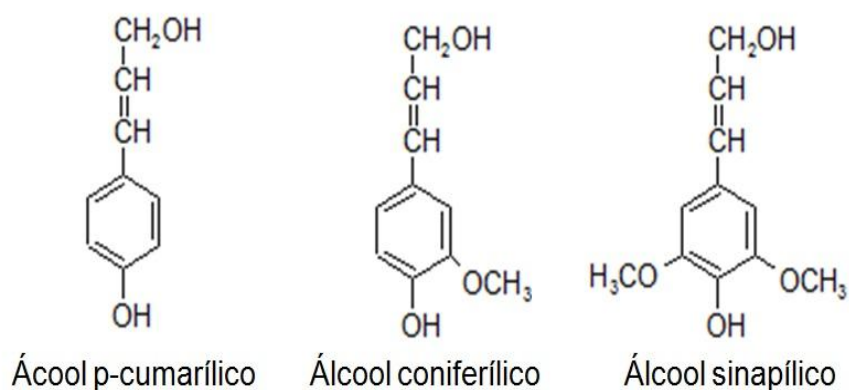
Na estrutura celular também são encontrados outros componentes não participantes da formação da parede celular em uma menor quantidade, geralmente em concentrações menores que 10% em massa.<sup>12,21,27</sup> No entanto, ressalta-se que essa porcentagem pode aumentar para madeiras tropicais.<sup>4</sup> Os extrativos são compostos orgânicos de baixo peso molecular<sup>4,27</sup> frequentemente presentes no cerne da madeira, influenciando na coloração e atribuindo uma maior resistência ao ataque de fungos e insetos.<sup>2,12,21</sup> Eles incluem diversas substâncias, tais como resinas, taninos, flavonóides, quinonas e óleos essenciais. Além desses compostos orgânicos, sais minerais e ácidos (metanóico e etanóico) também contribuem para a composição química da madeira.<sup>21,25</sup>



(A)

Pentoses	Hexoses	Ácidos Hexurônicos	Deoxi-hexoses
 $\beta$ -D-Xilose	 $\beta$ -D-Glicose	 Ácido $\beta$ -D-Glucorônico	 $\alpha$ -L-Ramnose
 $\alpha$ -L-Arabinopirranose	 $\beta$ -D-Manose	 Ácido $\alpha$ -D-4-O-Metilglucorônico	 $\alpha$ -L-Fucose
 $\alpha$ -L-Arabinofuranose	 $\alpha$ -D-Galactose	 Ácido $\alpha$ -D-Galacturônico	

(B)



(C)

**Figura 3.** Estruturas químicas (A) da celulose (adaptado da referência 4); (B) de açúcares componentes das hemiceluloses (adaptado da referência 25) e (C) de elementos básicos da lignina (adaptado da referência 25).

### 2.1.2 Relações da umidade e secagem na madeira

Pela seção anterior, observa-se que a madeira é um material poroso. Com isso, pode-se concluir que ela é susceptível a trocas de umidade com a atmosfera, ou seja, trata-se também de um material higroscópico.<sup>12,21,27,28,29</sup> Quando a madeira é proveniente de árvores recentemente derrubadas, ela apresenta um alto teor de umidade (madeira verde). Este teor de umidade tende a diminuir lentamente e espontaneamente até que se atinja uma situação de equilíbrio. Contudo, após o corte da tora em tábuas ou pranchas, o teor de umidade continua a reduzir com menor ou maior rapidez dependendo da espécie, das dimensões das peças, das condições ambientais e do emplilhamento aplicado.<sup>23,28,30</sup>

Após a exposição da madeira verde ao meio ambiente, a primeira forma de água a ser evaporada é a água livre ou água de capilaridade. A água livre se encontra nas cavidades celulares (lúmens) das células e nos espaços intercelulares, sendo mantida por forças capilares fracas, necessitando de pouca energia para sua remoção.<sup>4,23,24,28</sup> Depois de sua total remoção, as cavidades e paredes celulares da madeira ficam saturadas com água presa (ou água higroscópica), pois esta se encontra adsorvida pelas moléculas de hemicelulose e celulose presentes na parede celular, atingindo um teor de umidade denominado ponto de saturação das fibras (PSF). Além da água presa, a água na forma de vapor permanece por mais um tempo na madeira, ocupando parte das cavidades celulares onde não se localiza mais água no estado líquido.<sup>23,28,31</sup> Logo; abaixo do PSF, no qual a umidade relativa do ar (URA) circundante tende a 100%,<sup>21,23,28,31</sup> existe água na forma de vapor e presa, esta sendo a mais difícil de ser retirada.<sup>23,31</sup> O teor de umidade correspondente ao PSF varia de 22% a 30% para as diferentes espécies produtoras de madeira,<sup>23,30</sup> sendo que diversos autores consideram para fins práticos o valor médio de 30% para todas as madeiras.<sup>4,12,23,30</sup>

Em um outro momento, a exposição da madeira seca ao meio ambiente imprime a adsorção da água dispersa no ar em forma de vapor, esta correspondendo à água presa na madeira. Nesta situação é atingido o teor de

umidade de equilíbrio (TUE)<sup>30</sup> com o ambiente, sendo então influenciado pela espécie e pelas condições ambientais circundantes.<sup>28</sup>

O movimento de água dentro da madeira ocorre, principalmente, por processos de capilaridade e de difusão.<sup>4,21,23,24,28,30</sup> O movimento de água livre de regiões internas da madeira começa acima do PSF mediante a forças capilares estabelecidas pela evaporação de água das camadas superficiais externas, gerando um gradiente higroscópico do centro (maior umidade) à superfície (menor umidade),<sup>4,21,24,28,30,32</sup> predominando no sentido longitudinal.<sup>23,24</sup> Esse gradiente também resulta os movimentos da umidade por difusão, em especial abaixo do PSF.<sup>28,30</sup> A difusão da água presa se realiza a partir da formação de novas ligações de hidrogênio, que mantêm as suas moléculas de água unidas aos grupos hidroxilas da celulose e hemicelulose,<sup>12,21,23,31</sup> permitindo a movimentação dessa água pelas paredes celulares e pelas aberturas naturais da madeira, devido a um gradiente de teor de umidade que se estabelece nas paredes celulares.<sup>24,28,30</sup> Pelo interior dos lúmens e das aberturas que os ligam,<sup>4,28</sup> a água em forma de vapor se move em consequência de um gradiente de umidade relativa dentro da madeira<sup>24,30</sup> acima e abaixo do PSF por difusão.<sup>21,23</sup> Em teores de umidades mais baixos, o fluxo de vapor de água tem domínio apenas no sentido longitudinal da madeira.<sup>23</sup> Simultaneamente, a umidade da madeira se move por capilaridade e difusão, sendo o movimento por capilaridade o mais rápido.<sup>23,24,30</sup>

Assim, a secagem da madeira se baseia na remoção da umidade da sua superfície ao mesmo momento em que acontece o movimento de água do interior para o exterior.<sup>23,28</sup> Diversos fatores influenciam na velocidade da secagem da madeira,<sup>4,21,23,24,30,32</sup> assim como no seu TUE,<sup>4,12,24,28</sup> tais como a temperatura, a URA, a circulação do ar e características intrínsecas da madeira, como a espécie, a espessura da peça, a orientação do corte, a permeabilidade, o teor de umidade inicial, a densidade básica e a utilização de cerne e/ou alborno a serem analisados.<sup>4,12,21,23,24,28,30,32</sup>

Vários métodos de secagem de madeira são descritos na literatura, por exemplo: secagem natural – ao ar livre;<sup>12,30,32</sup> secagem solar – captura da energia solar mediante à construção de uma estufa (princípio do efeito



estufa);<sup>29,30,32</sup> secagem convencional – artificial tradicional com controle de aquecimento;<sup>12,29,30,32</sup> secagem por desumidificação – aplicação de temperatura mais baixa em relação a um ambiente de temperatura mais alta, necessitando de trabalho mecânico;<sup>30</sup> e secagem à vácuo – redução da temperatura de ebulição da água ao submeter uma pressão interna menor do que a pressão ambiente.<sup>29,32</sup>

Uma outra opção de método de secagem aplicada se fundamenta na utilização de soluções salinas saturadas em pequenos recipientes fechados, garantindo um ambiente viável para a análise de amostras de dimensões reduzidas, e tem apresentado resultados adequados.<sup>23</sup> As soluções salinas quando preparadas a uma concentração definida e mantidas a uma temperatura constante permanecem em equilíbrio com uma determinada pressão parcial de vapor d'água, promovendo um meio com URA controlada.<sup>23,33,34</sup> Então, sabendo disso, soluções salinas saturadas dispostas em recipientes fechados podem adsorver ou liberar grandes quantidades de água sem modificar o teor de umidade de equilíbrio.<sup>23,33</sup> Esse ambiente controlado permite à madeira exposta a adsorção/desorção de água<sup>33</sup> até alcançar o TUE. Dessa maneira, esse método pode ser adotado não somente para fins de secagem, mas também para a umidificação da amostra.

O estudo das relações da umidade com a madeira e os métodos de secagem empregados é útil devido a propiciar uma maior compreensão do comportamento da madeira à frente de condições ambientais adversas e, no final, ser capaz de obter um material com boa qualidade e maior desempenho.

### **2.1.3 Identificação e discriminação de espécies de madeira**

O interesse diante da grande diversidade de espécies produtoras de madeira existentes no Brasil gerou uma preocupação quanto à preservação ambiental. As madeiras mais valiosas se tornaram ameaçadas de extinção devido à prática intensa de exploração por mais de cinco séculos no país.<sup>35</sup> A exploração e comércio ilegais da madeira e seus produtos ocasionam problemas ecológicos e econômicos para países produtores e consumidores,

resultando na necessidade de uma maior fiscalização.<sup>36</sup> Dessa forma, o desenvolvimento de estratégias e ferramentas de identificação é imprescindível para auxiliar na atuação de órgãos ambientais fiscalizadores.

A identificação deve ser precisa a fim de erradicar a exploração de espécies raras ou em via de extinção para, quando for o caso, reconhecer outra de qualidade similar para substituir a espécie ameaçada, buscando a sua conservação.<sup>13</sup>

Contudo, dois empecilhos para realizar a identificação correta são a grande quantidade de nomes comuns ou comerciais para uma mesma madeira e a ocorrência de várias madeiras distintas com o mesmo nome.<sup>3,11,13</sup> Normalmente, esses nomes são atribuídos de acordo com: (i) os nomes usuais das espécies produtoras de madeira; (ii) a semelhança ou associação com a cor da madeira, forma dos troncos, entre outras características da árvore; (iii) a suposta similaridade com madeiras mais conhecidas e consagradas pelo uso<sup>11</sup>. Apesar de alguns países adotarem uma nomenclatura oficial padronizada, esta se baseia em dados regionais ou nacionais, provocando ainda dúvidas na identificação da madeira por se tratar de um comércio a nível internacional. Neste caso, apenas a nomenclatura botânica é aceita, pois as madeiras são nomeadas pela espécie na qual foi extraída.<sup>3</sup> A Tabela 1 apresenta a espécie, família e os nomes comuns das seis madeiras envolvidas nesta dissertação. Os nomes comuns em negrito correspondem aos mais utilizados ou mais apropriados para a respectiva espécie.

**Tabela 1.** Espécie, família e nomes comuns de seis madeiras similares.<sup>1,11,18,37</sup>

Espécie	Família	Nomes Comuns
<i>Carapa guianensis</i> Aubl.	Meliaceae	Aboridã (PA), <b>andiroba</b> (AM, PA), andiroba-aruba (PA), andiroba-branca (PA), andiroba-do-igapó (PA), andiroba-lisa, andiroba-saruda (PA), andiroba-vermelha (PA), andirobeira, andirobeira-branca, andirobeira-vermelha, andirova (PA), angiroba (PA), angirova, audirova, camaçari (PA), carapa, carapá, carapinha (PA), caropá (PA), comaçari, gendiroba (PA), iandiroba (PA), iandirova, jandiroba (PA), jandirova, landirova, mandiroba (PA), nandirova, penaíba (PA), purga-de-santo-antônio, purga-de-santo-inácio (PA)

<b>Espécie</b>	<b>Família</b>	<b>Nomes Comuns</b>
<i>Cedrela odorata</i> L.	Meliaceae	Acaju, acuju, capiúva, cedreiro, cedreilho, cedrilho, cedrinho, <b>cedro</b> , cedro-amargo, cedro-amargoso, cedro-aromático, cedro-batata, cedro-bordado, cedro-branco, cedro-bravo, <b>cedro-cheiroso</b> (BA), <b>cedro-de-mato-grosso</b> , cedro-do-amazonas, cedro-do-brejo, cedro-do-paraguai, cedro-fêmea (BA), cedro-manso, cedro-mogno, cedro-pardo, <b>cedro-rosa</b> (RJ, SP), cedro-verdadeiro, cedro-vermelho (PA, BA)
<i>Erismia uncinatum</i> Warm.	Vochysiaceae	Bruteiro, cachimbo-de-jabuti, cambará, cambará-rosa, cedrilho, <b>cedrinho</b> , coariúba, jabuti, jabuti-da-terra-firme, libra, mandioqueira-cachimbo-de-jabuti, pé-de-jabuti, quariba, quariúba, quaruba-de-flor-roxa, quaruba-vermelha, quarubarana, quarubatinga, verga, verga-de-jabuti, vergalho-de-jabuti.
<i>Eucalyptus grandis</i> Hill ex Maiden	Myrtaceae	<b>Eucalipto</b>
<i>Micropholis melinoniana</i> Pierre	Sapotaceae	<b>Curupixá</b> , Pau-de-sapo (AM)
<i>Swietenia macrophylla</i> King.	Meliaceae	Acaju, <b>aguano</b> , araputanga, caoba, cedro, cedro-aguano, cedro-mogno, cedroí, cedrorana (PA), mara, mara-vermelho, <b>mogno</b> , mogno-aroeira, mogno-branco, mogno-brasileiro, mogno-cinza, mogno-claro, mogno-de-marabá, mogno-do-rio-Jurupari (AM), mogno-escuro, mogno-peludo, mogno-rosa, mogno-róseo, mogno-vermelho (MT, TO, GO).

A Tabela 1 exemplifica a variedade de denominações para cada espécie, com exceção da espécie *E. grandis* Hill ex Maiden que é uma espécie exótica, e a repetição de nomes comuns para espécies visualmente similares, observada especialmente nas espécies *C. odorata* L., *E. uncinatum* Warm. e *S. macrophylla* King., dificultando a correta identificação.

Devido à semelhança na aparência visual, certas madeiras são comercializadas com nomes inadequados na tentativa de despistar a fiscalização com o intuito de transitar com aquelas consideradas valiosas como outras de baixo valor e, até mesmo, lançar estas no mercado como madeiras consagradas comercialmente.<sup>11</sup> Um exemplo disso é o caso do mogno, que pode ser substituído por outras madeiras, como as demais dispostas na Tabela 1.

O mogno é uma das madeiras mais valiosas do mundo, pois alia diversas características desejáveis para a madeira, como a estabilidade dimensional, resistência a pragas e beleza e coloração do cerne.<sup>18</sup> Em 15 de novembro de 2003, ele foi incluído no Apêndice II da Convenção sobre o Comércio Internacional das Espécies da Flora e Fauna Selvagens em Perigo de Extinção (CITES, do inglês *Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora*),<sup>5,6</sup> indicando que corre risco de extinção caso o comércio de seus espécimes não se submeta a uma regulação estrita a fim de evitar a exploração incompatível com a sobrevivência da espécie.<sup>8,36</sup> Em 14 de outubro de 2010 a *C. odorata* L. (cedro), uma das principais substituintes do mogno, foi listada no Apêndice III da CITES pela Bolívia.<sup>6,7</sup> São incluídas neste apêndice as espécies que já possuem uma proteção regulatória por um país, porém necessitam da cooperação de outros países para impedir a exploração ilegal ou insustentável dessas.<sup>7,8</sup> No momento, além da Bolívia, Brasil, Colômbia, Guatemala e Peru solicitaram a inserção de suas populações nacionais de cedro nesse apêndice.<sup>6</sup>

Dessa forma, pode-se verificar que a legislação de comércio e exploração de madeira depende do país. Assim, não apenas a identificação quanto à espécie é relevante, mas a identificação da procedência também deve ser levada em conta para se certificar da ocorrência de exploração e comércio legais em um determinado território.

Nesse sentido, a busca por formas corretas para a identificação e/ou discriminação de espécies produtoras de madeira tem sido crescente.<sup>11</sup> Uma das formas empregadas é a identificação taxonômica da madeira. Ela propicia uma quantidade de informação considerável<sup>38</sup> e, geralmente, é realizada pela observação das flores, frutos e folhas das espécies.<sup>39</sup> No entanto, em postos de fiscalização, encontram-se madeiras em toras ou tábuas, sendo então identificadas pela sua anatomia visual – a olho nu ou com o auxílio de uma lente<sup>39</sup> – a partir da comparação de padrões celulares característicos e caracteres da amostra padrão da madeira.<sup>11,12</sup> Esses caracteres podem ser: cor; cheiro; textura; dureza; densidade; brilho; presença ou ausência de anéis de crescimento; disposição, arranjo e agrupamento dos vasos; porosidade e forma e disposição das células.<sup>3,13,24,38,39</sup> Enfim, o maior número de caracteres

possível deve ser considerado para uma melhor identificação, modificando instrumentos e técnicas.<sup>13</sup>

A partir da análise dos caracteres, recomenda-se comparar os dados coletados com as especificações apresentadas em coleções de referências ou em chaves de identificação.<sup>12,13</sup> Essas são ferramentas úteis que servem para direcionar o pesquisador na determinação do material.<sup>13</sup> Contudo, deve-se ter em mente que existe uma variedade de métodos para examinar as propriedades da madeira ocasionando divergências entre as fontes na literatura. Mediante a isso, torna-se imprescindível a presença de especialistas competentes na identificação anatômica da madeira,<sup>12,13,39</sup> porém a quantidade de profissionais especializados é insuficiente para atender a demanda.<sup>13,14</sup>

Diante dessa escassez, programas computacionais estão sendo produzidos para ajudar na identificação de caracteres da madeira.<sup>38</sup> Esses programas possibilitam a consulta em um banco de dados com informações e imagens anatômicas de várias espécies, servindo como uma ferramenta de comparação para o usuário definir a espécie desconhecida.<sup>13,38</sup> Primeiramente, retira-se imagens da espécie desconhecida com o auxílio de uma câmera especial com aumento de 10 vezes. A partir dessas imagens é realizado um reconhecimento automatizado comparando com o banco de dados, melhorando as imagens e extraíndo o(s) caractere(s) da imagem em estudo através de diversas técnicas baseadas em processamento de imagem.<sup>14,39</sup> No final, algumas pesquisas recorrem a algoritmos para a classificação das espécies de madeiras.<sup>14,39,40</sup>

Yusof *et al.*<sup>14</sup> e Khalid *et al.*<sup>39</sup> desenvolveram métodos de reconhecimento automático de imagens baseados apenas na textura da madeira. Ambos os métodos proporcionaram porcentagem de classificação correta acima de 90% para 52 e 20 espécies de madeiras tropicais, respectivamente. Entretanto, o método proposto por Yusof *et al.*<sup>14</sup> garantiu as seguintes vantagens: (i) aplicação a caracteres não lineares, presentes nas madeiras; (ii) redução da dimensão do banco de dados e, por sua vez, diminuição do espaço de memória necessário para o computador; e (iii) análises em tempo real; não apresentadas pelo método de Khalid *et al.*<sup>39</sup>.

Diferentemente desses estudos, Zhao *et al.*<sup>40</sup> procuraram identificar a espécie da madeira fundamentando-se em dois caracteres macroscópicos, a textura e a cor, e utilizando o procedimento de fusão de imagens multisensor. Este procedimento permitiu combinar os caracteres de textura, de cor e espectrais, gerando um método superior àqueles que usam apenas um dos caracteres e com melhora de precisão de reconhecimento médio para, aproximadamente, 90% para 5 espécies produtoras de madeira através de 200 imagens de cada uma.

Outra forma de identificação da madeira é por meio de técnicas biológicas moleculares, que pode ser acompanhada utilizando o DNA das espécies.<sup>12</sup> Pela extração de DNA de partes da planta<sup>36,41,42</sup> ou de microrganismos da madeira<sup>43</sup> de uma espécie desconhecida é possível identificá-la pela comparação com um banco de dados de genótipos de espécies de determinados territórios, assim como, pode-se construir uma base de dados a partir do material genético.<sup>42</sup>

A análise de DNA vem sendo utilizada principalmente para a identificação da proveniência geográfica da madeira, com a finalidade de monitorar a biodiversidade da área para manter a sua sobrevivência.<sup>42</sup> Essa análise proporciona uma identificação exata e precisa, uma vez que o DNA é inerente às características naturais da madeira e não são falsificáveis,<sup>36</sup> mas a extração completa do DNA na madeira seca e o custo e o tempo de análise da identificação molecular em laboratório ainda limitam a sua maior adoção em práticas de rotina.<sup>12</sup>

Ainda são encontrados na literatura outros métodos instrumentais desenvolvidos para ajudar na proteção de espécies produtoras de madeira. A Tabela 2 contém mais alguns estudos que utilizaram métodos instrumentais visando a classificação ou até mesmo a discriminação de amostras de madeira.

**Tabela 2.** Pesquisas utilizando métodos instrumentais na classificação/discriminação de madeira.

<b>Autor</b>	<b>Objetivo</b>	<b>Nº/preparo de amostra</b>	<b>Método</b>	<b>Conclusão</b>
Adedipe <i>et al.</i> , <sup>44</sup> 2008	Diferenciar duas espécies de carvalho	100 de calibração e 50 de previsão de cada espécie/ Secagem em estufa por 24h	FT-NIR, SIMCA <sup>a</sup> , PCA <sup>b</sup>	Obtiveram menores erros para 5% de significância, com máxima de 98% de acerto na classificação
Aono <i>et al.</i> , <sup>45</sup> 2012	Separar madeiras tratadas com CCA daquelas com outros tratamentos e não tratadas	15, 4, 2, 3, 2, 1, 2, 8 tratadas com CCA, submetidas a cada um dos 5 outros tratamentos, não tratadas e madeiras desconhecidas/ Secagem ao ar	LIBS, Fluorescência de raios-X	Obtiveram 100% de acerto na separação da madeira tratada com CCA das demais
Braga <i>et al.</i> , <sup>19</sup> 2011	Discriminar andiroba, cedro, curupixá e mogno	66 de calibração e 45 de previsão/ Secagem ao ar, lixamento	FT-NIR, PLS-DA	Obtiveram 100% de acerto na separação
Brunner <i>et al.</i> , <sup>46</sup> 1996	Diferenciar 12 espécies de madeira em duas séries de 6	2 a 5 por espécie na série 1/ Sem preparo 11 cubos serrados para cada espécie na série 2/ 8 cubos fervidos em mistura glicerol-água e cortados com micrótomo e 3 cubos sem preparo	FT-NIR, PCA <sup>b</sup>	Concluíram ser possível diferenciar as espécies, desde que submetidas ao mesmo preparo de amostra. Determinaram não terem alcançado 100% de classificação correta por contarem com poucas amostras de calibração
Cabral <i>et al.</i> , <sup>35</sup> 2012	Discriminar a madeira de mogno e outras madeiras com aparência similar	Não especificado/ Amostras líquidas- extrato metanólico de um pequeno pedaço; Amostras sólidas – lixamento antes das medições	V <sub>L</sub> -EASI-MS, V <sub>S</sub> -EASI-MS,	Obtiveram 100% de classificação correta na discriminação independente do tempo de extração e idade e identificaram outras madeiras com coloração artificial para falsificar o mogno

Cordeiro <i>et al.</i> , <sup>47</sup> 2012	Separar cedro, imbuia, angelim-pedra e peroba	30 medidas por 1 amostra de cada espécie/ Lixamento imediatamente antes das medições	LIBS, nariz eletrônico, PCA <sup>b</sup>	Obtiveram 100% de acerto na separação
Gierlinger <i>et al.</i> , <sup>48</sup> 2004	Diferenciar três espécies do gênero <i>Larix</i>	15 de cada espécie/ Sem preparo	FT-NIR, SIMCA <sup>a</sup> , PCA <sup>b</sup>	Obtiveram 100% de classificações corretas
Haartveit e Flæte, <sup>49</sup> 2008	Discriminar cerne e alburno de mesma espécie de pinheiro	105 de calibração e 54 de previsão/ Secagem em estufa, aclimatação em laboratório por 1 mês, serração antes das medições	NIRS, PLS-DA	Obtiveram 96,3% de acerto na separação com duas classificações erradas na previsão
	Discriminar três espécies diferentes de abeto	47 de calibração e 36 de previsão/ Secagem ao ar	NIRS, PLS-DA	Obtiveram 94,4% de acerto na separação devido a duas classificações erradas na previsão
Pastore <i>et al.</i> , <sup>18</sup> 2011	Discriminar andiroba, cedro, curupixá e mogno	88 de calibração e 44 de previsão/ Secagem ao ar, moagem.	FT-NIR, PLS-DA	Obtiveram 100% de acerto na separação
Sandak <i>et al.</i> , <sup>50</sup> 2011	Separar madeiras de abeto de mesma espécie de origem da Finlândia, do sul e do norte da Polônia e de sete diferentes localidades da Itália	22, 26, 34, 57, 36, 43, 37 de sete localidades na Itália, sendo as três últimas da mesma região, 32 da Finlândia, 74 do sul e 78 do norte da Polônia/ Secagem em estufa, condicionamento em câmara climática até atingir o TUE (por semanas), lixamento, condicionamento final por dois dias	FT-NIR, PCA <sup>b</sup>	Obtiveram 100% de classificação correta tanto entre as localidades da Itália quanto entre os países
Sandberg e Sterley, <sup>51</sup> 2009	Separar cerne e alburno de mesma espécie de abeto	44 de calibração e 16 de previsão/ Condicionamento em câmara climática, leve lixamento antes das medições	NIRS, PLS	Concluíram que a separação é possível. Obtiveram 1 classificação errada na previsão

<sup>a</sup> SIMCA: Modelagem Independente e Flexível por Analogia de Classes (do inglês *Soft Independent Modeling of Class Analogy*).

<sup>b</sup> PCA: Análise de Componentes Principais (do inglês *Principal Component Analysis*).



Pela Tabela 2 verifica-se a aplicação da espectroscopia de emissão em plasma induzido por laser (LIBS, do inglês *Laser-induced Breakdown Spectroscopy*) na separação de madeiras. Esse método possibilita realizar a determinação multielementar e a análise direta em amostras sólidas.<sup>45,47</sup> Através do plasma gerado na madeira pela LIBS pode-se ainda detectar elementos químicos com base em suas propriedades específicas ao analisá-la por outros métodos com respostas correspondentes a essas propriedades.<sup>45</sup> Suas principais desvantagens são a ocorrência de variações do laser e o alto custo do equipamento.

Do contrário, o nariz eletrônico, que se trata de um conjunto de sensores eletroquímicos, tem se mostrado eficiente na identificação de madeiras mesmo ao ser formado por materiais de baixo custo e, além disso, permite análises *in situ*.<sup>47</sup> Dessa maneira, proporciona a vantagem de ser disponível para o trabalho em campo, assegurando a imediata fiscalização e supervisão das espécies de madeiras raras ou em via de extinção ou exploradas/comercializadas ilegalmente. A maior limitação desse método é que necessariamente a madeira deve apresentar o caractere cheiro.

Outro método disposto em forma portátil é o auto-bombeamento via efeito Venturi e spray-sônico para ionização ambiente (V-EASI, do inglês *Venturi Easy Ambient Sonic-spray Ionization*), no qual a ionização não requer aquecimento, radiação ou eletricidade.<sup>35</sup> A Tabela 2 dispõe da pesquisa de Cabral *et al.*<sup>35</sup> que utilizou esse método, porém com espectrômetro de massas, destituindo a função de portabilidade. Pelo método de espectrometria de massas com auto-bombeamento via efeito Venturi e spray-sônico para ionização ambiente (V-EASI-MS, do inglês *Venturi Easy Ambient Sonic-spray Ionization and Mass Spectrometry*) em amostras líquidas (V<sub>L</sub>-EASI-MS) e sólidas (V<sub>S</sub>-EASI-MS) foi possível identificar o mogno de outras madeiras visualmente semelhantes com coloração artificial pelo seu perfil característico, assim como discriminá-lo em relação às demais independente de idade e do tempo de extração. Esse método possui como desvantagem o consumo de solvente e gás.

Dentre os métodos apresentados na Tabela 2, pode-se destacar aqueles fundamentados em NIRS, que garantem várias vantagens para a análise da madeira. Essa análise está descrita com maiores detalhes na próxima seção.

#### 2.1.4 A análise da madeira por NIRS

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS, do inglês *Near Infrared Spectroscopy*) tem se mostrado eficiente para a análise da madeira.<sup>17,20,52,53</sup> As medidas em NIRS podem ser realizadas tanto no modo de transmitância ou no modo de reflectância difusa. Neste modo, os espectros podem ser retirados diretamente da superfície da madeira bruta, enquanto que na transmitância é necessário algum tipo de preparo na amostra. Nesse caso, a amostra deve ser cortada em lâminas com micrótomo ou moída e incorporada a pastilhas KBr, sendo muito trabalhoso e as pastilhas são difíceis de reproduzir. Apesar disso, o preparo requerido é mínimo, caracterizando uma das vantagens da NIRS.<sup>16</sup>

Outras vantagens da técnica NIRS é ser relativamente simples, não destrutiva, aplicável a amostras sólidas e líquidas, possibilitar análises rápidas e em tempo real e garantir boa reprodutibilidade.<sup>15,16,17,54</sup> Em contrapartida, um ponto negativo da técnica se encontra na análise de componentes minoritários, na qual a detecção é limitada a uma fração de 0,1% a 0,5% em massa.<sup>16</sup>

Os espectros NIRS da madeira contêm informação em relação a sua composição química e estrutura molecular,<sup>16</sup> devido à energia vibracional dos seus constituintes químicos. Uma vez que esses influenciam em diversas propriedades da madeira, é possível avaliá-las pelos espectros gerados.<sup>16,55</sup> Isso é ratificado pela revisão de Tsuchikawa<sup>27</sup>, que reúne aplicações de NIRS na determinação de propriedades químicas, físicas e mecânicas da madeira, e outras pesquisas<sup>17,20,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62,63,64,65</sup>.

A madeira, considerada um material complexo, origina bandas de absorção na região do infravermelho largas e com alta sobreposição, sendo mais complicado calcular as respectivas frequências aproximadas de absorção dos seus grupos funcionais.<sup>16,27</sup> No entanto, Schwanninger *et al.*<sup>16</sup> disponibiliza uma extensa revisão contendo as bandas de absorção de NIRS da madeira e seus

componentes (celulose, hemicelulose, lignina e extrativos), além daquelas atribuídas à presença de água.

Como destacados na Tabela 2, alguns estudos empregam NIRS na classificação/discriminação de amostras de madeiras de: (i) mesma espécie com proveniências geográficas diferentes;<sup>50</sup> (ii) espécies diferentes pertencentes a um mesmo gênero<sup>44,48,49</sup> ou de gêneros distintos;<sup>18,19,46</sup> (iii) cerne e alburno de uma mesma espécie;<sup>49,51</sup> combinada com métodos quimiométricos. Esta combinação proporcionou bons resultados com alta porcentagem de classificação correta.

Considerando o teor de umidade das amostras, Tsuchikawa *et al.*<sup>66</sup> conseguiu discriminar nove espécies e entre cerne e alburno da espécie *Cryptomeria japonica* D. Don utilizando a associação de NIRS com a distância de Mahalanobis. Quarenta e oito amostras foram secas em estufa e umidificadas até atingir seu PSF, enquanto que 30 amostras foram adotadas no estado de totalmente saturadas por água livre e secas ao ar. O estudo ocorreu com os espectros originais ou pré-processados e sob dois intervalos de comprimento de onda (800-1100 nm e 800-2500 nm). Apenas a condição no estado PSF apresentou 100% de classificação correta, na qual o espectro no maior intervalo de comprimento de onda foi pré-processado com 2ª derivada.

Com exceção do estudo de Tsuchikawa *et al.*<sup>66</sup>, os demais envolvendo a discriminação de amostras sólidas de madeira aconteceram sob condições de laboratório controladas, sendo secas até atingir uma umidade de equilíbrio. Assim, não levaram em conta que alterações de parâmetros físicos, como a temperatura e a umidade, no ambiente e/ou na amostra podem influenciar nas bandas de absorção de NIRS e, por sua vez, perturbar a calibração.<sup>20</sup>

Pensando nisso, algumas pesquisas apontam métodos de correção a fim de melhorar a robustez relativa ao parâmetro. Giordanengo *et al.*<sup>20</sup> propôs cinco métodos de correção para suprir a influência da umidade na determinação do teor de fenol em extratos da madeira de Eucalipto. Um dos métodos obtidos mais eficiente foi aquele que abrangeu as amostras com o intervalo de variação da umidade, construindo um modelo global. Resultado semelhante foi o encontrado por Wülfert *et al.*<sup>67</sup> e Swierenga *et al.*<sup>68</sup> que ao

adicionar variáveis de efeitos de temperatura ao conjunto de calibração do modelo, obtiveram os melhores resultados. Além disso, Swierenga *et al.*<sup>68</sup> constatou que modelos robustos com seleção de variáveis são similares ou melhores que aqueles sem a seleção. Maiores detalhes sobre modelos de calibração robustos e técnicas para a sua construção serão encontradas na seção 2.3.2.

Na próxima seção será apresentada uma breve descrição dos princípios fundamentais relativos à NIRS.

## 2.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIRS)

A espectroscopia estuda as interações dos diversos tipos de radiação com a matéria<sup>69,70</sup> por meio das transições entre estados energéticos de átomos ou moléculas decorrentes.<sup>71</sup> Usualmente, os métodos espectroscópicos são classificados conforme a região do espectro eletromagnético adotada na medida.<sup>69,70</sup> A Tabela 3 apresenta alguns desses métodos e seus comprimentos de onda, assim como os respectivos tipos de transições de energia observadas.

**Tabela 3.** Métodos espectroscópicos baseados na radiação eletromagnética e seus respectivos tipos de transição de energia.<sup>70,71,72</sup>

Método espectroscópico	Comprimento de onda usual (m)	Tipo de transição
Raios $\gamma$	$5 \cdot 10^{-13} - 1,4 \cdot 10^{-10}$	Nuclear
Raios X	$1 \cdot 10^{-11} - 1 \cdot 10^{-8}$	Eletrônica interna
Ultravioleta	$1 \cdot 10^{-8} - 1,8 \cdot 10^{-7}$	Eletrônica de ligação
Ultravioleta-visível	$1,8 \cdot 10^{-7} - 7,8 \cdot 10^{-7}$	Eletrônica de ligação
Infravermelho e Raman	$7,8 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-4}$	Vibracional
Microondas	$7,5 \cdot 10^{-4} - 0,375$	Rotacional
Ressonância de spin eletrônico	$3 \cdot 10^{-2}$	Orientação de spin
Ressonância magnética nuclear	0,6 – 10	Orientação de spin

Pela Tabela 3 observa-se que a radiação infravermelha (IR, do inglês *Infrared*) está situada entre as regiões do ultravioleta-visível e das microondas presentes no espectro eletromagnético.<sup>72,73</sup> Em 1.800 a radiação IR foi descoberta pelo astrônomo e musicista Sir William Herschel ao realizar experimentos a cerca da refrangibilidade dos raios do sol.<sup>15,16,74,75,76</sup>

A região espectral do IR em número de onda corresponde ao intervalo de  $12.800\text{ cm}^{-1}$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ . Para fins de aplicação e instrumentação, esse intervalo pode ser subdividido em três regiões principais: infravermelho próximo (NIR, do inglês *Near Infrared*) de  $12.800\text{ cm}^{-1}$  a  $4.000\text{ cm}^{-1}$ , infravermelho médio (MIR, do inglês *Medium Infrared*) de  $4.000\text{ cm}^{-1}$  a  $200\text{ cm}^{-1}$  e infravermelho distante (FIR, do inglês *Far Infrared*) de  $200\text{ cm}^{-1}$  a  $10\text{ cm}^{-1}$ .<sup>70</sup> Com exceção do FIR que em alguns casos também apresenta transições rotacionais, nessas regiões são observadas transições vibracionais.<sup>69,77</sup> As transições rotacionais são aquelas em que a molécula se move em torno de seu centro de gravidade, enquanto que nas transições vibracionais cada átomo se move individualmente com relação aos demais átomos.<sup>70</sup>

Os modos vibracionais de uma molécula podem ser classificados em deformação axial (ou de estiramento) – movimento rítmico da distância interatômica ao longo do eixo de ligação de forma simétrica ou assimétrica – e deformação angular (ou dobramento) – variação rítmica do ângulo entre duas ligações apresentada de maneira simétrica e assimétrica, em ambas situações dentro e fora do plano.<sup>69,70,72,73,78</sup> Essas variações só são observadas na região do IR quando acarretam a alteração rítmica do momento de dipolo, este determinado pela diferença de carga e pela distância entre os centros de carga. A partir dessa alteração, o campo eletromagnético oscilante da radiação IR, de energia insuficiente para promover transições eletrônicas,<sup>69</sup> consegue interagir com o campo elétrico alternado gerado pela mudança do momento de dipolo, propiciando variação na amplitude dos movimentos de vibração molecular e a absorção da radiação em questão.<sup>15,70,71,72,73,75,78,79</sup>

Com isso, os modos de vibração, sejam de deformação angular ou axial, dependem principalmente dos átomos participantes da ligação química. De forma que as suas frequências (ou comprimentos de onda) de uma absorção estarão vinculadas diretamente às massas dos dois átomos envolvidos na vibração e à constante de força da ligação existente entre eles e indiretamente à geometria dos átomos. Assim, os modos de vibração são úteis para a identificação dos compostos, tal como no estabelecimento da estrutura de uma substância desconhecida, uma vez que cada grupo funcional da molécula conduzirá a uma frequência característica,<sup>44,69,72,73,74,77,78</sup> resultando para uma

determinada molécula um espectro de infravermelho único como se fosse sua impressão digital.<sup>72,74,77,78</sup> O espectro vibracional produzido aparece como uma série de bandas, ao invés de uma série de linhas notadas no espectro gerado por transições rotacionais, pois cada alteração no nível de energia vibracional equivale a uma série de alterações de níveis de energia rotacional.<sup>69,70,73</sup>

Como os mecanismos dessas transições já estão bem descritos na literatura,<sup>15,70,71,72,73,74,75,78,79</sup> adiante será abordada apenas uma breve descrição de aspectos teóricos e instrumentais referentes ao NIR, região utilizada nesta dissertação.

Na região espectral do NIR, as bandas de absorção resultam de sobretons (do inglês *overtones*) – transições com frequências correspondentes a múltiplos inteiros da frequência da vibração fundamental – e combinações de vibrações fundamentais – transições com frequências resultantes de combinações lineares de adição ou subtração das frequências fundamentais – que acontecem na região do MIR de  $3.000\text{ cm}^{-1}$  a  $1.700\text{ cm}^{-1}$ .<sup>15,16,44,70,72,74,75,76,78,80</sup> Ambas transições (ou bandas) possuem menor intensidade de absorção em relação às transições fundamentais,<sup>44,70,75,76,77,78,80</sup> com isso oferecem baixas absorvidades molares e limites de detecção da ordem de 0,1%,<sup>70,78</sup> porém a radiação NIR penetra na amostra profundamente, minimizando os efeitos de impurezas e propiciando uma análise mais representativa.<sup>75,76,78</sup> As bandas observadas no NIR correspondem principalmente às vibrações das ligações C—H, N—H e O—H.<sup>15,16,44,49,70,74,75,76,78,80</sup> Essas ligações são formadas pela fraca união do átomo de hidrogênio com outros átomos doadores de elétrons de pequena massa molar,<sup>15,16,76</sup> envolvendo todas as vibrações associadas a esse compartilhamento. Isso resulta em deslocamentos nos picos de absorção,<sup>15,76,80</sup> que são notados como bandas largas e sobrepostas decorrentes, por exemplo, da presença de água na amostra. Neste exemplo, a dinâmica interação entre as ligações de hidrogênio da estrutura da água e a amostra origina bandas de absorção que têm suas intensidades influenciadas pela temperatura, concentração iônica, entre outros fatores.<sup>76</sup>

As principais medidas em NIRS utilizadas para amostras sólidas podem ser efetuadas no modo de transmitância e reflectância difusa, sendo a última a

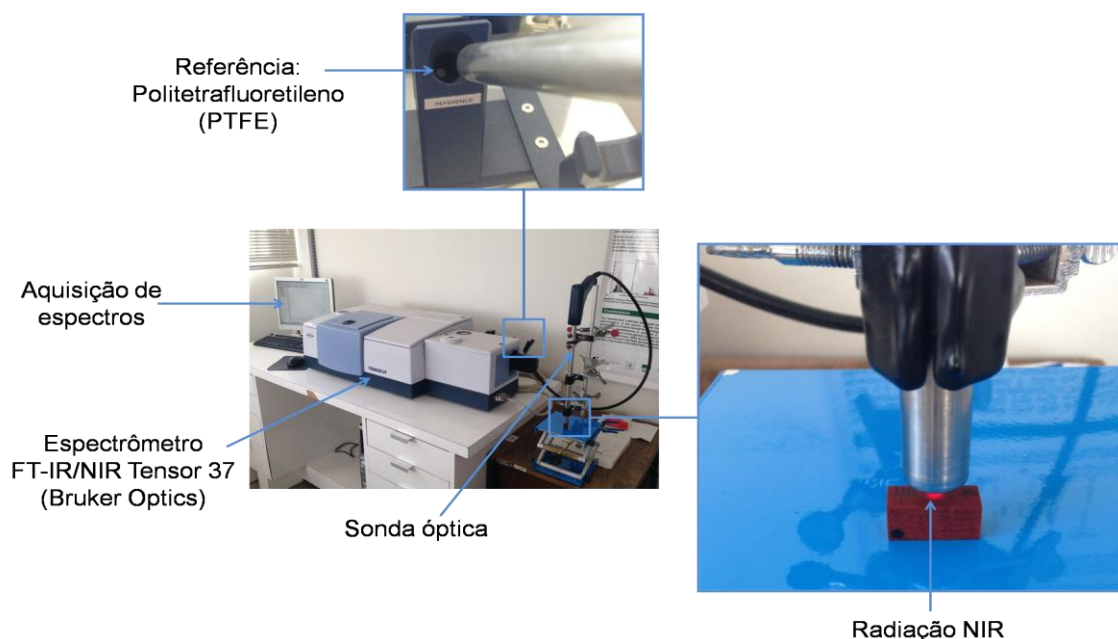
mais largamente empregada por requerer tempo e preparo de amostra reduzidos.<sup>70,75</sup> A reflectância difusa mede a potência do feixe de radiação que incide em amostras sólidas fibrosas ou granuladas, nas quais a cada pequena fração de milímetro o feixe encontra uma nova interface, e é refletida em várias direções.<sup>70,75,77</sup> Já o modo de transmitância calcula a razão entre as potências do feixe de radiação depois e antes de passar pela amostra.<sup>70</sup> O valor da absorvância pode ser obtido ao calcular o logaritmo decimal do inverso da reflectância e da transmitância para os modos de reflectância difusa e transmitância, respectivamente.<sup>16,75</sup> Considerando a restrição de que a reflectância deve ser pequena, a relação da absorvância com a concentração do analito segue de forma análoga à Lei de Beer para os dois modos, tal lei expressa que existe uma relação linear entre essas e proporcional ao caminho óptico.<sup>69,70,75</sup>

Diferentes tipos de instrumentos estão disponíveis para a região do NIR, no entanto suas medidas são geralmente realizadas em espectrofotômetros,<sup>70,72</sup> como os: dispersivos – dotados de uma rede de difração, na qual dispersa a radiação transmitida pela amostra e por sua rotação gera o espectro de IR recebido no detector<sup>70,72,73,78</sup> – e com transformada de Fourier, que é utilizada para converter o interferograma obtido no domínio do tempo para o domínio das frequências e assim produzir o espectro de cada amostra. A obtenção desse interferograma ocorre pela variação de duas distâncias percorridas, fixa (espelho fixo) e variável (espelho móvel), por dois feixes da radiação incidente que criam interferências destrutivas e construtivas e, por sua vez, originam diversas intensidades dessa radiação a ser detectada.<sup>72,73,77,78</sup> Os espectrofotômetros de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR, do inglês *Fourier Transform Infrared*), assim como aqueles de infravermelho próximo (FT-NIR, do inglês *Fourier Transform Near Infrared*), são mais amplamente utilizados à frente dos dispersivos por garantir melhor relação sinal/ruído e limite de detecção, alta resolução e reprodutibilidade do comprimento de onda, velocidade superior na obtenção do espectro e maior aproveitamento da energia radiante.<sup>69,70,72,73,77</sup>

Acessórios são comumente incorporados aos instrumentos NIRS para a realização de medidas, dependendo de alguns critérios como as características

da amostra, a velocidade da resposta instrumental desejada e as condições analíticas e ambientais,<sup>15,75</sup> a fim de melhorar a sua exatidão e versatilidade.<sup>78</sup> Dentre as medidas em amostras sólidas, a aplicação da esfera integradora e da sonda óptica se destacam.

A esfera integradora é constantemente utilizada em medidas de reflectância difusa e consiste de uma esfera revestida internamente por um material altamente reflexivo, normalmente o politetrafluoretileno (PTFE). Através de um orifício na esfera, a radiação entra, sendo direcionada para a amostra e então é refletida. Os feixes de radiação são refletidos pela amostra e pela parede da esfera de maneira que a luz fica uniformemente distribuída para ser registrada no detector.<sup>81</sup> Apesar desse acessório coletar toda a radiação refletida e considerar uma maior área da amostra,<sup>16,61</sup> ele é mais aplicado em análises de laboratório. Enquanto que a sonda óptica, ilustrada na Figura 4, possui maior flexibilidade em termos de análises remotas ao permitir medidas mais próximas de situações reais e facilitar a aquisição de dados de rotina monitorando vários pontos da amostra<sup>75</sup>. No caso em estudo, por meio deste acessório é possível medir madeiras serradas, em toras e na árvore,<sup>61</sup> portanto, deixando de limitar o tamanho da amostra ao tamanho do acessório do instrumento e promovendo melhor simulação das circunstâncias encontradas em postos de fiscalização.



**Figura 4.** Sonda óptica incorporada ao espectrômetro FT IR/NIR Tensor 37 para realização de medidas na região espectral do NIR.



O uso crescente de NIRS advém desta espectroscopia reunir inúmeras vantagens: técnica não destrutiva, propicia análises rápidas e em tempo real, requer mínimo ou nenhum preparo de amostra, aplicável a amostras sólidas e líquidas, determina vários analitos simultaneamente e propriedades físicas, possibilita o uso de instrumentação robusta, portátil e de baixo custo, necessita de pouco treinamento para a operação do instrumento e obtém resultados com alto grau de exatidão e precisão.<sup>15,16,17,19,46,49,50,54,55,59,75,76,80</sup>

Contudo, a apresentação de bandas espectrais largas e frequentemente sobrepostas dificultam a atribuição do sinal para certas ligações e impedem a correlação com a concentração do analito, contendo baixa seletividade e sensibilidade, sendo necessária a utilização de métodos quimiométricos em associação com NIRS.<sup>15,17,49,55,70,75,76,77,80</sup> Mediante a essa associação é possível retirar as informações químicas e físicas relevantes estabelecidas nos espectros de NIR.<sup>15,20,46,49,55,74,75,76,80</sup> Para isso é preciso a construção de modelos de calibração multivariada a partir de uma grande quantidade de amostras de referência e representativas do sistema em estudo com ampla aplicação e alta durabilidade. Esses aspectos do modelo desenvolvido são os fatores limitantes da aplicação de NIRS para análises qualitativas e quantitativas<sup>15,49,80</sup> e são dependentes do número de amostras utilizadas no conjunto de calibração, do instrumento adotado e das condições das medições.<sup>59,74</sup> Maiores detalhes sobre os métodos quimiométricos e estratégias que aperfeiçoam os modelos de calibração multivariada serão apresentados nas próximas seções.

### 2.3 QUIMIOMETRIA

A partir do acesso a instrumentos capazes de medir em uma única amostra diversas variáveis e, conseqüentemente, gerar uma grande quantidade de dados, originou-se a necessidade do desenvolvimento e aplicação de métodos multivariados para a análise desses dados químicos, assim surgindo a Quimiometria.<sup>82,83,84,85</sup>

A Quimiometria pode ser entendida como uma área da Química que desenvolve e aplica métodos estatísticos e matemáticos na análise de dados químicos.<sup>77,83,84,85,86</sup> Em 1971, o termo quimiometria foi introduzido pelo químico sueco Svante Wold que, após três anos, com o químico Bruce Kowalski fundou a Sociedade Internacional de Quimiometria.<sup>85</sup>

Dentre as diversas áreas que a quimiometria atua, pode-se destacar: planejamento e otimização de experimentos, desconvolução de sinais, métodos de inteligência artificial, processamento de sinais, calibração multivariada e reconhecimento de padrões (métodos de análise exploratória e classificação).<sup>84,86,87</sup> Exemplos de modelos dessas duas últimas áreas foram construídos nesta dissertação e serão abordados nas seções a seguir.

### 2.3.1 Calibração Multivariada

Na calibração há a construção de um modelo que estabelece uma relação matemática entre uma série de medidas instrumentais, obtidas para um grupo de amostras, com uma ou mais propriedades de interesse dessas – normalmente a concentração.<sup>82,83,86,88,89</sup> Assim, pelo procedimento de calibração é possível prever propriedades de interesse para novas amostras a partir dos dados registrados em um instrumento de medida.<sup>83,88</sup>

Os dados gerados dependem da instrumentação analítica empregada e podem ser classificados em ordem zero, primeira ordem, segunda ordem e ordens superiores. Estas ordens ainda são pouco exploradas pela Química. O tipo de dado obtido delimita qual calibração a ser aplicada.<sup>89,90</sup>

Quando a resposta medida é um número ou escalar, um tensor de ordem zero, ou seja, apenas uma única medida é monitorada, originam-se dados de ordem zero ou univariados. Como exemplos podem ser citados instrumentos como pHmetros, potenciômetros e eletrodos íon-seletivos.<sup>89,90</sup> A calibração univariada é a mais simples e permite a redução de preparo de amostra,<sup>88</sup> porém possui seletividade apenas para o analito de interesse, sendo imprópria na presença de interferentes.<sup>90,91</sup>

Espectrômetros e cromatógrafos, que realizam várias medidas para uma única amostra em uma única leitura,<sup>89</sup> fornecem resultados em forma de vetores, que são tensores de primeira ordem. Então, neste caso, são obtidos dados de primeira ordem. Enquanto que ao organizar as respostas medidas em uma matriz, que consiste em um tensor de segunda ordem, para cada amostra, obtêm-se dados de segunda ordem. Exemplos de técnicas que produzem estes dados são as chamadas hifenadas, tais como a espectrometria de massas em tandem e a cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjo de diodos.<sup>89,90</sup>

A partir da primeira ordem os dados podem ser denominados como multivariados. Dessa forma, a adoção de uma calibração multivariada seria a mais apropriada. O desenvolvimento e o uso desta calibração vêm sendo cada vez mais abrangentes<sup>88</sup> por propiciar diversas vantagens: aumento da seletividade,<sup>88,91</sup> simplificação no preparo de amostra,<sup>88,90</sup> maior extração de informações relevantes do sistema em estudo<sup>88,91</sup> e possibilidade de detectar amostras anômalas<sup>89,91</sup> e de realizar análises mesmo com a presença de interferentes.<sup>89,90,91</sup>

Dentre os modelos de calibração multivariada mais amplamente utilizados se encontra a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês *Partial Least Squares*),<sup>85,86</sup> que será mais detalhada na próxima seção.

### 2.3.1.1 PLS

O PLS é um dos métodos de regressão multivariada mais frequentemente utilizados em associação com NIRS.<sup>15,87,92</sup> Essa regressão permite a inclusão de maior quantidade de informação relevante ao conjunto de calibração, pois possibilita trabalhar com todo o espectro ou regiões específicas,<sup>15,88</sup> lidando com um grande número de variáveis mesmo na presença de ruídos e alta correlação de dados.<sup>93</sup> Em 1975, Hermam Wold desenvolveu o modelo PLS destinado à análise quantitativa.<sup>93,94</sup>

Para desenvolver um método por PLS, deve-se, primeiramente, selecionar um conjunto de amostras que sejam representativas do sistema em estudo,

sendo os padrões (conjunto de calibração) da análise.<sup>83,88</sup> Depois da análise desses padrões e, por conseguinte, a produção dos registros instrumentais (variáveis independentes –  $\mathbf{X}$ ), o modelo formado funcionará de modo a estimar propriedades de interesse (variáveis dependentes –  $\mathbf{y}$ ).<sup>83,84,86,88,93,95</sup> Portanto, os dados para a construção do método por PLS são organizados em dois blocos: os resultados experimentais para cada amostra na matriz  $\mathbf{X}_{n \times m}$  onde as  $n$  linhas representam as amostras e as  $m$  colunas as variáveis instrumentais e o vetor  $\mathbf{y}_{n \times 1}$  contém os valores de referência para a propriedade de interesse como, por exemplo, valores de concentração.<sup>83,84,92,95</sup>

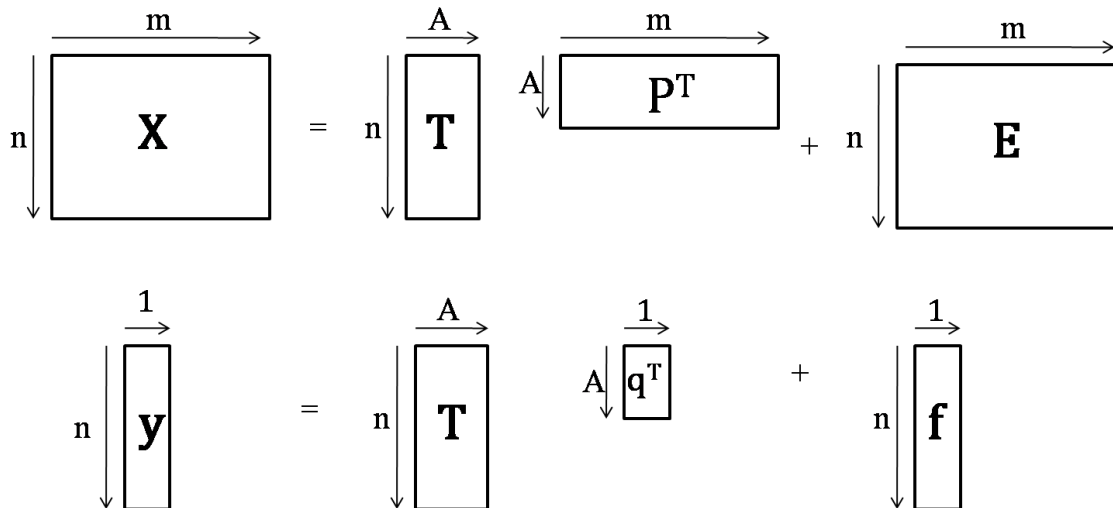
Tanto a matriz  $\mathbf{X}$  quanto o vetor  $\mathbf{y}$  são decompostos em novas variáveis, denominadas variáveis latentes (VL). Essas variáveis são posicionadas de forma a garantir uma menor dimensão em relação ao espaço original das variáveis e obter uma máxima covariância entre a matriz  $\mathbf{X}$  e o vetor  $\mathbf{y}$ .<sup>15,76,83,84,92,95,96,97</sup> Essa decomposição acontece simultaneamente, sendo descrita conforme as equações 1 e 2.<sup>83,84,87,92,95,98</sup>

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}_A \mathbf{P}_A^T + \mathbf{E} \quad \text{Equação 1}$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{T}_A \mathbf{q}_A^T + \mathbf{f} \quad \text{Equação 2}$$

onde  $A$  é o número de variáveis latentes. A matriz  $\mathbf{P}_A$  e o vetor  $\mathbf{q}_A$  são denominados pesos (do inglês *loadings*) da matriz  $\mathbf{X}$  e do vetor  $\mathbf{y}$ , respectivamente, sendo  $\mathbf{P}_A^T$  e  $\mathbf{q}_A^T$  suas transpostas. A matriz  $\mathbf{T}_A$  reúne todos os vetores escores (do inglês *scores*). Na matriz  $\mathbf{E}$  e no vetor  $\mathbf{f}$  encontram-se os erros, ou seja, ambos compreendem a variância não explicada pelo modelo PLS da matriz  $\mathbf{X}$  e do vetor  $\mathbf{y}$ , respectivamente.<sup>83,84,87,92,95,98</sup>

A Figura 5 ilustra a representação esquemática das equações 1 e 2.



**Figura 5.** Representação esquemática da decomposição de uma matriz  $X$  e um vetor coluna  $y$  em PLS (adaptado das referências 87 e 92).

Observando as equações 1 e 2 e a Figura 5 pode-se notar que pelo modelo PLS a matriz escores  $T_A$  é um elemento comum na decomposição da matriz  $X$  e do vetor  $y$ . Isto indica a existência de correlação entre os dois blocos.<sup>84,87,92,95</sup>

A matriz de escores  $T_A$  é obtida pela multiplicação da matriz de dados  $X$  e uma outra matriz de pesos  $W_A$  (Equação 3). Esta matriz é calculada paralelamente à decomposição da matriz  $X$  e do vetor  $y$ , reunindo os vetores unitários  $w$  que denotam as direções das VL.<sup>76,92,95</sup>

$$T_A = XW_A \quad \text{Equação 3}$$

A partir da Equação 2 e da matriz de pesos  $W_A$  é possível estimar a propriedade de interesse ( $\hat{y}$ ) para um conjunto de amostras conforme a Equação 4.<sup>92,95,98</sup>

$$\hat{y} = T_A q_A^T = XW_A (P_A^T W_A)^{-1} q_A^T \quad \text{Equação 4}$$

Observando a Equação 4, constata-se que o vetor com os coeficientes de regressão  $b$  pode ser estimado pela Equação 5. Assim, o vetor da propriedade de interesse estimado ( $\hat{y}$ ) é calculado pela multiplicação da matriz de dados  $X$  com o vetor de regressão apropriado de acordo com o descrito na Equação 6.<sup>76,92,95,98</sup>

$$b = W_A (P_A^T W_A)^{-1} q_A^T \quad \text{Equação 5}$$

$$\hat{y} = \mathbf{Xb}$$

Equação 6

A decomposição do modelo PLS pode ser realizada por vários algoritmos disponíveis,<sup>87,96</sup> tais como o NIPALS,<sup>93,95</sup> acrônimo para mínimos quadrados parciais iterativo não linear (do inglês *Non-linear Iterative Partial Least Squares*), que levou ao acrônimo PLS,<sup>93</sup> e o SIMPLS,<sup>99</sup> acrônimo para modificação estatisticamente inspirada do PLS (do inglês *Statistically Inspired Modification of PLS*).

É importante salientar que o método por PLS possui duas abordagens: o PLS1 modela apenas um vetor de valores de referência ( $\mathbf{y}$ ) de cada vez, enquanto que o PLS2 modela uma matriz que contém mais de um vetor de valores de referência simultaneamente.<sup>49,84,87,92,96</sup> Apesar de mais prático, o PLS2 requer a escolha de um mesmo número de VL que modele bem os diferentes vetores, o que torna o modelo mais difícil de ser construído ou otimizado. Logo o mais comum é o desenvolvimento de modelos PLS1. Caso haja mais que duas propriedades de interesse a serem determinadas, o mais utilizado é a construção de mais de um método por PLS1 que estima sempre uma variável em relação às demais, ofertando um modelo mais exato e preciso.<sup>76,87,92</sup>

### 2.3.1.1.1 Pré-processamentos

Os métodos de pré-processamentos são frequentemente utilizados antes da regressão multivariada.<sup>88</sup> Esses são capazes de facilitar a interpretação dos dados multivariados e melhorar a qualidade de previsão dos modelos de calibração, através da: redução de efeitos físicos que podem influenciar nas medidas instrumentais, remoção de problemas na linha de base, diminuição de ruído, entre outras medidas que podem ser aplicadas a princípio nos registros instrumentais antes da construção dos modelos com a finalidade de evitar que fontes de variações possam impedir, no caso, a classificação e, assim, permitir o desenvolvimento de um modelo simples e robusto.<sup>15,84,86,88,97</sup>

Nesta dissertação foram utilizados dois tipos de pré-processamentos:

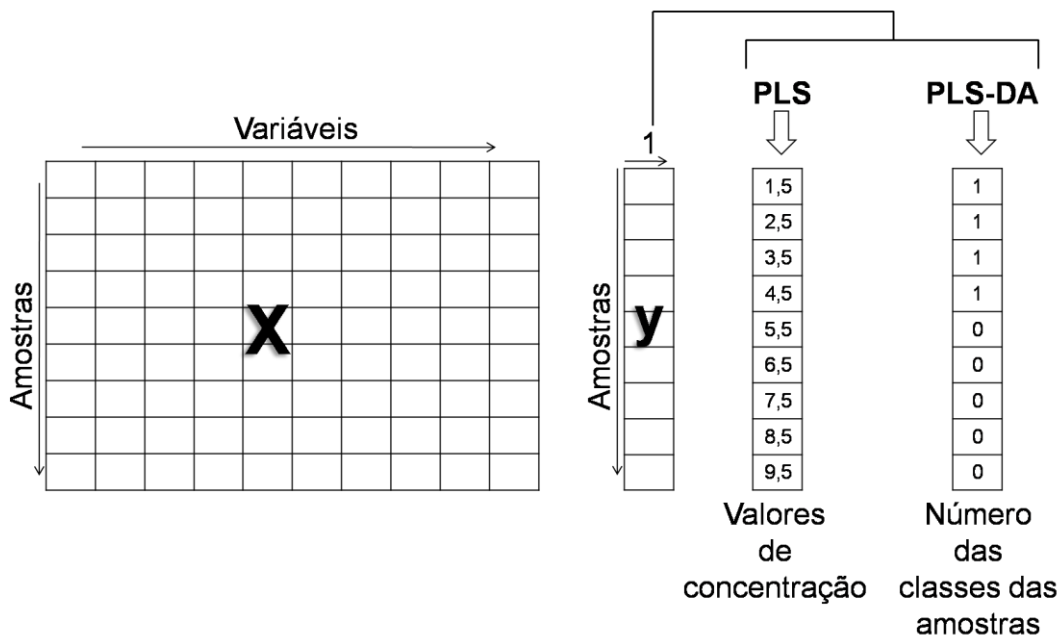
- Centrar na média: Calcula a média das intensidades de todas as amostras de calibração para cada variável fixa como, por exemplo, o comprimento de onda. Em seguida, subtrai o valor médio de cada uma das intensidades. Esse procedimento pode ser realizado tanto nas propriedades de interesse (**y**) quanto nos registros instrumentais (**X**), desde que submetidos um de cada vez, e pode reduzir por um fator (VL) o tamanho do modelo construído.<sup>86,87,88,93,95</sup>
- Primeira derivada com alisamento (Savitzky-Golay): Calcula as diferenças entre valores de pontos adjacentes (derivada), mediante ao uso de uma janela de pontos de tamanho selecionável para o alisamento de uma curva (polinômio de ordem baixa) ajustada.<sup>86,100,101</sup> Essa combinação corrige deslocamento, sobreposição e inclinação de linha de base e amplia a relação entre o sinal e o ruído.<sup>86,88,96,97,100</sup>

### 2.3.1.1.2 PLS-DA

Barker e Rayens<sup>94</sup> notaram que algumas pesquisas estavam aplicando o modelo PLS não apenas para a determinação quantitativa, mas para problemas de classificação e discriminação. Diante disso, o modelo PLS foi formalizado como análise discriminante com a denominação PLS-DA, acrônimo para análise discriminante por mínimos quadrados parciais (do inglês *Partial Least Squares for Discriminant Analysis*).

O PLS-DA é classificado como um método supervisionado, pois é desenvolvido mediante o conhecimento prévio das classes do conjunto de calibração,<sup>76,86</sup> diferentemente da análise por formação de grupos (do inglês *clusters analysis*), reconhecida como uma análise não supervisionada.<sup>77</sup> Neste tipo de análise não são consideradas as informações iniciais sobre a identidade das amostras e, assim, apenas identifica ou encontra a tendência dos dados de se separarem, formando subgrupos.<sup>76</sup>

A construção de um método por PLS-DA segue o desenvolvimento de um modelo PLS, no entanto difere no vetor  $\mathbf{y}_{n \times 1}$ , que ao invés de informações da propriedade de interesse, são inseridos os números das classes das amostras,<sup>19</sup> como o demonstrado na Figura 6.

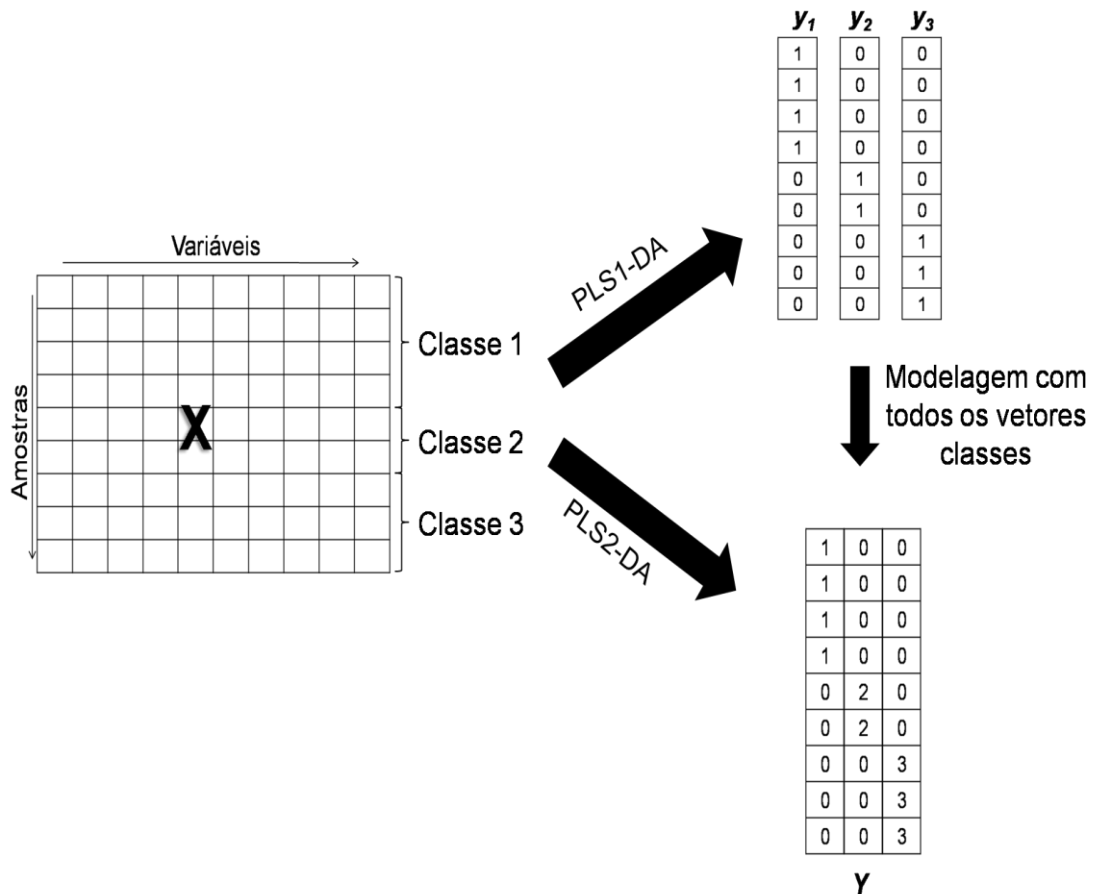


**Figura 6.** Representação esquemática dos blocos  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{y}$  dos modelos PLS e PLS-DA e suas diferenças.

Na Figura 6 observa-se que o vetor  $\mathbf{y}_{n \times 1}$  no modelo PLS-DA foi preenchido com valores de 0 e 1. Esses números são escolhidos arbitrariamente<sup>76</sup> e servem para distinguir uma classe em relação às demais. Sabendo disso, a Figura 7 representa as duas abordagens do modelo PLS-DA, que assim como o PLS, tem-se: PLS1-DA – que modela um vetor binário de classes ( $\mathbf{y}$ ) de cada vez, atribuindo um número para a classe a ser discriminada e outro valor para todas as outras,<sup>19,49</sup> ou seja, o número de modelos gerados é igual ao número de classes existentes – e PLS2-DA, que modela uma matriz ( $\mathbf{Y}$ ) com todos os vetores de classes em conjunto, resultando um único modelo.

As vantagens e desvantagens se repetem como o exposto nas abordagens do modelo PLS. O modelo PLS2-DA é mais prático, entretanto o PLS1-DA fornece os melhores resultados. Neste modelo não é necessário que apenas um único número de VL modele bem todos os vetores de classes, uma vez que eles são otimizados separadamente. Nesta dissertação foram desenvolvidos apenas modelos PLS1-DA.





**Figura 7.** Representação esquemática de PLS1-DA e PLS2-DA.

### 2.3.1.1.3 Validação Cruzada e Validação

Uma das etapas mais importantes do desenvolvimento de um modelo de calibração é a validação.<sup>87</sup> Nessa etapa é possível verificar a capacidade de previsão de um modelo, comparando as propriedades de interesse estimadas com aquelas de referência de amostras conhecidas, mas não participantes do seu processo de construção.<sup>75,88</sup>

Quando existe um número restrito de amostras disponíveis, uma forma de realizar a validação de um modelo ou a escolha do número de VL pelas amostras de calibração é através da validação cruzada (CV, do inglês *Cross-Validation*),<sup>87,93</sup> uma vez que no procedimento de CV retira-se uma (*leave on out*) ou mais amostras do conjunto de calibração.<sup>76,83,87,88,92,95</sup>

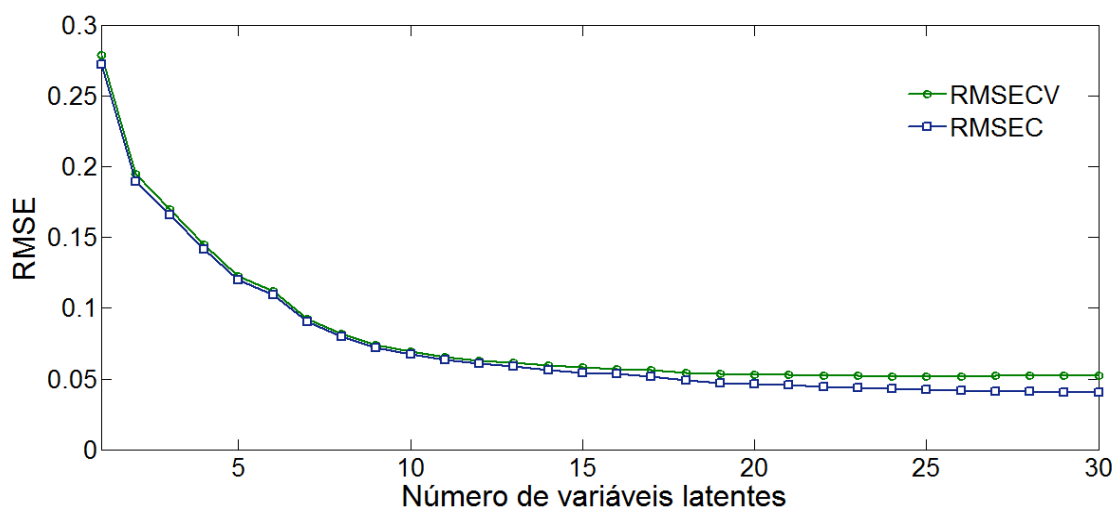
Na CV a modelagem segue sem a(s) amostra(s) retirada(s). Esse novo modelo criado é utilizado para prever as propriedades de interesse das

amostras removidas, sendo calculado o erro de previsão, que consiste da subtração do valor da propriedade de interesse conhecida pela estimada, utilizando-se diferentes números de VL. Em seguida é realizado um rodízio das amostras que são retiradas e, após completo o rodízio, com todos os erros de previsão calculados obtém-se uma estimativa da raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada (RMSECV, do inglês *Root Mean Squared Error of Cross-Validation*) para cada variável latente.<sup>75,76,83,87,88,92,95</sup> Assim, o RMSECV pode ser expresso pela Equação 7.<sup>76,87,92</sup>

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N}} \quad \text{Equação 7}$$

onde  $N$  é o número total de amostras de calibração utilizadas. O  $y_i$  é o vetor dos valores de referência das propriedades de interesse e o  $\hat{y}_i$  é o vetor das propriedades de interesse estimadas, ambos para a  $i$ -ésima amostra.<sup>76,83,87,88,92,95</sup>

Dessa forma, um modelo é construído sob diferentes números de VL e o número de VL escolhido é determinado pelo RMSECV. Normalmente, a partir de um gráfico RMSECV versus número de VL, como o mostrado na Figura 8, seleciona-se o valor mínimo<sup>87,88,92,95</sup> ou o valor a partir do qual se observa uma estabilização do RMSECV, pois indicará o menor número de VL que atingiu o menor erro estimado para a CV.



**Figura 8.** Exemplo de gráfico RMSECV por número de variáveis latentes.

Pela Figura 8 o número de VL escolhido poderia ser o 15. Apesar de ser uma escolha subjetiva, esse número é um dos primeiros valores que o

RMSECV estabiliza e, além disso, a distância entre RMSECV e RMSEC é pequena, que em tese apresenta a menor chance de um modelo com sobreajuste.

O RMSEC, acrônimo para raiz quadrada do erro médio quadrático de calibração (do inglês *Root Mean Squared Error of Calibration*), é calculado pela Equação 8,<sup>98</sup> na qual considera a diferença entre o valor de referência  $y_i$  e o valor estimado  $\hat{y}_i$  de  $N$  amostras de calibração contidas no modelo que as mesmas formaram.<sup>76,87</sup>

$$\text{RMSEC} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{v}} \quad \text{Equação 8}$$

onde  $v$  é o número de graus de liberdade, determinado como o proposto por Van der Voet:<sup>98</sup>

$$v = N - N \left( 1 - \sqrt{\frac{\text{MSEC}}{\text{MSECV}}} \right) \quad \text{Equação 9}$$

onde MSEC e MSECV é o erro médio quadrático, respectivamente, de calibração e de validação cruzada.<sup>98</sup>

Quando há um sobreajuste, os valores de RMSECV e RMSEC são significativamente diferentes entre si, indicando que o modelo funciona bem melhor para a previsão de amostras de calibração do que para outras amostras. Logo, concluí-se que as amostras selecionadas para desenvolver o modelo não foram representativas o suficiente do sistema em estudo, tornando esse modelo ineficiente para aplicações posteriores.

Uma vez que a CV utiliza amostras do conjunto de calibração, o seu procedimento auxilia na remoção de influências de fatores internos, como o ruído instrumental, porém quando ocorre uma alta correlação dessas amostras esse tipo de validação não é eficaz.<sup>87</sup> Por isso, recomenda-se uma outra forma de validação baseada em amostras diferentes daquelas empregadas na etapa de calibração, denominadas amostras de previsão ou teste, também com propriedades de interesse conhecidas.<sup>75,76,83,87,95</sup> Agora com estas amostras independentes da construção do modelo, efetua-se novas previsões.<sup>88</sup> Assim, pode-se comparar os valores estimados com os valores de referência

conhecidos pela raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão (RMSEP, do inglês *Root Mean Squared Error of Prediction*) determinada pela Equação 10,<sup>75,76,98</sup> sendo certificado a (in)validade do método, atestando a capacidade de previsão do mesmo.<sup>75,83,95</sup>

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_p} (y_i - \hat{y}_i)^2}{N_p}} \quad \text{Equação 10}$$

onde  $y_i$  e  $\hat{y}_i$  são, respectivamente, vetores dos valores das propriedades de interesse de referência e estimadas para a  $i$ -ésima amostra do conjunto de previsão, também conhecido como conjunto de validação, de  $N_p$  número de amostras.<sup>75,76</sup>

Depois de escolhido o número de VL, desenvolvido e validado o modelo, pode-se empregá-lo em situações práticas com amostras reais para a previsão, desde que essas sejam submetidas às mesmas condições adotadas pelas amostras do conjunto de calibração.<sup>75,83,84,87</sup>

#### 2.3.1.1.4 Detecção de amostras anômalas

O erro na realização das medidas, na manipulação da amostra, entre outros, pode gerar a presença de amostras anômalas no conjunto de dados.<sup>82,98</sup> Amostras anômalas (do inglês *outliers*) podem ser definidas como amostras que não se comportam conforme a maioria dos dados.<sup>76,98,102</sup>

A presença de *outliers* pode ocorrer no conjunto de calibração – prejudicando o desenvolvimento do modelo ao influenciar nos coeficientes de regressão – e no conjunto de previsão. Neste conjunto, os *outliers* não afetam na construção do modelo, mas originam erros nas estimativas de previsão  $y$  para essas amostras que, por sua vez, propagam-se nos erros de previsão do modelo.<sup>76,88</sup>

Com isso, a detecção de amostras anômalas é um passo importante no processo de calibração, sendo encontrados vários métodos voltados para esse fim na literatura.<sup>76,98,102,103</sup> De forma geral, as ferramentas de identificação de

*outliers* mais recomendadas envolvem a observação de: dados com alta influência (do inglês *leverage*), resíduos não modelados em  $\mathbf{X}$  e resíduos não modelados em  $\mathbf{y}$ .<sup>98,102</sup> Esses três critérios foram adotados no método desta dissertação que foi fundamentado pelo descrito na norma da ASTM E1655-05<sup>103</sup> e sugerido por Valderrama *et al.*<sup>98</sup>.

A medida de influência  $h_i$  é entendida como o potencial que uma determinada amostra tem de influenciar no modelo,<sup>76</sup> de modo que quanto mais distante do centro do conjunto de amostras, a amostra apresentará maior influência.<sup>76,98</sup> Esta calculada pela Equação 11.

$$h_i = \sum_{a=1}^A \frac{\hat{t}_{i,a}^2}{\hat{\mathbf{t}}_a^T \hat{\mathbf{t}}_a} \quad \text{Equação 11}$$

onde  $\hat{t}_{i,a}$  e  $\hat{\mathbf{t}}_a$  são, respectivamente, os escores da  $i$ -ésima amostra e das amostras do conjunto de calibração. O  $a$  corresponde a cada número de VL, enquanto o  $A$  corresponde ao total do número de VL utilizados.

Pela norma ASTM E1655-05<sup>103</sup> as amostras com  $h_i > 3\bar{h}$  são consideradas *outliers*. Sendo a influência média  $\bar{h}$ , ou seja, a medida da influência que cada amostra teria se todas as amostras de calibração ( $N_{cal}$ ) contribuíssem igualmente para a construção do modelo, definida de acordo com a Equação 12.

$$\bar{h} = \frac{A}{N_{cal}} \quad \text{Equação 12}$$

Os resíduos não modelados  $\hat{e}_i$  em  $\mathbf{X}$  e não modelados  $\hat{f}_i$  em  $\mathbf{y}$  para cada amostra são expressos, respectivamente, pelas equações 13 e 14.<sup>76</sup>

$$\hat{e}_i^T = x_i^T - \hat{x}_i^T = x_i^T - \hat{\mathbf{t}}_i^T \hat{\mathbf{P}}^T \quad \text{Equação 13}$$

$$\hat{f}_i = y_i - \hat{y}_i = y_i - \bar{y} - \hat{\mathbf{t}}_i^T \hat{\mathbf{q}} \quad \text{Equação 14}$$

onde a matriz  $\hat{\mathbf{P}}$  e o vetor  $\hat{\mathbf{q}}$  são os pesos da matriz  $\mathbf{X}$  e do vetor  $\mathbf{y}$ , respectivamente. O  $\hat{\mathbf{t}}_i$  é o vetor de escores para a  $i$ -ésima amostra. O  $x_i$  é o vetor de respostas instrumentais centrado na média e o  $y_i$  é o vetor dos valores das propriedades de interesse, ambos para a  $i$ -ésima amostra.<sup>76</sup>

Comparando também a soma quadrática residual de uma determinada amostra à soma quadrática residual total das amostras por um teste F é possível detectar *outliers*, caso a primeira soma seja estatisticamente superior à segunda. Altos valores de resíduos podem ser causados por ruídos instrumentais ou advindos de uma dada amostra que possui constituintes inesperados e distintos com relação às outras amostras.<sup>76</sup>

### 2.3.2 Modelos de calibração robustos

Como verificado pelas seções anteriores, a construção de um modelo de calibração multivariada passa por algumas etapas até ser considerado válido.<sup>100</sup> Após o desenvolvimento desse modelo, espera-se que a sua eficiência se estenda por um longo período.<sup>104</sup> No entanto, ao submeter um modelo de calibração a situações distintas daquela a que foi desenvolvido, ele pode apresentar um erro de previsão significativamente diferente do obtido durante a calibração, ou seja, se mostrar inválido.<sup>68,100,104,105,106</sup> Esse fato é justificado pela introdução de certas variações não levadas em conta durante a etapa de calibração.<sup>100,105</sup>

Substituição do equipamento de medida ou de alguns de seus componentes, mudança na constituição física e/ou química nas amostras e alteração das condições ambientais são exemplos de novas situações que podem ser impostas a um dado modelo e diminuir sua capacidade de previsão.<sup>68,76,97,100,104,105,106,107</sup> Neste último caso, por exemplo, variações de temperatura e umidade podem influenciar nos valores de medida e, conseqüentemente, provocar deslocamentos nas bandas de absorção e mudanças não lineares nas intensidades de absorção.<sup>100,106</sup>

As duas estratégias mais adotadas para corrigir a diferença entre a nova situação e a situação local e eliminar a necessidade de uma completa recalibração são: a adoção de métodos de padronização e a melhora da robustez do modelo de calibração.<sup>100,104</sup> Os métodos de padronização fazem uma adaptação do modelo de calibração ou das respostas espectrais para que ocorra uma transferência efetiva entre as duas situações.<sup>100,106</sup> Esses métodos

não foram aplicados nesta dissertação, por isso não serão detalhados, contudo é possível encontrar mais informações na literatura.<sup>68,104,106,107</sup>

Um modelo de calibração é entendido como robusto quando se mantém válido mesmo à frente dessas novas situações, sendo possível melhorar sua robustez a partir da: (i) aplicação de métodos de pré-processamento; (ii) inclusão de variações experimentais e instrumentais no modelo durante a calibração; e/ou (iii) exclusão dessas variações pelo uso de técnicas de calibração multivariada robustas.<sup>68,104,105,106</sup>

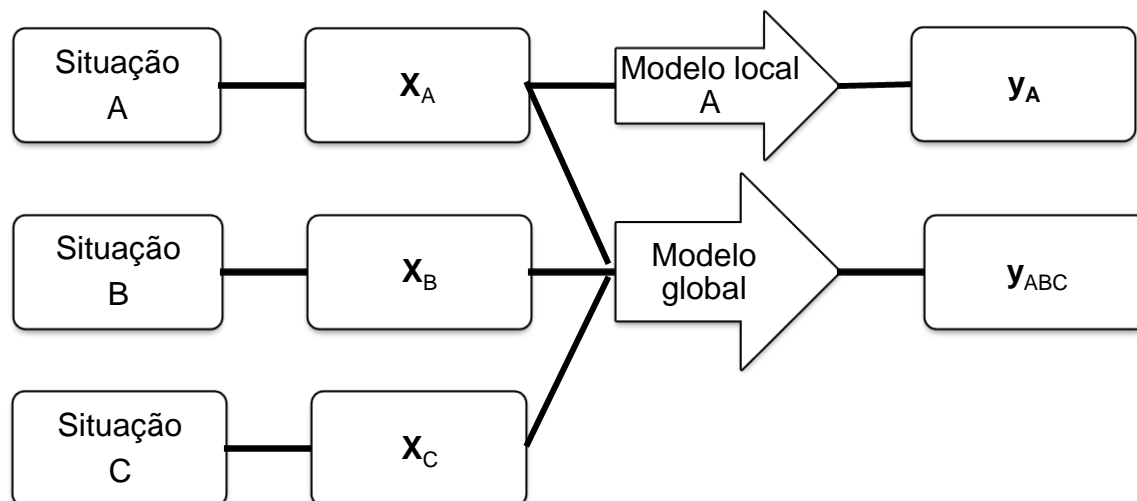
Diante desses critérios, a seguir serão abordadas três técnicas aplicadas para a construção de um modelo robusto: a construção de modelos globais, a seleção de variáveis e a atualização do modelo.

### **2.3.2.1 Modelos globais**

A inclusão de todas as variações no modelo durante o processo de calibração dá origem aos modelos globais.<sup>68,76,100,104,106</sup> Assim, todas as medidas das amostras submetidas às diferentes situações, como mudanças de temperatura e umidade, estão envolvidas na construção do modelo.<sup>68,100,106</sup> Dessa maneira, cria-se um modelo mais amplo e mais complexo que um modelo local, pois comporta todos os efeitos de todas as fontes de variações consideradas,<sup>100,104</sup> sendo então mais robusto já que o seu erro de previsão não sofreria mudanças significativas com as situações existentes.<sup>100</sup>

Para a construção de um modelo global é necessário conhecer quais fontes de variações atuam, assim como as suas influências sobre os dados, de forma que seja útil para aplicações futuras específicas a essas situações.<sup>100,104,106</sup> Caso existam variações não modeladas, a habilidade de previsão do modelo global pode ser reduzida em relação ao modelo local.<sup>76,100,106</sup>

A Figura 9 representa um esquema de construção de um modelo local e um modelo global contando com a presença de três situações diferentes.



**Figura 9.** Esquema da construção de um modelo local e um modelo global.

### 2.3.2.2 Seleção de variáveis

Diferentemente dos modelos globais, os métodos de seleção de variáveis tentam excluir as variações externas antes do processo de calibração.<sup>68,97</sup> Somente as variáveis com informações relevantes à propriedade de interesse são mantidas, caso contrário, são retiradas e o modelo é então construído sem influências dos efeitos de fontes externas.<sup>68,97,100</sup> Desse modo, esses métodos têm propiciado modelos mais robustos, mais simples e de maior e melhor interpretação.<sup>75,97,100</sup>

A seleção de variáveis pode acontecer através de algoritmos como, por exemplo, os algoritmos genéticos,<sup>68,75,100</sup> ou pela escolha de regiões espectrais através da informação química das bandas existentes.

### 2.3.2.3 Atualização do modelo

Outra alternativa de tornar um modelo válido para novas situações é a sua re-construção ou atualização a partir da adição de novas amostras ao seu conjunto de calibração. Para isso, é preciso que a quantidade de novas amostras incorporadas seja representativa das diferentes situações que devem ser inseridas no modelo.<sup>106</sup>



Geralmente, a atualização do modelo é adotada quando a diferença entre a situação local e a nova situação não é complexa, pois neste caso seria necessário um grande número de amostras para agregar a variação da nova situação ao antigo modelo. O modelo atualizado apenas será válido quando descrever precisamente a variabilidade de todas as situações.<sup>106</sup>

**CAPÍTULO 3**  
**Discriminação de seis madeiras similares**  
**por NIRS e PLS-DA**

### 3. DISCRIMINAÇÃO DE SEIS MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA

Órgãos ambientais fiscalizadores efetuam a identificação de espécies em cargas de madeira a fim de coibir a exploração indiscriminada daquelas que podem vir a correr risco de extinção e/ou que possuem restrições ao comércio por pelo menos um país. Diante dessas circunstâncias, servem como exemplos o mogno (*Swietenia macrophylla* King.) e o cedro (*Cedrela odorata* L.) adicionados aos apêndices II e III, respectivamente, da CITES.<sup>6</sup>

Essa identificação pode ser realizada pela inspeção visual, através da anatomia da madeira. Contudo, muitas espécies florestais contêm propriedades visualmente semelhantes entre si, requisitando o exame macroscópico e microscópico por profissionais muito especializados. Mediante a isso, aumenta a necessidade do desenvolvimento de métodos alternativos para a correta identificação. A aplicação de métodos instrumentais surge para facilitar essas atividades de fiscalização.

O emprego da NIRS tem se mostrado eficiente na identificação de madeiras e se destaca por proporcionar análises em amostras sólidas de forma rápida e não destrutiva com um mínimo ou nenhum preparo de amostra fornecendo informações relativas às propriedades físicas e químicas.<sup>15,16,17</sup>

Pastore *et al.*<sup>18</sup> e Braga *et al.*<sup>19</sup> associaram NIRS com PLS-DA e obtiveram resultados satisfatórios na discriminação de um total de, respectivamente, 132 e 111 amostras de madeira secas ao ar e estabilizadas de quatro espécies visualmente semelhantes: andiroba (*Carapa guianensis* Aubl.), cedro (*Cedrela odorata* L.), curupixá (*Micropholis melinoniana* Pierre) e mogno (*Swietenia macrophylla* King.), sob condições de laboratório controladas. Com relação a esses estudos, nesta dissertação o número de amostras e, por sua vez, o número de espectros foi ampliado e foram acrescentadas mais duas espécies que estão incluídas na lista de espécies semelhantes ao mogno: o cedrinho (*Erismia uncinatum* Warm.) e o eucalipto (*Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden).

O primeiro estudo de caso consistiu no desenvolvimento de métodos por PLS-DA para discriminar essas seis espécies florestais madeireiras em

condições de laboratório controladas. Para isso, modelos PLS-DA foram construídos em regiões espectrais NIR com/sem corte de bandas espectrais relativas à absorção de água presente na madeira, com o objetivo de escolher o modelo mais adequado para posterior previsão de amostras submetidas às diferentes condições de temperatura e umidade analisadas.

### 3.1 EXPERIMENTAL

As espécies foram selecionadas de acordo com a chave de identificação “Madeiras similares ao mogno (*Swietenia macrophylla* King.): chave ilustrada para identificação anatômica em campo”,<sup>37</sup> editado pelo Serviço Florestal Brasileiro (SFB), considerando a maior disponibilidade no mercado e os estudos de Pastore *et al.*<sup>18</sup> e Braga *et al.*<sup>19</sup>. Diante disso, além das quatro espécies presentes nesses estudos, foram acrescentadas mais duas espécies a serem discriminadas nesta dissertação.

#### 3.1.1 Amostras

As amostras de andiroba e curupixá foram integralmente cedidas pelo Laboratório de Produtos Florestais (LPF) do SFB. Essas amostras foram retiradas de discos situados nas bases dos troncos das árvores, de forma que cada amostra corresponde a uma árvore diferente, de áreas de exploração florestal autorizadas no estado do Pará. Os espécimes foram doados pelas empresas Madeireira Caingá Ltda, Empresa Juruá Florestal, Serraria Marajoara Ind. Com. e Exp. e Selectas S.A. Ind. e Com. de Madeira Ltda. Por essas empresas e sob o mesmo processo, amostras de cedro foram obtidas, contando ainda com peças arrecadadas por doações de madeireiras de Anápolis (GO) e do Distrito Federal. Estas madeireiras disponibilizaram também bases de troncos de eucalipto e peças de cedrinho e mogno.

Além dessas peças, a quantidade de mogno incluiu amostras encontradas no LPF advindas de: tábuas apreendidas do estado do Mato Grosso que seriam exportadas; e peças doadas (i) por carpintarias – Santi, Bacalar,

Demetrio, Nemo, Lucas, El güero – e pelas madeiras San Lorenzo e Blanco localizadas no México; e (ii) pela Universidade Nacional Agrária La Molina (UNALM, do espanhol *Universidad Nacional Agraria La Molina*) situada em Lima, a capital do Peru.

As amostras das seis espécies produtoras de madeira foram secas ao ar até, aproximadamente, 9% de teor de umidade e cortadas na região do cerne em corpos de prova na dimensão aproximada de 2x2x2 cm, com exceção daquelas de mogno doadas pelos países Peru e México, as quais não foi efetuado nenhum procedimento de corte. Entretanto, todas as amostras foram lixadas com lixa grã 80, mantendo a uniformidade granulométrica da superfície, e expondo os planos de corte transversal, tangencial e radial, conforme o ilustrado na Figura 2.

O número de amostras de cedrinho, cedro e mogno também incluíram 144 corpos de prova de aproximadamente 2x2x1 cm obtidos pelo corte da região do cerne de tábuas cedidas pela carpintaria do SFB. Esses corpos de prova foram secos ao ar, lixados com lixa grã 80 e cortados com as faces orientadas, exibindo os três planos de corte de modo que o plano tangencial fosse o maior. Tais amostras foram empregadas, primeiramente, para a construção dos modelos PLS-DA e, por conseguinte, submetidas às diferentes condições de temperatura e umidade (resultados apresentados no Capítulo 4).

Com isso, para o desenvolvimento e validação dos modelos PLS-DA foi utilizado um total de 1.152 corpos de prova, sendo 72 de andiroba, 252 de cedrinho, 276 de cedro, 87 de curupixá, 63 de eucalipto e 402 de mogno.

Todas as amostras de madeiras doadas foram analisadas por pesquisadores da área de Morfologia e Anatomia do LPF/SFB, a fim de ratificar a identificação por espécie.

Antes das medidas, os corpos de prova das seis espécies foram manualmente lixados com lixa grã 80 nos planos tangencial e radial ao longo da direção da fibra, removendo quaisquer imperfeições superficiais da madeira que pudessem afetar o registro do espectro. As lixas foram separadas para grupos de amostras de madeira por espécie e locais diferentes.

### 3.1.2 Espectros

Os espectros NIRS foram adquiridos por uma sonda óptica com abertura de 2 mm acoplada ao espectrômetro FT-IR/NIR Tensor 37 (Bruker Optics, Alemanha), conforme o demonstrado na Figura 4.

Tanto os espectros dos corpos de prova quanto o espectro de fundo (do inglês *background*) foram coletados em escala de absorbância ( $\log(1/R)$ ) pela média de 16 varreduras no intervalo de  $12.000\text{ cm}^{-1}$  a  $4.000\text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . O *background* foi registrado antes da aquisição dos espectros do corpo de prova e durante o período das análises a cada 45 minutos. Para este fim, foi utilizado um material altamente reflexivo, o politetrafluoretileno (PTFE), o qual foi disponibilizado como referência pelo fabricante do instrumento.

Todas as medidas foram efetuadas em um ambiente a  $20^{\circ}\text{C}$  e com umidade relativa do ar controlada ( $\text{URA} < 60\%$ ). Para cada corpo de prova foram gerados quatro espectros, um nas faces radiais e nas faces tangenciais. No entanto, para os 144 corpos de prova de cedrinho, cedro e mogno de dimensão reduzida foram obtidos apenas dois espectros, um na face radial e outro na face tangencial. Dessa forma, contabilizou-se um total de 3.744 espectros, sendo 288 de andiroba, 720 de cedrinho, 816 de cedro, 348 de curupixá, 252 de eucalipto e 1.320 de mogno.

### 3.2 ANÁLISE DE DADOS

A análise de dados foi realizada no programa Matlab 7.13 (R2011b) com o pacote PLS Toolbox 6.5.2.

Os modelos PLS-DA foram construídos a partir de 2.136 espectros registrados tanto nas faces radiais quanto nas faces tangenciais, sendo os 1.608 espectros restantes destinados à validação. Esses espectros foram selecionados pelo algoritmo Kennard-Stone<sup>108</sup>. Para cada espécie estudada, esse algoritmo encontrou a amostra com a maior distância Euclidiana em relação à média do conjunto de dados, sendo essa a primeira amostra a ser

selecionada para o conjunto de calibração do modelo. Em seguida, escolheu-se a amostra com maior distância Euclidiana em relação à primeira amostra selecionada, sendo essa a segunda amostra a ser selecionada. O processo é repetido até a obtenção do número desejado de amostras para a calibração do modelo, sendo as amostras restantes destinadas à validação compondo o conjunto de previsão.<sup>100,102</sup> Com isso, o algoritmo Kennard-Stone seleciona aquelas amostras com maior variabilidade do conjunto total para o conjunto de calibração.<sup>98,106</sup>

Os espectros do conjunto de calibração e previsão foram organizados em matrizes de dados  $\mathbf{X}$ . Nessas matrizes, avaliou-se o melhor intervalo espectral, ou seja, aquele que forneceu o valor menor ou mais estável de RMSECV para a discriminação de cada espécie em relação às demais, esse valor teoricamente é o que também fornecerá o menor número de classificações erradas na análise de futuras amostras. Resultando, por fim, intervalos prováveis obtidos pelo corte de ruídos com/sem bandas de absorção de água presente na madeira.

Pela regressão PLS das matrizes de dados  $\mathbf{X}$  de calibração com o vetor  $\mathbf{y}$  de cada classe (espécie) correspondente foram construídos modelos PLS1-DA para cada espécie. Diante disso, obteve-se seis modelos PLS-DA para os diferentes intervalos espectrais analisados.

A priori, a matriz  $\mathbf{X}$  e o vetor  $\mathbf{y}$  empregados foram centrados na média para a modelagem multivariada. Contudo, outros métodos de pré-processamentos e suas combinações foram testados, sendo selecionado aquele que apresentou um modelo PLS1-DA com menor, ou mais estável, valor de RMSECV e, por sua vez, menor valor de VL levando-se em conta a escolha do mesmo pré-processamento para as seis espécies. O número de VL foi determinado pela validação cruzada de blocos contínuos (do inglês *contiguous block*).

A otimização do modelo contou também com a detecção de amostras anômalas (do inglês *outliers*). Primeiramente, a partir da regressão PLS da matriz  $\mathbf{X}$  contendo os espectros pré-processados nos intervalos espectrais selecionados e do vetor  $\mathbf{y}$  correspondente construiu-se um primeiro modelo com o número de VL determinado. Os *outliers* de calibração foram então

detectados com base no método descrito na norma da ASTM E1655-05<sup>103</sup> e sugerido por Valderrama *et al.*,<sup>98</sup> considerando *outliers* amostras com alta influência e altos resíduos não modelados em **X**, utilizando intervalo de confiança de 99,9%, e altos resíduos não modelados em **y**, utilizando intervalo de confiança de 99,0%. Após a exclusão desses *outliers*, construiu-se um novo modelo com as amostras restantes, sendo este aplicado aos espectros das amostras selecionados do conjunto de previsão. Os *outliers* de previsão também foram excluídos por esse mesmo procedimento e os valores de RMSEP foram obtidos.

Depois do desenvolvimento, os limites de discriminação (do inglês *discrimination threshold*) de cada modelo foram determinados pela análise Bayesiana. Essa análise delimita o valor de *threshold* que minimiza a ocorrência de erros falso positivos e falso negativos na análise de futuras amostras ao considerar a dispersão dos valores de classe estimados das amostras do conjunto de calibração, assumindo a existência da normalidade de sua distribuição.<sup>109</sup>

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O melhor intervalo espectral selecionado foi entre 9.107 cm<sup>-1</sup> e 4.287 cm<sup>-1</sup> obtido pelo corte de ruídos. Esse intervalo espectral forneceu valores menores ou mais estáveis de RMSECV para todas as seis espécies. A Figura 10 apresenta os espectros não pré-processados adquiridos nas faces tangenciais e radiais de diferentes corpos de prova de cada uma das seis espécies estudadas, considerando este espectro NIR previamente selecionado de 9.107 cm<sup>-1</sup> a 4.287 cm<sup>-1</sup> e identificado como seleção I.



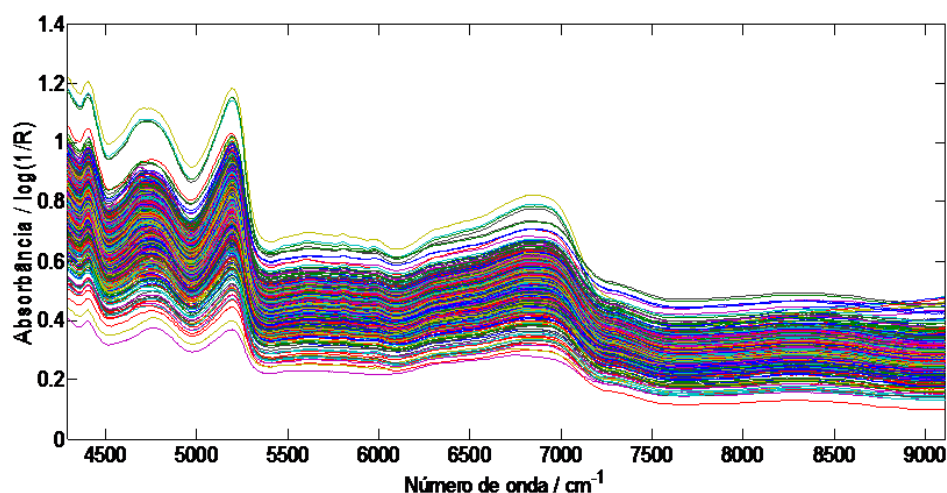


Figura 10. Espectros NIR das seis espécies estudadas na seleção I.

No entanto, visando melhorar a robustez do modelo para a análise de amostras futuras submetidas a novas e diferentes condições de temperatura e umidade (Capítulo 4), fez-se o corte das regiões de  $7.757\text{ cm}^{-1}$  a  $5.928\text{ cm}^{-1}$  e de  $5.481\text{ cm}^{-1}$  a  $4.521\text{ cm}^{-1}$ , que abrangem as bandas de absorção atribuídas à presença de água na madeira. Com isso, obteve-se duas regiões espectrais de trabalho, uma que considera o espectro pré-selecionado na íntegra (seleção I) e outra retirando duas regiões contendo bandas de absorção de água (seleção II). A Figura 11 mostra os espectros não pré-processados registrados nas faces tangenciais e radiais de diferentes corpos de prova de cada uma das seis espécies na seleção II.

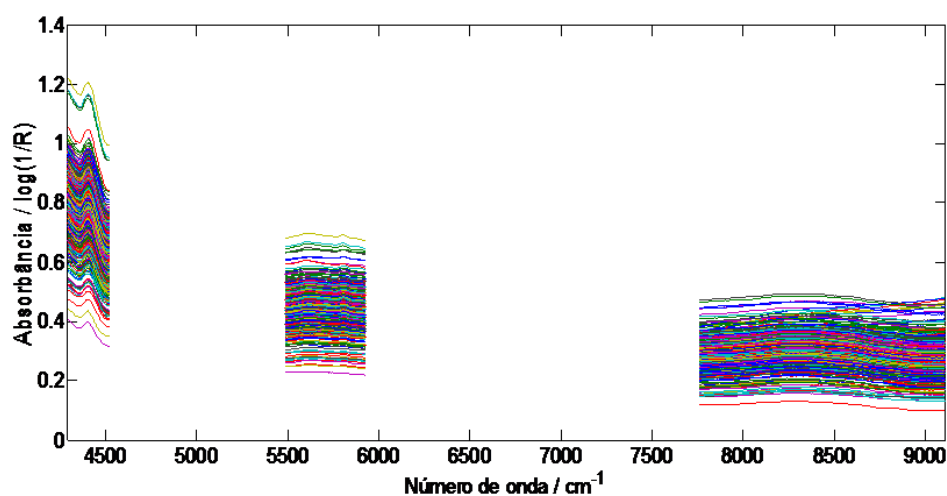


Figura 11. Espectros NIR das seis espécies estudadas na seleção II.

Pelas Figuras 10 e 11 observa-se que os espectros das seis espécies são muito semelhantes, de modo que apenas pelo exame visual dos espectros NIR não é possível realizar a identificação da madeira.

Apesar de não ser necessária para a discriminação por modelos PLS-DA, a atribuição das bandas de absorção dos espectros NIR é uma etapa importante, pois permite obter informações químicas através das principais bandas apresentadas. Pensando nisso, a seguir serão transcritas de Schwanninger *et al.*<sup>16</sup>, brevemente, as vibrações das ligações correspondentes às principais bandas observadas em espectros NIR da madeira, em especial, as ilustradas nas Figuras 10 e 11.

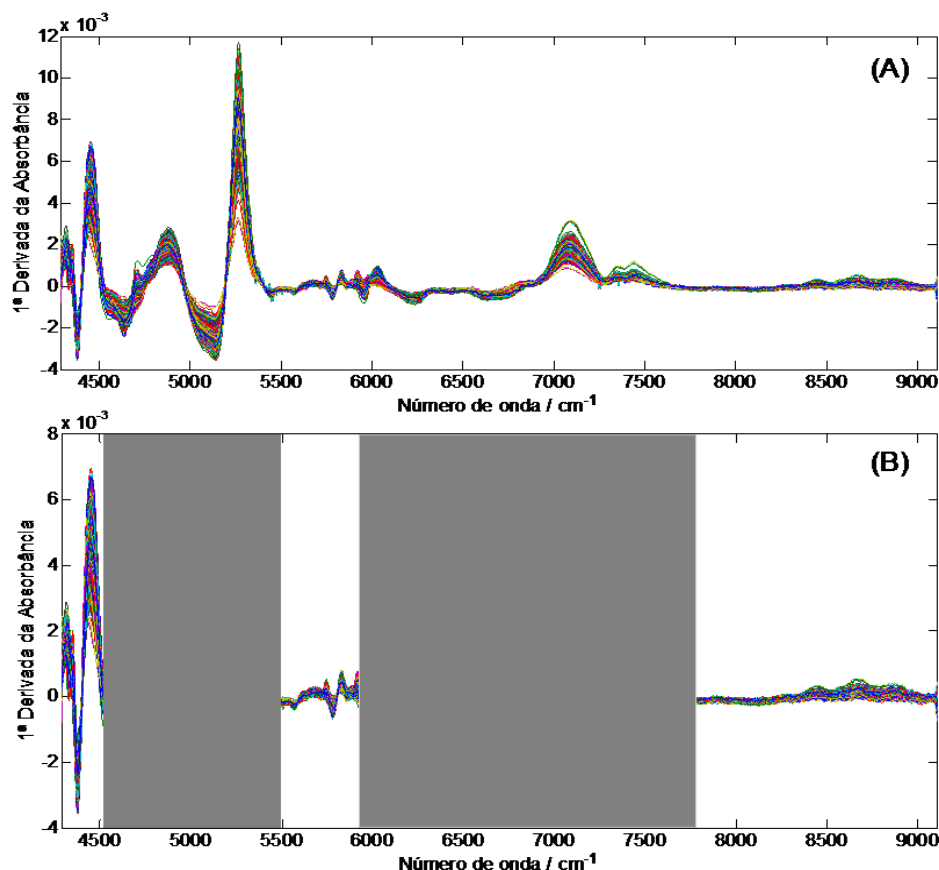
Nos espectros da madeira ao longo da região NIR, bandas de absorção entre  $7.500\text{ cm}^{-1}$  e  $7.000\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas aos primeiros *overtones* de vibrações de estiramento das ligações O—H de moléculas de água, especialmente em  $7.073\text{ cm}^{-1}$ . Contudo, é na região de  $7.000\text{ cm}^{-1}$  a  $6.000\text{ cm}^{-1}$  que as bandas de absorção são principalmente atribuídas ao primeiro *overtone* das vibrações de estiramento das ligações O—H de moléculas de água (entre  $6.974\text{ cm}^{-1}$  e  $6.954\text{ cm}^{-1}$ ), as quais podem ser influenciadas por ligações de hidrogênio existentes entre as moléculas (entre  $7.003\text{ cm}^{-1}$  e  $6.993\text{ cm}^{-1}$ ). Nesta situação, mantém-se uma dinâmica interação entre as ligações de hidrogênio da estrutura da água e da madeira, originando bandas de absorção com intensidades influenciadas por diversos fatores, como a temperatura, que podem romper ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares.<sup>16</sup> Sendo assim, poderia comprometer o desempenho dos modelos PLS-DA a serem desenvolvidos. Ciente disso, a banda larga e intensa, apresentada na Figura 10, originada pela combinação dessas bandas de absorção foi cortada, de acordo com o demonstrado pela Figura 11.

Entre  $5.300\text{ cm}^{-1}$  e  $5.000\text{ cm}^{-1}$  também são apresentadas bandas de combinação das ligações O—H presentes nas moléculas de água, resultando uma banda intensa com pico máximo em, aproximadamente,  $5.100\text{ cm}^{-1}$ , conforme o ilustrado na Figura 10. Ainda em torno de  $4.900\text{ cm}^{-1}$ , bandas de absorção foram associadas a existência de moléculas de água. Assim, essas regiões espectrais também foram cortadas.<sup>16</sup>

Somente na Figura 10 tem-se bandas de absorção nos espectros NIR da madeira atribuídas aos primeiros *overtones* das vibrações de estiramento das ligações O—H de celulose (entre 6.790  $\text{cm}^{-1}$  e 6.257  $\text{cm}^{-1}$ ; 6.126  $\text{cm}^{-1}$ ), hemicelulose (6.800  $\text{cm}^{-1}$ ; cerca de 6.700  $\text{cm}^{-1}$ ), lignina (7.092  $\text{cm}^{-1}$ ; 6.913  $\text{cm}^{-1}$ ; 6.874  $\text{cm}^{-1}$ ) e extrativos (7.092  $\text{cm}^{-1}$ ; 6.913  $\text{cm}^{-1}$ ); aos primeiros *overtones* das vibrações de estiramento das ligações C—H alifáticas de hemicelulose (6.003  $\text{cm}^{-1}$ ; 5.950  $\text{cm}^{-1}$ ) e aromáticas de lignina (5.980  $\text{cm}^{-1}$ ; 5.978  $\text{cm}^{-1}$ ; 5.974  $\text{cm}^{-1}$ ; 5.963  $\text{cm}^{-1}$ ; 5.935  $\text{cm}^{-1}$ ) e extrativos (5.995  $\text{cm}^{-1}$ ).

Assim, as informações espectrais presentes na Figura 10 e na Figura 11, nesta figura após o corte das duas regiões contendo as vibrações das ligações O—H de moléculas de água, referem-se aos primeiros *overtones* das vibrações de estiramento das ligações C—H alifáticas de celulose (5.872  $\text{cm}^{-1}$ ; 5.816  $\text{cm}^{-1}$ ; 5.814  $\text{cm}^{-1}$ ; 5.776  $\text{cm}^{-1}$ ; de 5.593 a 5.587  $\text{cm}^{-1}$ ; 5.577  $\text{cm}^{-1}$ ), hemicelulose (entre 5.865  $\text{cm}^{-1}$  e 5.800  $\text{cm}^{-1}$ ) e lignina (5.890  $\text{cm}^{-1}$ ; 5.816  $\text{cm}^{-1}$ ; 5.814  $\text{cm}^{-1}$ ; 5.795  $\text{cm}^{-1}$ ; 5.583  $\text{cm}^{-1}$ ); aos segundos *overtones* das vibrações de estiramento das ligações C—H alifáticas de celulose (de 8.420  $\text{cm}^{-1}$  a 8.370  $\text{cm}^{-1}$ ; de 8.250  $\text{cm}^{-1}$  a 8.160  $\text{cm}^{-1}$ ), hemicelulose (8.654  $\text{cm}^{-1}$ ; 8.540  $\text{cm}^{-1}$ ; 8.525  $\text{cm}^{-1}$ ; 8.450  $\text{cm}^{-1}$ ) e lignina (8.749  $\text{cm}^{-1}$ ; de 8.420  $\text{cm}^{-1}$  a 8.370  $\text{cm}^{-1}$ ) e aromáticas de lignina (8.749  $\text{cm}^{-1}$ ), entre outras transições, tais como os primeiros/segundos *overtones* de bandas de combinação envolvendo deformações axiais e/ou angulares simétricas e assimétricas de ligações O—H, C—H alifáticas e aromáticas, C—H<sub>2</sub>, C—O, C=O, C—C e C=C presentes nas moléculas dos componentes principais e em outros componentes da madeira. Maiores detalhes são encontrados na revisão de Schwanninger *et al.*<sup>16</sup>

O pré-processamento denominado primeira derivada com alisamento por Savitzky-Golay com janela de 17 pontos e polinômio de segunda ordem, seguido de centragem na média, foi o que proporcionou os valores menores ou mais estáveis de RMSECV para todas as seis espécies estudadas na seleção I e na seleção II. A Figura 12 ilustra os espectros pré-processados com primeira derivada em ambos os casos, porém não centrados na média.



**Figura 12.** Espectros pré-processados com primeira derivada na seleção I (A) e seleção II (B).

Pela Figura 12B nota-se que a primeira derivada corrige os desvios aditivos de linha de base na região de  $9.107 \text{ cm}^{-1}$  a  $7.759 \text{ cm}^{-1}$ , mas nas outras regiões escolhidas, os espectros possuem maior diferença de natureza multiplicativa, ou seja, de inclinação.

Os números de espectros do conjunto de calibração e previsão, os valores dos erros médios (RMSEC, RMSECV e RMSEP) com o seu número de variáveis latentes (VL) e os parâmetros dos modelos de discriminação desenvolvidos com as seleções I e II para as seis espécies estão dispostos na Tabela 4. Sabendo que após a exclusão de amostras anômalas (do inglês *outliers*) dos 2.136 espectros presentes no conjunto de calibração, a construção do modelo na seleção I contou com o total de 2.088, 2.079, 2.090, 2.060, 2.078 e 2.085 espectros de calibração para a discriminação de andiroba, cedrinho, cedro, curupixá, eucalipto e mogno, respectivamente. Enquanto que o modelo na seleção II contou com o total de 2.098, 2.102, 2.093, 2.088, 2.097 e 2.100 espectros de calibração para a discriminação de andiroba, cedrinho, cedro, curupixá, eucalipto e mogno, respectivamente. Para a validação, depois

da exclusão de *outliers* dos 1.608 espectros de previsão, no modelo PLS-DA na seleção I de andiroba, cedrinho, cedro, curupixá, eucalipto e mogno foram utilizados conjuntos de previsão com 1.574, 1.572, 1.580, 1.579, 1.576 e 1.567 espectros, respectivamente, já no modelo PLS-DA na seleção II de andiroba, cedrinho, cedro, curupixá, eucalipto e mogno foram empregados conjuntos de previsão com 1.587, 1.587, 1.581, 1.591, 1.581 e 1.578 espectros, respectivamente.

Juntas, as Figuras 13 e 14 apresentam as dispersões dos espectros em relação ao limite de discriminação e o valor de classe estimado antes da exclusão dos *outliers* de previsão nos modelos na seleção I (de AI a FI) e na seleção II (de AII a FII) para as seis espécies estudadas.

Pela Tabela 4 verifica-se que os erros RMSEC, RMSECV e RMSEP apresentaram uma boa concordância entre si, indicando que não houve sobreajuste nos modelos nas seleções I e II. Observando as Figuras 13 e 14, nota-se que não há uma diferença significativa da dispersão dos espectros do conjunto de calibração em comparação com aqueles do conjunto de previsão de cada modelo, ratificando a ausência de sobreajuste. Uma vez que; como mencionado anteriormente, quando ocorre sobreajuste, um modelo funciona bem melhor para a estimativa dos valores de classe das amostras de calibração, com as quais foi construído, do que para novas amostras.

Em relação ao número de amostras anômalas observadas nos modelos PLS-DA desenvolvidos, a seleção II registrou menores porcentagens de *outliers* de calibração e previsão e maiores erros médios para todas as seis espécies. Como os erros médios estão associados às diferenças entre o valor de classe de referência e o valor de classe estimado, constata-se uma maior dispersão nos gráficos AII a FII, aproximando-se do limite de discriminação em algumas espécies (andiroba, cedro e mogno), em comparação com a dispersão visualizada nos gráficos AI a FI das Figuras 13 e 14. Contudo, mesmo com esses erros médios ligeiramente superiores, a dispersão dos valores de classe estimados foi suficientemente baixa para permitir a separação entre as espécies sem erros de classificação e mesmo na presença de *outliers*, como o demonstrado nas Figuras 13 e 14.

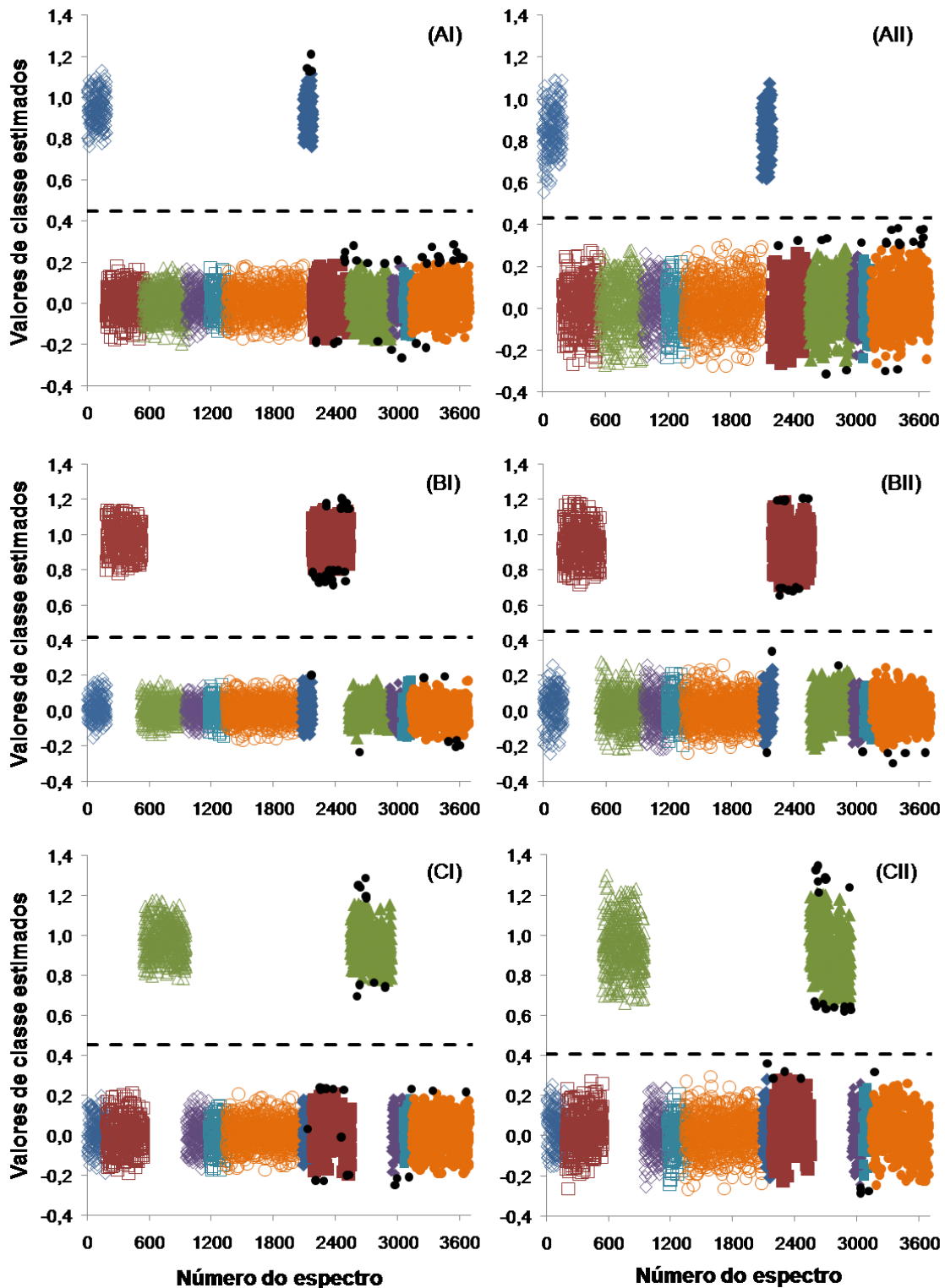
3. DISCRIMINAÇÃO DE SEIS MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA

Tabela 4. Erros e parâmetros de discriminação das seis espécies estudadas nos modelos PLS-DA desenvolvidos com as seleções I e II.

Espécies	Andiroba		Cedrinho		Cedro		Curupixá		Eucalipto		Mogno	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
<b>Parâmetros</b>												
<b>Nº de espectros de calibração</b>	192		360		424		232		168		760	
<b>Nº de espectros de previsão</b>	96		360		392		116		84		560	
<b>Modelo PLS-DA</b>	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
<b>% outliers calibração*</b>	2,3	1,8	2,7	1,6	2,2	2,1	3,7	2,3	2,8	1,9	2,4	1,7
<b>% outliers previsão*</b>	2,2	1,3	2,3	1,3	1,8	1,7	1,8	1,1	2,0	1,7	2,6	1,9
<b>Nº de VL</b>	23	16	19	21	22	19	17	17	20	17	23	23
<b>RMSEC</b>	0,071	0,117	0,063	0,093	0,075	0,101	0,045	0,069	0,041	0,061	0,080	0,114
<b>RMSECv</b>	0,085	0,128	0,071	0,105	0,089	0,114	0,049	0,076	0,047	0,066	0,096	0,129
<b>RMSEP</b>	0,075	0,113	0,065	0,096	0,086	0,116	0,043	0,069	0,042	0,060	0,089	0,120
<b>Limite de discriminação</b>	0,449	0,430	0,415	0,453	0,454	0,409	0,352	0,396	0,373	0,395	0,496	0,487
<b>Região (cm<sup>-1</sup>)</b>	9107 - 4287	9107 - 7759; 5927 - 5483; 4519 - 4287	9107 - 4287	9107 - 7759; 5927 - 5483; 4519 - 4287	9107 - 4287	9107 - 7759; 5927 - 5483; 4519 - 4287	9107 - 4287	9107 - 7759; 5927 - 5483; 4519 - 4287	9107 - 4287	9107 - 7759; 5927 - 5483; 4519 - 4287	9107 - 4287	9107 - 7759; 5927 - 5483; 4519 - 4287

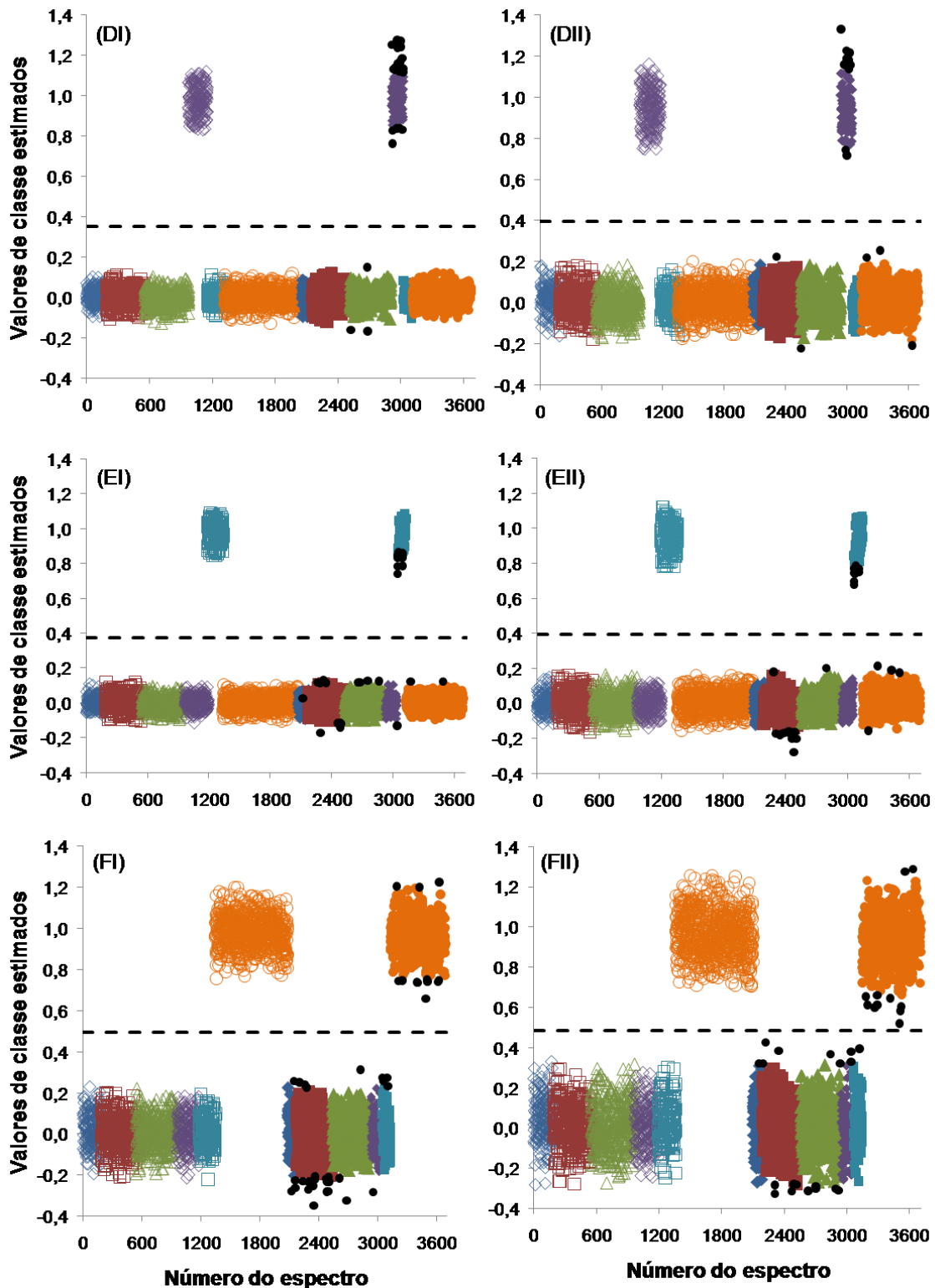
\* porcentagem calculada em relação ao número total de espectros de calibração/previsão obtido após a exclusão de outliers.

### 3. DISCRIMINAÇÃO DE SEIS MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA



**Figura 13.** Valores de classe estimados para os conjuntos de calibração (símbolo vazio) e previsão (símbolo preenchido) para a discriminação de: (A) andiroba em relação às outras espécies, (B) cedrinho em relação às outras espécies e (C) cedro em relação às outras espécies no modelo na seleção I (esquerda) e no modelo na seleção II (direita). (◇) andiroba, (□) cedrinho, (△) cedro, (◇) curupixá, (□) eucalipto, (○) mogno, (●) amostras anômalas e (—) limite de discriminação.

### 3. DISCRIMINAÇÃO DE SEIS MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA



**Figura 14.** Valores de classe estimados para os conjuntos de calibração (símbolo vazio) e previsão (símbolo preenchido) para a discriminação de: (D) curupixá em relação às outras espécies, (E) eucalipto em relação às outras espécies e (F) mogno em relação às outras espécies no modelo na seleção I (esquerda) e no modelo na seleção II (direita). (◇) andiroba, (□) cedrinho, (△) cedro, (○) curupixá, (□) eucalipto, (○) mogno, (●) amostras anômalas e (---) limite de discriminação.



Existem duas situações que podem acontecer erros de classificação: (i) espectros da espécie a ser discriminada das demais apresentarem valor de classe estimado inferior ao limite de discriminação ou (ii) espectros que não pertencem a espécie a ser discriminada apresentarem valor de classe estimado superior ao limite de discriminação.

Pelas Figuras 13 e 14 nota-se uma clara separação dos valores de classe estimados, reforçando que o espectro NIR por PLS-DA permite a discriminação entre as seis espécies produtoras de madeira.

Com exceção do cedrinho, o número de VL dos modelos desenvolvidos para as espécies estudadas foram iguais ou menores para o modelo na seleção II, devido, provavelmente, à retirada das bandas de absorção relativas à presença de ligações O—H. Destaca-se que essa seleção foi realizada com a intenção de aplicar esses modelos de discriminação a amostras de madeira com diferentes teores de umidade.

Com isso, sabendo que a eficiência de um modelo de discriminação é principalmente determinada pela ausência de sobreajuste, menor número de *outliers*, menores erros de previsão e, conseqüentemente, menor dispersão dos valores de classe estimados, pode-se admitir que os modelos nas seleções I e II desenvolvidos foram eficientes. Esses modelos apesar de apresentarem diferenças entre si, tais diferenças se equipararam e ainda possibilitaram a discriminação das seis espécies com 100% de classificações corretas. Isso mostra que embora o modelo desenvolvido com a seleção II não tenha sido construído com o melhor e amplo intervalo espectral previamente selecionado, com a finalidade de torná-lo mais robusto para as próximas condições de estudo, esse modelo oferece resultados que não diferem significativamente dos obtidos com a seleção I.

### 3.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

A associação de NIRS com PLS-DA promoveu métodos eficientes para a discriminação das seis espécies similares: andiroba, cedrinho, cedro, curupixá, eucalipto e mogno.

O modelo construído a partir dos espectros com região espectral mais restrita (modelo na seleção II) apresentou maiores erros médios e maior dispersão dos valores de classe estimados, porém menores porcentagens de amostras anômalas para todas as seis espécies do que o modelo com ampla região espectral (modelo na seleção I). Os modelos se mostraram exatos, sem erros de classificação mesmo na presença de amostras anômalas, e robustos, com relação à aquisição de espectros nas faces radiais e tangenciais.

Com isso, conclui-se que o modelo PLS-DA desenvolvido com a seleção II ofereceu resultados equivalentes àqueles com a seleção I, sendo teoricamente mais apropriado para ser aplicado na previsão de novas condições de estudo envolvendo variações de temperatura e umidade que serão apresentadas no próximo capítulo.

## **CAPÍTULO 4**

### **Discriminação de madeiras similares por NIRS e PLS-DA considerando variações de temperatura e umidade**

## **4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE**

Conforme o destacado na seção 2.3.2 do capítulo 2, diante de condições diferentes daquela a que foi desenvolvido, um modelo de calibração pode se apresentar ineficiente, ou seja, perder a sua capacidade de previsão ao estimar a propriedade de interesse de novas amostras.

A melhora da robustez de um modelo consiste em uma estratégia para ampliar a sua aplicabilidade para as novas condições de análise, prevenindo a necessidade de uma completa re-calibração, e pode ser realizada através de três técnicas: seleção de variáveis, construção de modelos globais e atualização do modelo incluindo amostras submetidas a essas novas condições ao conjunto de calibração.

Ao contar com a presença de novas condições envolvendo variações de temperatura e umidade em espectros NIRS, torna-se uma ferramenta importante a aplicação dessas três técnicas para a construção de um modelo robusto a essas variações. Uma vez que, tais variações podem influenciar nas intensidades das bandas de absorção de todo o espectro, especialmente naquelas associadas às ligações O—H de moléculas de água, devido a modificações que elas acarretam na estrutura da amostra, provocando desvios da radiação NIR de sua direção incidente e, por consequência, o seu espalhamento em várias direções.<sup>20</sup>

Nesse capítulo serão descritas aplicações de modelos PLS-DA, a partir do modelo desenvolvido com a seleção II construído no Capítulo 3, em 12 novas e distintas condições, envolvendo três variações de temperatura e umidade relativa do ar, além de simulações de chuva pouco e muito intensa, para a discriminação de, principalmente, cedrinho, cedro e mogno.

## 4.1 EXPERIMENTAL

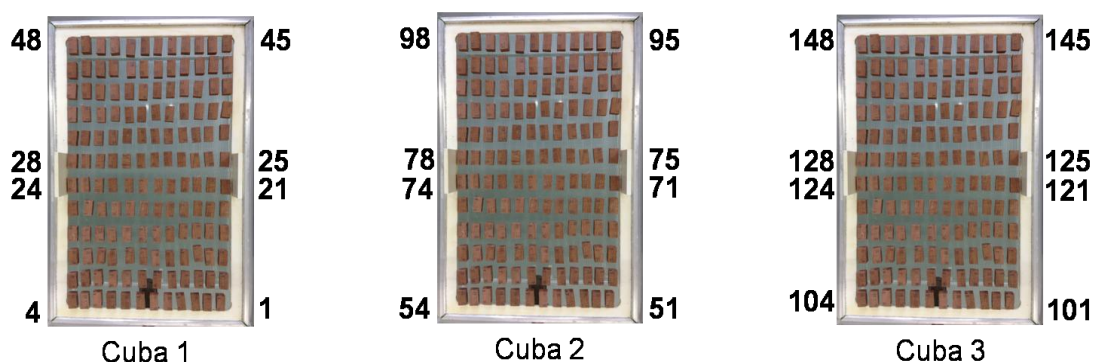
As espécies também foram selecionadas de acordo com a chave de identificação “Madeiras similares ao mogno (*Swietenia macrophylla* King.): chave ilustrada para identificação anatômica em campo”,<sup>37</sup> editado pelo Serviço Florestal Brasileiro (SFB), considerando os estudos de Pastore *et al.*<sup>18</sup> e Braga *et al.*<sup>19</sup> e sua disponibilidade em quantidade suficiente para a análise.

### 4.1.1 Amostras

#### 4.1.1.1 Variação das condições de temperatura e umidade relativa do ar

Um total de 144 corpos de prova de aproximadamente 2x2x1 cm das espécies de cedrinho, cedro e mogno foram cortados na região do cerne de tábuas de cada espécie previamente identificadas. Esses corpos de prova foram secos ao ar, lixados com lixa grã 80 e cortados com as faces orientadas, expondo os três planos de corte de forma que o plano tangencial fosse o maior.

Todos os corpos de prova foram inicialmente identificados e numerados com lápis grafite, evitando a contaminação da amostra com elementos de tintas. Em seguida, eles foram pesados em uma balança eletrônica analítica com precisão de 0,0001 g e dispostos com a face transversal voltada para cima diretamente em telas colocadas no interior de três cubas acrílicas, conforme o representado na Figura 15.



**Figura 15.** Visão superior das cubas acrílicas com a disposição de corpos de prova para o estudo de condições sob variações de temperatura e umidade relativa do ar.

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

---

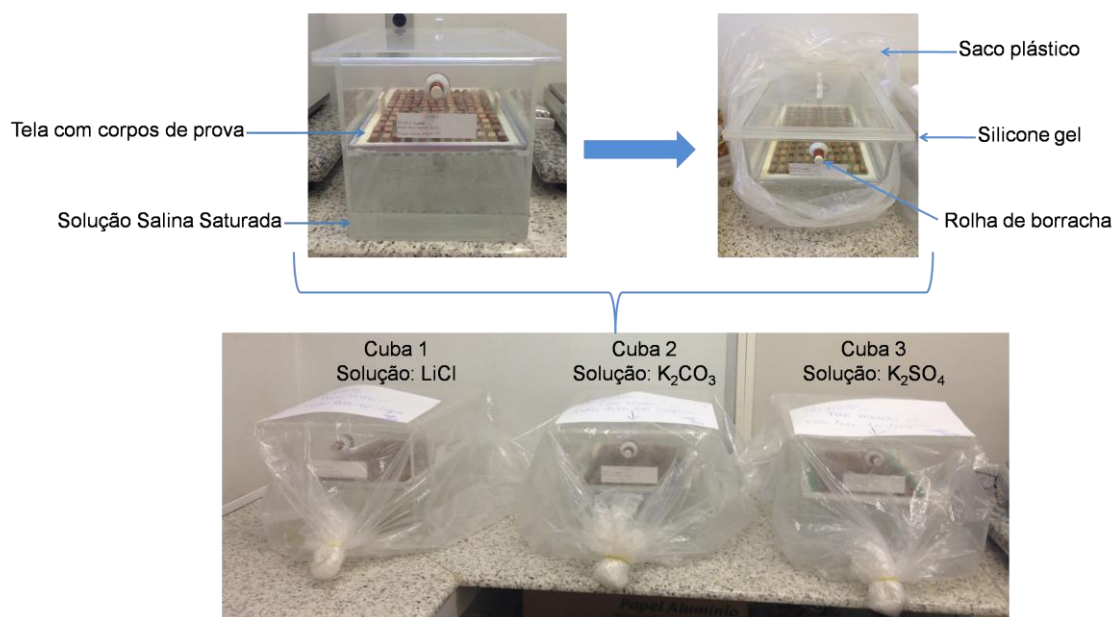
Observa-se pela Figura 15 que cada cuba conteve 12 filas e 12 colunas, compondo um total de 144 corpos de prova, sendo 48 corpos de prova de cada espécie estudada. Em cada fila as três espécies foram organizadas em 4 grupos de mesma sequência numérica e de forma alternada, seguindo a identificação de cada amostra: (M) mogno, (C) cedro e (I) cedrinho. Assim, por exemplo, a primeira fila da cuba 1 foi composta por 1M, 1C, 1I, 2M, 2C, 2I, 3M, 3C, 3I, 4M, 4C, 4I, nesta ordem do lado direito para o esquerdo. O valor de cada número da amostra da cuba 2 e da cuba 3 correspondeu ao valor da cuba 1 acrescentado de 50 e 100, respectivamente.

Abaixo da tela, cada cuba acrílica foi preenchida por 3,5 L de uma dada solução salina saturada de: cloreto de lítio (LiCl), carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) e sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ). De modo que todas as soluções foram preparadas reconhecendo que a solubilidade determinada a 20°C e com água como solvente era igual a 832 g/L, 1.120 g/L e 111 g/L para o LiCl,  $K_2CO_3$  e  $K_2SO_4$ , respectivamente.<sup>110</sup>

Como o mencionado na seção 2.1.2 do capítulo 2, o uso de soluções salinas saturadas em recipientes pequenos fechados propiciam um ambiente com umidade relativa do ar (URA) controlada, devido a essas soluções permanecerem em equilíbrio com uma determinada pressão parcial de vapor d'água, de maneira a adsorver ou liberar grandes quantidades de água sem alterar o teor de umidade de equilíbrio (TUE).<sup>23,33,34</sup> Seguindo esse princípio, as soluções saturadas dos sais LiCl,  $K_2CO_3$  e  $K_2SO_4$ , quando mantidas em recipientes pequenos fechados a temperatura de 25°C, devem promover um ambiente controlado com URA de, respectivamente, 12,0%, 43,0% e 97,5%.<sup>34</sup>

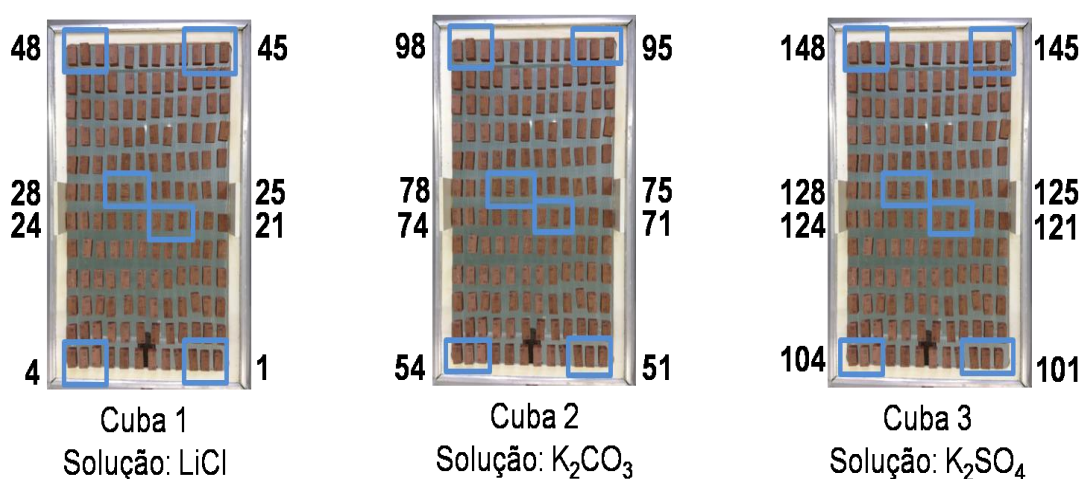
Com a finalidade de evitar a perda de vapor d'água da atmosfera de dentro da cuba para o meio circundante, as três cubas contendo cada uma das soluções salinas saturadas tiveram quaisquer aberturas tampadas e foram vedadas com silicone gel e envolvidas com sacos plásticos, de acordo com o ilustrado na Figura 16.

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE



**Figura 16.** Cubas 1, 2 e 3 utilizadas para o estudo das condições sob variações de temperatura e umidade relativa do ar.

Primeiramente, as três cubas foram colocadas em uma sala a temperatura ambiente com, aproximadamente, 25°C. Os corpos de prova secos ao ar foram expostos à atmosfera de dentro da cuba, sendo que após um mês e, posteriormente, de 15 em 15 dias, alguns foram coletados rapidamente de cada cuba (Figura 17) e pesados até que não se observou mais variação de suas massas, indicando que atingiram o TUE correspondente a cada sistema fechado.



**Figura 17.** Amostragem para a coleta de corpos de prova a serem pesados.

A Figura 17 evidencia um total de 18 corpos de prova de cada cuba, sendo 6 corpos de prova de cada espécie, que foram coletados para a pesagem. A amostragem sistemática com frequência instantânea/composta ocorreu na parte central e nos quatro cantos da cuba, a fim de coletar corpos de prova

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

representativos de todo o sistema fechado e, assim, definir o momento que alcançaram o TUE do sistema pela estabilização de suas massas.

No início do ensaio e antes da realização de cada pesagem, as condições de temperatura e URA foram monitoradas pelo uso de um termo-higrômetro com resolução de 0,1°C para a temperatura e de 0,1% para a URA.

Depois de atingir o TUE do sistema, um corpo de prova de cada espécie da parte central de cada cuba foi retirado e colocado em uma estufa com circulação forçada de ar, sendo seco a uma temperatura de 103 ( $\pm 2$ )°C e pesado regularmente até que sua massa permanecesse constante. Nesse instante, inferiu-se que os nove corpos de prova haviam atingido a massa seca a 0% de teor de umidade, sendo recolhidos da estufa. Essas massas secas foram então utilizadas para determinar o teor de umidade inicial dos nove corpos de prova, assim como, o teor de umidade de equilíbrio alcançado após o condicionamento nas cubas acrílicas.

O teor de umidade inicial dos corpos de prova foi determinado pela Equação 15, de acordo com a recomendada pela ASTM D4442-07:<sup>111</sup>

$$TUI = \left( \frac{M_I - M_S}{M_S} \right) \times 100 \quad \text{Equação 15}$$

onde  $M_I$  é a massa inicial do corpo de prova e  $M_S$  é a massa seca do corpo de prova após a secagem em estufa a 103 ( $\pm 2$ )°C ao atingir valor constante, ambas em gramas. Já o  $TUI$  é o teor de umidade inicial do corpo de prova, em porcentagem.

Pela Equação 15 também foi determinado o teor de umidade de equilíbrio ( $TUE$ ) ao invés do  $TUI$  ao substituir a  $M_I$  pela  $M_E$ , que é a massa do corpo de prova retirado da cuba acrílica ao atingir valor constante, ou seja, o TUE.

Todos os 432 corpos de prova, contabilizados com as três cubas, foram levados para as medidas em NIRS com o auxílio de uma pequena caixa de isopor envolvida por algodão e alumínio, comportando seis corpos de prova por vez, ao passo que a sala do instrumento possuía condições controladas diferentes daquelas estabelecidas em estudo. Antes das medidas, os corpos de prova com excesso de sal em sua superfície foram manualmente e levemente



#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

lixados com lixa grã 80, removendo quaisquer resíduos que pudessem afetar o registro do espectro. As lixas foram separadas para corpos de prova por espécie e cuba.

Em uma segunda situação, as três cubas foram levadas a um ambiente fechado a temperatura de 17°C (Figura 18A) e mantidas até a temperatura de cada um sistema estabilizar, aproximadamente, a essa temperatura em questão. Para a monitoração da temperatura interna foi inserida a parte inferior de um termômetro de mercúrio com precisão de 0,1°C ao interior das cubas. As condições finais de temperatura e URA foram observadas pela utilização do termo-higrômetro.

Posteriormente, os 432 corpos de prova foram transportados e preparados para as medidas em NIRS como o descrito para as condições a temperatura ambiente (25°C).



**Figura 18.** Cubas 1, 2 e 3 mantidas a temperatura de 17°C em um ambiente fechado (A) e 35°C em uma estufa com circulação forçada de ar (B).

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

Por fim, o mesmo procedimento foi realizado ao colocar as três cubas em uma estufa com circulação forçada de ar a uma temperatura de 35°C (Figura 18B). A temperatura interna foi acompanhada pela medição de um termômetro de mercúrio em cada cuba e as condições finais de temperatura e URA foram notadas pelo termo-higrômetro.

Todos os corpos de prova também foram transportados e preparados da mesma maneira relatada para as condições a temperatura ambiente.

Nessa etapa, obteve-se então um total de 9 condições de estudo envolvendo variações de temperatura e URA, que seguem um planejamento fatorial de dois fatores e três níveis ( $3^2$ ): (i) condição A1, A2 e A3 com temperatura ambiente (25°C) e as diferentes URA das cubas 1, 2 e 3, respectivamente; (ii) condição mA1, mA2 e mA3 com a temperatura menor (17°C) que a temperatura ambiente de 25°C e as diferentes URA das cubas 1, 2 e 3, respectivamente; e (iii) condição MA1, MA2 e MA3 com a temperatura maior (35°C) que a temperatura ambiente de 25°C e as diferentes URA das cubas 1, 2 e 3, respectivamente. A Tabela 5 ilustra o planejamento fatorial  $3^2$  envolvido nessa etapa.

**Tabela 5.** Planejamento fatorial  $3^2$  realizado para estudar a influência de temperatura e URA na discriminação de madeiras similares.

Fatores*	(-)	(0)	(+)
1: Temperatura (°C)	17	25	35
2: URA planejada (%)	12,0	43,0	97,5
Condição de estudo	1	2	
1 – mA1	-	-	
2 – mA2	-	0	
3 – mA3	-	+	
4 – A1	0	-	
5 – A2	0	0	
6 – A3	0	+	
7 – MA1	+	-	
8 – MA2	+	0	
9 – MA3	+	+	

\* Ocorrência de variações não simétricas devido a limitações experimentais.

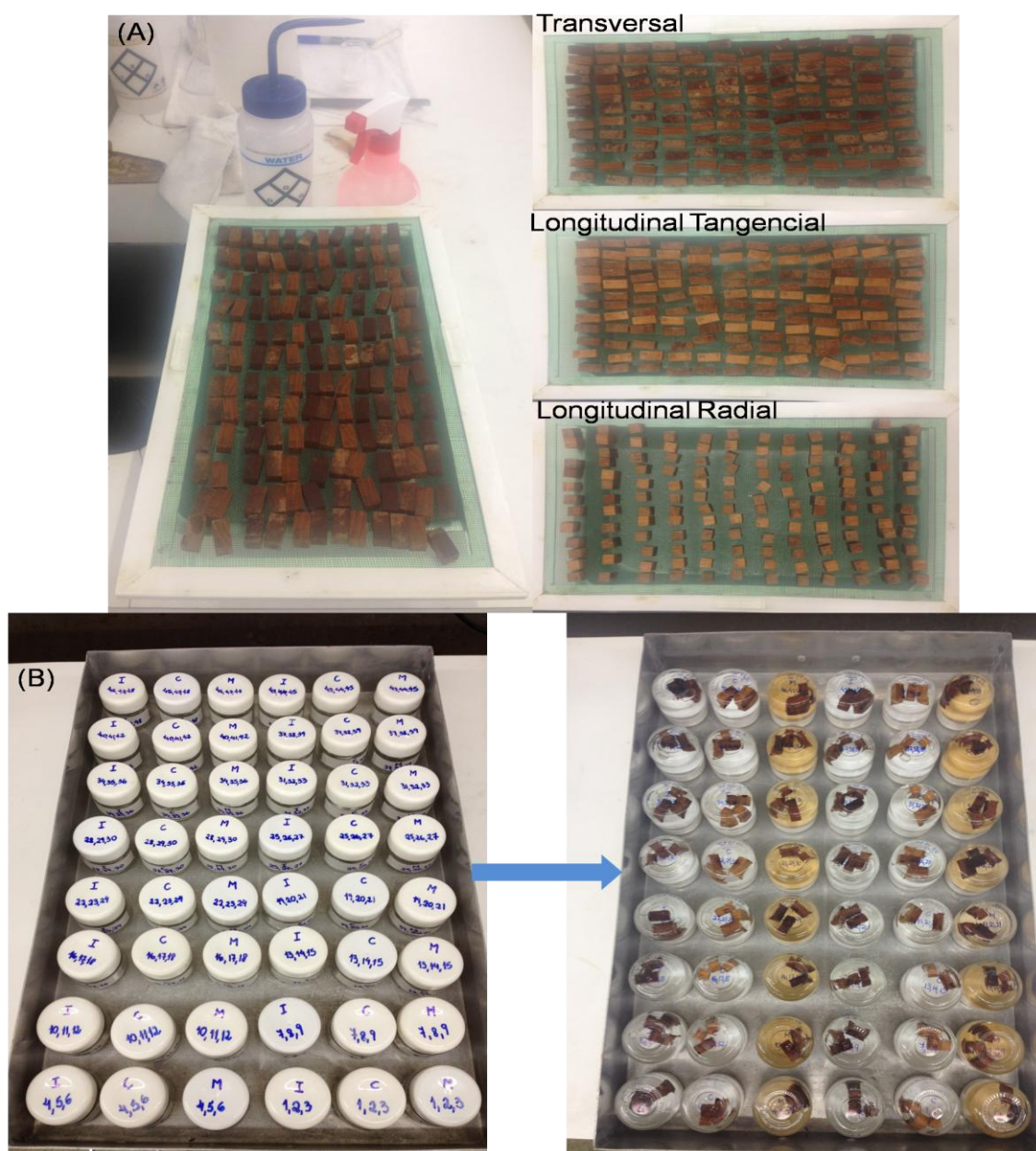
##### 4.1.1.2 Simulação de chuva pouco e muito intensa

Os 144 corpos de prova da cuba 3 preenchida com 3,5 L de solução saturada de  $K_2SO_4$ , sendo 48 corpos de prova de cada espécie e com maior

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

teor de umidade (URA planejada de 97,5%), foram tomados para a simulação de chuva pouco e muito intensa.

Na simulação de chuva pouco intensa, esses corpos de prova tiveram todas as suas faces borrifadas três vezes com água destilada contando com o auxílio de um borrifador de água de plástico (Figura 19A). Em seguida, eles foram secos ao ar em temperatura ambiente de cerca de 25°C por 30 minutos e levados para as medidas em NIRS dentro de uma pequena caixa de isopor envolvida com algodão e alumínio.



**Figura 19.** Procedimento experimental para a simulação de chuva pouco e muito intensa com corpos de prova borrifados com água destilada (A) e mergulhados em água destilada (B), respectivamente.

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

---

Na simulação de chuva intensa, cada três corpos de prova identificados com sequência numérica crescente e de mesma espécie foram pesados e colocados em frascos de vidro identificados com a espécie – (M) mogno, (C) cedro e (I) cedrinho – e as dezenas/unidades dos corpos de prova presentes. Adicionou-se água destilada a cada um dos 48 frascos de vidro, que foram tampados e virados com a tampa para baixo, como o mostrado na Figura 19B, a fim de garantir uma melhor distribuição da água entre os corpos de prova. Todos os frascos foram acomodados em uma sala a temperatura ambiente de, aproximadamente, 25°C.

Os mesmos corpos de prova coletados da cuba 3 foram retirados do frasco de vidro e imediatamente pesados, sendo as massas determinadas em um intervalo máximo de 48 horas até que não se verificou mais variação, indicando que atingiram o estado saturado (que simularia o estado de madeira verde), ou seja, que continham um alto teor de umidade.

Para as medidas em NIRS, as 144 amostras de madeira no estado saturado foram, primeiramente, secas ao ar por 30 minutos e transportadas dentro de uma pequena caixa de isopor envolvida com algodão e alumínio. Imediatamente após o registro dos espectros nessa condição, cada uma dessas amostras foram secas diretamente em uma face tangencial e radial com o auxílio de um secador de cabelo com potência de 1.000 W mantido a 3 cm de cada face por 4 minutos, sendo adquirido o espectro logo depois desta secagem a cada face. Esse tempo foi estipulado ao visualizar a estabilização de deslocamentos das bandas de absorção associadas às ligações O—H de moléculas de água a partir de um teste inicial com um corpo de prova de cada espécie submetido às mesmas condições daqueles no estado saturado.

Assim, além das 9 condições envolvendo variações de temperatura e URA, com a condição B de amostras borrifadas representando a simulação de chuva pouco intensa e as condições de amostras mergulhadas e secas ao ar por 30 minutos (condição M30) e, posteriormente, secas com secador de cabelo (condição M30S) obtidas pela simulação de chuva muito intensa, obteve-se ao final um total de 12 condições para este estudo, conforme o demonstrado na Figura 20.

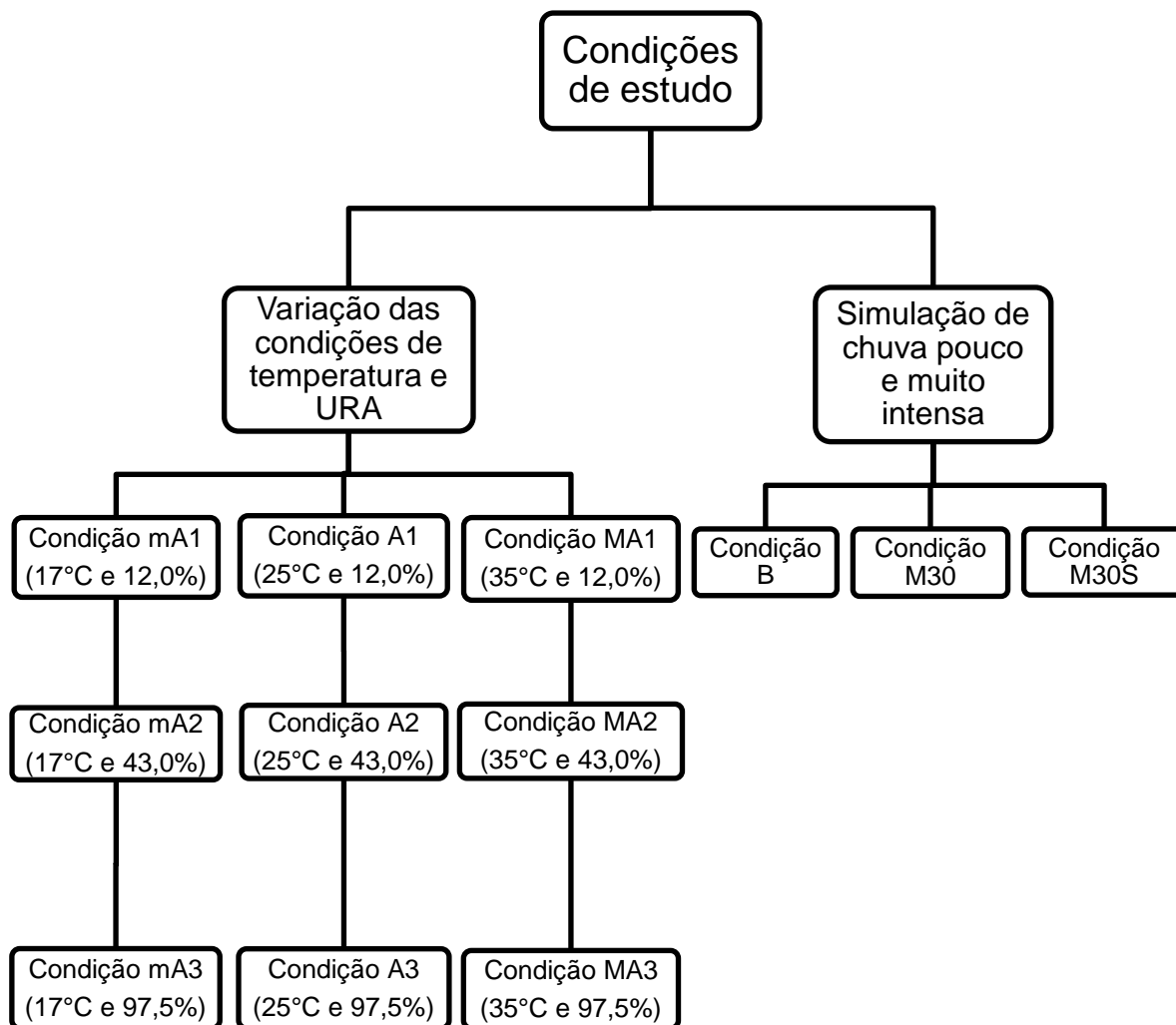


Figura 20. Esquema geral contendo as 12 condições de estudo.

#### 4.1.2 Espectros

Os espectros NIRS foram medidos por uma sonda óptica com abertura de 2 mm acoplada ao espectrômetro FT-IR/NIR Tensor 37 (Bruker Optics, Alemanha), de acordo com o descrito na seção 3.1.2 do capítulo 3.

Para os 144 corpos de prova envolvidos em cada uma das 12 condições de estudo foram gerados dois espectros, um na face radial e outro na face tangencial. Dessa maneira, obteve-se no total 288 espectros para cada condição de estudo, sendo 96 espectros de cada espécie de cedrinho, cedro e mogno. Todas as medidas foram realizadas em um ambiente a 20°C e com umidade relativa do ar controlada (URA < 60%).

## 4.2. ANÁLISE DE DADOS

A análise de dados foi efetuada no programa Matlab 7.13 (R2011b) com o pacote PLS Toolbox 6.5.2.

O modelo na seleção II de cedrinho, cedro e mogno desenvolvido no Capítulo 3 foi aplicado para a previsão dos 288 espectros delimitados na mesma região de cada uma das 12 condições de estudo. Sem nenhuma exclusão de espectros, os erros de previsão e as porcentagens de classificações corretas foram calculados. Assim, observou-se a influência da temperatura e da umidade na capacidade de previsão dos modelos, uma vez que os efeitos desses fatores não foram considerados durante a sua construção.

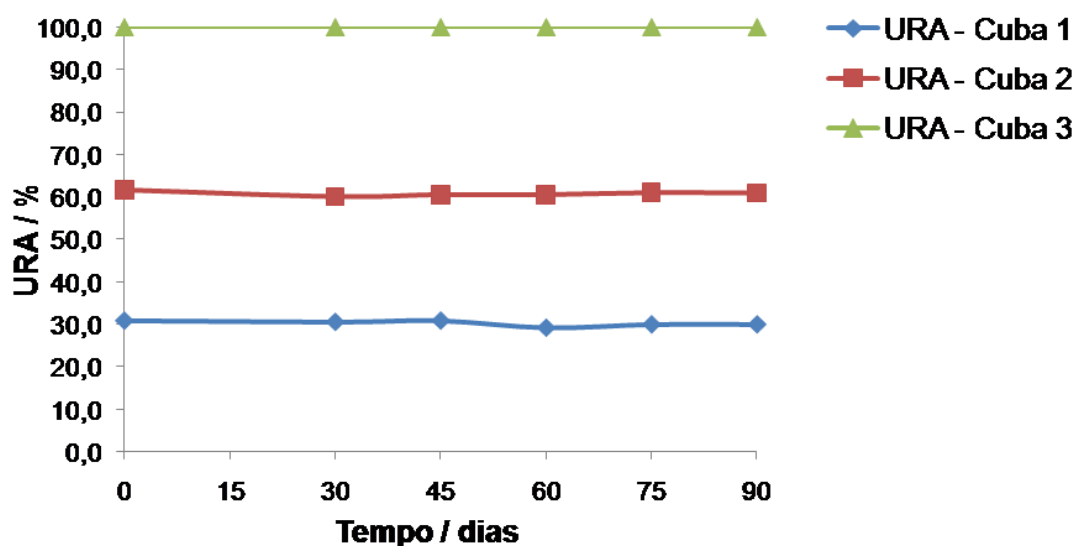
Diante desses resultados, fez-se a atualização do modelo desenvolvido com a seleção II ao adicionar alguns espectros registrados em corpos de prova submetidos as 12 novas condições ao seu conjunto de calibração, sendo portanto construídos modelos globais, para a discriminação das seis espécies produtoras de madeira em estudo.

Os modelos PLS-DA globais foram construídos ao incluir 60 espectros – 20 espectros de cedrinho, cedro e mogno – de cada uma das 12 condições de estudo ao modelo na seleção II de cada espécie, deixando os 228 espectros restantes de cada condição para a validação formando o conjunto de previsão. Os espectros para a atualização foram selecionados por espécie pelo algoritmo Kennard-Stone. Com isso, os modelos PLS-DA globais contaram com um total de 2.856 espectros no conjunto de calibração e 4.344 espectros no conjunto de previsão, sendo esses espectros organizados em suas respectivas matrizes de dados **X**.

A construção dos modelos globais seguiu o mesmo procedimento descrito na seção 3.2 do capítulo 3.

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os corpos de prova de cedrinho, cedro e mogno permaneceram nas cubas 1, 2 e 3 a temperatura ambiente com, aproximadamente, 25°C por três meses até a estabilização de suas massas, de forma que as condições de URA as quais esses foram submetidos em cada cuba estão apresentadas na Figura 21.



**Figura 21.** Umidade relativa do ar (URA) nas cubas 1, 2 e 3 em relação ao tempo de condicionamento de corpos de prova de madeiras similares.

Pela Figura 21 observa-se que a URA monitorada do interior de cada cuba pelo uso de um termo-higrômetro, que possui faixa de medida para umidade de 0 a 100% com precisão de  $\pm 2,5\%$ , variou em torno de 30,0%, 60,0% e 100,0%, respectivamente, na cuba 1, cuba 2 e cuba 3. Esses valores de URA foram diferentes daqueles planejados pelas soluções saturadas de LiCl (URA = 12,0%),  $K_2CO_3$  (URA = 43,0%) e  $K_2SO_4$  (URA = 97,5%) presentes na cuba 1, cuba 2 e cuba 3, respectivamente. Essa diferença pode ser atribuída a uma dificuldade de preparo das soluções saturadas desses sais, de modo que essas soluções alcançaram o ponto de saturação com a adição de uma massa muito abaixo daquela recomendada pela sua respectiva solubilidade, mesmo mediante aquecimento. Porém, esse resultado não afetou na obtenção de três diferentes valores de TUE requeridos para o estudo. A Tabela 6 contém os valores de TUI e TUE atingido pelos corpos de prova das três espécies estudadas presentes em cada cuba.

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

**Tabela 6.** Teor de umidade inicial (TUI) e teor de umidade de equilíbrio atingido na cuba 1 (TUE1), na cuba (TUE2) e na cuba 3 (TUE3) de corpos de prova de três espécies estudadas.

Espécie	Teor de umidade (%)	TUI	TUE1	TUE2	TUE3
<b>Cedrinho</b>		12,0 ± 0,3	6,5	10,4	25,3
<b>Cedro</b>		10,9 ± 0,2	6,1	9,7	26,1
<b>Mogno</b>		11,6 ± 0,1	5,3	10,1	19,9

De acordo com a Tabela 6, os corpos de prova de cedrinho, cedro e mogno foram adicionados às cubas com valores próximos de TUI e como possuem caracteres gerais e macroscópicos similares, apresentam densidade básica semelhante ( $0,48 \text{ g/cm}^3$ ,  $0,43 \text{ g/cm}^3$  e  $0,52 \text{ g/cm}^3$  para cedrinho, cedro e mogno, respectivamente),<sup>37</sup> e foram todos retirados do cerne e submetidos à mesma orientação de corte e espessura, a contribuição de cada espécie para a URA do sistema fechado ocorreu de maneira homogênea, alcançando o TUE ao mesmo tempo de condicionamento.

Como o previsto e indicado na Tabela 6, os valores de TUE aumentaram com a URA da cuba acrílica, assim os corpos de prova da cuba 3 (TUE3) possuem maior TUE do que da cuba 2 (TUE2) e, por sua vez, estes contêm maior TUE do que da cuba 1 (TUE1). Esses valores foram coerentes com a URA apresentada em cada cuba com base na aproximação do PSF pelo meio propício da cuba 3 e na tabela psicrométrica. Essa tabela dispõe de valores de TUE encontrados em determinada URA e temperatura ambiente constante.<sup>4,30</sup>

Ao expor as três cubas acrílicas à temperatura de 17°C foram registrados pelo termo-higrômetro valores de URA iguais a 38,3%, 70,0% e 100,0% para a cuba 1, cuba 2 e cuba 3, respectivamente, enquanto que para a temperatura de 35°C foram obtidos 21,9%, 50,3% e 98,7%. Assim, mesmo ao diminuir ou aumentar a temperatura foi possível obter sistemas fechados com diferentes URA, de maneira que a temperatura e a URA mostraram-se inversamente proporcionais. Nesses casos, o TUE de cada espécie em cada cuba não foi

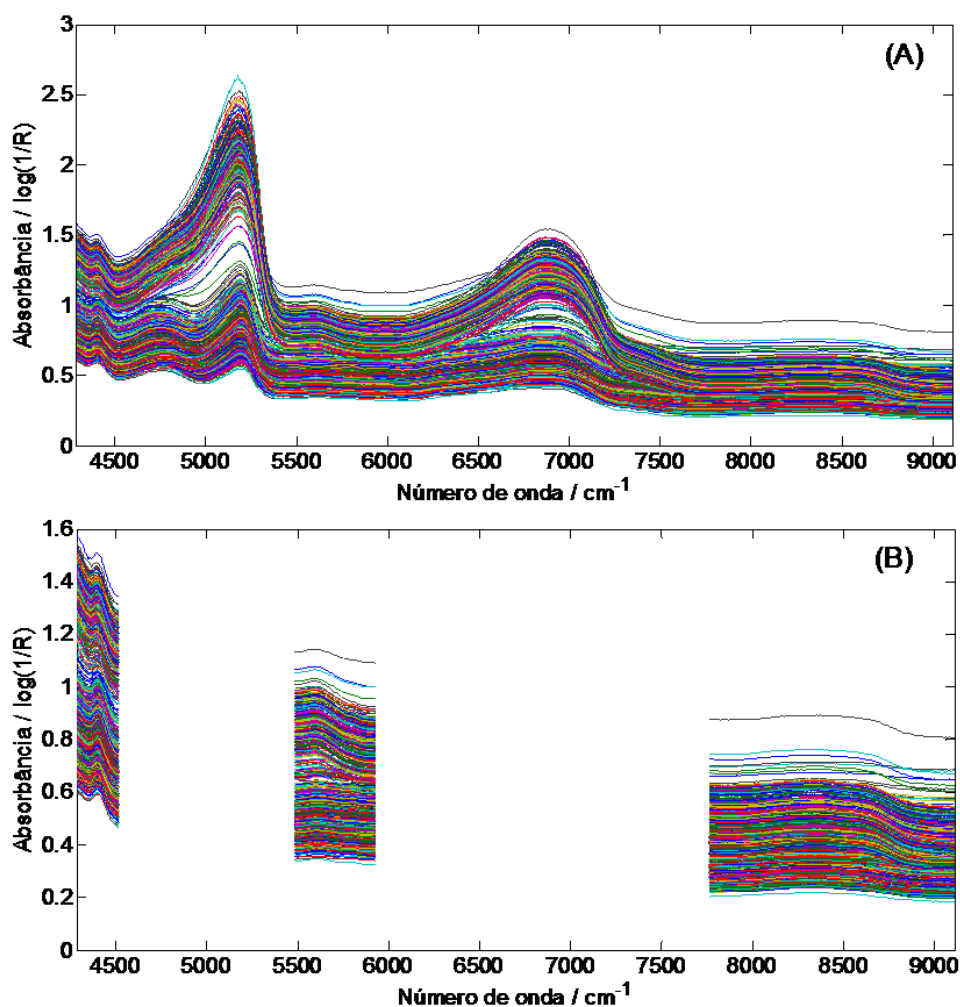


#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

determinado, mas pelos valores de URA notados considera-se que ele continua a aumentar da cuba 1 à cuba 3.

Dessa forma, o uso de cubas acrílicas fechadas com soluções salinas saturadas distintas e mantidas a uma determinada temperatura constante propiciou um método adequado para o estudo de diferentes condições de URA e temperatura de corpos de prova de dimensões reduzidas.

Os espectros das 9 condições de estudo envolvendo variações de temperatura e URA juntamente com as três condições geradas pelas simulações de chuva pouco e muito intensa estão dispostos na Figura 22.



**Figura 22.** Espectros NIR de corpos de prova de três madeiras similares submetidos a 12 condições de estudo na seleção I (A) e seleção II (B).

A Figura 22A demonstra os espectros na seleção I contendo diferentes intensidades de bandas de absorção entre as 12 condições, principalmente nas regiões espectrais associadas às ligações O—H de moléculas de água

4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA  
CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

presente na madeira, conforme o descrito na seção 3.3 do capítulo 3. Com isso, pode-se otimizar a robustez do modelo a ser desenvolvido ao delimitar os 288 espectros de cada uma das 12 condições de estudo pela seleção II (Figura 22B), devido ao corte dessas regiões que estão mais relacionadas às diferenças entre as condições de estudo, ao invés da informação da propriedade de interesse, na qual garante uma correta discriminação.

Juntas, as Tabelas 7 e 8 contêm o número de VL, o limite de discriminação, valores de erros médios (RMSEC, RMSECV e RMSEP) e porcentagens de classificação correta do modelo desenvolvido com a seleção II de três madeiras similares que foi aplicado para a previsão de 288 espectros de cada uma das 12 condições de estudo. Entende-se por temperatura ambiente 25°C.

**Tabela 7.** Número de variáveis latentes (VL), valores de erros médios, limite de discriminação e porcentagem de classificação correta (%) no modelo na seleção II para a discriminação de três madeiras similares submetidas a condições com temperatura menor que a temperatura ambiente (mA), com temperatura ambiente (A) e com temperatura maior que a temperatura ambiente (MA) nas cubas 1, 2 e 3.

<b>Cedrinho</b>	<b>Nº de VL</b>	<b>RMSEC</b>	<b>RMSECV</b>	<b>RMSEP</b>	<b>Limite</b>	<b>%</b>
mA1				0,202		98,6
mA2				0,333		98,3
mA3				0,330		86,1
A1				0,234		97,9
A2	21	0,093	0,105	0,323	0,453	97,2
A3				0,293		91,7
MA1				0,240		96,2
MA2				0,246		99,3
MA3				0,316		88,2
<b>Cedro</b>	<b>Nº de VL</b>	<b>RMSEC</b>	<b>RMSECV</b>	<b>RMSEP</b>	<b>Limite</b>	<b>%</b>
mA1				0,221		99,3
mA2				0,246		98,6
mA3				0,244		99,3
A1				0,229		98,6
A2	19	0,101	0,114	0,235	0,409	98,3
A3				0,239		99,3
MA1				0,231		99,0
MA2				0,224		99,3
MA3				0,240		98,3
<b>Mogno</b>	<b>Nº de VL</b>	<b>RMSEC</b>	<b>RMSECV</b>	<b>RMSEP</b>	<b>Limite</b>	<b>%</b>
mA1				0,209		99,0
mA2				0,241		99,7
mA3				0,255		96,2
A1				0,218		98,3
A2	23	0,114	0,129	0,239	0,487	98,3
A3				0,277		93,8
MA1				0,196		98,3
MA2				0,238		97,9
MA3				0,264		95,8

4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA  
CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

**Tabela 8.** Número de variáveis latentes (VL), valores de erros médios, limite de discriminação e porcentagem de classificação correta (%) no modelo na seleção II para a discriminação de três madeiras similares submetidas a condições com amostras borrifadas (B), com amostras mergulhadas e secas ao ar por 30 minutos (M30) e, posteriormente, secas com secador de cabelo (M30S).

<b>Cedrinho</b>	<b>Nº de VL</b>	<b>RMSEC</b>	<b>RMSECV</b>	<b>RMSEP</b>	<b>Limite</b>	<b>%</b>
<b>B</b>				0,341		83,7
<b>M30</b>	21	0,093	0,105	0,947	0,453	66,7
<b>M30S</b>				0,494		67,7
<b>Cedro</b>	<b>Nº de VL</b>	<b>RMSEC</b>	<b>RMSECV</b>	<b>RMSEP</b>	<b>Limite</b>	<b>%</b>
<b>B</b>				0,273		88,9
<b>M30</b>	19	0,101	0,114	0,797	0,409	37,9
<b>M30S</b>				0,272		97,6
<b>Mogno</b>	<b>Nº de VL</b>	<b>RMSEC</b>	<b>RMSECV</b>	<b>RMSEP</b>	<b>Limite</b>	<b>%</b>
<b>B</b>				0,284		88,9
<b>M30</b>	23	0,114	0,129	0,743	0,487	69,1
<b>M30S</b>				0,357		82,6

Dentre as 12 condições, organizadas nas Tabelas 7 e 8, verifica-se que a menor porcentagem de classificação correta para as três madeiras similares ocorreu em seu estado saturado, ou seja, com maior teor de umidade decorrente da condição M30, na qual as amostras foram mergulhadas e secas ao ar por 30 minutos. Após a secagem dessas amostras com o auxílio de um secador de cabelo na condição M30S, diminuindo o teor de umidade da madeira pela remoção de água, especialmente na forma de água livre, a porcentagem de classificação correta aumentou, de modo a até mesmo ultrapassar aquela da condição B, resultante da simulação de chuva pouco intensa, para o cedro.

As maiores porcentagens de classificação correta variaram entre as espécies sob condições distintas. Na discriminação de cedrinho das demais espécies a condição com a temperatura maior que a ambiente e na cuba 2 com URA intermediária (condição MA2) obteve um maior número de espectros corretamente classificados com 99,3%. Também na cuba 2, porém com a temperatura menor (condição mA2), o mogno foi discriminado com 99,7% de acerto. Com a mesma porcentagem de classificação correta do cedrinho, a discriminação do cedro foi alcançada nas condições mA1, mA3, A3 e MA2. Dessa forma, ao variar a temperatura e a URA do meio circundante à madeira não é possível admitir que a porcentagem de classificação correta varia inversamente com o teor de umidade presente na mesma.

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

---

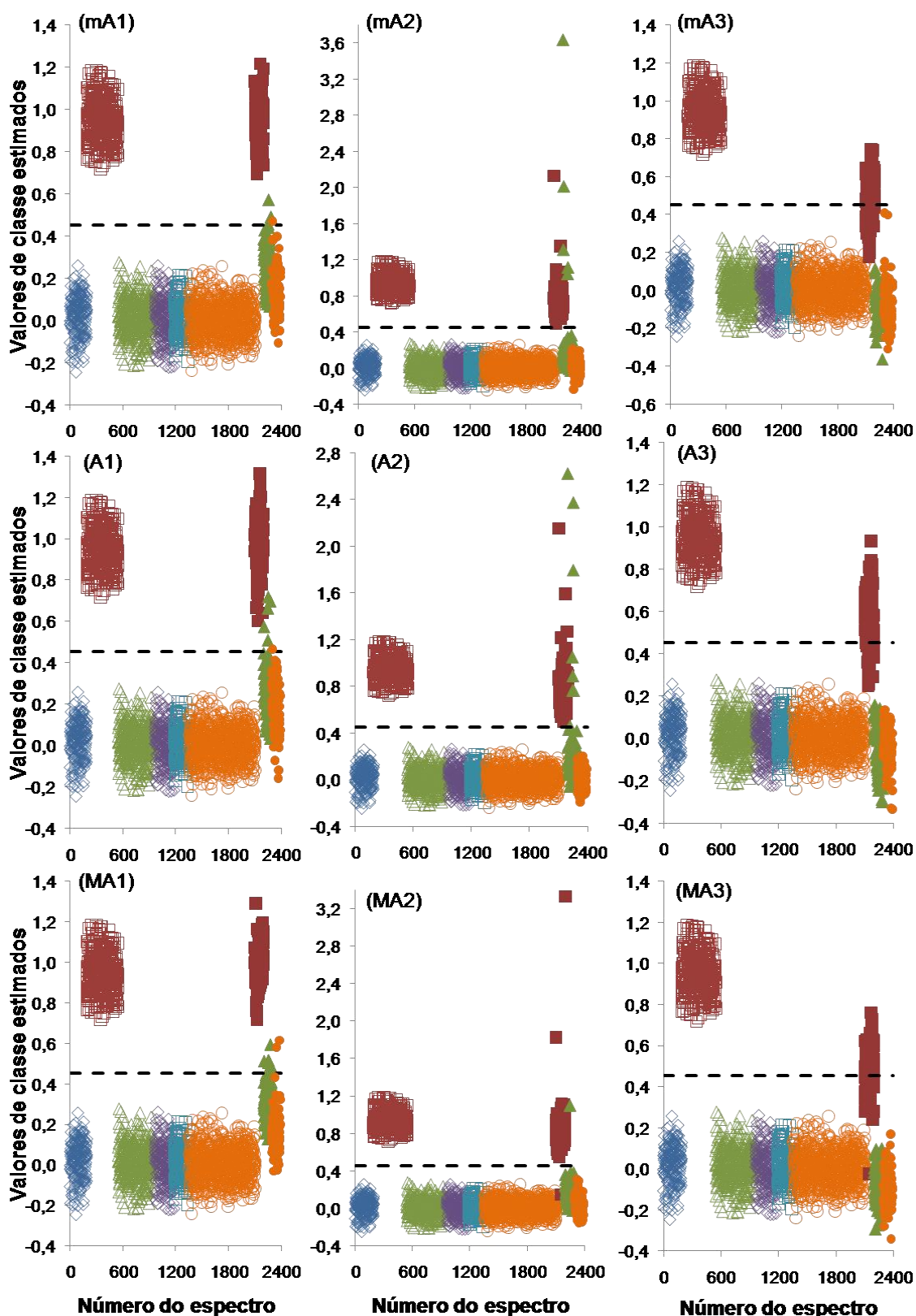
Pela Tabela 7 verifica-se também uma grande diferença entre os valores de RMSEC/RMSECV e o RMSEP. O modelo desenvolvido com a seleção II de cedrinho obteve nas estimativas dos valores de classe sob variações de temperatura e URA valores de RMSEP maiores até que o triplo do RMSEC, enquanto que aqueles de cedro e mogno tiveram valores de RMSEP maiores até que o dobro de seu respectivo RMSEC. Essa diferença é ainda maior nas condições de simulação de chuva pouco e muito intensa constatada pela Tabela 8, de maneira que o RMSEP chega a ser maior que 10, 7 e 6 vezes do RMSEC na discriminação de cedrinho, cedro e mogno, respectivamente, na condição M30. Essas diferenças significativas entre os valores de RMSEC e RMSEP evidenciam a ocorrência de sobreajuste nos modelos, de forma que os mesmos não poderiam ser aplicados para esses espectros gerados a partir das 12 novas condições de estudo.

As dispersões dos valores de classe estimados obtidas pelos modelos desenvolvidos com a seleção II ao prever espectros nas 12 novas condições de estudo podem ser visualizadas pelas Figuras 23 a 26.

Na discriminação de cedrinho, ilustrada na Figura 23, verifica-se erros sistemáticos (ou viés) na dispersão quanto ao valor de classe estimado dos espectros de previsão de 9 condições envolvendo variações de temperatura e URA elucidando a razão dos altos valores de RMSEP.

Nas condições mA1, A1 e MA1 enquanto os valores de classe estimados dos espectros de calibração das outras cinco espécies estão dispersos em torno do valor de classe de referência 0, os valores de classe estimados dos espectros de previsão de cedro e mogno estão deslocados para cima e dispersos em torno de 0,3 e 0,2, respectivamente. Esses deslocamentos propiciaram erros de classificação que aumentaram da menor temperatura para a maior temperatura, tendo: (i) 98,6% de classificações corretas com 4 erros (3 erros de cedro e 1 erro de mogno) na condição mA1; (ii) 97,9% de classificações corretas com 6 erros (5 erros de cedro e 1 erro de mogno) na condição A1; e (iii) 96,2% de classificações corretas devido a 10 erros (8 erros de cedro e 2 erros de mogno) na condição MA1.

4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE



**Figura 23.** Valores de classe estimados para os conjuntos de calibração (símbolo vazio) e previsão (símbolo preenchido) no modelo na seleção II para a discriminação de cedrinho em relação às outras espécies nas condições de estudo: (mA) com a temperatura menor (17°C) que a temperatura ambiente, (A) com temperatura ambiente (25°C) e (MA) com a temperatura maior (35°C) que a temperatura ambiente nas diferentes URA das cubas 1, 2 e 3. (◇) andiroba, (□) cedrinho, (△) cedro, (◇) curupixá, (□) eucalipto, (○) mogno e (— —) limite de discriminação.

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

---

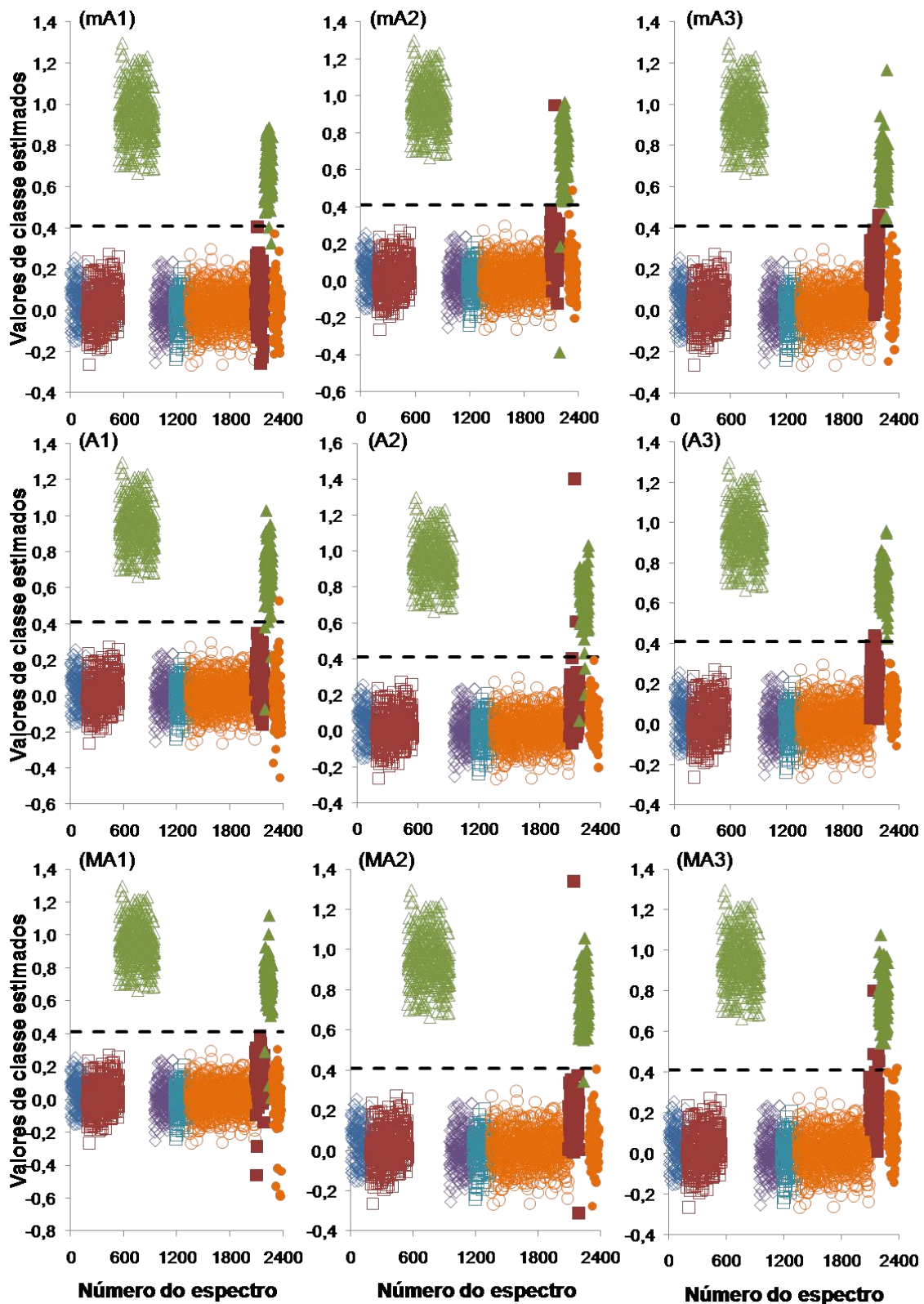
Os valores de classe estimados dos espectros de calibração de cedrinho nas condições mA2, A2 e MA2 estão dispersos em torno do valor de classe de referência 1, contudo aqueles dos espectros de previsão dessa espécie a ser discriminada estão deslocados para baixo e com maior dispersão em torno de, aproximadamente, 0,8. Já os valores de classe estimados dos espectros de previsão do cedro e do mogno, ao invés de estarem dispersos em torno do valor de classe 0 como aqueles de calibração, estão dispersos em torno de 0,2 e 0,1, respectivamente. As condições mA2 e A2 obtiveram 98,3% e 97,2% de classificações corretas, pois 5 e 8 espectros de cedro foram considerados como cedrinho, respectivamente, enquanto que a condição MA2 apresentou 99,3% de classificações corretas com apenas 1 erro de classificação de cedro, porém um espectro de cedrinho foi discriminado como outras espécies.

As dispersões dos valores de classe estimados de cedrinho nas condições mA3, A3 e MA3 apresentaram um deslocamento abaixo do valor de classe 1 em torno de aproximadamente 0,5, contando com um maior número de classificações incorretas dessa espécie. A quantidade de erros de classificação de cedrinho nas condições mA3, A3 e MA3 foi, respectivamente, igual a 40, 24 e 34, registrando então 86,1%, 91,7% e 88,2% de classificações corretas.

Também pode-se notar pela Figura 23, e pelas Figuras 24 e 25, que ao variar a umidade (gráficos em uma mesma linha da figura) tem-se gráficos de dispersão dos valores de classes estimados com perfis diferentes, enquanto que ao variar a temperatura (gráficos em uma mesma coluna da figura) os perfis são similares, sendo possível inferir que a influência do teor de umidade da madeira é superior a pequenas variações de temperatura.

Da mesma forma que o cedrinho, as dispersões dos valores de classe estimados nas 9 condições de estudo pelo modelo de discriminação de cedro apresentaram viés significativo, de acordo com o demonstrado na Figura 24.

4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE



**Figura 24.** Valores de classe estimados para os conjuntos de calibração (símbolo vazio) e previsão (símbolo preenchido) no modelo na seleção II para a discriminação de cedro em relação às outras espécies nas condições de estudo: (mA) com a temperatura menor (17°C) que a temperatura ambiente, (A) com temperatura ambiente (25°C) e (MA) com a temperatura maior (35°C) que a temperatura ambiente nas diferentes URA das cubas 1, 2 e 3. (◇) andiroba, (□) cedrinho, (△) cedro, (◇) curupixá, (□) eucalipto, (○) mogno e (—) limite de discriminação.

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

---

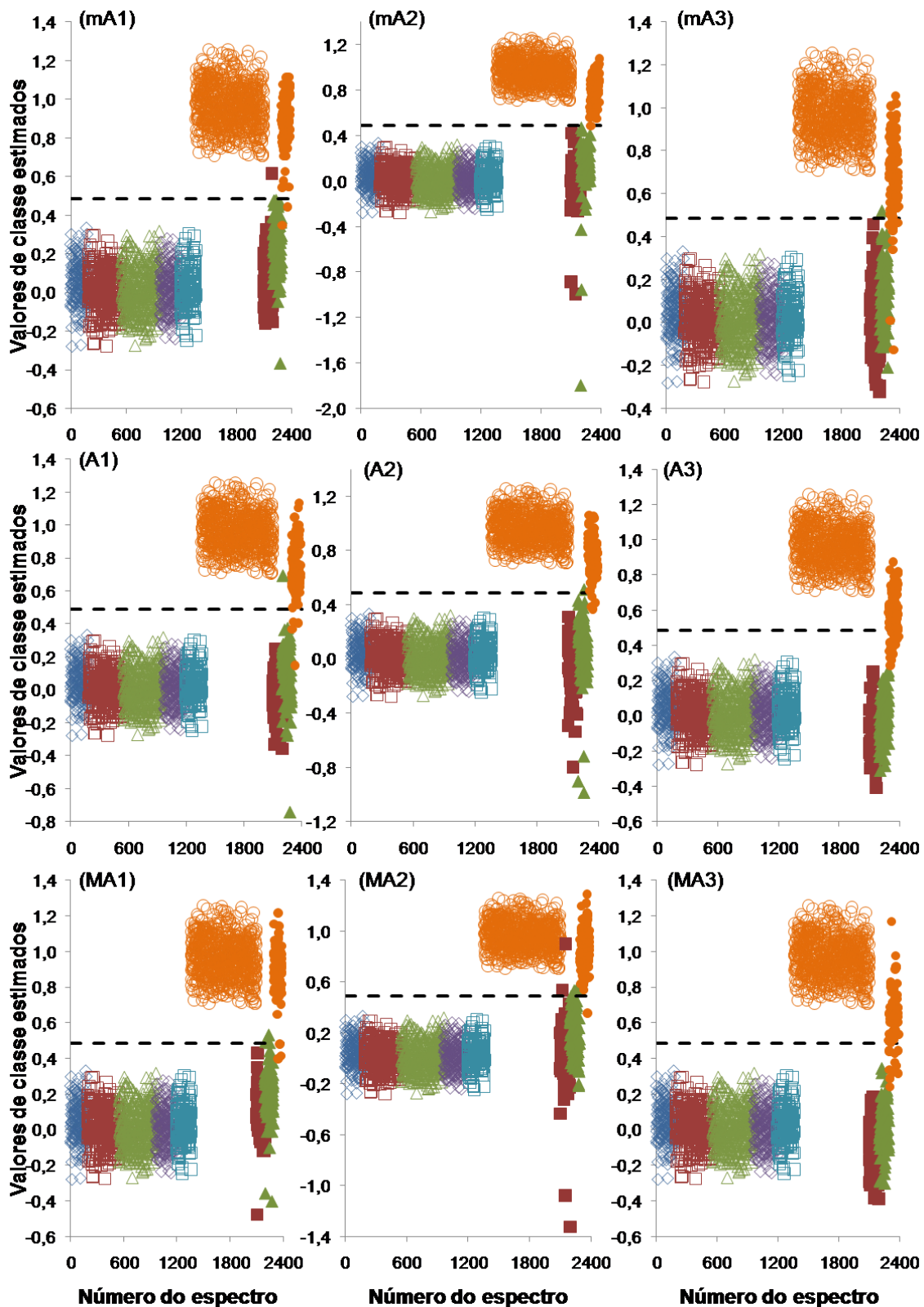
Nas condições de mA1, A1 e MA1 observa-se um viés nas dispersões dos valores de classe estimados dos espectros de previsão de cedro ao estarem deslocados para baixo em torno de 0,7, ao invés de dispersos em torno do valor de classe 1 como os espectros de calibração dessa mesma espécie. Com isso, a condição mA1 apresentou 99,3% de classificações corretas contando com 2 erros de classificação de cedro, enquanto que as condições A1 e MA1 obtiveram 98,6% e 99,0% de classificações corretas com 3 erros de classificação dessa espécie a ser discriminada. À medida que a temperatura aumenta, os valores de classe estimados dos espectros de previsão de cedrinho são deslocados acima do valor de classe 0 e ficam dispersos em torno de 0,1 (condição A1) e em torno de 0,2 (condição MA1). Para aqueles dos espectros de previsão de mogno visualiza-se o aumento de sua dispersão com o aumento da temperatura, chegando a serem deslocados para cima em torno de 0,1 na condição MA1. Apenas a condição A1 contou com um espectro de mogno sendo classificado como cedro, justificando a menor porcentagem de classificação correta obtida.

As dispersões dos valores de classe estimados dos espectros de previsão de cedro nas condições mA2, A2 e MA2 mostraram um deslocamento abaixo do valor de classe 1 em torno de 0,7. Enquanto isso aqueles dos espectros de previsão do cedrinho e do mogno estão deslocados acima do valor de classe 0 em torno de 0,2 e 0,1, respectivamente. A condição MA2 apresentou a maior porcentagem de classificação correta igual a 99,3% com 2 erros de classificação (1 erro de cedrinho e 1 erro de cedro), a condição mA2 obteve 98,6% com 4 erros (1 erro de cedrinho, 2 erros de cedro e 1 erro de mogno) e a condição A2 exibiu a menor porcentagem de classificação correta sendo igual a 98,3% devido a 5 erros (2 erros de cedrinho e 3 erros de cedro).

Nas condições mA3, A3 e MA3, as dispersões dos valores de classe estimados dos espectros de previsão de cedro apresentaram um deslocamento abaixo do valor de classe 1 em torno de 0,7. Já aqueles dos espectros de previsão de cedrinho e mogno estão deslocados para cima do valor de classe 0 em torno de 0,2 e 0,1, respectivamente. As condições mA3 e A3 obtiveram 99,3% de classificações corretas, enquanto que a condição MA3 obteve 98,3% de classificações corretas.



4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE



**Figura 25.** Valores de classe estimados para os conjuntos de calibração (símbolo vazio) e previsão (símbolo preenchido) no modelo na seleção II para a discriminação de mogno em relação às outras espécies nas condições de estudo: (mA) com a temperatura menor (17°C) que a temperatura ambiente, (A) com temperatura ambiente (25°C) e (MA) com a temperatura maior (35°C) que a temperatura ambiente nas diferentes URA das cubas 1, 2 e 3. (◇) andiroba, (□) cedrinho, (△) cedro, (◇) curupixá, (□) eucalipto, (○) mogno e (—) limite de discriminação.

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

---

Pela Figura 25 observa-se que na discriminação de mogno nas 9 condições de estudo envolvendo variações de temperatura e URA também existe a ocorrência de viés na dispersão quanto ao valor de classe estimado dos espectros de previsão em cada uma das condições.

Os valores de classe estimados dos espectros de calibração de mogno nas condições mA1, A1 e MA1 estão dispersos em torno do valor de classe 1, no entanto aqueles dos espectros de previsão dessa espécie estão deslocados para baixo e dispersos em torno de 0,9 nas condições mA1 e MA1 e em torno de 0,7 na condição A1, apresentando erros de classificação de mogno. As condições mA1 e MA1 também exibiram o mesmo viés na dispersão quanto ao valor de classe estimado dos espectros de previsão de cedrinho e cedro que estão deslocados acima do valor de classe de referência 0 em torno de 0,1 e 0,2, respectivamente. Na condição A1 somente os espectros de cedro estão deslocados e dispersos em torno de 0,1. Esta condição e a condição MA1 apresentaram 98,3% de classificações corretas devido a 5 erros de classificação envolvendo espectros de mogno e cedro. A condição mA1 obteve 99,0% de classificações corretas com 3 erros de classificação (2 erros de mogno e 1 erro de cedrinho).

Enquanto os valores de classe estimados dos espectros de calibração de mogno estão dispersos em torno do valor de classe de referência 1, aqueles dos espectros de previsão dessa espécie estão deslocados para baixo e dispersos em torno de 0,7 nas condições mA2 e A2 e em torno de 0,9 na condição MA2. Em todas essas três condições da cuba 2 a alta dispersão dos valores de classe estimados dos espectros de previsão de cedrinho e cedro foi obtida. Apesar disso, nas condições A2 e MA2 somente os valores de classe estimados dos espectros de cedro estão deslocados acima do valor de classe 0 e dispersos em torno de 0,1. Na condição mA2 tanto os valores de classe estimados dos espectros de previsão de cedro quanto dos espectros de previsão de cedrinho estão deslocados e dispersos, respectivamente, em torno de 0,2 e 0,1. Com a diminuição da temperatura as porcentagens de acerto de classificação aumentaram, a condição MA2 apresentou 97,9% de classificações corretas com 6 erros de classificação (1 erro de mogno, 2 erros de cedrinho e 3 erros de cedro), a condição A2 obteve 98,3% de classificações

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

---

corretas com 5 erros de classificação (4 erros de mogno e 1 erro de cedro) e a condição mA2 exibiu apenas 1 erro de classificação de mogno, contando com 99,7% de classificações corretas.

Ainda pela Figura 25, nota-se que a discriminação de mogno demonstrou um deslocamento abaixo do valor de classe 1 com dispersão em torno de 0,7 na condição mA3, ocorrendo 10 erros de classificação de mogno, e em torno de 0,6 nas condições de A3 e MA3, apresentando 93,8% e 95,8% de classificações corretas devido a 18 e 12 erros de classificação de mogno, respectivamente. Nessas duas últimas condições realizadas na cuba 3, os valores de classe estimados dos espectros de previsão de cedrinho estão deslocados abaixo do valor de classe de referência 0 e dispersos em torno de -0,1, enquanto que na condição mA3 os valores de classe estimados dos espectros de previsão de cedro que estão deslocados e acima do valor 0 com dispersão em torno de 0,1, contando com um erro de classificação desta espécie. E, assim, esta condição totalizou 96,2% de classificações corretas, por conta dos 11 erros de classificação.

De acordo com a Figura 26, constata-se que, não diferentemente do destacado na dispersão quanto ao valor de classe estimado de espectros de três madeiras similares nas 9 condições de estudo envolvendo variações de temperatura e URA, a estimativa dos valores de classe de espectros dessas três madeiras similares nas condições de estudo oriundas das simulações de chuva pouco e muito intensa apresentou viés na dispersão, deslocando com maior proporção na condição M30 de forma a retratar os maiores valores de RMSEP expostos, anteriormente, na Tabela 8.

Na simulação de chuva pouco intensa com suas amostras borrifadas, as dispersões dos valores de classe estimados dos espectros gerados de cedrinho (Figura 26I-B) mostraram um deslocamento abaixo do valor de classe de referência 1 em torno de 0,5, acarretando 83,7% de classificações corretas devido a 47 erros de classificação dessa espécie a ser discriminada, ou seja, com quase metade de seus espectros considerados como de outra espécie. Já as dispersões dos valores de classe estimados dos espectros de previsão das demais espécies, cedro e mogno, exibiu um deslocamento para baixo em torno

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

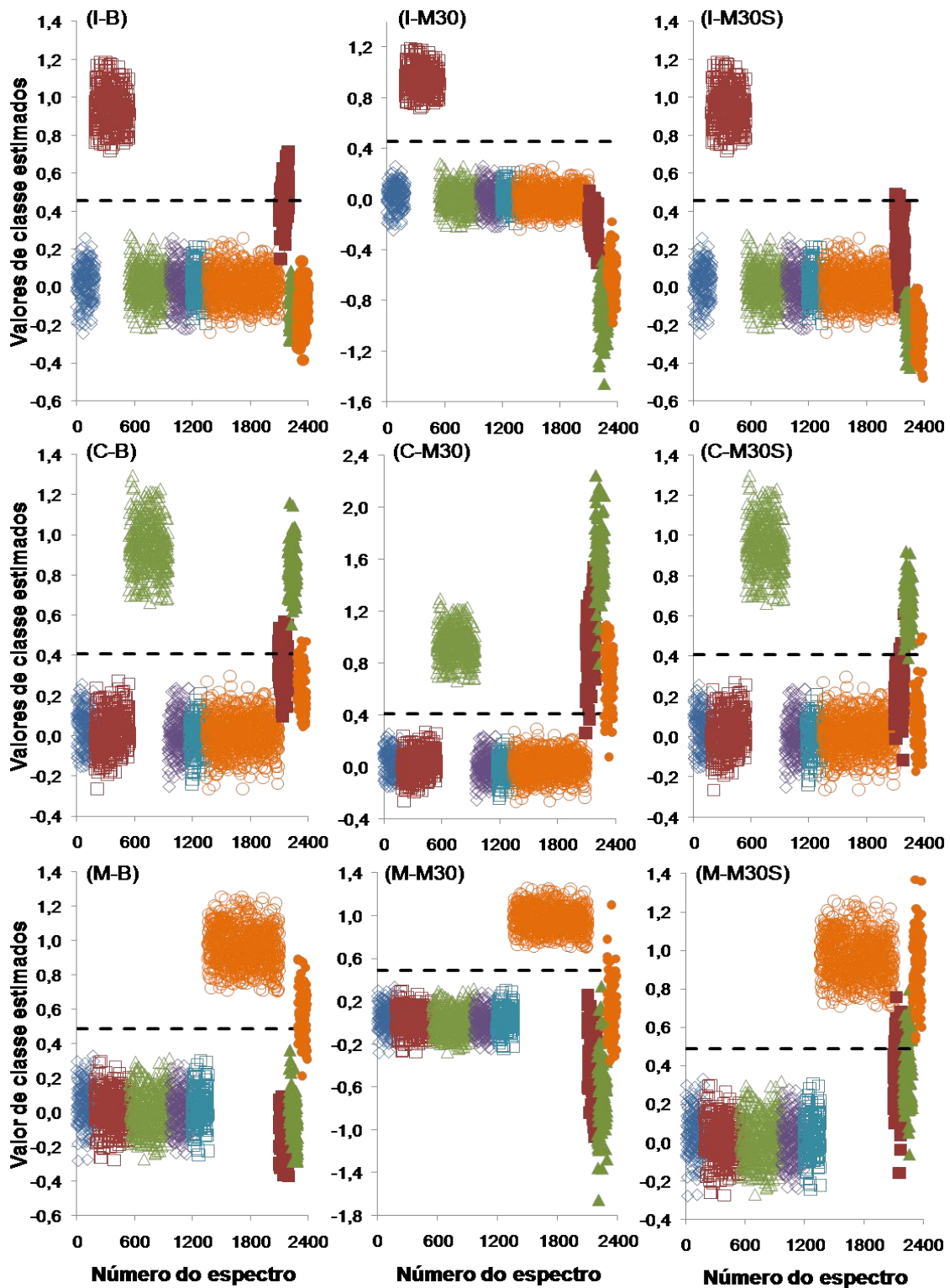
---

de -0,1, ao invés de em torno do valor de classe de referência 0 como aqueles dos espectros de calibração das outras cinco espécies: andiroba, cedro, curupixá, eucalipto e mogno.

Na simulação de chuva muito intensa, observa-se que na condição M30 os valores de classe estimados dos espectros de previsão de cedrinho (Figura 26I-M30) estão deslocados abaixo do limite de discriminação e dispersos em torno de -0,2, sendo corretamente classificados apenas os espectros de previsão de cedro e mogno, ou seja, conteve 192 classificações corretas (66,7%). As dispersões dos valores de classe estimados desses espectros de cedro e mogno expôs um deslocamento abaixo do valor de classe 0 em torno de -0,9 e -0,7, respectivamente. Com a secagem das amostras de madeira no estado saturado da condição M30 com o secador de cabelo na condição M30S removendo a quantidade de água da amostra e, por sua vez, reduzindo o teor de umidade da madeira, o deslocamento dos valores de classe estimados dos espectros de previsão de cedrinho (Figura 26I-M30S) abaixo do limite de discriminação foi ligeiramente restaurado com a dispersão em torno de 0,2 e com 3 acertos de classificação de cedrinho. O viés dos valores de classe estimados para cedro e mogno também foi minimizado com a dispersão em torno de -0,3 para ambas as espécies. Apesar disso, os 96 espectros de previsão de cedro e mogno permaneceram corretamente discriminados em não pertencer à espécie de cedrinho.

Na discriminação de cedro considerando a condição da simulação de chuva pouco intensa (Figura 26C-B), as dispersões dos valores de classe estimados dos espectros de cedro apresentaram um deslocamento abaixo do valor de classe 1 em torno de 0,8. Já as dispersões dos valores de classe estimados dos espectros de previsão de cedrinho e mogno exibiram um deslocamento acima do valor de classe 0 em torno de 0,3 e 0,2, contando com 88,9% de classificações corretas devido a 32 erros de classificação (26 erros de cedrinho e 6 erros de mogno).

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE



**Figura 26.** Valores de classe estimados para os conjuntos de calibração (símbolo vazio) e previsão (símbolo preenchido) no modelo na seleção II para a discriminação de: (I) cedrinho em relação às outras espécies, (C) cedro em relação às outras espécies, (M) mogno em relação às outras espécies nas condições de estudo: (B) amostras borrifadas representando a simulação de chuva pouco intensa, (M30) amostras mergulhadas e secas ao ar por 30 minutos e posteriormente, (M30S) secas com secador de cabelo obtidas pela simulação de chuva muito intensa. (◇) andiroba, (□) cedrinho, (△) cedro, (◇) curupixá, (□) eucalipto, (○) mogno e (—) limite de discriminação.

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

---

Pela Figura 26C-M30 verifica-se que os valores de classe estimados dos espectros de previsão de cedro estão deslocados bem acima do valor de classe de referência 1 e dispersos em torno de 1,6, mas, uma vez que dispostos acima do limite de discriminação, esses 96 espectros de cedro foram corretamente classificados. Já a dispersão dos espectros de previsão de cedrinho e mogno mostrou um deslocamento acima do valor de classe 0 em torno de 0,9 e 0,7 acontecendo apenas 2 e 11 acertos de classificação, respectivamente. Na condição M30S todos esses erros sistemáticos verificados na condição M30 são ligeiramente restaurados, conforme o ilustrado na Figura 26C-M30S. Nessa condição as dispersões dos valores de classe estimados dos espectros de previsão de cedro estão deslocados em torno de 0,6. Enquanto que as dispersões dos valores de classe estimados dos espectros de previsão de cedrinho e mogno estão em torno de 0,2 e 0,1, respectivamente. No total, o modelo desenvolvido com a seleção II para a discriminação de espectros de cedro na condição M30S obteve 97,6% de classificações corretas com 7 erros de classificação, sendo 4 erros de cedrinho, 1 erro de cedro e 2 erros de mogno.

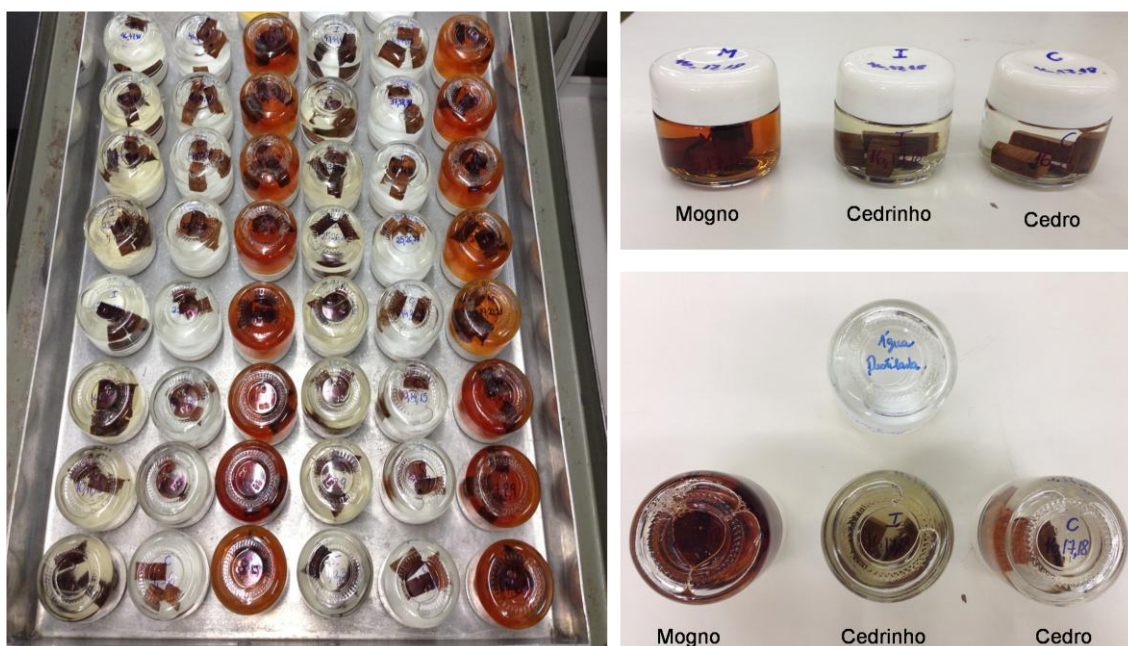
Ainda pela Figura 26, tem-se a discriminação do mogno nas condições estabelecidas pelas simulações de chuva pouco e muito intensa. Na condição B (Figura 26M-B), que representa a simulação de chuva pouco intensa, percebe-se que a dispersão quanto ao valor de classe estimado dos espectros de previsão de mogno foi deslocada para baixo do valor de classe 1 localizando-se em torno de 0,6. Devido a esse viés, 32 espectros de mogno foram classificados como de outras espécies, sendo obtido 88,9% de classificações corretas. Verifica-se também por essa figura que as dispersões dos valores de classe estimados dos espectros de previsão de cedrinho e cedro estão deslocadas para baixo do valor de classe 0 situando-se em torno de -0,2 e -0,1, respectivamente.

Na condição M30, primeira condição procedente da simulação de chuva muito intensa, nota-se que os valores de classe estimados dos espectros de previsão de mogno (Figura 26M-M30) estão deslocados abaixo do valor de classe 1 e com maior dispersão em torno de 0,1, local abaixo do limite de discriminação, apresentando apenas 7 acertos de classificação de mogno. Já

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

os valores de classe estimados dos espectros de previsão de cedrinho e cedro estão deslocados abaixo do valor de classe 0 em torno de -0,5 e -0,7, respectivamente, assim os 96 espectros de previsão de cedro e cedrinho foram corretamente classificados, pois todos estão dispostos abaixo do limite de discriminação. Com a segunda condição obtida pela simulação de chuva muito intensa, condição M30S, foi possível restaurar as dispersões e os deslocamentos dos valores de classe estimados dos espectros de previsão de mogno (Figura 26M-M30S), situando-se em torno do valor de classe de referência 1 desejado. A dispersão quanto ao valor de classe estimado dos espectros de previsão de cedrinho e cedro demonstrou um deslocamento acima do valor de classe 0 em torno de 0,3 para as duas espécies, ocorrendo 82,6% de classificações corretas devido aos erros de classificação de 26 espectros de cedrinho e 24 espectros de cedro.

Um fato que deve ser destacado é que durante a simulação de chuva muito intensa, ao mergulhar corpos de prova de cedrinho, cedro e mogno em frascos de vidro contendo água destilada com o objetivo de conseguir amostras de madeira com um alto teor de umidade, observou-se com o passar do tempo uma mudança na cor da água. A Figura 27 demonstra a coloração obtida na água do frasco de cada uma das três madeiras similares ao atingirem o estado saturado.



**Figura 27.** Frascos com corpos de prova de três madeiras similares mergulhados em água destilada ao atingirem o estado saturado.

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

---

As três madeiras similares conferiram mudança na cor da água. O mogno apresentou uma maior descoloração, resultando em um maior escurecimento da água destilada, enquanto que o cedro obteve uma menor descoloração. Essa descoloração aconteceu, possivelmente, pela lixiviação de extrativos presentes nos corpos de prova, uma vez que esses foram retirados da região do cerne da madeira. É certo que a perda desses extrativos acarretou em uma mudança da composição química da madeira, podendo ser outro fator que contribuiu para a menor eficiência dos modelos na seleção II ao analisar esses corpos de prova.

Pelo discutido anteriormente, a aplicação do modelo desenvolvido com a seleção II para prever os 288 espectros de cada uma das 12 condições de estudo, essas diferentes da condição a que o modelo foi construído, não se mostrou eficiente ao observar sobreajuste, alta dispersão dos valores de classe estimados em relação aos valores de classe de referência e maiores taxas de erros de classificação. Assim, apenas com a seleção de variáveis correspondentes às bandas espectrais relativas à absorção de água presente na madeira, não foi suficiente para se obter bons resultados na previsão de espectros em novas condições de estudo envolvendo variações de temperatura e umidade.

A fim de melhorar a robustez do modelo na seleção II à frente dessas novas condições de estudo impostas, fez-se a atualização desse modelo sendo construídos modelos PLS-DA globais para a discriminação das seis espécies estudadas.

Esses modelos PLS-DA globais foram construídos pela adição de 20 espectros de cedrinho, cedro e mogno, delimitados na seleção II e registrados tanto nas faces tangenciais quanto nas faces radiais, de cada uma das 12 condições de estudo ao modelo desenvolvido. Esses espectros serão denominados de *adicionados*. Os 76 espectros restantes de cedrinho, cedro e mogno de cada condição de estudo foram destinados à validação/previsão e serão nomeados de *condicionados*.



4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA  
CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

A Tabela 9 dispõe do número de espectros iniciais, que já estavam presentes no modelo na seleção II, *adicionados*, *condicionados* e totais envolvido no conjunto de calibração e no conjunto de previsão do modelo global desenvolvido para a discriminação das seis madeiras similares em estudo.

**Tabela 9.** Número de espectros por espécie envolvido na construção/previsão do modelo global.

<b>Espécies/ N° de espectros</b>	<b>Andiroba</b>	<b>Cedrinho</b>	<b>Cedro</b>	<b>Curupixá</b>	<b>Eucalipto</b>	<b>Mogno</b>
<b>Calibração iniciais</b>	192	360	424	232	168	760
<b>Calibração adicionados<sup>a</sup></b>	-	240 <sup>c</sup>	240 <sup>c</sup>	-	-	240 <sup>c</sup>
<b>Calibração Total</b>	192	600	664	232	168	1.000
<b>Previsão iniciais</b>	96	360	392	116	84	560
<b>Previsão condicionados<sup>b</sup></b>	-	912 <sup>d</sup>	912 <sup>d</sup>	-	-	912 <sup>d</sup>
<b>Previsão Total</b>	96	1.272	1.304	116	84	1.472

<sup>a</sup> Total de 720 espectros *adicionados* ao modelo na seleção II de todas as seis espécies.

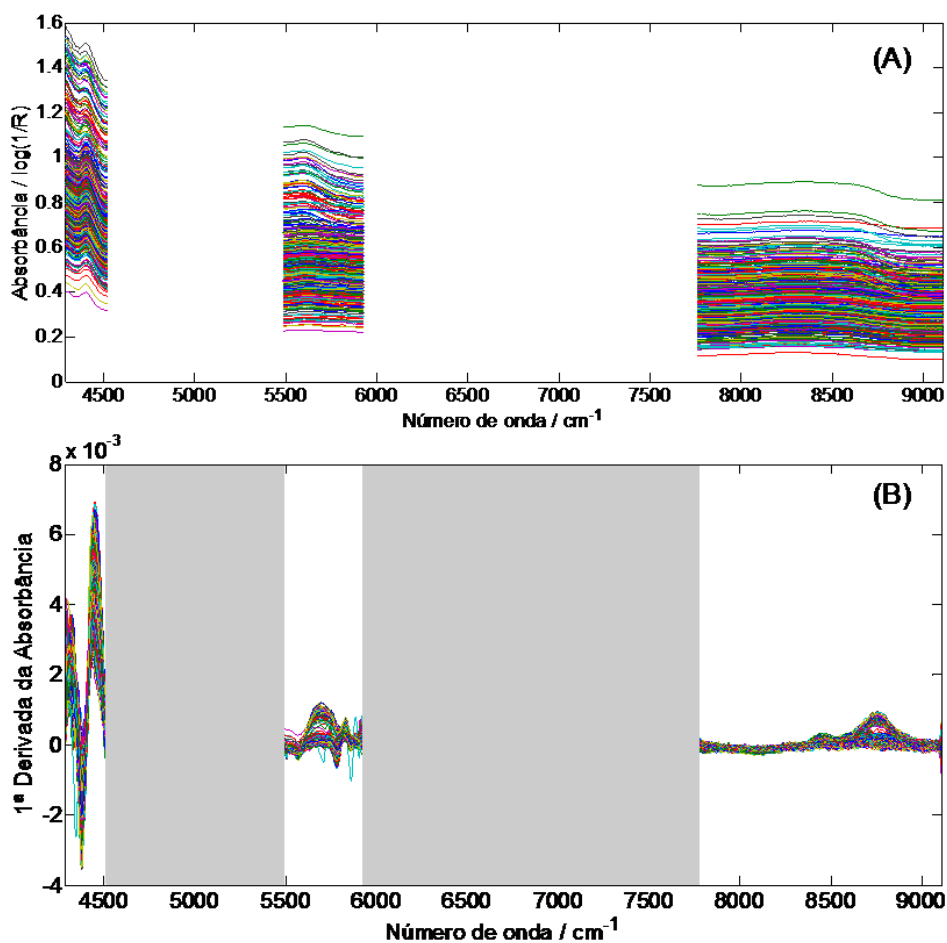
<sup>b</sup> Total de 2.736 espectros *condicionados* destinados à previsão do modelo global desenvolvido de todas as seis espécies.

<sup>c</sup> Quantidade de espectros *adicionados* correspondente somente à espécie a ser discriminada.

<sup>d</sup> Quantidade de espectros *condicionados* correspondente somente à espécie a ser discriminada.

Todos os 7.200 espectros envolvidos, 2.856 espectros do conjunto de calibração e 4.344 espectros do conjunto de previsão, foram submetidos ao pré-processamento de primeira derivada com alisamento por Savitzky-Golay com janela de 17 pontos e polinômio de segunda ordem, seguido de centragem na média. A Figura 28 apresenta todos esses espectros antes e depois da derivação.

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE



**Figura 28.** Espectros NIR do modelo global originais (A) e pré-processados com primeira derivada na seleção II (B).

Pela Figura 28B percebe-se que a primeira derivada corrige os desvios aditivos de linha de base na região espectral de  $9.107 \text{ cm}^{-1}$  a  $7.759 \text{ cm}^{-1}$ , porém nas demais regiões escolhidas, os espectros possuem maior inclinação.

Os parâmetros de discriminação do modelo global para a andiroba (A), cedrinho (I), cedro (C), curupixá (U), eucalipto (E) e mogno (M), o número de variáveis latentes (VL), os valores de RMSEC e os valores de RMSEP antes e depois da exclusão de *outliers* de previsão estão organizados na Tabela 10. Enquanto que a Tabela 11 apresenta o número de erros de classificação obtido na previsão de espectros de cedrinho, cedro e mogno nas 12 condições de estudo pelo modelo global desenvolvido para cada uma das seis madeiras similares: andiroba, cedrinho, cedro, curupixá, eucalipto e mogno.

4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA  
CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

**Tabela 10.** Erros e parâmetros de discriminação das seis madeiras similares no modelo global.

	VL	RMSEC	%outc	limite	RMSEP <sup>a</sup>	% <sup>a</sup>	%outp	RMSEP <sup>b</sup>	% <sup>b</sup>
<b>A</b>	16	0,121	3,5	0,396	0,120	99,9	6,5	0,111	100,0
<b>I</b>	15	0,119	4,0	0,444	0,126	99,6	5,8	0,112	100,0
<b>C</b>	16	0,124	4,0	0,418	0,139	99,7	6,5	0,127	100,0
<b>U</b>	20	0,068	4,0	0,393	0,074	99,9	6,5	0,066	100,0
<b>E</b>	17	0,067	3,9	0,383	0,073	100,0	7,7	0,066	100,0
<b>M</b>	20	0,138	3,7	0,468	0,162	99,3	6,5	0,138	100,0

A=Andiroba, I=Cedrinho, C=Cedro, U=Curupixá, E=Eucalipto, M=Mogno

<sup>a</sup> Antes da exclusão dos *outliers* de previsão; <sup>b</sup> Após a exclusão dos *outliers* de previsão

%outc=porcentagem de *outliers* de calibração em relação ao número total de espectros de calibração utilizado para a construção do modelo global.

%outp=porcentagem de *outliers* de previsão em relação ao número total de espectros de previsão utilizado para a validação do modelo global.

%=porcentagem de classificação correta.

**Tabela 11.** Número de erros de classificação obtido com cada modelo global para a discriminação de seis madeiras similares nas condições estudadas: temperatura menor (mA), temperatura ambiente (A) e temperatura maior (MA) nas cubas 1, 2 e 3; amostras borrifadas (B); amostras mergulhadas e secas ao ar por 30 minutos (M30) e, posteriormente, secas com secador de cabelo (M30S).

Modelo global	Espécie referente ao espectro condicionado			
	Andiroba	Cedrinho	Cedro	Mogno
mA1	-	-	-	-
mA2	-	-	-	-
mA3	-	-	-	-
A1	-	-	-	-
A2	1	-	-	-
A3	-	-	-	-
MA1	-	-	-	-
MA2	1	-	-	-
MA3	-	-	-	-
B	-	-	-	-
M30	-	-	-	-
M30S	-	-	-	-

4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA  
CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

<b>Continuação</b>			
<b>Modelo global</b>	<b>Espécie referente ao espectro condicionado</b>		
<b>Cedrinho</b>	<b>Cedrinho</b>	<b>Cedro</b>	<b>Mogno</b>
mA1	-	-	-
mA2	-	1	-
mA3	-	-	1
A1	-	-	-
A2	-	2	-
A3	-	-	-
MA1	-	-	-
MA2	-	-	-
MA3	-	-	-
B	-	-	-
M30	-	-	15
M30S	-	-	-
<b>Cedro*</b>	<b>Cedrinho</b>	<b>Cedro</b>	<b>Mogno</b>
mA1	-	-	-
mA2	-	-	-
mA3	-	-	-
A1	-	-	-
A2	-	-	-
A3	-	-	-
MA1	-	1	-
MA2	-	-	-
MA3	-	-	-
B	-	-	-
M30	12	-	1
M30S	-	-	-
<b>Curupixá</b>	<b>Cedrinho</b>	<b>Cedro</b>	<b>Mogno</b>
mA1	-	-	-
mA2	-	-	-
mA3	-	-	-
A1	-	-	-
A2	-	-	-
A3	-	-	-
MA1	-	-	-
MA2	-	-	-
MA3	-	-	-
B	-	-	-
M30	-	2	-
M30S	-	-	-
<b>Eucalipto</b>	<b>Cedrinho</b>	<b>Cedro</b>	<b>Mogno</b>
mA1	-	-	-
mA2	-	-	-
mA3	-	-	-
A1	-	-	-
A2	-	-	-
A3	-	-	-
MA1	-	-	-
MA2	-	-	-
MA3	-	-	-
B	-	-	-
M30	-	-	-
M30S	-	-	-

4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA  
CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

Continuação			
Modelo global	Espécie referente ao espectro condicionado		
Mogno	Cedrinho	Cedro	Mogno
mA1	1	-	-
mA2	-	-	-
mA3	-	-	1
A1	-	-	-
A2	-	-	-
A3	-	-	-
MA1	-	-	-
MA2	-	1	-
MA3	-	-	-
B	-	-	-
M30	-	-	24
M30S	2	-	-

\* Contou também com o erro de classificação de uma única amostra seca ao ar de Andiroba.

Nota-se pela Tabela 10 que os modelos PLS-DA globais desenvolvidos apresentaram porcentagens de classificação correta superiores a 99,0% mesmo com a presença de *outliers*, sendo que o maior número de erros de classificação pertencentes à espécie a ser discriminada ou às demais espécies foi obtido na condição M30, conforme o demonstrado na Tabela 11. Atribuí-se esse resultado aos corpos de prova possuírem o maior teor de umidade dentre as 12 condições de estudo, de modo a comporem a condição mais extrema do modelo global.

A construção de cada modelo global contou com o total de 2.759, 2.747, 2.746, 2.747, 2.750 e 2.754 espectros de calibração para a discriminação de andiroba, cedrinho, cedro, curupixá, eucalipto e mogno, respectivamente. Obteve-se essa quantidade de espectros depois da exclusão de *outliers* dos 2.856 espectros presentes no conjunto de calibração. Para a validação do modelo PLS1-DA global de andiroba, cedrinho, cedro, curupixá, eucalipto e mogno foram utilizados conjuntos de previsão com 4.080, 4.105, 4.078, 4.079, 4.035 e 4.078, respectivamente, que possuem números diferentes de espectros devido a retirada de *outliers* dos 4.344 espectros de previsão. Assim, diante do número significativo de *outliers* de calibração e previsão detectados, os modelos globais das seis madeiras similares apresentaram valores de porcentagem de *outliers* de calibração e previsão que variaram de 3,5% a 4,0% e 5,8% a 7,7%, respectivamente, sendo dispostos na Tabela 10. Essas altas porcentagens indicam que a quantidade de espectros *adicionados* das

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

---

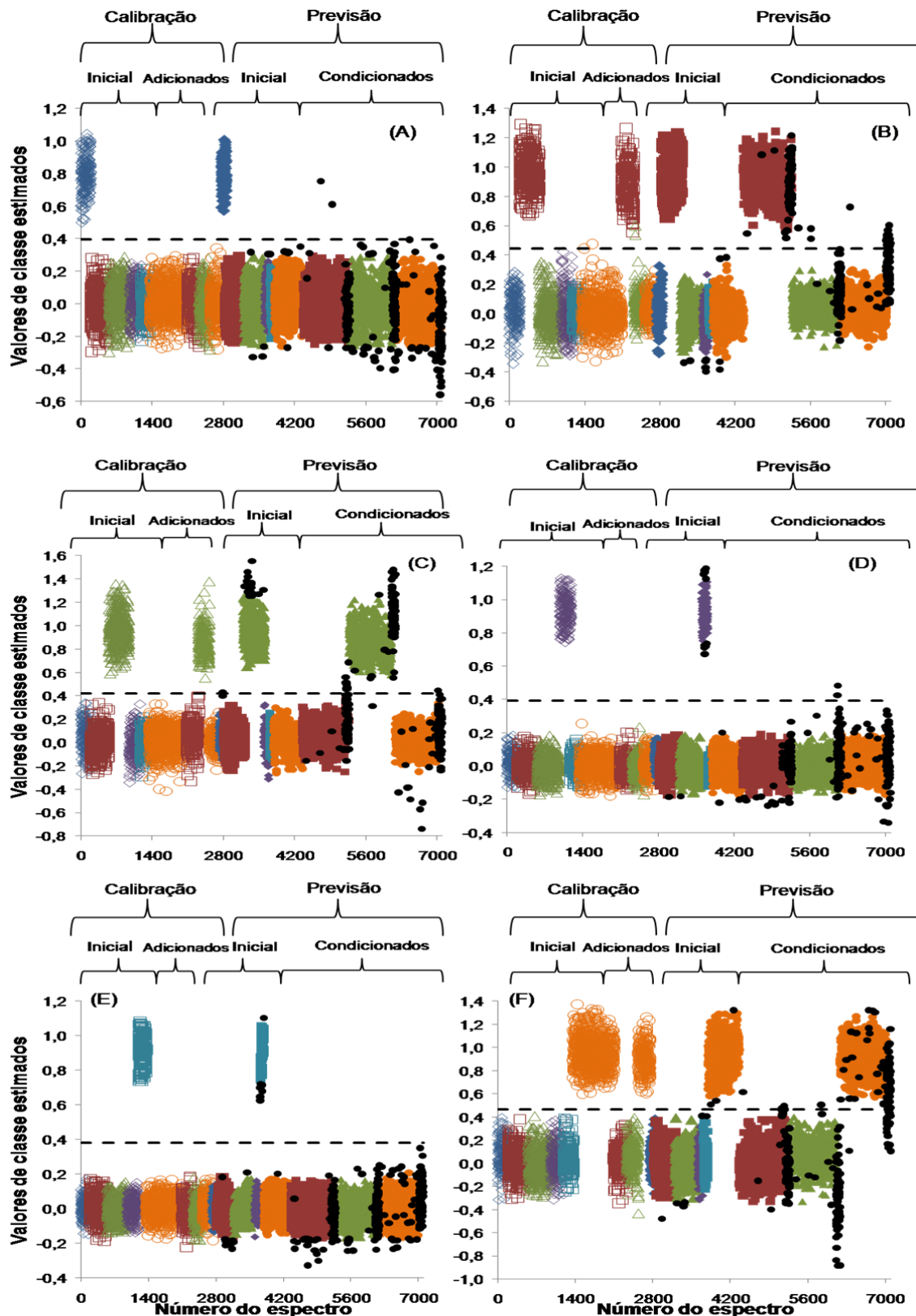
diferentes condições estudadas não foi representativa o suficiente da variação total dos dados. Contudo, o alto número de classificações corretas e a boa concordância entre RMSEC e RMSEP antes e após a exclusão de *outliers* de previsão indicam que o modelo global construído é capaz de prever a espécie produtora de madeira em amostras futuras em mais de 90% dos casos.

Sabendo que os espectros *adicionados* e os espectros *condicionados* das 12 condições de estudo foram organizados pela sua espécie correspondente – cedrinho, cedro e mogno – e incluídos aos espectros iniciais na seguinte sequência: condição mA1, condição mA2, condição mA3, condição A1, condição A2, condição A3, condição MA1, condição MA2, condição MA3, condição B, condição M30S e condição M30, nota-se pela Figura 29 que a maioria dos *outliers* identificados são valores de classe estimados de espectros gerados por amostras submetidas às simulações de chuva muito intensa, principalmente aqueles da condição M30. Apesar do grande número de *outliers* presentes nessa condição mais extrema do modelo, onde, por exemplo, no modelo PLS1-DA global de mogno todos os valores de classe estimados dos 76 espectros de previsão de mogno nessa condição são considerados *outliers*, um número menor que  $\frac{1}{3}$  desses espectros foram incorretamente classificados.

A Figura 29 apresenta as dispersões dos valores de classe estimados para os modelos PLS-DA globais em relação ao limite de discriminação, sendo que os *outliers* são destacados com símbolos pretos, para as seis madeiras similares. Sendo assim, pode-se também verificar por essa figura a ausência de sobreajuste, uma vez que não há uma diferença significativa entre a dispersão dos resultados dos espectros de calibração e previsão de cada modelo global. Estes valores foram satisfatórios, de forma que os erros sistemáticos significativos, anteriormente, observados na dispersão dos valores de classe estimados de previsão foram contornados ou minimizados. Este caso sendo verificado com os valores de classe estimados de previsão oriundos da simulação de chuva intensa, especialmente na condição M30.

Dessa forma, os modelos PLS1-DA globais desenvolvidos para as seis madeiras similares conferiram bons resultados ao levar em conta efeitos de fontes de variações de temperatura e umidade durante a sua construção.

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE



**Figura 29.** Valores de classe estimados para os conjuntos de calibração (símbolo vazio) e previsão (símbolo preenchido) para a discriminação de: (A) andiroba em relação às outras espécies, (B) cedrinho em relação às outras espécies, (C) cedro em relação às outras espécies, (D) curupixá em relação às outras espécies, (E) eucalipto em relação às outras espécies e (F) mogno em relação às outras espécies no modelo global. (◇) andiroba, (□) cedrinho, (△) cedro, (◇) curupixá, (□) eucalipto, (○) mogno, (●) amostras anômalas e (—) limite de discriminação.

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

A fim de comparar os resultados dos modelos desenvolvidos com a seleção II, modelos sem adição de espectros nas diferentes condições aos espectros de calibração, e dos modelos PLS1-DA globais para a discriminação de cedrinho, cedro e mogno, a Tabela 12 apresenta os valores das taxas de classificação correta sem a exclusão dos *outliers* nesses modelos.

**Tabela 12.** Porcentagem de classificação correta (%) obtida na previsão pelos modelos na seleção II e global para a discriminação de três madeiras similares nas condições estudadas: temperatura menor (mA), temperatura ambiente (A) e temperatura maior (MA) nas cubas 1, 2 e 3; amostras borrifadas (B); amostras mergulhadas e secas ao ar por 30 minutos (M30) e, posteriormente, secas com secador de cabelo (M30S).

	Cedrinho		Cedro		Mogno	
	%		%		%	
	Modelo na seleção II	Modelo Global	Modelo na seleção II	Modelo Global	Modelo na seleção II	Modelo Global
<b>mA1</b>	98,6	100,0	99,3	100,0	99,0	99,6
<b>mA2</b>	98,3	99,6	98,6	100,0	99,7	100,0
<b>mA3</b>	86,1	99,6	99,3	100,0	96,2	99,6
<b>A1</b>	97,9	100,0	98,6	100,0	98,3	100,0
<b>A2</b>	97,2	99,1	98,3	100,0	98,3	100,0
<b>A3</b>	91,7	100,0	99,3	100,0	93,8	100,0
<b>MA1</b>	96,2	100,0	99,0	99,6	98,3	100,0
<b>MA2</b>	99,3	100,0	99,3	100,0	97,9	99,6
<b>MA3</b>	88,2	100,0	98,3	100,0	95,8	100,0
<b>B</b>	83,7	100,0	88,9	100,0	88,9	100,0
<b>M30</b>	66,7	93,4	37,9	94,3	69,1	89,5
<b>M30S</b>	67,7	100,0	97,6	100,0	82,6	99,1

Pela Tabela 12 observa-se que o modelo global desenvolvido para a discriminação de cedrinho, cedro e mogno obteve maiores valores de porcentagem de classificação correta de espectros nas 12 condições de estudo do que o modelo na seleção II. Não diferentemente do modelo na seleção II, o modelo PLS1-DA global de cedrinho, cedro e mogno apresentou valores mínimos de classificações corretas ao prever os espectros na condição M30, porém ao invés de 66,7%, 37,9% e 69,1% de classificações corretas obteve os valores elevados para 93,4%, 94,3% e 89,5%, respectivamente, indicando o melhor desempenho de classificação do modelo global mesmo à frente de condições mais extremas.



#### 4.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

A utilização de cubas acrílicas fechadas contendo uma dada solução salina saturada e mantidas a uma determinada temperatura constante permitiu a avaliação da temperatura e umidade na discriminação de madeiras similares, de modo que o fator de umidade gerou uma maior influência nos resultados.

Somente a seleção de regiões espectrais com menor variação associada às diferenças entre as 12 condições de estudo envolvendo variações de temperatura e umidade não foi suficiente para que os modelos PLS-DA (modelo na seleção II) obtivessem resultados satisfatórios, apresentando altos valores de RMSEP, maior dispersão dos valores de classe estimados, maiores taxas de erros de classificação e erros sistemáticos significativos. Contudo, a partir da atualização desses modelos PLS-DA pela adição de espectros submetidos a todas essas condições de estudo, sendo portanto construídos modelos globais, os valores de RMSEP e as taxas de erros de classificação foram reduzidos e os erros sistemáticos foram contornados ou minimizados.

Os modelos PLS-DA globais desenvolvidos para a discriminação de andiroba, cedrinho, cedro, curupixá, eucalipto e mogno apresentaram porcentagens de classificação correta superiores a 99,0% mesmo com a presença de amostras anômalas (*outliers*) e boa concordância entre os valores de RMSEC e RMSEP antes e após a exclusão de *outliers*. Porém, altos valores de porcentagem de *outliers* para todas as seis espécies estudadas foram observados, indicando que a quantidade de espectros *adicionados* não foi representativa o suficiente da variabilidade das condições de estudo. Mesmo assim, a porcentagem de classificação correta obtida pela previsão dos espectros medidos na condição mais extrema (madeira no estado saturado) foi elevada de 66,7%, 37,9% e 69,1% para a discriminação de cedrinho, cedro e mogno, respectivamente, com o modelo na seleção II para 93,4%, 94,3% e 89,5% para a discriminação de cedrinho, cedro e mogno, respectivamente, com o modelo global. Cabe ressaltar, que essa condição é dificilmente encontrada nos postos de fiscalização, pois, geralmente, as amostras de madeira estão dispostas em toras ou cortadas em tábuas, nas quais o teor de umidade tende a diminuir lentamente e espontaneamente.

#### 4. DISCRIMINAÇÃO DE MADEIRAS SIMILARES POR NIRS E PLS-DA CONSIDERANDO VARIAÇÕES DE TEMPERATURA E UMIDADE

---

Assim, os modelos globais desenvolvidos para a discriminação de seis madeiras similares proporcionou um melhor desempenho e maior aplicação, melhorando a robustez de um modelo contendo apenas a seleção de variáveis instrumentais mais relevantes para a previsão de espectros de corpos de prova submetidos a diferentes condições que podem ser encontradas em postos de fiscalização.

**CAPÍTULO 5**  
**Conclusões gerais**

## 5. CONCLUSÕES GERAIS

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) combinada à análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) mostrou-se eficiente para a discriminação de seis madeiras com caracteres gerais e macroscópicos similares, mesmo com a aquisição de espectros tanto nas faces tangenciais quanto nas faces radiais e sob variações de temperatura e umidade.

A construção de modelos PLS-DA a partir de espectros NIR pré-processados com região espectral antes e após seleção de variáveis instrumentais associadas às bandas relativas à absorção de água presente na madeira proporcionou a discriminação de seis espécies similares – andiroba, cedrinho, cedro, curupixá, eucalipto e mogno – sem erros de classificação mesmo na presença de amostras anômalas (*outliers*). No entanto, ao submeter o modelo PLS-DA desenvolvido na região espectral com seleção de variáveis a 12 condições diferentes daquela que o modelo foi construído foram obtidos maiores dispersões dos valores de classe estimados, erros sistemáticos significativos e maiores taxas de erros de classificação, demonstrando a sua aplicabilidade limitada diante dessas novas condições. Além disso, verificou-se que a umidade é um fator importante na discriminação de madeiras similares, enquanto que a temperatura quase não influenciou nos resultados.

Pela atualização desse modelo PLS-DA de cada espécie pela adição de espectros de corpos de prova submetidos às 12 condições de estudo, construiu-se modelos globais, nos quais os erros de classificação foram reduzidos e os erros sistemáticos foram contornados ou minimizados.

O modelo global de cada uma das seis espécies apresentou valores mínimos de classificações corretas diante da condição em que os espectros foram adquiridos pelos corpos de prova com maior teor de umidade. As porcentagens de classificação correta obtidas pela previsão desses espectros foi de 93,4%, 94,3% e 89,5% para cedrinho, cedro e mogno, respectivamente. Contudo, cabe ressaltar que amostras de madeira com um alto teor de umidade são atípicas em postos de fiscalização.

Dessa forma, pela aplicação de seleção de variáveis, da atualização dos modelos e da construção de modelos globais foi possível aumentar a robustez de um modelo de discriminação, melhorando o seu desempenho e ampliando a sua aplicabilidade à frente de diferentes condições às quais este foi construído.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> Souza, M. H.; Magliano, M. M.; Camargos, J. A. A.; Souza, M. R.; *Madeiras tropicais brasileiras= Brazilian tropical Woods*, IBAMA/LPF: Brasília, 1997.
- <sup>2</sup> Panshin, A. J.; Zeeuw, C.; *Textbook of wood technology*, v. 1, 3<sup>rd</sup> ed.; McGraw-Hill Book Company: New York, 1970.
- <sup>3</sup> Coradin, V. T. R.; Camargos, J. A. A.; *A estrutura anatômica da madeira e princípios para sua identificação*, LPF: Brasília, 2002.
- <sup>4</sup> Siau, J. F.; *Transport processes in wood*, Springer-Verlag: New York, 1984.
- <sup>5</sup> Grogan, J.; Barreto, P.; *Conserv. Biol.* **2005**, *19*, 973.
- <sup>6</sup> <http://www.cites.org/eng/app/appendices.php>, acessado em Março de 2015.
- <sup>7</sup> [http://www.aphis.usda.gov/import\\_export/plants/manuals/ports/downloads/cites.pdf](http://www.aphis.usda.gov/import_export/plants/manuals/ports/downloads/cites.pdf), acessado em Janeiro de 2015.
- <sup>8</sup> <http://www.cites.org/eng/app/index.php>, acessado em Abril de 2015.
- <sup>9</sup> <https://servicos.ibama.gov.br/index.php/licencas/importacaoexportacao-de-flora-e-fauna-cites-e-nao-cites>, acessado em Abril de 2015.
- <sup>10</sup> Brasil – MMA (Ministério do Meio Ambiente). 2014. **Portaria nº 443, de 17 de dezembro de 2014**. Lista nacional oficial de espécies da flora ameaçadas de extinção. Diário Oficial da União: Brasília.
- <sup>11</sup> Camargos J. A. A.; Coradin, V. T. R.; Czarneski, C. M.; Oliveira, D.; Meguerditchian, I.; *Catálogo de árvores do Brasil*, 2. ed.; IBAMA: Brasília, 2001.
- <sup>12</sup> Forest Products Laboratory. *Wood handbook – Wood as an engineering material*. Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-190. U. S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory: Madison, 2010.
- <sup>13</sup> Martins-da-Silva, R. C. V.; Hopkins, M. G.; Thompson, I. S.; *Identificação Botânica na Amazônia: Situação Atual e Perspectivas*, 1. ed.; Embrapa Amazônia Oriental: Belém, 2003. Disponível em: <<http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/407112>>, acessado em Fevereiro de 2015.
- <sup>14</sup> Yusof, R.; Khalid, M.; Salwa, A.; Khairuddin, M.; *Comput. Electron. Agr.* **2013**, *93*, 68.
- <sup>15</sup> Blanco, M.; Villarroya, I.; *Trends Anal. Chem.* **2002**, *21*, 240.
- <sup>16</sup> Schwanninger, M.; Rodrigues, J. C.; Fackler, K.; *J. Near Infrared Spectrosc.* **2011**, *19*, 287.
- <sup>17</sup> Cooper, P. A.; Jeremic, D.; Radivojevic, S.; Ung, Y. T.; Leblon, B.; *Can. J. For. Res.* **2011**, *41*, 2150.
- <sup>18</sup> Pastore, T. C. M.; Braga, J. W. B.; Coradin, V. T. R.; Magalhaes, W. L. E.; Okino, E. Y. A.; Camargos, J. A. A.; Muñiz, G. I. B.; Bressan, O. A.; Davrieux, F.; *Holzforschung.* **2011**, *65*, 73.

- 
- <sup>19</sup> Braga, J. W. B.; Pastore, T. C. M.; Coradin, V. T. R.; Camargos, J. A. A.; Silva, A. R.; *IAWA J.* **2011**, 32, 285.
- <sup>20</sup> Giordanengo, T.; Charpentier, J-P.; Roger, J-M.; Roussel, S.; Brancheriau, L.; Chaix, G.; Baillères, H.; *Ann. For. Sci.* **2008**, 65, 803p1.
- <sup>21</sup> Dinwoodie, J. M.; *Timber: Its nature and behaviour*, 2<sup>nd</sup> ed.; E & FN Spon: New York, 2000.
- <sup>22</sup> Brown, H. P.; Panshin, A. J.; Forsaith, C. C.; *Textbook of wood technology*, v. 1, 1<sup>st</sup> ed.; McGraw-Hill Book Company: New York, 1949.
- <sup>23</sup> Marques, M. H. B.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, Brasília, 2008.
- <sup>24</sup> Simpson, W. T.; *Dry Kiln Operator's Manual*, U. S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory: Madison, 1991.
- <sup>25</sup> Pastore, T. C. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade de Brasília, Brasília, 2004.
- <sup>26</sup> Souza, M. H.; Coradin, V. T. R.; *REMADE*, **2007**, 109. Disponível em: <[http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira\\_materia.php?num=1193](http://www.remade.com.br/br/revistadamadeira_materia.php?num=1193)>, acessado em Abril de 2015.
- <sup>27</sup> Tsuchikawa, S.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **2007**, 42, 43.
- <sup>28</sup> Galvão, A. P. M.; Jankowsky, I. P.; *Secagem racional da madeira*. Nobel: São Paulo, 1985.
- <sup>29</sup> Jankowsky, I. P.; Santos, G. R. V.; Andrade, A.; *Secagem da madeira serrada de eucalipto*, IPEF: Piracicaba, 2003.
- <sup>30</sup> Martins, V. A.; *Secagem de madeira serrada*. IBDF/DPq/LPF: Brasília, 1988.
- <sup>31</sup> El Kouali, M.; Vergnaud, J. M.; *Wood Sci. Technol.* **1991**, 25, 327.
- <sup>32</sup> U. S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. *Seasoning mixed species of tropical hardwoods*, ITTO: Yokohama, 1988. (ITTO. Pre-Project Report PPR 9/88).
- <sup>33</sup> Young, J. F.; *J. Appl. Chem.*, **1967**, 17, 241.
- <sup>34</sup> Winston, P. W.; Bates, D. H.; *Ecology*. **1960**, 41, 232.
- <sup>35</sup> Cabral, E. C.; Simas, R. C.; Santos, V. G.; Queiroga, C. L.; Cunha, V. S.; Sá, G. F.; Daroda, R. J.; Eberlin, M. N.; *J. Mass. Spectrom.* **2012**, 47, 1.
- <sup>36</sup> Degen, B.; Ward, S. E.; Lemes, M. R.; Navarro, C.; Cavers, S.; Sebbenn, A. M.; *Forensic Sci. Int.-Gen.* **2013**, 7, 55.
- <sup>37</sup> Coradin, V. T. R.; Camargos, J. A. A.; Marques, L. F.; Rangel-Silva Júnior, E.; *Madeiras similares ao mogno (Swietenia macrophylla King.): Chave ilustrada para identificação anatômica em campo*, 2. ed.; Serviço Florestal Brasileiro/LPF: Brasília, 2009.
- <sup>38</sup> Sarmiento, C.; Détienne, P.; Heinz, C.; Molino, J-F.; Grard, P.; *IAWA J.* **2011**, 32, 221.
- <sup>39</sup> Khalid, M.; Lee, E. L. Y.; Yusof, R.; Nadaraj, M.; *IJSSST*. **2008**, 9, 9.

- 
- <sup>40</sup> Zhao, P.; Dou, G.; Chen, G-S.; *Optik*. **2014**, *125*, 1144.
- <sup>41</sup> Deguilloux, M. F.; Pemonge, M. H.; Bertel, L.; Kremer, A.; Petit, R. J.; *Mol. Ecol.* **2003**, *12*, 1629.
- <sup>42</sup> Nithaniyal, S.; Newmaster, S. G.; Ragupathy, S.; Krishnamoorthy, D.; Vassou, S. L.; Parani, M.; *PLOS ONE*. **2014**, *9*, 1.
- <sup>43</sup> El Sheikha, AF.; Chalier, C.; Zaremski, A.; Montet, D.; *J. Trop. For. Sci.* **2013**, *25*, 387.
- <sup>44</sup> Adedipe, O. E.; Dawson-Andoh, B.; Slahor, J.; Osborn, L.; *J. Near Infrared Spectrosc.* **2008**, *16*, 49.
- <sup>45</sup> Aono, Y.; Ando, K.; Hattori, N.; *J. Wood Sci.* **2012**, *58*, 363.
- <sup>46</sup> Brunner, M.; Eugster, R.; Trenka, E.; Bergamin-Strotz, L.; *Holzforschung*. **1996**, *50*, 130.
- <sup>47</sup> Cordeiro, J. R.; Martinez, M. I. V.; Li, R. W. C.; Cardoso, A. P.; Nunes, L. C.; Krug, F. J.; Paixão, T. R. L. C.; Nomura, C. S.; Gruber, J.; *Int. J. Electrochem.* **2012**, *2012*, 1.
- <sup>48</sup> Gierlinger, N.; Schwanninger, M.; Wimmer, R.; *J. Near Infrared Spectrosc.* **2004**, *12*, 113.
- <sup>49</sup> Haartveit, E. Y.; Flæte, P. O.; *Near infrared spectroscopy (NIRS) as a tool for effective classification of wood*. In: *Proceedings of the 51st International Convention of Society of Wood Science and Technology*. Concepción, Chile, 2008.
- <sup>50</sup> Sandak, A.; Sandak, J.; Negri, M.; *Wood Sci. Technol.* **2011**, *45*, 35.
- <sup>51</sup> Sandberg, K.; Sterley, M.; *Eur. J. Forest. Res.* **2009**, *128*, 475.
- <sup>52</sup> Hauksson, J. B.; Bergqvist, G.; Bergsten, U.; Sjöström, M.; Edlund, U.; *Wood Sci. Technol.* **2001**, *35*, 475.
- <sup>53</sup> Terdwongworakul, A.; Punsuwan, V.; Thanapase, W.; Tsuchikawa, S.; *J. Wood Sci.* **2005**, *51*, 167.
- <sup>54</sup> Via, B. K.; Zhou, C.; Acquah, G.; Jiang, W.; Eckhardt, L.; *Sensors*. **2014**, *14*, 13532.
- <sup>55</sup> Hein, P. R. G.; Lima, J. T.; Chaix, G.; *Floresta*. **2010**, *40*, 615.
- <sup>56</sup> Schwanninger, M.; Hinterstoisser, B.; Gierlinger, N.; Wimmer, R.; Hanger, J.; *Holz. Roh. Werkst.* **2004**, *62*, 483.
- <sup>57</sup> Kelley, S. S.; Rials, T. G.; Snell, R.; Groom, L. H.; Sluiter, A.; *Wood Sci. Technol.* **2004**, *38*, 257.
- <sup>58</sup> Gouvêa, A. F. G.; Trugilho, P. F.; Gomide, J. L.; Silva, J. R. M.; Andrade, C. R.; Alves, I. C. N.; *Rev. Árvore*. **2011**, *35*, 349.
- <sup>59</sup> Olale, K.; Yenesew, A.; Jamnadass, R.; Sila, A.; Aynekulu, E.; Kuyah, S.; Shepherd, K.; *Adv. Anal. Chem.* **2013**, *3*, 21.
- <sup>60</sup> Diesel, K. M. F.; Costa, F. S. L.; Pimenta, A. S.; Lima, K. M. G.; *Wood Sci. Technol.* **2014**, *48*, 949.



- 
- <sup>61</sup> Kothiyal, V.; Raturi, A.; Jaideep; Dubey, Y. M.; *Eur. J. Wood Prod.* **2014**, *72*, 11.
- <sup>62</sup> Watanabe, K.; Mansfield, S. D.; Avramidis, S.; *J. Wood Sci.* **2011**, *57*, 288.
- <sup>63</sup> Santos, R. B.; Gomide, J. L.; Sousa, L. C.; *Rev. Árvore.* **2009**, *33*, 759.
- <sup>64</sup> Sandak, J.; Sandak, A.; Pauliny, D.; Krasnoshlyk, V.; Hagman, O.; *Adv. Mater. Res.* **2013**, *778*, 448.
- <sup>65</sup> Hernández, R. E.; Passarini, L.; Koubaa, A.; *Wood Sci. Technol.* **2014**, *48*, 1281.
- <sup>66</sup> Tsuchikawa, S.; Inoue, K.; Noma, J.; Hayashi, K.; *J. Wood Sci.* **2003**, *49*, 29.
- <sup>67</sup> Wülfert, F.; Kok, W. Th.; Noord, O. E.; Smilde, A. K.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2000**, *51*, 189.
- <sup>68</sup> Swierenga, H.; Wülfert, F.; Noord, O. E.; Weijer, A. P.; Smilde, A. K.; Buydens, L. M. C.; *Anal. Chim. Acta.* **2000**, *411*, 121.
- <sup>69</sup> Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Fundamentos de Química Analítica*, 8. ed.; Thomson Learning: São Paulo, 2006.
- <sup>70</sup> Holler, F. J.; Skoog, D. A.; Crouch, S. R.; *Princípios de Análise Instrumental*, 6. ed.; Bookman: Porto Alegre, 2009.
- <sup>71</sup> Howarth, O.; *Theory of Spectroscopy: An Elementary Introduction*. Thomas Nelson & Sons: London, 1973.
- <sup>72</sup> Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R.; *Introdução à espectroscopia*, 4. ed.; Cengage Learning: São Paulo, 2013.
- <sup>73</sup> Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 7. ed.; LTC Editora: Rio de Janeiro, 2007.
- <sup>74</sup> Workman Jr., J. J.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **1996**, *31*, 251.
- <sup>75</sup> Pasquini, C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 198.
- <sup>76</sup> Næs, T.; Isaksson, T.; Fearn, T.; Davies, T.; *A user-friendly guide to Multivariate Calibration and Classification*, NIR Publications: Chichester, 2004.
- <sup>77</sup> Vogel, A. I.; Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M. J. K.; *Análise Química Quantitativa*, 6. ed.; LTC Editora: Rio de Janeiro, 2002.
- <sup>78</sup> Willard, H. H.; Merritt Jr., L. L.; Dean, J. A.; Settle Jr, F. A.; *Instrumental methods of analysis*, Wadsworth Publishing Company: California, 1988.
- <sup>79</sup> Hollas, J. M.; *Modern Spectroscopy*, 4<sup>th</sup> ed.; John Wiley & Sons: Chichester, 2004.
- <sup>80</sup> Ozaki, Y.; *Anal. Sci.* **2012**, *28*, 545.
- <sup>81</sup> Hanssen, L. M.; Snail, K. A.; Integrating Spheres for Mid- and Near-infrared Reflection Spectroscopy. In: *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; Chalmers, J. M.; Griffiths, P. R., eds.; John Wiley & Sons: Chichester, 2002; 2, 1175 - 1192.
- <sup>82</sup> Geladi, P.; *Spectrochim. Acta B.* **2003**, *58*, 767.

- 
- <sup>83</sup> Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O.; *Quim. Nova.* **1999**, *22*, 724.
- <sup>84</sup> Sena, M. M.; Poppi, R. J.; Frighetto, R. T. S.; Valarini, P. J.; *Quim. Nova.* **2000**, *23*, 547.
- <sup>85</sup> Hopke, P. K.; *Anal. Chim. Acta.* **2003**, *500*, 365.
- <sup>86</sup> Souza, A. M.; Poppi, R. J.; *Quim. Nova.* **2012**, *35*, 223.
- <sup>87</sup> Brereton, R. G.; *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant.* John Wiley & Sons: England, 2003.
- <sup>88</sup> Thomas, E. V.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 795A.
- <sup>89</sup> Booksh, K. S.; Kowalski, B. R.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 782A.
- <sup>90</sup> Sena, M. M.; Trevisan, M. G.; Poppi, R. J.; *Quim. Nova.* **2005**, *28*, 910.
- <sup>91</sup> Bro, R.; *Anal. Chim. Acta.* **2003**, *500*, 185.
- <sup>92</sup> Brereton, R. G.; *Analyst.* **2000**, *125*, 2125.
- <sup>93</sup> Wold, S.; Sjöström, M.; Eriksson, L.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2001**, *58*, 109.
- <sup>94</sup> Barker, M.; Rayens, W.; *J. Chemom.* **2003**, *17*, 166.
- <sup>95</sup> Geladi, P.; Kowalski, B. R.; *Anal. Chim. Acta.* **1986**, *185*, 1.
- <sup>96</sup> Brereton, R. G.; *Chemometrics: applications of mathematics and statistics to laboratory system*, Ellis Horwood Limited: New York, 1990.
- <sup>97</sup> Swierenga, H.; de Weijer, A. P.; van Wijk, R. J.; Buydens, L. M. C.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1999**, *49*, 1.
- <sup>98</sup> Valderrama, P.; Braga, J. W. B.; Poppi, R. J.; *J. Agric. Food Chem.* **2007**, *55*, 8331.
- <sup>99</sup> Jong, S.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1993**, *18*, 251.
- <sup>100</sup> Honorato, F. A.; Neto, B. B.; Martins, M. N.; Galvão, R. K. H.; Pimentel, M. F.; *Quim. Nova.* **2007**, *30*, 1301.
- <sup>101</sup> Shenk, J. S.; Westerhaus, O.; *US pat. 4,866,644* **1989**.
- <sup>102</sup> Walczak, B.; Massart, D. L.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1998**, *41*, 1.
- <sup>103</sup> The American Society for Testing and Materials (ASTM). E1655-05: *Standards Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*; ASTM Annual Book of Standards, West Conshohocken, USA, 2005.
- <sup>104</sup> Noord, O.E.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1994**, *25*, 85.
- <sup>105</sup> Lima, F. S. G.; Borges, L. E. P.; *J. Near Infrared Spectrosc.* **2002**, *10*, 269.
- <sup>106</sup> Feudale, R. N.; Woody, N. A.; Tan, H.; Myles, A. J.; Brown, S. D.; Ferré, J.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2002**, *64*, 181.
- <sup>107</sup> Wang, Y.; Veltkamp, D. J.; Kowalski, B. R.; *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2750.

<sup>108</sup> Kennard, R. W.; Stone, L. A.; *Technometrics*. **1969**, *11*, 137.

<sup>109</sup> Armstrong, N.; Hibbert, D. B.; *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2009**, *97*, 194.

<sup>110</sup> <http://www.merckmillipore.com/BR/pt>, acessado em Dezembro de 2013.

<sup>111</sup> The American Society for Testing and Materials (ASTM). D4442-07: *Standard Test Methods for Direct Moisture Content Measurement of Wood and Wood-Base Materials*; ASTM International, West Conshohocken, USA, 2007.