

OTIMIZAÇÃO DE CALIBRAÇÕES BASEADAS EM ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES DA MADEIRA DE *Eucalyptus*

Paulo Ricardo Gherardi Hein¹, José Tarcísio Lima², Gilles Chaix³

¹Eng. Florestal, M.Sc., Doutorando at University of Montpellier 2 (France) - phein1980@gmail.com

²Eng. Florestal, Ph.D., Depto. de Eng. Florestal, UFLA, Lavras, MG, Brasil - jtlima@ufla.br

³Eng. Florestal, Ph.D., BIOS Department, CIRAD, Montpellier, France: gilles.chaix@cirad.fr

Recebido para publicação: 16/03/2009 – Aceito para publicação: 24/11/2009

Resumo

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) é uma técnica não-destrutiva, rápida e utilizada para avaliação, caracterização e classificação de materiais, sobretudo de origem biológica. A obtenção de informações contida nos espectros NIR é complexa e requer a utilização de métodos quimiométricos. Assim, por meio de regressão multivariada, os espectros de absorbância podem ser associados às propriedades da madeira, tornando possível a sua predição em amostras desconhecidas. Existem algumas ferramentas quimiométricas que melhoram o ajuste dos modelos preditivos. Assim, o objetivo deste trabalho foi simular regressões dos mínimos quadrados parciais baseados nas informações espetrais e de laboratório e estudar a influência da aplicação de tratamentos matemáticos, do descarte de amostras anômalas e da seleção de comprimentos de onda no ajuste dos modelos para estimativa da densidade básica e do módulo de elasticidade em ensaio de compressão paralela às fibras da madeira de *Eucalyptus*. A aplicação da primeira e segunda derivada nos espectros, o descarte de amostras anômalas e a seleção de algumas das variáveis espetrais melhorou significativamente o ajuste do modelo, reduzindo o erro padrão e aumentando o coeficiente de determinação e a relação de desempenho do desvio.

Palavras-chave: Espectroscopia no infravermelho próximo; predição; densidade básica; MOE; madeira; *Eucalyptus*.

Abstract

Optimization of calibrations based on near infrared spectroscopy for estimation of Eucalyptus wood properties. Near infrared spectroscopy (NIRS) is a non-destructive technique used for rapid evaluation, characterization and classification of biological materials. The extraction of the information contained in the NIR spectrum is complex and requires the use of chemo metric methods. Thus, by means of multivariate regression, the absorbance spectra are correlated to wood properties, making possible the prediction in unknown samples. There are some chemo metric tools that can improve the adjustment of the predictive models. The aim of this work was to simulate partial least squares regression based on NIR spectra and laboratory data and to study the influence of the application of mathematical treatment, the removal of outliers and the wavelengths selection in the adjustment of models to estimate the density and modulus of elasticity in *Eucalyptus* wood. The use of the first and second derivative spectra, the disposal of outliers, and the variables selection improved significantly the model fit, reducing the standard error and increasing the coefficient of determination and the ratio of performance to deviation.

Keywords: Near infrared; spectroscopy; prediction; density; MOE; wood; *Eucalyptus*.

INTRODUÇÃO

As indústrias de base florestal, como as de papel e polpa celulósica, siderurgias e madeireiras, requerem métodos rápidos, precisos e que possam ser aplicados em um grande número de amostras, para caracterização suas matérias-primas.

A espectroscopia no infravermelho próximo, NIRS (do inglês, *Near Infrared Spectroscopy*), é uma técnica não-destrutiva utilizada para avaliação rápida de materiais biológicos. Essa técnica, que exige

pouca ou nenhuma preparação das amostras, é fundamentada na espectroscopia vibracional, que mede a interação da radiação eletromagnética com a matéria (PASQUINI, 2003). De acordo com Baillères *et al.* (2002), o método é baseado na absorção seletiva da radiação eletromagnética pelos compostos químicos presentes na amostra. Ocorre a absorção se a energia vibracional das ligações químicas dos constituintes da amostra for equivalente à energia dos fótons transportados pela onda eletromagnética emitida no infravermelho próximo (BURNS; CIURCZAK, 2008).

Os espectrômetros de NIR operam na faixa de 750 a 2.500 nm do espectro eletromagnético e emitem radiação sobre o material com energia suficiente para induzir apenas excitação vibracional (WORKMAN; WEYWER, 2007). Após interação com o material, captores foto-sensíveis recebem o sinal e produzem um gráfico, conhecido como espectro. Dependendo do modo de funcionamento do equipamento, o espectro pode ser de absorbância, transmitância ou refletância difusa (PASQUINI, 2003).

A espectroscopia no infravermelho próximo vem sendo utilizada no campo das ciências florestais. Diversos estudos vêm demonstrando que a técnica pode ser aplicada em diferentes tipos de amostragem, tanto em madeira maciça como em madeira moída, estimando, com razoável precisão, as principais propriedades da madeira. Birkett; Gambino (1988) estudaram o potencial da espectroscopia no infravermelho próximo para aplicações na indústria de polpa celulósica. Hoffmeyer; Pedersen (1995) aplicaram a técnica para analisar a densidade básica e a resistência da madeira de *Picea abies*. Raymond *et al.* (2001) utilizaram NIRS para avaliar o rendimento de pasta celulósica em *Eucalyptus globulus* e *Eucalyptus nitens*. Thumm; Meder (2001) estimaram as propriedades mecânicas de madeiras de *Pinus radiata* por meio dessa técnica. Brinkman *et al.* (2002) compararam dois diferentes métodos de determinação de lignina como base para calibrações de espectroscopia no NIR.

Apesar do método ser baseado na energia vibracional dos constituintes químicos da madeira (BAILLÈRES *et al.*, 2002), o que torna possível a utilização da espectroscopia de NIR na avaliação das propriedades da madeira, como densidade (HOFFMEYER; PEDERSEN, 1995), módulo de elasticidade (FUJIMOTO *et al.*, 2008), ângulo microfibrilar (SCHIMLECK *et al.*, 2005) e propriedades anatômicas (SCHIMLECK *et al.*, 2004), é o fato de que a expressão de todas essas propriedades sofre alguma influência da constituição química da madeira (BURGER; RICHTER, 1991).

Devido à complexidade para se obterem as informações quantitativas contidas nos espectros NIR, requer-se a utilização de métodos quimiométricos. A quimiometria é uma ciência que associa técnicas matemáticas, estatísticas e informáticas com o objetivo de extrair informação relevante dos espectros no NIR (GEMPERLINE, 2006). A associação dos espectros no infravermelho próximo (variável X) com as propriedades da madeira determinadas por método convencional (variável Y) é feita por meio de técnicas de regressão (modelagem) e torna possível a predição dessas propriedades em amostras desconhecidas (NÆS *et al.*, 2002). A utilização de modelos matemáticos baseados em espectros no NIR para predição das propriedades da madeira, que geralmente são onerosas e demoradas, resulta em ganhos expressivos, sobretudo em programas de melhoramento genético.

Assim, o objetivo deste trabalho foi simular calibrações baseadas em regressão dos mínimos quadrados parciais para correlacionar os espectros medidos no infravermelho próximo com a densidade básica e o módulo de elasticidade da madeira de *Eucalyptus* e estudar a influência da aplicação de tratamentos matemáticos, do descarte de *outliers* e da seleção de comprimentos de onda no ajuste dos modelos preditivos.

MATERIAL E MÉTODOS

Madeiras utilizadas para as simulações das calibrações

Para simular as calibrações baseadas em espectros no NIR e otimizar os modelos preditivos, foram utilizadas 140 amostras de madeira de *Eucalyptus* (6,5 anos) previamente caracterizadas por Hein *et al.* (2009a) e Hein *et al.* (2009b). A determinação da densidade básica seguiu o método descrito na ABNT (2003), e o módulo de elasticidade em ensaio de compressão paralela às fibras seguiu a norma D 143-94, descrita na ASTM (1997). Amostras com faces tangenciais, radiais e transversais bem definidas, com dimensões de 20 x 20 x 20 mm (para determinação da densidade básica) e de 100 x 25 x 25 mm (para determinação do módulo de elasticidade), foram cortadas nas posições central, intermediária e externa de pranchões centrais de um metro de comprimento retirados da base do tronco. As árvores estudadas foram provenientes de florestas comerciais da Plantar S.A., localizada em Curvelo, na região

central do Estado de Minas Gerais. A tabela 1 apresenta os dados de densidade básica e de elasticidade à compressão paralela às fibras da madeira de *Eucalyptus* utilizados para simulação das calibrações.

Tabela 1. Valores médios, mínimos e máximos, desvio padrão e coeficiente de variação para a densidade básica e módulo de elasticidade à compressão paralela às fibras da madeira de *Eucalyptus* utilizados para simulação das calibrações.

Table 1. Average, minimum and maximum values, standard deviation and coefficient of variation for wood basic density and modulus of elasticity in compression parallel to the grain of the *Eucalyptus* wood used to simulate calibrations.

	Média	Min	Máx	Desv. pad.	CV (%)
Densidade básica (g/cm ³)	0,546	0,407	0,708	0,064	11,7
Módulo de elasticidade (Mpa)	7.848	3.545	11.014	1.391	17,7

Leitura dos espectros no NIR

A leitura dos espectros no infravermelho próximo foi realizada por meio de um espectrofotômetro Bruker da linha Vector em conjunto com o programa de aquisição espectral OPUS versão 4.2. Esse equipamento é baseado em transformada de Fourier e foi projetado para análise de reflexão difusa em sólidos com uma esfera de integração. A varredura foi realizada na gama de 800 a 2.500, com uma resolução espectral de 2 nm no modo de reflexão difusa. Os espectros foram medidos diretamente nas duas faces transversais de cada amostra, sendo que cada espectro representou a leitura média de 32 varreduras. O espectro utilizado na calibração foi obtido por meio da média aritmética das duas leituras (face transversal superior e inferior). As informações espetrais foram adquiridas em sala climatizada, com temperatura por volta de 20 °C e 60% de umidade relativa do ar.

Construção dos modelos de calibração

As Regressões por Mínimos Quadrados Parciais (PLS regression) foram ajustadas para descrever a relação dos valores de densidade básica da madeira (DB) e módulo de elasticidade (MOE) com os espectros medidos no infravermelho próximo, por meio do programa de estatística multivariada The Unscrambler® (CAMO AS, Norway), versão 9.7. As calibrações foram ajustadas pelo método PLS-1 com um máximo de 12 variáveis latentes (VL). O método da validação cruzada completa (*leave-one-out cross-validation*) foi empregado para validar os modelos. Para efeito de comparação das calibrações, foram adotadas cinco variáveis latentes em cada modelo. Para detectar amostras anômalas (*outliers*), foi analisado o gráfico de resíduos de *student* e valor de *leverage*, como descrito em Hein *et al.* (2009a). A seleção de variáveis espetrais pelo teste de incerteza de Martens (WESTAD; MARTENS, 2000) foi realizada por meio do *test de uncertainty*, disponível para ajustes de modelos PLS do programa estatístico The Unscrambler (CAMO AS, Norway). As amostras classificadas como anômalas não foram incluídas na fase de calibração e validação dos modelos. Leardi (2002) apresentou um estudo indicando que a seleção de variáveis (comprimentos de onda) na calibração multivariada é um importante procedimento para otimizar modelos de regressão. Delwiche *et al.* (2004) demonstraram que a aplicação de tratamentos matemáticos nas informações espetrais contribui para o ajuste do modelo. Existem diversos métodos para selecionar variáveis espetrais. Ghasemi *et al.* (2003) se basearam em algoritmos genéticos para selecionar comprimentos de onda em determinações por meio de regressão dos quadrados mínimos parciais. Tratamentos matemáticos como primeira e segunda derivadas (SAVITZKY; GOLAY, 1964) foram empregados nas informações espetrais para melhorar a qualidade do sinal. Para a primeira derivada, foram adotados polinômios de segunda ordem com janela espectral de seis variáveis (seis pontos antes e seis pontos depois), e para a segunda derivada foram adotados polinômios de terceira ordem com janela espectral de 12 variáveis (12 pontos antes e 12 pontos depois).

Rankeamento dos modelos NIRS

As calibrações foram realizadas utilizando-se três rotinas: rotina 1: calibração com todas as amostras e variáveis espetrais; rotina 2: calibração sem amostras anômalas (*outliers*) e com todas as variáveis espetrais; rotina 3: calibração sem amostras anômalas (*outliers*) e com seleção de variáveis espetrais pelo teste de incerteza de Martens (WESTAD; MARTENS, 2000). Os critérios adotados para selecionar o modelo de predição para cada propriedade seguiram as recomendações de Fujimoto *et al.*

(2008) e foram os seguintes: (a) coeficiente de determinação do modelo na validação cruzada (R^2_{cv}); (b) erro padrão da validação cruzada (SECV); (c) relação de desempenho do desvio (RPD); (d) número de variáveis latentes (VL) utilizado na calibração. O SECV mede a eficiência do modelo de calibração na predição da propriedade da madeira em um lote de madeiras desconhecidas, diferentes das amostras que compõem o lote de calibração, e a fórmula é dada em Schimleck *et al.* (2001). O valor de RPD representa a relação entre o desvio padrão dos valores das propriedades medidas pelo método convencional (Desv. pad.) e o erro padrão da validação cruzada (SECV). Essa estatística fornece uma base de padronização do erro padrão da predição (WILLIAMS; SOBERING, 1993) e torna possível a comparação entre calibrações de diferentes propriedades.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Calibrações NIRS

As tabelas 2 e 3 apresentam as estatísticas associadas às calibrações para densidade básica e módulo de elasticidade da madeira de *Eucalyptus* a partir dos espectros originais (sem tratamento: s/t) e após tratamento espectral (primeira-1d e segunda-2d derivada). Para efeito de comparação, os resultados apresentados nas tabelas 2 e 3 se referem às calibrações processadas com cinco variáveis latentes. Foi possível encontrar calibrações com desempenho superior aos apresentados, no entanto, para facilitar a comparação dos modelos preditivos, alguns parâmetros foram padronizados, como o número de variáveis latentes (5) e o número de amostras anômalas (2). A tabela 2 apresenta as calibrações para estimativa da densidade básica (g/cm^3) da madeira de *Eucalyptus*.

Tabela 2. Calibrações NIRS para estimativa da densidade básica (g/cm^3) da madeira de *Eucalyptus*.

Table 2. NIRS calibration to estimate basic density (g/cm^3) in *Eucalyptus* wood.

Trat.	Modelo	Rotina	R^2_c	SEC (g/cm^3)	R^2_{cv}	SECV (g/cm^3)	RPD
s/t	1	1	0,71	0,0347	0,66	0,0373	1,72
	2	2	0,77	0,0305	0,70	0,0348	1,84
	3	3	0,77	0,0307	0,74	0,0323	1,98
1d	4	1	0,78	0,0278	0,64	0,0389	1,65
	5	2	0,82	0,0266	0,74	0,0321	2,00
	6	3	0,81	0,0273	0,78	0,0298	2,15
2d	7	1	0,80	0,0286	0,66	0,0375	1,71
	8	2	0,85	0,0241	0,72	0,0332	1,93
	9	3	0,83	0,0256	0,75	0,0311	2,06

Trat.: tratamento matemático; s/t: sem tratamento; d1: primeira derivada; d2: segunda derivada; R^2_c : coeficiente de determinação da calibração; SEC: erro padrão da calibração (g/cm^3); R^2_{cv} : coeficiente de determinação da validação cruzada; SECV: erro padrão da validação cruzada (g/cm^3); RPD: relação de desempenho do desvio.

Os resultados apresentados na tabela 2 indicam que densidade básica média da madeira é uma característica que pode ser avaliada por meio da espectroscopia no infravermelho próximo. As estatísticas associadas aos modelos preditivos apresentaram coeficientes de determinação em calibração de 0,71 a 0,85, e em validação cruzada de 0,64 a 0,78. De forma geral, a rotina 2 forneceu modelos com estatísticas mais satisfatórias que a rotina 1. Para a calibração da densidade básica, a rotina 2 apresentou melhores estatísticas que a rotina 3, porém as estatísticas que devem ser analisadas são aquelas associadas à validação do modelo, e a rotina 3 (seleção dos comprimentos de onda pelo teste de incerteza de Martens) melhorou o ajuste dos modelos de validação cruzada (Tabela 2). Para todos os modelos ajustados com base nas rotinas 2 e 3, duas amostras anômalas (1,43% do total) foram descartadas do lote de amostras.

Para o ajuste dos modelos preditivos 1, 2 e 3 não foram aplicadas ferramentas de otimização (seleção de variáveis e aplicação de tratamento matemático). Eles apresentaram coeficiente de determinação em calibração de 0,71 e em validação cruzada de 0,66, erro padrão de validação cruzada de 0,373 e valor de RPD de 1,72. A aplicação das ferramentas de otimização melhorou o ajuste dos modelos: o R^2_c e R^2_{cv} variaram de 0,78–0,83 e 0,64–0,75, respectivamente, e os valores de RPD variaram de 1,65 a 2,15. Quanto mais alto o RPD, mais robusto será o modelo desenvolvido (FUJIMOTO *et al.*, 2008).

O modelo 6 apresentou melhor ajuste, baseado na primeira derivada da informação espectral com maiores *loadings* no teste de Martens (WESTAD; MARTENS, 2000). A figura 1 apresenta o gráfico dos valores de densidade básica por métodos tradicionais e os valores preditos pelo modelo preditivo 6.

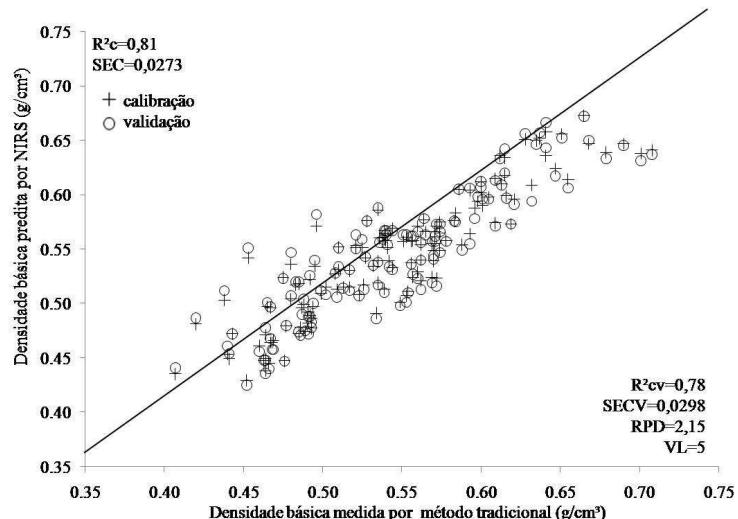


Figura 1. Valores de densidade básica medidos por métodos tradicionais e preditos por espectroscopia no infravermelho próximo.

Figure 1. Values of basic density measured by traditional methods and predicted by near infrared spectroscopy.

A calibração selecionada (modelo 6) que gerou os dados da figura 1 apresentou coeficiente de determinação na validação cruzada de 0,78 e erro padrão de validação cruzada de 0,0298, atingindo um valor satisfatório (SCHIMLECK *et al.*, 2003) de RDP de 2,15. Para a construção desse modelo, foram descartadas duas amostras anômalas e foram utilizadas cinco variáveis latentes.

As estatísticas associadas aos modelos apresentados na tabela 2 são compatíveis com aqueles encontrados em outros estudos. Thygesen (1994) estudou 169 amostras de *Picea abies* por espectroscopia no NIR e desenvolveu calibrações para estimar a densidade básica da madeira com coeficiente de determinação entre 0,504 e 0,792, com uso de seis a oito variáveis latentes. Investigando *Eucalyptus globulus* com idade de oito anos e densidade básica entre 0,378 e 0,656 g/cm³, Schimleck *et al.* (1999) calibraram modelos com coeficiente de determinação variando de 0,384 a 0,593, utilizando de 4 a 10 variáveis latentes. Árvores de *Pinus* com 41 anos de idade foram avaliadas por Via *et al.* (2003), que utilizaram Regressão Linear Múltipla (MLR) e Regressão dos Componentes Principais (PCR) para estimar a densidade básica da madeira. Eles desenvolveram calibrações com coeficientes de determinação entre 0,71 e 0,86, com erro padrão de calibração entre 0,0432 e 0,0510 g/cm³.

Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que a aplicação de tratamento matemático, o descarte de amostras anômalas e a seleção de variáveis espetrais (comprimentos de onda) são procedimentos que melhoraram o desempenho dos modelos (de $R^2_{cv} = 0,66$ para $R^2_{cv} = 0,78$). O efeito do pré-tratamento espectral provocou redução do erro padrão da predição e aumento da relação de desempenho de desvio das calibrações. Jones *et al.* (2005) estudaram a densidade básica de 120 amostras de *Pinus taeda* a partir dos espectros puros no NIR e encontraram R^2 de 0,82, SEP de 0,551 g/cm³ e RPD de 1,89. Esses pesquisadores mostraram que a aplicação do pré-tratamento espectral da primeira derivada reduziu o erro padrão da predição (SEP) de 0,551 para 0,458 g/cm³ e aumentou o RPD de 1,89 para 2,28. Efeito similar foi relatado por Hein *et al.* (2008), que avaliaram 14 espécies de madeira e encontraram calibrações para estimativa da densidade básica por meio de calibrações com coeficientes de determinação na validação cruzada variando entre 0,922 e 0,951 e relação de desempenho do desvio entre 3,55 e 4,47.

A tabela 3 apresenta as regressões dos mínimos quadrados parciais baseadas em espectro no NIR para estimativa do módulo de elasticidade (MPa) em ensaio de compressão paralela às fibras da madeira de *Eucalyptus*.

Tabela 3. Calibrações NIRS para módulo de elasticidade (MPa) da madeira de *Eucalyptus*.

Table 3. NIRS calibration to estimate modulus of elasticity (MPa) in *Eucalyptus* wood.

Trat.	Modelo	Rotina	R ² c	SEC (MPa)	R ² cv	SECV (MPa)	RPD
s/t	10	1	0,70	753,9	0,68	783,0	1,77
	11	2	0,76	671,0	0,71	735,6	1,89
	12	3	0,76	677,0	0,72	730,0	1,90
1d	13	1	0,74	711,5	0,63	846,2	1,64
	14	2	0,78	624,0	0,69	756,2	1,84
	15	3	0,78	622,7	0,71	730,1	1,90
2d	16	1	0,76	679,4	0,64	826,6	1,68
	17	2	0,80	618,5	0,68	733,5	1,89
	18	3	0,79	627,0	0,73	710,2	1,96

Trat.: tratamento matemático; s/t: sem tratamento; d1: primeira derivada; d2: segunda derivada; R²c: coeficiente de determinação da calibração; SEC: erro padrão da calibração (MPa); R²cv: coeficiente de determinação da validação cruzada; SECV: erro padrão da validação cruzada (MPa); RPD: relação de desempenho do desvio.

Os modelos preditivos apresentados na tabela 3 mostram que o módulo de elasticidade da madeira pode ser estimado por meio da espectroscopia no infravermelho próximo combinada a técnica de regressão PLS. As estatísticas associadas aos modelos para estimar o módulo de elasticidade da madeira de *Eucalyptus* apresentaram R²c de 0,70 a 0,80 e R²cv de 0,63 a 0,73. Similarmente aos resultados da tabela 3, a rotina 2 apresentou modelos com estatísticas mais satisfatórias que a rotina 1, e a rotina 3 apresentou as melhores estatísticas associadas aos modelos de validação cruzada. Para todos os casos, a rotina 3 produziu menores erros de predição e maiores valores de RPD.

Para o módulo de elasticidade, o modelo 18 apresentou melhor ajuste e menor erro padrão de validação cruzada e foi baseado na segunda derivada das absorbâncias correspondentes aos comprimentos de onda com maiores *loadings* no teste de Martens (WESTAD; MARTENS, 2000). Para a densidade básica, o tratamento que resultou em melhores ajustes (modelo 6, Figura 1) foi a primeira derivada.

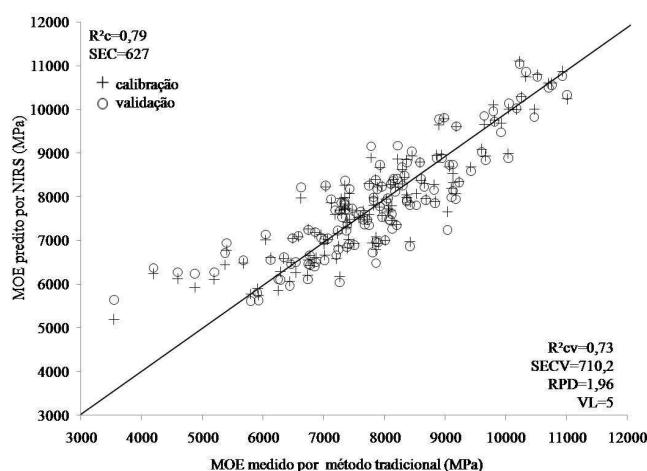


Figura 2. Valores de módulo de elasticidade medidos por método tradicional e valores preditos por espectroscopia no infravermelho próximo.

Figure 2. Values of modulus of elasticity measured by traditional methods and predicted by near infrared spectroscopy.

A figura 2 apresenta o gráfico que relaciona os valores do módulo de elasticidade (MOE) da madeira medidos por metodologia convencional e os valores preditos pelo modelo 18. Essa regressão apresentou um R^2_{cv} de 0,73 e erro padrão de validação cruzada de 710,2 MPa. Assim como para os outros, o valor de RPD (1,96) desse modelo é considerado satisfatório (SCHIMLECK *et al.*, 2003), e foram descartadas duas amostras anômalas. As estatísticas associadas ao modelo 12 (Figura 2) são compatíveis com aquelas encontradas por outros autores. Gindl *et al.* (2001) investigaram madeiras de *Larix decidua* Mill. e ajustaram modelos com R^2 de 0,98 e 0,96 na calibração e na validação cruzada, respectivamente. Schimleck *et al.* (2001) estudaram 69 amostras de *Eucalyptus delegatensis* provenientes de florestas nativas em Victoria, Austrália, e obtiveram calibrações com R^2 de 0,90 para módulo de elasticidade em flexão, e predição com R^2 de 0,88, com SEP de 1,59 GPa. Kelley *et al.* (2004) avaliaram seis tipos de madeira (*Pinus taeda* L., *Pinus palustris* Mill., *Pinus elliottii* Engelm., *Pinus echinata* Mill., *Pinus ponderosa* Dougl. ex Laws e *Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco) e ajustaram calibrações com R^2 variando de 0,81 a 0,89 e validações com R^2 de 0,81 a 0,90 para módulo de elasticidade em ensaio de flexão.

Os coeficientes da regressão dos modelos para densidade básica e módulo de elasticidade são apresentados na figura 3. A área cinza representa os comprimentos de onda que apresentaram maiores cargas de importância na calibração dos modelos usando o teste de Martens (WESTAD; MARTENS, 2000). Esses coeficientes de regressão permitem comparar quais grupos funcionais apresentaram maiores *loadings* nos modelos para essas propriedades. Fujimoto *et al.* (2008) apresentou em uma tabela os grupos funcionais presentes na madeira que interagem com a radiação no NIR. Segundo esses autores, os comprimentos de onda de 1366, 1548 e 1592 nm são as bandas de absorção que interagem com as regiões cristalinas da celulose, a banda 2140 nm mostra a interação da radiação NIR com as regiões amorfas da celulose e o comprimento de onda 1672 nm representa os grupos aromáticos presentes na lignina. As bandas de absorção significativas para a calibração da densidade básica da madeira estão de acordo com aqueles apresentados por Hein *et al.* (2009c), que avaliaram a robustez de modelos baseados em espectros no NIR para a predição da densidade básica em madeiras desconhecidas de *Eucalyptus*.

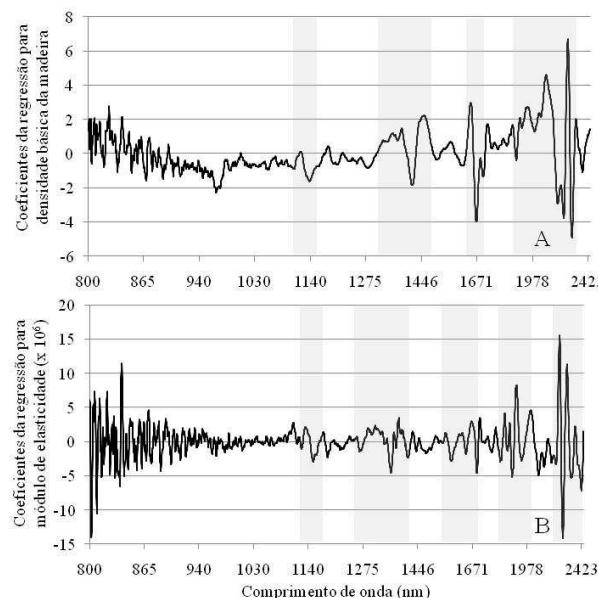


Figura 3. Bandas de absorção significativas de acordo com o teste de incerteza de Martens e coeficientes de regressão dos modelos para densidade básica (A) e módulo de elasticidade da madeira (B).

Figure 3. Significant absorption bands according to Martens' uncertainty test and regression coefficients of the models for basic density (A) and modulus of elasticity (B).

Alguns trabalhos demonstraram que os espectros medidos na face radial da madeira são mais informativos para a avaliação das propriedades mecânicas (FUJIMOTO *et al.*, 2008) e da densidade básica da

madeira (HEIN *et al.*, 2009c) pela técnica da espectroscopia no NIR. Nesta investigação, as faces transversais dos corpos de prova foram utilizadas para a medição dos espectros porque as faces radiais e tangenciais dos corpos de prova apresentaram manchas e marcas de identificação das amostras. A tinta usada para marcação das amostras poderia influenciar a magnitude da reflexão difusa da luz detectada pela esfera de integração do equipamento. Dessa forma, os resultados apresentados neste trabalho poderiam ter sido mais satisfatórios se as faces radiais pudessem ter sido usadas para medição dos espectros.

De forma geral, a aplicação de ferramentas quimiométricas resultou em melhorias expressivas nas estatísticas associadas às calibrações. No entanto a associação de forma simultânea dos três procedimentos sugeridos neste trabalho (tratamento matemático + descarte de anômalas + seleção de variáveis) otimizaram de forma satisfatória os modelos preditivos. Aplicados esses procedimentos, os modelos desenvolvidos mostraram-se mais robustos: o erro padrão da calibração e validação cruzada foram reduzidos, e o coeficiente de determinação (R^2) e a relação de desempenho do desvio aumentaram.

Para aplicação prática das calibrações baseadas em NIRS, Williams; Soberings (1993) classificam calibrações com valores de RPD entre 5 e 10 como adequadas para controle de qualidade, e acima de 2,5, como satisfatórias para previsões aproximadas em programas de melhoramento. Por outro lado, um RPD de 1,0 significa que o erro padrão da previsão e o desvio padrão dos valores de referência são iguais e o instrumento não é capaz de estimar o parâmetro com precisão a partir dessa calibração. Para utilizações no campo das ciências florestais, Schimleck *et al.* (2003) afirmam que um RPD maior que 1,5 é considerado satisfatório para leituras e previsões preliminares, e para seleção de árvores em programas de melhoramento, Schimleck; Evans (2004) consideram suficiente um RPD de 2,5.

CONCLUSÕES

- As calibrações baseadas em regressão dos mínimos quadrados parciais para correlacionar espectros medidos no infravermelho próximo com a densidade básica e o módulo de elasticidade da madeira apresentaram estatísticas satisfatórias.
- Os resultados indicam que a utilização de ferramentas de otimização, como o tratamento matemático dos espectros, a detecção e descarte de amostras anômalas e a seleção de comprimento de ondas, constituem procedimentos que otimizam de forma expressiva os modelos preditivos para essas propriedades.
- Para a densidade básica, a regressão com melhor ajuste foi baseada na primeira derivada da informação espectral combinada a seleção de variáveis espetrais pelo teste de Martens, apresentando na validação, cruzada, coeficiente de determinação de 0,78, erro padrão de 0,0298 g/cm³ e RDP de 2,15.
- No entanto, para o módulo de elasticidade, a calibração que apresentou estatísticas mais satisfatórias foi baseada na segunda derivada dos espectros selecionados pelo teste de incerteza de Martens, com R²cv de 0,73, SECV de 710,2 MPa e RDP de 1,96.
- Das 140 amostras utilizadas nessas simulações, duas (1,43% do total) foram consideradas anômalas, de acordo com o gráfico de resíduos de *student* e *valor de leverage* para a calibração das duas propriedades.
- O descarte de amostras anômalas deve ser realizado com bastante critério, pois a eliminação de amostras com grande desvio entre valor medido e predito dissimula a autenticidade dos resultados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, pela concessão da bolsa de doutorado pleno no exterior (Processo 200970/2008-9); à Empresa Plantar S.A., pela concessão das árvores; e à Empresa Vallourec & Mannesmann Tubes, pela aquisição das informações espetrais utilizadas para realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **D 143-94.** Standard methods of testing small, clear specimens of timber.. Denvers, 1997. 679 p. (Annual book of ASTM standards).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11941**. Madeira - determinação da densidade básica. Rio de Janeiro, 2003. 6 p.

BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVANT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a Eucalyptus breeding program. **Annals of Forest Science**, Les Ulis, v. 59, p. 479-490, 2002.

BIRKETT, M. D.; GAMBINO, M. J. T. Potential applications for Near Infrared Spectroscopy in the pulping industry. **Paper Southern Africa**, v. 11, n. 12, p. 34-38, 1988.

BRINKMANN, K.; BLASCHKE, L.; POLLE, A. Comparison of different methods for lignin determination as a basis for calibration of near-infrared reflectance spectroscopy and implications of lignoproteins. **Journal of Chemical Ecology**, New York, v. 28, n. 12, 2002.

BURGER, L. M.; RICHTER, H. R. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel, 1991. 154 p.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 808 p.

DELWICHE, S. R.; REEVES, J. B. The effect of spectral pretreatments on the pls modeling of agricultural products. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 12, p. 177-182, 2004.

FUJIMOTO, T.; KURATA, Y.; MATSUMOTO K.; TSUSHIKAWA, S. Application of near infrared spectroscopy for estimating wood mechanical properties of small clear and full length lumber specimens. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, n. 16, p. 529-537, 2008.

GEMPERLINE, P. **Practical Guide to Chemometrics**. 2. ed. Boca Raton: Taylor and Francis, 2006. 520 p.

GHASEMI, J.; NIAZI, A.; LEARDI, R. Genetic-algorithm-based wavelength selection in multicomponent spectrophotometric determination by PLS: application on copper and zinc mixture. **Talanta : an international journal of analytical chemistry**, London, v. 59, p. 311-317, 2003.

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

HEIN, P. R. G.; CAMPOS, A. C. M.; LIMA, J. T.; TRUGILHO, P. F.; CHAIX, G. Avaliação de propriedades mecânicas de Eucalyptus com o uso da espectroscopia no infravermelho próximo. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v.37, n.82, 2009a.

HEIN, P. R .G.; CAMPOS, A. C. M.; TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; CHAIX, G. Use of the near infrared spectroscopy to determine the density of the Eucalyptus wood. **Cerne**, Lavras, v. 15, n. 2, 2009b.

HEIN, P. R. G.; LIMA, J. T.; CHAIX, G. Robustness of models based on near infrared spectra to predict the basic density in Eucalyptus urophylla wood. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v.17, n.3, 2009c.

HEIN, P. R. G.; CAMPOS, A. C. M.; LIMA, J. T.; CHAIX, G. Uso da espectroscopia para avaliação de densidade básica e propriedades colorimétricas da madeira de 14 espécies. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRAS, 11., 2008, Londrina. **Anais do...** São Carlos: USP. Escola de Engenharia de São Carlos, 2008.

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

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

KELLEY, S. S.; RIALS, T. G.; GROOM, L. R.; SO, C-L. Use of Near Infrared Spectroscopy to predict the mechanical properties of six softwoods. **Holzforschung**, Berlin, v. 58, p. 252–260, 2004.

- LEARDI, R.; SEASHOLTZ, M. B.; PELL, R. J. Variable selection for multivariate calibration using a genetic algorithm: prediction of additive concentrations in polymer films from Fourier transform-infrared spectral data. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, n. 461, p. 189-200, 2002.
- NÄS, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and classification. **NIR Publication**, p. 344, 2002.
- PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 198-219, 2003.
- RAYMOND, C. A.; SCHIMLECK, L. R.; MICHELL, A. J.; MUNERI, A. Nondestructive sampling of *Eucalyptus globulus* and *E. nitens* for wood properties. III. Predicted pulp yield using near infrared reflectance analysis. **Wood Science and Technology**, New York, v. 35, p. 203-215, 2001.
- SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and differentiation of data by simplified least-squares procedures, **Analytical Chemistry**. Washington, n. 36, p. 1627-1639, 1964.
- SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R. Estimation of *Pinus radiata* D. Don tracheid morphological characteristics by near infrared spectroscopy. **Holzforschung**, Berlin, v. 58, p. 66-73, 2004.
- SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R.; JONES, P. D.; DANIELS, R. F.; PETER, G. F.; CLARK III, A. Estimation of microfibril angle and stiffness by near infrared spectroscopy using sample sets having limited wood density variation. **IAWA Journal**, Utrecht, v. 26, p. 175-187, 2005.
- SCHIMLECK, L. R.; DORAN, J. C.; RIMBAWANTO, A. Near infrared spectroscopy for cost-effective screening of foliar oil characteristics in a *Melaleuca cajuputi* breeding population. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 51, p. 2433-2437, 2003.
- SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R.; ILIC, J. Estimation of *Eucalyptus delegatensis* wood properties by Near Infrared Spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, Ottawa, v. 31, p. 1671-1675, 2001.
- SCHIMLECK, L. R.; MICHELL, A. J.; RAYMOND, C. A.; MUNERI, A. Estimation of basic density of *E. globulus* using near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, Ottawa, v. 29, p. 194-201, 1999.
- THUMM, A.; MEDER, R. Stiffness prediction of radiata pine clearwood test pieces using near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 9, p. 117-122, 2001.
- THYGESEN, L. G. Determination of dry matter content and basic density of Norway spruce by near infrared reflectance and transmission spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 2, p. 127-135, 1994.
- VIA, B. K.; SHUPE, T. F.; GROOM, L. H.; STINE, M. SO, C-H. Multivariate modelling of density, strength and stiffness from near infrared spectra for mature, juvenile and pith wood of longleaf pine (*Pinus palustris*). **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 11, p. 365-378, 2003.
- WESTAD, F.; MARTENS, F. Variable selection in near infrared spectroscopy based on significance testing in partial least square regression. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**. Sussex, v. 8, p. 117-124, 2000.
- WILLIAMS, P. C.; SOBERING, D. C. Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 1, n. 1, p. 25-33, 1993.
- WORKMAN, J.; WEYWER, L. **Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy**. Boca Raton: CRC Press, 2007. 332 p.