



EMYLLE VELOSO SANTOS COSTA

**VALIDAÇÃO DE MODELOS BASEADOS EM
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO PARA ESTIMATIVA DA
DENSIDADE BÁSICA DA MADEIRA**

LAVRAS – MG

2016

EMYLLE VELOSO SANTOS COSTA

**VALIDAÇÃO DE MODELOS BASEADOS EM ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA ESTIMATIVA DA DENSIDADE
BÁSICA DA MADEIRA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Utilização da Madeira como Matéria-Prima, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein
Orientador

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho
Coorientador

LAVRAS - MG
2016

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo (a) próprio (a) autor (a).**

Costa, Emylle Veloso Santos.

Validação de modelos baseados em espectroscopia no infravermelho próximo para estimativa da densidade básica da madeira / Emylle Veloso Santos Costa. – Lavras : UFLA, 2016.
77 p. : il.

Dissertação (mestrado acadêmico) –Universidade Federal de Lavras, 2016.

Orientador: Paulo Ricardo Gherardi Hein.

Bibliografia.

1. Madeira. 2. Densidade básica. 3. Espectroscopia no infravermelho próximo. 4. Fibra óptica. 5. Esfera de integração. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

EMYLLE VELOSO SANTOS COSTA

**VALIDAÇÃO DE MODELOS BASEADOS EM ESPECTROSCOPIA NO
INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA ESTIMATIVA DA DENSIDADE
BÁSICA DA MADEIRA**

**VALIDATION OF MODELS BASED ON NEAR INFRARED
SPECTROSCOPY TO ESTIMATE WOOD BASIC DENSITY**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, área de concentração em Utilização da Madeira como Matéria-Prima, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 19 agosto de 2016.

Prof. Dr. Paulo Fernando Trugilho (coorientador) UFLA

Profa. Dra. Livia Elisabeth Vasconcellos de S. Brandão UFLA

Profa. Dra. Priscila Ferreira de Sales IFMG

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein
Orientador

LAVRAS - MG

2016

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda sua benção e por me guiar nesta conquista do início ao fim.

Aos meus queridos pais, Telma Veloso e Eurico Costa por todo apoio, confiança, conselhos, orações, segurança, compreensão e pelo amor incondicional. Amo vocês!

A Vinício, meu namorado, pelo amor e carinho. Sempre me apoiando em tudo, dando-me força, conselhos e momentos de alegria. Mais uma vez estando presente nos momentos mais importantes da minha vida

Ao Dr. Paulo Hein, pela dedicação, ensinamentos, oportunidade em trabalharmos juntos, sempre me orientando de forma que eu pudesse crescer no meio acadêmico.

Ao Dr. Paulo Trugilho pela coorientação e ajuda na elaboração da dissertação.

À Maria Fernanda, Evelize, Luana e Raphaela, pela amizade, pela imensa ajuda, durante a realização do trabalho, pelo incentivo, conselhos e, também, pelos momentos de descontração. Vocês foram essenciais, meninas!

À equipe do Laboratório de Biomateriais por todo o auxílio durante a execução do trabalho.

Aos amigos e funcionários da CTM por todo o suporte durante o mestrado.

Ao Dr. José Reinaldo Silva pelo carinho e pelas brincadeiras descontraídas nos corredores da CTM.

Aos membros da banca de defesa, Dra. Lívia Brandão e Dra. Priscila Sales, pelas contribuições e melhorias na dissertação de mestrado.

Às instituições UFLA, CAPES e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, pela parceria e apoio que viabilizaram a realização de um sonho: obter o título de mestre.

Muito obrigada!

RESUMO

A densidade básica da madeira é fundamental para caracterização do material, pois tem relação direta com a sua qualidade. Além do método clássico, uma das formas rápidas de determiná-la é por meio da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR). Por possuir diversas vantagens, a técnica NIRS tem sido utilizada para determinar várias propriedades da madeira. Entretanto, mesmo apresentando resultados promissores, precisa ser melhor investigada para avaliar a robustez de suas estimativas. Dessa forma, o objetivo deste estudo foi desenvolver modelos de regressão, a partir de espectros no NIR, para estimar a densidade básica da madeira e verificar a sua robustez por meio de validações cruzadas e independentes. Inicialmente, os espectros no NIR foram obtidos por meio da via esfera de integração e fibra óptica, nas faces tangencial e radial, além da face transversal usinada por serra circular e de fita. Em seguida, determinou-se a densidade básica da madeira pelo método convencional em 278 corpos de prova de clones de *Eucalyptus* sp., com idade variando de 6 a 6,5 anos de idade. Os valores de densidade básica foram correlacionados com os espectros no NIR por meio da regressão dos mínimos quadrados parciais. Por fim, os modelos calibrados, com base nos diferentes tipos de espectros, foram validados e aplicados nas diferentes bases de dados. O melhor modelo para estimativa da densidade básica da madeira foi gerado a partir de espectros obtidos na face transversal usinada pela serra fita tanto na via esfera de integração ($R^2_{cv} = 0,88$ e $RPD = 2,97$) quanto na via fibra óptica ($R^2_{cv} = 0,74$ e $RPD = 2,01$). A aplicação dos modelos obtidos pela fibra óptica, na base de dados espectrais registrados pela esfera de integração, apresentou as melhores estimativas nas três faces dos corpos de prova, sendo a transversal usinada pela serra fita a que obteve melhor ajuste dos dados ($R^2 = 0,80$). Dessa forma, a espectroscopia no NIR foi eficaz, para estimar a densidade básica da madeira, utilizando espectros medidos nas três faces da madeira, usando as duas vias de aquisição. Em geral, estimativas precisas são geradas, quando espectros medidos pela via de aquisição fibra óptica são aplicados em modelos calibrados, a partir dos espectros registrados por esfera integradora, mas o contrário não ocorreu. A esfera de integração e a face transversal ou radial são as mais indicadas para medir espectros NIR e gerar modelos para estimativa da densidade básica de *Eucalyptus*.

Palavras-chave: Madeira. Densidade básica. Espectroscopia no infravermelho próximo. Fibra óptica. Esfera de integração.

ABSTRACT

The basic density of the wood is important for characterizing the material as it is directly related to its quality. In addition to the classical method, one of the quickest ways to determine it is by Near Infrared Spectroscopy (NIR). By having several advantages, NIRS technique has been used to determine various properties of wood. However, even with promising results, it needs to be further investigated to assess the robustness of its estimates. Thus, the aim of this study was to develop regression models from NIR spectra to estimate the basic density of wood and verify its robustness through cross and independent validations. Initially, the NIR spectra was obtained by an integrating sphere and optical fiber in the tangential and radial faces, besides the transversal faces produced by circular saw and band saw. Then determined the basic wood density by the conventional method in 278 wood samples of *Eucalyptus* sp. clones, aged 6 to 6,5 years old. The basic density values were correlated with the NIR spectra by means of partial least squares regression. Finally, the model calibrated on the basis of different types of spectra was validated and applied in different databases. The best model to estimate the wood density was generated from spectra obtained in the transversal face produced by band saw both the integrating sphere via ($R^2_{cv} = 0.88$ and $RPD = 2.97$) and via optical fiber ($R^2_{cv} = 0.74$ and $RPD = 2.01$). The application of the models obtained by optical fiber on the basis of spectral data recorded by integrating sphere presented the best estimates in the three faces of the samples, and the transversal face produced by the band saw that got better fit to the data ($R^2 = 0.80$). Thus, NIR spectroscopy is effective for estimating the wood density spectra measured using the three faces of the timber using the two acquisition pathways. In general, precise estimates are generated when spectra measured via acquisition optical fiber are applied on models calibrated from the spectra recorded by integrating sphere, but otherwise did not occur. The integrating sphere and the transversal or radial face are the most suitable way to measure NIR spectra and generate models to estimate the basic density of *Eucalyptus*.

Keywords: Wood. Basic density. Near-infrared spectroscopy. Fiber optic. Integrating sphere.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modos vibracionais de moléculas com poucos átomos.....	25
Figura 2 - Fluxograma com as etapas realizadas no trabalho.	39
Figura 3 - Espectrofotômetro no NIRS por transformada de Fourier e a medição dos corpos de prova via esfera de integração (A) e via fibra óptica (B).	42
Figura 4 - Aquisição dos espectros nas três faces dos corpos de prova: tangencial, radial, transversal usinado pela serra circular e transversal usinado pela serra fita	43
Figura 5 - Espectros de reflexão difusa obtidos nas vias de aquisição esfera de integração (A) e fibra óptica (B) e nas três faces da madeira.....	48
Figura 6 - Espectros de reflexão difusa obtidos nas vias de aquisição esfera de integração (A) e fibra óptica (B) e nas três faces da madeira com aplicação da primeira derivada.	49
Figura 7 - Valores de densidade básica da madeira determinados em laboratório e estimados pelos modelos 4 (esfera radial) e 8 (esfera transversal fita) da Tabela 3.	54
Figura 8 - Valores de densidade básica da madeira determinados em laboratório e estimados pelos modelos 12 (fibra radial) e 16 (fibra transversal fita) da Tabela 3.	55
Figura 9 - Gráfico de “scores” obtidos pela PCA aplicada às informações espectrais medidas nas três faces da madeira a partir da via esfera de integração.....	56
Figura 10 - Gráfico de “scores” obtidos pela PCA aplicada às informações espectrais medidas nas três faces da madeira a partir da via fibra óptica.	57

Figura 11 - Aplicação dos modelos obtidos a partir da esfera de integração na base de dados obtida por fibra óptica e vice-versa nas superfícies tangenciais (A – B) e radiais (C -D).....	58
Figura 12 - Aplicação dos modelos obtidos a partir da esfera de integração na base de dados obtida por fibra óptica e vice-versa nas superfícies transversais usinadas pela serra circular (E – F) e pela serra fita (G – H).....	59
Figura 13 - Aplicação dos modelos obtidos a partir da esfera de integração na base de dados obtida por fibra óptica e vice-versa nas superfícies tangenciais (A – B) e radiais (C -D) usando espectros tratados.	60
Figura 14 - Aplicação dos modelos obtidos a partir da esfera de integração na base de dados obtida por fibra óptica e vice-versa nas superfícies transversais usinadas pela serra circular (E – F) e pela serra fita (G – H) usando espectros tratados.	61
Figura 15 - Valores estimados pelos modelos na esfera de integração nas bases de dados da fibra óptica e vice-versa, com espectros originais.....	64
Figura 16 - Valores estimados pelos modelos na esfera de integração nas bases de dados da fibra óptica e vice-versa, com os espectros tratados.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Lista de países e os números de publicações entre 1990 e 2014 usando a palavra NIRS e madeira.....	22
Tabela 2 - Estudos utilizando o NIRS para estimar a densidade básica da madeira.	28
Tabela 3 - Calibrações e validações cruzadas para estimativa da densidade básica da madeira a partir de espectros no NIR obtidos por meio da esfera de integração e da fibra óptica.....	50
Tabela 4 - Estatística descritiva da aplicação dos modelos obtidos pela esfera de integração aplicado na base de dados obtida por fibra óptica e vice-versa nas três faces dos corpos de prova.	63

LISTA DE ABREVIATURAS

E.	Esfera de integração
F.	Fibra óptica
rd.	Radial
tg.	Tangencial
tvscir.	Transversal usinada pela serra circular
tvffit.	Transversal usinada pela serra fita

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral.....	15
2.2	Objetivos específicos.....	15
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	17
3.1	O gênero <i>Eucalyptus</i>	17
3.2	Importância da densidade básica da madeira.....	17
3.3	Espectroscopia no NIRS.....	20
3.4	Fundamentos da medição NIRS	22
3.5	Vantagens e desvantagens do uso do NIR	25
3.6	Caracterização tecnológica da madeira via NIRS	26
3.7	Estatística multivariada	29
3.7.1	Análise de componentes principais (PCA)	29
3.7.2	Regressão Multivariada	31
3.7.3	Calibração e validação	32
3.8	Otimização de modelos multivariados.....	34
3.8.1	Tratamento matemático.....	34
3.8.2	Seleção dos comprimentos de onda	35
3.8.3	Determinação do número de variáveis latentes	35
3.8.4	Identificação e descarte de “outliers”.....	36
4	MATERIAL E MÉTODOS	39
4.1	Origem do material e preparação das amostras.....	39
4.2	Aquisição dos espectros no NIR	40
4.3	Determinação da densidade básica	43
4.4	Estatística multivariada	43
4.5	Critérios para seleção das calibrações	44
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1	Dados de referência	47
5.2	Calibração e validação cruzada dos modelos.....	47
5.3	Aplicação dos modelos em outras bases de dados.....	57
6	CONCLUSÕES.....	67
	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

Indústrias do setor florestal investem cada vez mais em tecnologias com o intuito de otimizar a produção, diminuir custos, aumentar rendimento e obter maior retorno econômico possível. Para isso, priorizam o desenvolvimento de técnicas rápidas e eficientes para determinar algumas propriedades da madeira e para serem aplicadas no processo de produção destas indústrias.

A densidade básica da madeira é uma das propriedades mais importantes por estar relacionada com a sua qualidade. Uma madeira de alta qualidade é algo bastante requisitado pelas indústrias siderúrgicas, madeireiras e de polpa celulósica, pois interfere diretamente no produto final e, conseqüentemente, afeta o mercado consumidor. Dessa forma, determinar a densidade básica da madeira se tornou uma etapa crucial na rotina produtiva de empresas de base florestal. É justamente por ser uma prática comum que essas empresas demandam por métodos rápidos e confiáveis. Nesse sentido, os métodos não destrutivos podem ser uma alternativa viável para caracterização da madeira.

A espectroscopia do infravermelho próximo (NIRS) é um dos métodos não destrutivos que permite determinar diversas propriedades da madeira, como propriedades físicas, químicas, anatômicas e mecânicas, sendo aplicada em diversos setores florestais, agrícolas, farmacêutico, têxtil, indústria alimentícia, dentre outros.

A técnica NIRS é baseada na espectroscopia vibracional e mede a interação da radiação eletromagnética com as ligações químicas entre os elementos (átomos) presentes nas amostras. Possui a vantagem de ser rápida, não destrutiva, aplicada em um grande número de amostras em processos “*in-line*”, facilitando seu uso em campo.

As análises de informações espectrais obtidas pelo NIRS e o desenvolvimento de modelos preditivos podem ser ajustados, a partir de análises

convencionais de laboratório (método destrutivo) e, assim, ser possível estimar várias propriedades da madeira.

Mesmo em se tratando de uma técnica promissora e com grande potencial de aplicação, no meio industrial madeireiro, há, ainda, alguns estudos a serem desenvolvidos, para se entender melhor alguns aspectos da técnica NIRS, como, por exemplo, qual seria a melhor via de aquisição de leitura do material para, conseqüentemente, gerar espectros de qualidade.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a robustez de modelos baseados em espectros no infravermelho próximo para estimativa da densidade básica da madeira por meio de validações cruzadas.

2.2 Objetivos específicos

- a) Definir o melhor tipo de via de aquisição espectral para estimativa da densidade básica da madeira.
- b) Determinar qual o plano ortotrópico da madeira é mais adequado para estimar a sua densidade básica.
- c) Avaliar o efeito da qualidade da superfície amostral na calibração.
- d) Avaliar se espectros adquiridos por meio da esfera de integração podem ser aplicados em modelos calibrados a partir de espectros obtidos por fibra óptica e vice-versa.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 O gênero *Eucalyptus*

O eucalipto foi introduzido, no Brasil, em 1825, como planta ornamental no Jardim Botânico do Rio de Janeiro, mas foi inserido, para fins econômicos, em 1909, sendo utilizado na produção de dormentes ferroviários e, também, como lenha para movimentar locomotivas da época (BARRICHELO; FOELKEL; MILANEZ, 1975 citado por PIRES, 2007).

Eucalipto é a denominação vulgar das espécies vegetais do gênero *Eucalyptus*, pertencente à família *Myrtaceae* e contendo mais de 700 espécies. A maioria dessas espécies é originária da Austrália e um pequeno número de espécies ocorre, naturalmente, em territórios vizinhos da Nova Guiné e Indonésia e mais algumas espécies no sul das Filipinas. Possui a característica de ser adaptável a, praticamente, todas as condições climáticas, um dos motivos de existir enormes áreas plantadas de eucalipto no Brasil. É, ainda, um gênero de fácil dispersão pela sua alta capacidade de regeneração por brotação (OLIVEIRA et al., 1999; PEREIRA et al., 2000).

As excelentes características do eucalipto, tais como o elevado crescimento volumétrico, potencial para produzir madeira com fuste retilíneo, tolerar cortes sucessivos, facilidade em programas de manejo e melhoramento, facilidade na propagação vegetativa, adaptado a várias condições ambientais e ampla aceitação no mercado econômico têm feito do eucalipto uma cultura de alta relevância no Brasil, sendo, amplamente, utilizado como matéria-prima para indústrias siderúrgicas, madeireiras e de polpa celulósica.

3.2 Importância da densidade básica da madeira

Ferreira, em 1968, foi responsável pelo primeiro estudo sobre a variação da densidade em eucalipto no Brasil. Ele observou uma grande variabilidade entre duas espécies de eucalipto. A partir desse resultado, o autor recomendou

que os programas de melhoramento levassem em conta a densidade básica como parâmetro para selecionar árvores matrizes (RIBEIRO; ZANI FILHO, 1993).

A densidade básica é o tipo de densidade que melhor estabelece critérios de comparação, uma vez que determina a massa anidra ou seca em estufa contida em unidade de volume verde, sendo duas condições muito estáveis na madeira (KOLLMANN, 1959).

A densidade básica é uma propriedade física da madeira resultante da combinação de vários fatores, como dimensões das células, composição química, volume de vasos, proporção de lenho inicial e tardio, arranjo dos vários tipos de células que compõem a estrutura da madeira, dentre outros (BARRICHELO; BRITO, 1979). Por esses fatores, está intimamente ligada à qualidade da madeira. Entretanto não pode ser utilizada, para ditar a qualidade da madeira de forma isolada, pois outras características, também, contribuirão para a melhor caracterização e definição de uso. A densidade básica pode variar em função de fatores como idade, espécie, procedência, local de origem, material genético, características ambientais e práticas silviculturais (SHIMOYAMA; BARRICHELO, 1991; TOMAZELLO FILHO, 1985;). Todavia a densidade básica é mencionada como um dos parâmetros mais importantes, quando o objetivo é utilizar a madeira como matéria-prima, para fins industriais ou energéticos. Em virtude dessas razões, tem-se encontrado vários estudos sobre o assunto por ser uma propriedade de fácil determinação, por ter correlação com outras propriedades inerentes à madeira e, também, pelo método de determinação ser de baixo custo (MENDES et al., 2004; PADUA, 2009).

A densidade básica da madeira tem variações entre espécies, entre árvores de uma mesma espécie e dentro de uma mesma árvore tanto no sentido da base para o topo como no sentido da medula para a casca, sendo de grande importância o estudo da sua variação no sentido medula casca na utilização

tecnológica da madeira (BARRICHELO, 1982; MENDES et al., 2004). Contudo o mais interessante e que influenciaria obter propriedades tecnológicas mais uniformes seria conseguir uma menor variação possível da densidade, ao longo do tronco de uma mesma árvore, pois, assim, a madeira teria melhores resultados nas operações de processamento e seria adequada para usos que priorizam um material homogêneo e com menor alteração nas propriedades físico-mecânicas, como, por exemplo, na produção de painéis, produção de carvão e na indústria de papel e celulose (OLIVEIRA; HELLMEISTER; TOMAZELLO FILHO, 2005).

O material genético a ser escolhido para uma determinada finalidade pode ser definido por meio da densidade básica. Na produção de carvão vegetal para siderurgia, a densidade básica afeta a produção dos fornos de carvão, pois madeira mais densa produz carvão de alta densidade o que é uma vantagem, para alguns usos no mercado comercial, além disso, para um determinado volume de forno, uma madeira mais densa resulta em uma maior produção em peso (BRITO, 1993). No caso das fábricas de polpa celulósica, a densidade básica é bastante utilizada por ser de fácil medição, auxiliar no controle do processo de polpação e tem potencial de diferenciar os produtos, sendo assim, a densidade é uma das variáveis de maior impacto na capacidade e no custo de produção da polpa celulósica (FONSECA; OLIVEIRA; SILVEIRA, 1996; THIERSCH et al., 2006). Na área do manejo de florestas, a densidade, também, tem grande influência, uma vez que auxilia na idade de corte da espécie pelo fato de ocorrer o seu desenvolvimento ao longo dos anos de plantio (RIBEIRO; ZANI FILHO, 1993).

Diversas empresas florestais, em distintas áreas, visam produzir madeira de alta qualidade e, por isso, a densidade básica é uma propriedade importante a ser determinada em vários processos industriais.

3.3 Espectroscopia no NIRS

Define-se espectroscopia como toda técnica que utiliza curta radiação incidente em uma amostra de forma a caracterizar propriedades físico-químicas por meio da transmissão, reflexão ou absorção da radiação eletromagnética. Essa radiação consiste na transmissão de energia na forma de onda por meio da associação entre dois campos: o elétrico e o magnético. A radiação incidente pode ser espalhada com diferentes energias ou comprimentos de onda (PASQUINI, 2003).

O olho humano só consegue enxergar uma pequena faixa de frequências, que é a região do visível do espectro da radiação eletromagnética.

A região do infravermelho é dividida em três regiões, o infravermelho distante, médio e próximo, visto que cada uma é utilizada para uma determinada finalidade. A região do infravermelho próximo recebe essa denominação por ser a região próxima do visível e que possui menor comprimento de onda das três regiões de infravermelho (BURNS; CIURCZAK, 2008).

A espectroscopia do infravermelho próximo ou “*Near-Infrared Spectroscopy*” (NIRS) baseia-se na medição da intensidade da absorção/reflexão de luz na região do infravermelho próximo, compreendida na faixa de comprimento de onda de 750 a 2500 nm (SHEPPARD; WILLIS; RIGG, 1985). É possível realizar análises tanto quantitativas quanto qualitativas utilizando o NIRS.

A região do infravermelho próximo foi descoberta, em 1800, pelo astrônomo Frederick William Herschel, ao realizar experimentos na refrangibilidade dos raios invisíveis do sol e, ao investigar os poderes das cores prismáticas, a fim de aquecer e iluminar objetos (SCHWANNINGER; RODRIGUES; FACKLER, 2011). Herschel analisou o que acontecia com a temperatura quando atingiu o fim da região da cor vermelha visível da luz dispersa. Observou, ainda, o que aconteceu com a temperatura ao colocar o

termômetro além desse ponto e notou que a temperatura continuava a aumentar. Herschel denominou essa região encontrada além do vermelho de infravermelho. Mesmo a radiação do infravermelho próximo tendo sido descoberta antes do infravermelho médio, foi essa última região que teve maior aceitação, uma vez que havia grande dificuldade em extrair informações relevantes no infravermelho próximo pelo fato das bandas de absorção serem produtos de sobretons e da combinação de bandas fundamentais. A região espectral do NIR só começou a ser apresentada em um artigo de Wetzel cujo título era “*Near-Infrared Reflectance Analysis - Sleeper Among Spectroscopic Techniques*”, publicado em 1983. A década dos anos 80 foi o auge da técnica NIR, contemplando grande quantidade de trabalhos publicados que abordaram o assunto (PASQUINI, 2003).

Na indústria, os primeiros trabalhos com interesse em utilizar a espectroscopia do infravermelho próximo como ferramenta de análise foram desenvolvidos por um grupo de pesquisadores do professor Karl Norris, pertencente ao grupo de pesquisa do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (PASQUINI, 2003). Porém as limitações existentes, na época, não permitiram o uso mais amplo do infravermelho próximo, algo que já é observado, atualmente, em diversos setores industriais, como na agricultura, biocombustível, combustível fóssil, indústria de polímeros, fármacos e têxtil (SHENK; WESTERHAUS, 1993; WOLD, 1978).

Pela enorme aceitação e por ser algo promissor para as pesquisas, surgiu, em 1993, o “*Journal of Near Infrared Spectroscopy*”, primeiro periódico totalmente dedicado a esse tema (PASQUINI, 2003).

No Brasil, as primeiras colaborações para aplicação da espectroscopia NIRS foram, em 1991, na área agrícola. Outras utilizações do NIRS podem ter sido realizadas, na época, mas não foram relatadas (TSUCHIKAWA; KOBORI, 2015).

Os anos de 2010 e 2011 são considerados o auge das publicações de estudos, utilizando a palavra-chave NIRS e madeira; em 2011, os números de publicações chegaram próximos de 52. Já, em 2014, houve um decréscimo desse número, chegando a, aproximadamente, 31 publicações. Entre 1990 e 2014, países como Estados Unidos, Japão, Austrália e China se destacaram como os principais países no desenvolvimento de pesquisas sobre a técnica NIRS. O Brasil ocupou a sexta colocação no quesito número de publicações (TSUCHIKAWA; KOBORI, 2015). A produção científica brasileira, nesse campo, ainda, é muito pequena quando comparada aos trabalhos internacionais. Entretanto a técnica já vem sendo bastante aplicada em diversos setores (TABELA 1).

Tabela 1 - Lista de países e os números de publicações entre 1990 e 2014 usando a palavra NIRS e madeira.

País	Número de publicações
Estados Unidos	139
Japão	65
Austrália	59
República Popular da China	51
Áustria	46
Brasil	42
Suécia	32
França	27
Alemanha	25
Portugal	18
Canadá	18

Fonte: Adaptado de Tsuchikawa e Kobori (2015).

3.4 Fundamentos da medição NIRS

A técnica NIRS é fundamentada na espectroscopia vibracional e, assim, mede a interação da radiação eletromagnética com as ligações químicas entre átomos presentes na amostra (NAES et al., 2002). A radiação, ao interagir com a

amostra, poderá ser absorvida, transmitida ou refletida e essa interação só ocorrerá, se houver ressonância entre a onda eletromagnética e o campo elétrico gerado pela oscilação da ligação química, ou seja, a molécula pode absorver radiação, quando as vibrações entre suas ligações moleculares ocorrerem na mesma frequência da onda da radiação incidente (PASQUINI, 2003). Dessa forma, o princípio do método é a absorção seletiva da luz pelos compostos químicos existentes na amostra que será estudada (BAILLÈRES; DAVRIEUX; HAM-PICHAVANT, 2002).

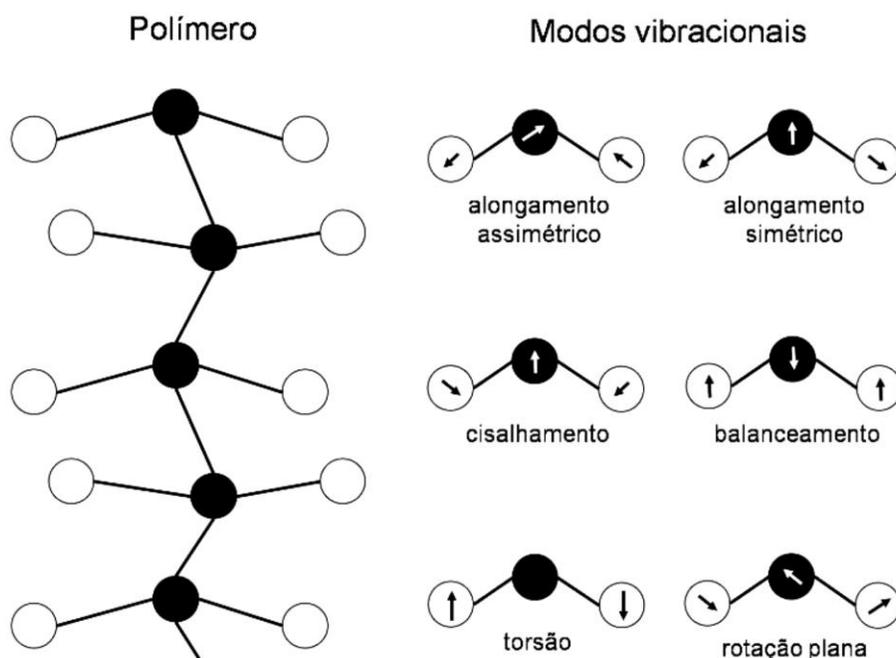
A espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) pode ser desenvolvida por meio de vários equipamentos. Um desses equipamentos disponíveis no mercado e utilizados na espectroscopia é o espectrofotômetro por transformada de Fourier que funciona com base em uma operação matemática conhecida como transformada de Fourier e permite associar a intensidade luminosa registrada à frequência da radiação, passando a informação ao comprimento de onda e, assim, gerando o espectro (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 1998). É um dos instrumentos que melhor combinam as características, em termos de comprimento de onda, com precisão e exatidão, além disso, possui a vantagem da alta velocidade, para fazer aquisição dos dados, uma vez que faz detecção simultânea de todos os comprimentos de onda (NISGOSKI, 2005).

O equipamento emite radiação sobre o material em estudo e os sensores presentes nesse equipamento percebem as variações nas vibrações moleculares dos constituintes químicos que compõem as amostras (PASQUINI, 2003). Esses constituintes absorvem, refletem e transmitem a radiação incidida. A aquisição dos espectros no infravermelho próximo é feita em modo de reflexão difusa que ocorre, quando uma luz incide sobre uma matriz irregular. Essa luz penetra no material e reflete gerando informações espectrais e a interação amostra-radiação

dependerá do tipo de material utilizado, pois cada material apresentará uma resposta espectral específica (GIORDANENGO, 2005; HEIN, 2008)

As moléculas são compostas por átomos os quais podem apresentar vários tipos de modos vibracionais, são eles: alongamento simétrico e assimétrico, tesoura, balanço, torção, abano de leque, dentre outros (FIGURA 1). A molécula, ao absorver radiação na região do infravermelho, sofre alterações no estado energético das suas ligações. O movimento dos átomos da molécula tem relação com a sua energia (BURNS; CIURCZAK, 2008). Assim, para ocorrer variação nessa energia, é necessário que varie a frequência de vibração entre os átomos. A mudança da frequência da vibração de uma ligação está associada ao comprimento de onda da radiação que incidiu sobre a molécula. Portanto a radiação incidente será absorvida quando a luz e a ligação estiverem na mesma frequência (ANTTI et al., 2000). Desse modo, a quantidade de luz absorvida, refletida ou transmitida pelo material consiste em faixas de sobreposição e bandas de combinação de vibrações fundamentais equivalentes aos constituintes químicos presentes na amostra (HEIN, 2008; PASCOAL NETO et al., 2005).

Figura 1 - Modos vibracionais de moléculas com poucos átomos.



Fonte: Burns e Ciurczak (2008).

3.5 Vantagens e desvantagens do uso do NIR

A técnica NIRS, como toda técnica em estudo, para ser aplicada em ambiente industrial, apresenta vantagens e desvantagens, pois poderá estar sujeita a diversas condições do local em que será utilizada, da propriedade a ser determinada, bem como do material em que será aplicada.

O NIRS é um método não destrutivo, uma vez que não exige preparação inicial da amostra, para ser utilizada no espectrofotômetro, mas, para algumas aplicações, faz-se necessária a produção de corpos-de-prova ou de outros tipos de amostra. Porém, mesmo após análises realizadas pelo NIR, as amostras podem ser reutilizadas para outras diversas análises (HEIN; LIMA; CHAIX, 2009). Outra vantagem é ser um método rápido na aquisição dos espectros, cerca

de 30 segundos, para fazer a leitura do material e, dessa forma, é possível obter o resultado das análises em poucos segundos, o que viabiliza a aplicação do NIRS em processos “*in-line*”, permitindo determinar inúmeros parâmetros, simultaneamente, além de aumentar o rendimento da produção e reduzir custos em um processo industrial (BURNS; CIURCZAK, 2008). Permite o uso em campo, realizando medida “*in loco*” e “*in natura*” utilizando sondas conectadas ao equipamento por meio de fibras ópticas. Não faz uso de reagentes tóxicos, a aplicação pode ser feita, universalmente, possui boa precisão na determinação de propriedades da madeira e consegue estimar características físicas, químicas, mecânicas e anatômicas, simultaneamente, o que garante praticidade na aplicação (ANTTI et al., 2000; PASQUINI, 2003).

Uma das desvantagens está na etapa de calibração, visto que essa etapa depende dos métodos destrutivos, o que requer maior tempo para as análises. A calibração consiste em utilizar dados de análises laboratoriais convencionais e correlacionar os dados espectrais com as características da amostra. É, também, um método sensível às variações do ambiente como temperatura, umidade relativa do ar e outras alterações próprias do ambiente, que podem afetar a eficiência da aplicação da espectroscopia em processos industriais. Também é sensível a características da amostra, como granulometria, umidade e heterogeneidade. Alguns desses problemas podem ser corrigidos aplicando tratamentos aos dados espectrais para otimizar a calibração (HEIN; LIMA; CHAIX, 2009).

3.6 Caracterização tecnológica da madeira via NIRS

As propriedades tecnológicas da madeira e de seus derivados podem ser determinadas por meio de vários métodos, que, na maioria das vezes, são destrutivos. Apesar de esses métodos oferecerem resultados confiáveis para avaliação da qualidade da madeira, muitas vezes, são técnicas onerosas e que

demandam tempo. O uso do NIRS tornou-se um método rápido e eficaz na caracterização tecnológica da madeira.

Desde a década de 80, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos para estimar diversas propriedades. Há estudos que estimaram propriedades químicas da madeira, como celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos (ALVES et al., 2012; SILVA et al., 2013). Há estudos, também, com aplicação do NIRS no setor de celulose e papel (MEDER et al., 2011; TYSON et al., 2012), durabilidade natural (GIERLINGER et al., 2003; JONES et al., 2011) e classificação de madeira (COOPER et al., 2011; ESPINOZA; HODGE; DVORAK, 2012).

Alguns estudos têm sido realizados usando a espectroscopia do infravermelho próximo para estimar propriedades físicas, mecânicas e anatômicas da madeira. Isso só é possível porque o método é baseado na espectroscopia vibracional e, portanto tem relação direta com os constituintes químicos da amostra. A densidade, por exemplo, não é característica química, mas a expressão dessa propriedade pode sofrer alguma influência da constituição química que compõe a amostra (TSUCHIKAWA; KOBORI, 2015).

Há vários outros trabalhos associando a técnica NIRS com as propriedades tecnológicas da madeira, como a densidade básica (FUJIMOTO; KOBORI; TSUCHIKAWA, 2012), resistência mecânica (SCHIMLECK et al., 2011; XU et al., 2011), ângulo de microfibrila (HEIN, 2012; SUN et al., 2011) e morfologia das fibras (MEDER; THUMM; MARSTON, 2003; SCHIMLECK; EVANS, 2004), comprimentos de fibras e dimensões da parede celular (HAUKSSON et al., 2001; SCHIMLECK; EVANS, 2004), umidade (EOM et al., 2013; WATANABE; MANSFIELD; AVRAMIDIS, 2011) e diferenciação entre cerne e alburno (PFAUTSCH et al., 2012).

Na Tabela 2 estão alguns dos estudos que foram realizados aplicando a técnica NIRS para estimar a densidade básica da madeira.

Tabela 2 - Estudos utilizando o NIRS para estimar a densidade básica da madeira.

Objetivo do estudo	Espécie	Modelo estatístico		Referência
		R ² cv	RPD	
Aplicar a técnica NIRS para rápida predição da densidade básica da madeira	<i>Eucalyptus</i> sp.	0,95	3,4	Viana et al. (2009)
Desenvolver modelos de calibração por meio do NIRS para estimar a densidade básica	<i>Eucalyptus</i> sp.	0,56 - 0,97	1,1 - 4,7	Viana et al. (2010)
Avaliar a eficiência do NIRS para estimar a densidade básica	<i>Eucalyptus grandis</i> e <i>E. urophylla</i>	0,74 - 0,86	1,9 - 2,7	Hein, Lima e Chaix (2009)
Desenvolver modelos de regressão para predição da densidade básica	<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	0,91	3,3	Inagaki et al. (2010)
Estimar densidade básica de madeira de <i>Eucalyptus</i> usando NIRS	<i>Eucalyptus grandis</i> x <i>E. urophylla</i>	0,78 - 0,79	2,14 - 2,23	Hein (2012)
Analisar o NIRS aplicado à predição da densidade básica	<i>Eucalyptus grandis</i>	0,74	2,29	Rosso et al. (2013)

Fonte: Do autor (2016).

R²cv – coeficiente de determinação da validação cruzada; RPD – relação de desempenho do desvio.

Com o avanço da tecnologia, do conhecimento dessa técnica e das pesquisas científicas, o NIRS tem se mostrado bastante eficiente na caracterização tecnológica da madeira.

3.7 Estatística multivariada

O uso crescente de métodos multivariados na área da química proporcionou o surgimento da área de pesquisa denominada quimiometria e envolve, dentre outros métodos, a estatística multivariada.

A quimiometria é a ciência que utiliza métodos matemáticos, estatísticos e informáticos, tendo como objetivo extrair a informação obtida por meio de dados analíticos (GELADI; DAVIES; WILLIAMS, 1995).

A estatística multivariada é primordial, quando se faz investigação científica, em várias áreas de conhecimento, inclusive, na ciência florestal. As técnicas e métodos dessa estatística consideram todas as variáveis de forma conjunta, em que as relações entre essas variáveis sejam exploradas e os resultados obtidos mais coerentes (FERREIRA, 2008).

A aplicação da técnica NIRS dependerá do desenvolvimento de métodos capazes de manipular e explicar da melhor forma possível os dados obtidos nas análises. Segundo Pasquini (2003), a estatística multivariada dos dados está, totalmente, associada com a técnica NIRS. O objetivo dessas análises multivariadas é desenvolver modelos capazes de prever uma determinada propriedade, ou seja, é extrair a informação desejada por meio de dados analíticos (GELADI; DAVIES; WILLIAMS, 1995).

3.7.1 Análise de componentes principais (PCA)

A técnica mais aplicada no NIRS para realizar análises qualitativas é a análise de componentes principais (PCA) (NAES et al., 2002).

Muitas vezes, o resultado de um experimento envolve grande número de variáveis, mas nem todas são importantes, para explicar a característica de

interesse, adicionando pouca informação à interpretação dos resultados. Por isso, uma menor quantidade de variáveis pode ser suficiente pelo fato de conter informações mais expressivas. Um dos meios de reduzir o número de variáveis é o da PCA, pela sua capacidade de condensar os dados e obter combinações com as melhores interpretações das variáveis de interesse (BROWN, 1995). Quando a PCA é aplicada a um conjunto de variáveis, o conjunto original será substituído por um novo conjunto de variáveis, as componentes principais (PC). A principal característica desse novo conjunto gerado é ser não correlacionado, ou seja, possuir ortogonalidade (MOITA NETO; MOITA, 1998). A vantagem desse novo conjunto de componentes principais é a redução da dimensão da matriz dos dados sem perder nenhuma informação relevante, uma vez que o novo conjunto de variáveis concentra grande parte das informações em poucas variáveis (HEIN; LIMA; CHAIX, 2009).

As componentes principais são determinadas segundo o critério de máxima variância. Cada componente principal subsequente descreve um máximo de variância e não é modelada para formar a componente anterior. Logo a primeira PC possui mais informações que a segunda PC e, assim, sucessivamente. Todas as componentes juntas em um modelo fornecem 100% de variância (CARNEIRO, 2008).

Segundo Centner e Massart (1996) citado por Hein (2008), cada componente principal é construída a partir da combinação linear das variáveis originais e os coeficientes dessa combinação linear são chamados de “*loadings*”. Os “*loadings*” fornecem a direção dos eixos e mostram quais variáveis têm maior influência na combinação linear de cada PC.

No novo sistema de eixo das componentes principais, as novas coordenadas das amostras são chamadas de “*scores*” (BRERETON, 2000).

3.7.2 Regressão Multivariada

Dentre os métodos estatísticos utilizados para criar modelos relacionando as variáveis espectroscópicas e o valor da propriedade de interesse, pressupondo uma relação linear, tem-se a regressão linear múltipla (MLR), regressão dos componentes principais (PCR) e a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) (PASQUINI, 2003).

A metodologia PLS foi desenvolvida por Herman Wold, no campo da economia, em 1960. Em seguida, Harold Martens e Swante Wold divulgaram o método aplicando-o em sistemas químicos. O PLS tem a característica em utilizar PCA nos dados de entrada e saída a fim de potencializar a covariância entre ambos. É um método que garante que a informação modelada esteja, diretamente, associada à propriedade de interesse (GEMPERLINE, 2006; HEIN, 2008).

No PLS a matriz de dados é decomposta em duas matrizes, de “*loadings*” e *scores*. Durante o processo de obtenção do modelo PLS, podem ocorrer algumas distorções das “*loadings*”, fazendo com que percam a ortogonalidade e, conseqüentemente, ocasione pequena redundância de informações. Essa redundância intensifica a relação linear entre os “*scores*” e a distorção de ortogonalidade entre as componentes principais, fazendo com que passem a ser chamadas de variáveis latentes (BEEBE; PELL; SESASHOLTZ, 1998; BURNS; CIURCZAK, 2008).

A principal vantagem em utilizar a PLS é a sua robustez, isto é, adicionar ou retirar amostras do conjunto de calibração não irá alterar os parâmetros do modelo de forma significativa e os resultados, ainda, serão confiáveis. Isso permite o uso da PLS, em processos industriais, em que há frequentes mudanças nos parâmetros que envolvem o processo produtivo. Dessa forma, é possível acrescentar ou retirar amostras sem causar modificações no modelo, inicialmente, criado (GELADI; KOWALSKY, 1986).

3.7.3 Calibração e validação

A etapa de calibração é a parte crítica, mas também fundamental da técnica NIRS. A calibração consiste em utilizar os dados das análises convencionais de laboratório (métodos destrutivos) e verificar se há interdependência entre os espectros NIR com as características das amostras estudadas, ou seja, o objetivo é encontrar o melhor modelo que demonstre melhor essa correlação. A matriz de espectros é decomposta em “*loadings*” (matriz de variações dos espectros) e “*scores*” (posição das amostras) (GELADI; KOWALSKY, 1986). Portanto o processo de calibração é, basicamente, obter um modelo estatístico que relacione a informação obtida pelo espectrofotômetro com a propriedade de interesse.

Para a etapa de calibração ser bem sucedida, é importante que a amostra represente todo o conjunto de variabilidade existente na população e que as análises convencionais de laboratório tenham exatidão (PASQUINI, 2003).

A calibração pode ser feita a partir da regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS). Na calibração usando PLS, um grupo de variáveis dependentes (Y) se relaciona com outro grupo de variáveis independentes (X), que são combinações lineares obtidas via componentes principais. Desse modo, as informações das medidas espectrais e das propriedades de interesse são utilizadas, ao mesmo tempo, na etapa de calibração (GELADI; KOWALSKY, 1986).

Após a calibração do modelo para a propriedade de interesse, a precisão da calibração é testada por meio da validação. Portanto o processo de criação do modelo é composto pelas etapas de calibração e validação. A validação é o passo final no desenvolvimento de um modelo quantitativo. O melhor modelo deve gerar boas previsões tanto nas amostras usadas na calibração quanto nas amostras do conjunto de validação (PASQUINI, 2003). Essa etapa de validação é essencial, pois seus resultados indicarão se o modelo será adequado ou não

para determinar a propriedade desejada. Dessa forma, a validação do modelo pode ser realizada por meio da validação externa ou da validação cruzada.

A validação externa é caracterizada por utilizar um conjunto distinto de amostras do conjunto original que foi usado na etapa de calibração. É o método mais simples, porém necessita de outro conjunto de amostras, o que pode aumentar o custo e o tempo gasto para efetuar o procedimento. É importante que as amostras tenham as mesmas características que aquelas usadas na etapa de calibração. Nas amostras da validação externa, também, são realizadas análises convencionais de laboratório, formando o lote de validação. Dessa forma, a calibração é usada, para estimar o valor das propriedades do lote de validação, com base nos espectros NIRS, sendo possível comparar os valores estimados com os valores obtidos nas análises de laboratório (BURNS; CIURCZAK, 2008; HEIN, 2008).

Na validação cruzada as amostras que serão usadas na validação são as mesmas utilizadas na etapa de calibração. Algumas amostras da etapa de calibração são separadas, constrói-se o modelo com as amostras restantes e a previsão é feita com relação às amostras, inicialmente, separadas. Esse procedimento é realizado em cada amostra ou subconjunto de amostras até que todo conjunto de dados do lote de validação seja estimado. É um tipo de validação recomendada quando o número de amostras for limitado ou quando o custo das análises de laboratório for elevado (PASQUINI, 2003; SOTELO, 2006).

Portanto, na etapa de calibração, são encontradas relações entre as medidas físicas (matriz X, variáveis independentes) e as propriedades de interesse (matriz Y, variáveis dependentes). Na etapa de validação, avalia-se a eficiência do modelo estatístico aplicado a um segundo conjunto de amostras. Os dados usados nesta fase recebem o nome de conjunto de previsão (MILAGRES, 2009).

Em resumo, amostras com dados das análises convencionais feitas em laboratório são analisadas pelo espectrofotômetro. Em seguida, valores de absorvância, informação obtida por meio do equipamento e os valores convencionais são utilizados para calcular os parâmetros da calibração do modelo estatístico. Feito isso, o modelo é validado e usado na etapa de previsão, em que valores convencionais de amostras desconhecidas são estimados após a mensuração dos valores de absorvância dessas amostras.

3.8 Otimização de modelos multivariados

Vários fatores podem influenciar durante as etapas de aquisição, manipulação, preparação ou condicionamento dos dados obtidos pela técnica NIRS. Esses fatores incluem as condições em que os espectros foram adquiridos, o tipo de material utilizado, método de amostragem, resolução espectral adotada, comprimento de onda, entre outros. Tais variações podem dar origem a amostras anômalas, à presença de ruídos e a informações superpostas de espécies de interesse (COSTA FILHO, 2003; HEIN; LIMA; CHAIX, 2009). Os tratamentos são importantes para garantir uma calibração segura, pois afetam, diretamente, na sua qualidade (GIORDANENGO, 2005). Os mais importantes são: tratamento matemático, seleção do comprimento de onda, definição do número de componentes principais, identificação e descarte de “*outliers*”.

3.8.1 Tratamento matemático

Distorções e erros no modelo podem ser evitados, uma vez que uma parte da informação espectral pode não estar correlacionada com a propriedade de interesse investigada. O objetivo do tratamento é remover, reduzir ou padronizar informações irrelevantes e, conseqüentemente, melhorar a qualidade do sinal na calibração, removendo as imperfeições presentes nos espectros originais, sem alterar as informações contidas neles (NAES et al., 2002). É uma

questão importante para fazer a correta interpretação dos dados. Um dos tratamentos matemáticos utilizados é o cálculo da derivada.

A primeira derivada é bastante utilizada em espectros originais obtidos a partir da madeira e consiste em melhor definir picos sobrepostos, em uma mesma região e fazer a correção de linha de base, em espectros de madeira, em consequência da morfologia das partículas. Dessa forma, informações contidas nos diferentes comprimentos de onda são acentuadas. Entretanto os ruídos, também, são evidenciados, o que compõe uma desvantagem desse tratamento (MARTENS; TORMOD, 1989).

3.8.2 Seleção dos comprimentos de onda

A seleção do comprimento de onda tem a finalidade de remover a região espectral que não é relevante a fim de melhorar o desempenho do modelo de calibração. Regiões específicas do espectro são selecionadas, quando a colinearidade não é tão significativa, gerando modelos mais estáveis e sendo possível, também, interpretar as relações existentes entre o modelo de calibração e a composição da amostra. Assim, eliminam-se as regiões muito ruidosas com informações irrelevantes (BORGES NETO, 2005).

É comum a seleção de faixas espectrais para explicar variáveis de interesse. Algumas faixas são mais informativas para determinados componentes químicos e permitem minimizar erros do modelo de calibração (GHASEMI; NIAZI; LEARDI, 2003).

3.8.3 Determinação do número de variáveis latentes

O número de variáveis latentes (LV) tem forte influência nos resultados da calibração e sua determinação é importante, quando se utiliza a técnica de calibração baseada no método PCA, como é o caso do PLS. A redução do número de variáveis latentes produz um modelo mais robusto, mais fácil de ser interpretado e com melhor desempenho nas previsões. Entretanto é importante

ficar atento ao número que será determinado, uma vez que uma quantidade baixa de LV pode causar o efeito de “*underfitting*” e não aproveitar toda a informação, por remover variáveis importantes contidas no espectro, produzindo resultados não satisfatórios. Todavia um número alto de LV, utilizado na calibração poderá causar o efeito de “*overfitting*”, provocando ruídos na construção do modelo e, assim, ocasionar problemas na predição (MARTENS; TORMOD, 1989; PASQUINI, 2003). De acordo com Barthus (1999), o número ideal é o que resulta na menor variância residual da validação e o método mais utilizado é o da validação cruzada.

Um critério geral, amplamente empregado para definir o número variáveis latentes, é a utilização daquelas variáveis que conseguem sintetizar uma variância acima de 70% (LOPES, 2001).

3.8.4 Identificação e descarte de “*outliers*”

Pode-se definir “*outliers*” como elementos muito diferentes do restante do conjunto de dados, com elevados resíduos e, por isso, é necessário identificá-los e eliminá-los do processo de calibração, para que os modelos resultantes sejam mais representativos e, portanto forneçam uma calibração de qualidade. Todavia suprimir uma grande quantidade de amostras “*outliers*” pode prejudicar e muito a representatividade (BARTHUS, 1999).

O surgimento de amostras “*outliers*” pode-se dar, ao longo do processo de aquisição e análise dos dados, visto que muitas eventualidades podem tornar os resultados indefinidos ou impossíveis de serem interpretados (PASQUINI, 2003). Segundo Ferreira et al. (1999), é essencial garantir a formação de um conjunto de amostras homogêneas, removendo as amostras solitárias ou de alguma forma anômalas.

Os “*outliers*” podem ser detectados, por meio de ferramentas gráficas como a variância residual, que mostra a distância de um objeto ao modelo e a

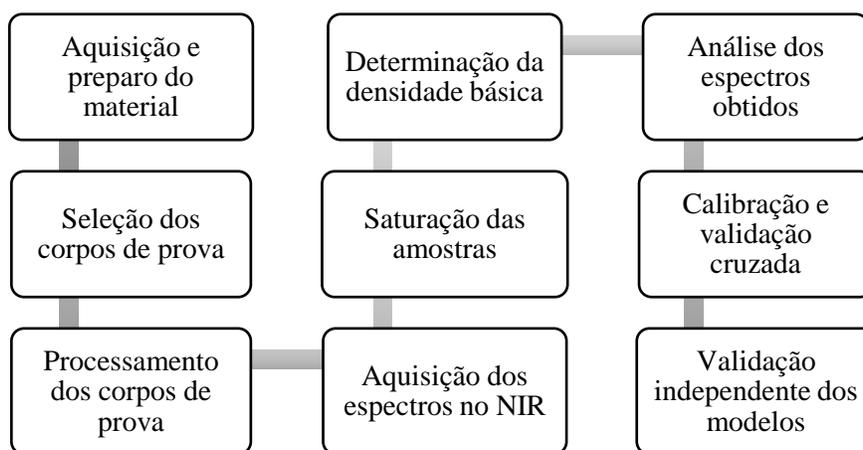
“*leverage*”, que mostra o quão influente uma determinada amostra é sobre o conjunto. Um baixo valor de “*leverage*” significa que houve pouca influência na construção do modelo de calibração, enquanto amostras mais distantes dos valores centrais de x , em geral, podem exercer maior influência na construção do modelo, logo possuem altos valores de “*leverage*” (FERREIRA et al., 1999).

O gráfico de “*scores*”, cujo eixo são componentes principais nos quais os dados são projetados, também, pode ser usado para indicar pontos extremos, ou seja, os “*outliers*”. Porém nem todos os pontos extremos podem ser considerados “*outliers*” (PASQUINI, 2003).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Na Figura 2 está representado um fluxograma resumindo as etapas realizadas no trabalho e que serão descritas a seguir.

Figura 2 - Fluxograma com as etapas realizadas no trabalho.



Fonte: Do autor (2016).

4.1 Origem do material e preparação das amostras

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Biomateriais, pertencente ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Lavras, em Lavras - MG.

As árvores utilizadas no estudo foram clones de híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis*, com 6,5 de idade, oriundos de plantio comercial da empresa Vallourec Florestal Ltda, localizada em Paraopeba - MG, e clones de híbridos de *E. urophylla* x *E. grandis*, com 6 anos de idade, provenientes da Cenibra S.A, localizada em Belo Oriente - MG. Os dois clones foram plantados em talhões adjacentes, com espaçamento 3 x 3 m, em terreno com topografia plana.

As árvores foram abatidas e seccionadas em toras de 150 cm de comprimento e 5 cm de diâmetro. Depois de cortadas, as toras foram desdobradas na Unidade Experimental de Desdobro e Secagem da Madeira da Universidade Federal de Lavras. A prancha central foi processada em corpos de prova com dimensões iniciais de 2,5 x 2,5 x 10 cm. Esses corpos de prova foram acondicionados em câmara climática a $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ $60\pm 2\%$ de umidade relativa do ambiente. Em seguida, selecionaram-se os corpos de provas eliminando aqueles com a presença de defeitos, como rachaduras e nós ou qualquer outro tipo de defeito que comprometesse a utilização do material para a pesquisa. Feita essa seleção, pesaram-se os materiais em balança analítica, a fim de determinar a massa e, assim, classificá-los, para obter um lote de material o mais representativo possível. Posteriormente, o material escolhido foi usinado utilizando serra fita, marca Acerbi com comprimento e largura da lâmina de 2,77 mm e serra circular, marca Omil sendo o diâmetro da serra de 300 mm, localizadas no Laboratório de Usinagem da Madeira, pertencente ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Lavras, em Lavras - MG. Após esse processo, as amostras produzidas apresentaram dimensão final de 2,5 x 2,5 x 5 cm. Confeccionaram-se, no total, 278 corpos de prova com a madeira dos clones.

4.2 Aquisição dos espectros no NIR

A aquisição de espectros dos 278 corpos de prova foi realizada em modo de reflexão difusa, no espectrômetro da marca Bruker (Modelo Vector 22/N, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany), em conjunto com o programa OPUS versão 7.0. O equipamento é composto, dentre outras vias de aquisição, pelas vias: esfera de integração e fibra óptica (FIGURA 3). Ambas foram utilizadas para realizar as leituras dos espectros nas amostras.

A esfera de integração é um sistema de detecção de sulfureto de chumbo, a qual recebe o raio incidente após a reflexão na amostra. Ela pode ser utilizada, para obter espectros, em amostras sólidas e em pó, e o método de medição usado é o da reflexão difusa. A fibra óptica pode ser utilizada para amostras líquidas, sólidas ou em pó e, dependendo do tipo de sonda, o método de medição poderá ser de transmitância ou refletância. Essas duas vias de aquisição possuem os seguintes componentes: uma fonte NIRS, uma roda de filtros, um interferômetro, um detector e uma sonda de fibra óptica ou de esfera de integração.

A aquisição dos espectros ocorreu, na faixa do infravermelho próximo, entre 12.500 a 3.600 cm^{-1} (800 a 2.780 nm), com resolução espectral de 8 cm^{-1} (um espectro é composto por 1.125 valores de absorbância) e 32 leituras por corpo de prova. Como referência, uma base com superfície banhada a ouro foi adotada pelo equipamento para calibrar a absorção da luz do infravermelho próximo.

A sala em que se encontra o espectrômetro, para obter os espectros, é totalmente climatizada, a fim de estabilizar a umidade, com temperatura em torno de 20°C e umidade relativa do ar por volta de 60%.

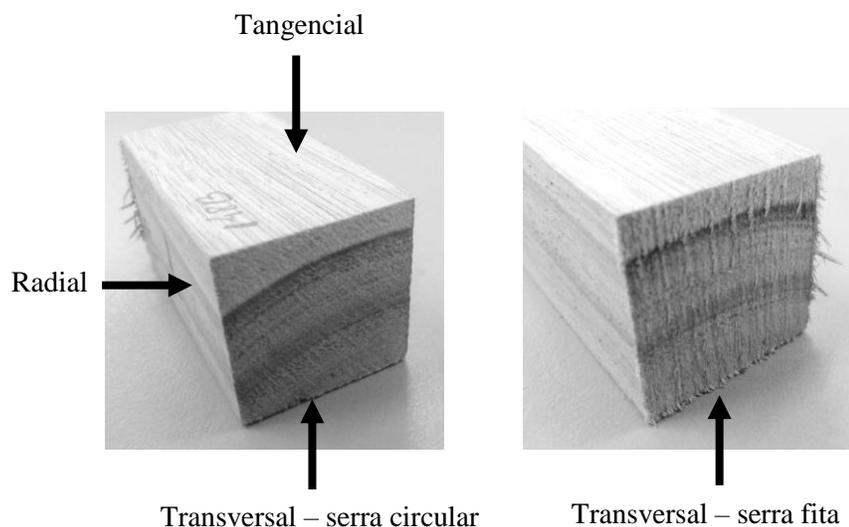
Os espectros foram obtidos, nos 278 corpos de prova, tanto via esfera de integração (FIGURA 3A) quanto via fibra óptica (FIGURA 3B), nas três faces dos corpos de prova, que são: tangencial, radial, transversal usinado pela serra circular e transversal usinado pela serra fita (FIGURA 4).

Figura 3 - Espectrofotômetro no NIRS por transformada de Fourier e a medição dos corpos de prova via esfera de integração (A) e via fibra óptica (B).



Fonte: Do autor (2016).

Figura 4 - Aquisição dos espectros nas três faces dos corpos de prova: tangencial, radial, transversal usinado pela serra circular e transversal usinado pela serra fita.



Fonte: Do autor (2016).

4.3 Determinação da densidade básica

A densidade básica foi determinada de acordo com a norma NBR 11941 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2003).

4.4 Estatística multivariada

Para o ajuste dos modelos, foi utilizada a análise de regressão dos mínimos quadrados parciais (*PLS regression*), aplicada em cada face do corpo de prova e considerando as duas vias de aquisição dos espectros no NIRS. A análise foi processada utilizando o programa *The Unscrambler*® versão 9.7.

Os modelos foram ajustados, conforme o valor sugerido pelo programa *The Unscrambler*®, para determinar o número de componentes principais adotados, visto que esse valor deverá diminuir o erro padrão da validação cruzada (RMSECV) e aumentar o coeficiente de determinação da validação cruzada (R^2_{cv}).

As calibrações foram executadas, a partir dos espectros originais e dos espectros tratados, matematicamente, pelo método da primeira derivada. Realizou-se esse tratamento com o propósito de excluir os ruídos e melhorar a qualidade do sinal da calibração.

Para validar os modelos da calibração, utilizou-se o método da validação cruzada e independente. O teste de incerteza de Martens foi usado, para selecionar as regiões espectrais com coeficientes de regressão significativos, para a densidade básica.

As amostras anômalas (*outliers*), com alto “*leverage*”, foram identificadas no gráfico de resíduos e excluídas, durante o ajuste dos modelos, para se ter uma calibração de qualidade.

4.5 Critérios para seleção das calibrações

Os critérios adotados para escolher os melhores modelos de predição foram:

- a) Coeficiente de determinação do modelo da validação cruzada (R^2_{cv}).
- b) Número de variáveis latentes usadas na calibração (LV).
- c) Erro padrão da validação cruzada (RMSECV).

O RMSECV mede a eficiência do modelo de calibração, na predição da propriedade de interesse, em um lote de amostras desconhecidas, diferente das amostras que compõem o lote de calibração e é calculado pela seguinte fórmula (SCHIMLECK; EVANS; ILIC, 2001):

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

Em que: y_i é o valor conhecido da propriedade analisada da amostra i ;
 \hat{y}_i é o valor estimado da propriedade analisada da amostra i ;
NP é o número de amostras do lote de validação cruzada.

d) Relação de desempenho do desvio padrão (RPD).

O RPD é uma forma de identificar a precisão da calibração e é a relação entre o desvio padrão dos valores de referência e o erro padrão da validação cruzada (RMSECV). Calibrações com valores de RPD entre 2 e 3 indicam que as predições são aproximadas e valores entre 3 e 5 indicam que as calibrações são satisfatórias para as predições (WILLIAMS; SOBERINGS, 1993). Para aplicações na área de ciências florestais, valores de RPD maiores que 1,5 são considerados aceitáveis para leituras e predições preliminares (SCHIMLECK; DORAN; RIMBAWANTO, 2003).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Dados de referência

As amostras de *Eucalyptus* apresentaram densidade básica média de $0,462 \text{ g cm}^{-3}$, variando entre $0,294$ a $0,679 \text{ g cm}^{-3}$. O coeficiente de variação foi de 14,80%.

Viana et al. (2010) encontraram valor médio de $0,440 \text{ g cm}^{-3}$ para a densidade básica da madeira de *Eucalyptus*, aos 3 anos de idade, proveniente de plantios comerciais de quatro locais no estado de Minas Gerais. Hein (2010) encontrou madeira de *Eucalyptus* aos 6,5 anos de idade com densidade básica média de $0,546 \text{ g cm}^{-3}$. Hein (2012) obteve valor médio para densidade básica da madeira em híbridos de *Eucalyptus grandis* x *E. urophylla*, aos 6 anos de idade, de $0,420 \text{ g cm}^{-3}$ com variação entre $0,288$ a $0,617 \text{ g cm}^{-3}$ e coeficiente de variação de 12,4%.

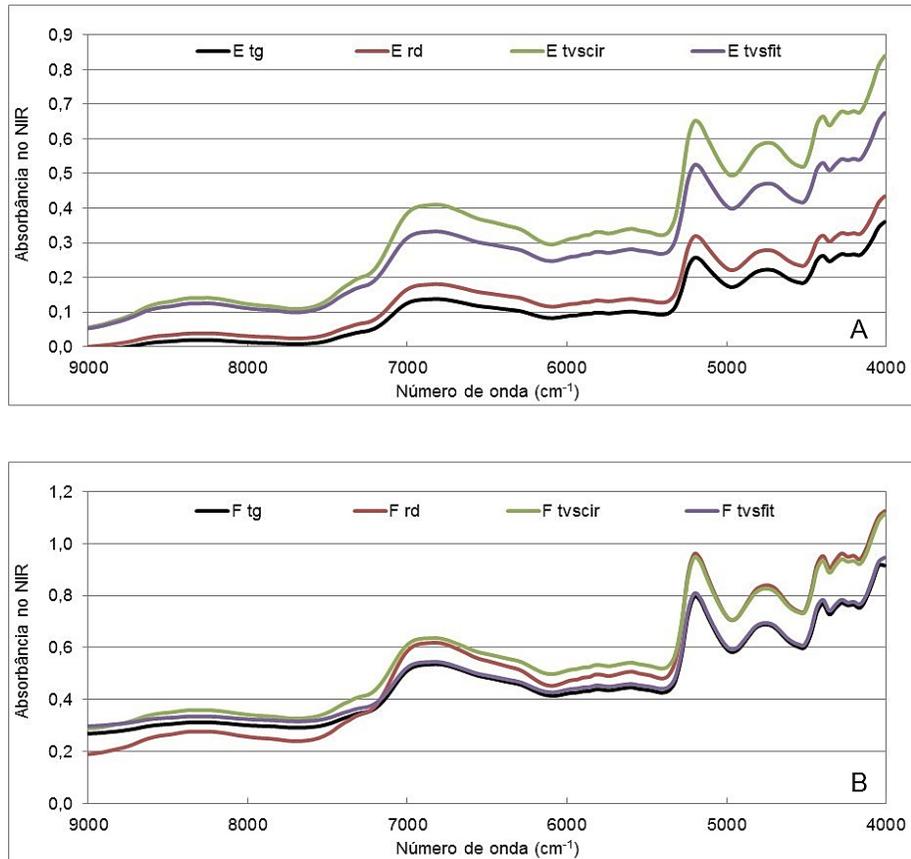
Os valores obtidos neste estudo estão de acordo com os encontrados na literatura para madeira de *Eucalyptus*.

5.2 Calibração e validação cruzada dos modelos

Nas Figuras 5 e 6, estão os espectros de reflexão difusa da madeira de *Eucalyptus* dos dados originais e, após o tratamento matemático da primeira derivada, respectivamente.

A aquisição dos espectros ocorreu na faixa entre 12.500 a 3.600 cm^{-1} , porém a faixa da região espectral entre 12.500 a 9.000 cm^{-1} foi excluída por não ser informativa e apresentar ruídos, assim, os picos de absorbância podem ser observados na faixa entre 9.000 a 4.000 cm^{-1} .

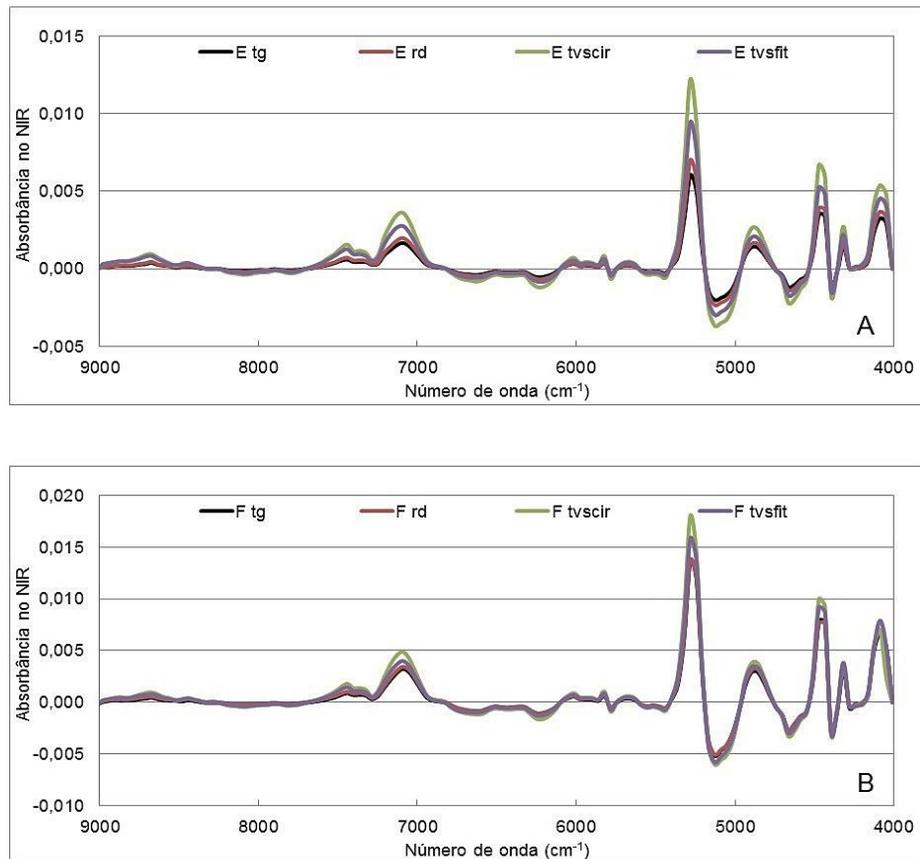
Figura 5 - Espectros de reflexão difusa obtidos nas vias de aquisição esfera de integração (A) e fibra óptica (B) e nas três faces da madeira.



Fonte: Do autor (2016).

E – via esfera de integração; F – via fibra óptica; tg – face tangencial; rd – face radial; tvscir – face transversal usinada pela serra circular; tvsfit – face transversal usinada pela serra fita.

Figura 6 - Espectros de reflexão difusa obtidos nas vias de aquisição esfera de integração (A) e fibra óptica (B) e nas três faces da madeira com aplicação da primeira derivada.



Fonte: Do autor (2016).

E – via esfera de integração; F – via fibra óptica; tg – face tangencial; rd – face radial; tvscir – face transversal usinada pela serra circular; tvsfit – face transversal usinada pela serra fita.

Na Tabela 3, encontra-se o resultado das calibrações e validações dos modelos, para prever a densidade básica da madeira, a partir dos espectros originais e após tratamento da primeira derivada.

As faces transversal e radial forneceram calibrações precisas, sendo a face transversal, produzida por serra fita, a que gerou um modelo de melhor

desempenho tanto pela via de aquisição esfera de integração quanto pela via fibra óptica.

Tabela 3 - Calibrações e validações cruzadas para estimativa da densidade básica da madeira a partir de espectros no NIR obtidos por meio da esfera de integração e da fibra óptica.

Modelo	Via aquisição/Face	Trat	R ² c	SEC	R ² cv	SECV	RPD	LV	Out
1	E tg	-	0,71	0,036	0,67	0,039	1,75	8	3
2		1d	0,79	0,031	0,75	0,034	2,01	6	3
3	E rd	-	0,81	0,029	0,78	0,031	2,20	7	3
4		1d	0,79	0,030	0,78	0,031	2,20	4	3
5	E tvscir	-	0,83	0,028	0,81	0,029	2,36	5	3
6		1d	0,86	0,025	0,84	0,027	2,53	6	3
7	E tvsfit	-	0,87	0,024	0,85	0,025	2,73	4	3
8		1d	0,90	0,021	0,88	0,023	2,97	5	3
9	F tg	-	0,69	0,037	0,66	0,039	1,75	9	3
10		1d	0,74	0,034	0,71	0,036	1,90	7	3
11	F rd	-	0,58	0,045	0,56	0,046	1,49	4	5
12		1d	0,75	0,033	0,67	0,038	1,63	9	5
13	F tvscir	-	0,79	0,031	0,76	0,033	2,07	9	3
14		1d	0,80	0,030	0,77	0,032	2,13	8	3
15	F tvsfit	-	0,76	0,033	0,74	0,034	2,01	5	2
16		1d	0,76	0,033	0,74	0,034	2,01	3	2

Fonte: Do autor (2016).

Trat – tratamento matemático; “-“ – dados originais; 1d – primeira derivada; R²c – coeficiente de determinação da calibração; SEC – erro padrão da calibração; R²cv – coeficiente de determinação da validação cruzada; SECV – erro padrão da validação; RPD – relação de desempenho do desvio padrão; LV – número de variáveis latentes; Out – número de amostras eliminadas; E – via esfera de integração; F – via fibra óptica; tg – face tangencial; rd – face radial; tvscir – face transversal usinada pela serra circular; tvsfit – face transversal usinada pela serra fita.

Os melhores modelos de calibração e validação foram obtidos com a transformação dos dados pela primeira derivada (1d), a partir disso, os dados foram analisados.

A calibração, a partir da face tangencial, tanto obtida pela via de aquisição esfera de integração quanto pela fibra óptica, foi a de desempenho mais baixo, quando comparada com as outras faces, com coeficiente de determinação da validação cruzada (R^2_{cv}) de 0,75 e 0,71, respectivamente. A relação de desempenho do desvio (RPD) foi de 2,01 na esfera de integração e de 1,90 na fibra óptica. De modo geral, a face tangencial não forneceu calibrações precisas, quando comparada com as outras faces, que apresentaram melhores estatísticas.

A face radial apresentou R^2_{cv} na via esfera de integração de 0,78 e RPD de 2,20, enquanto na via fibra óptica o R^2_{cv} foi de 0,67 com RPD de 1,63. Apesar do RPD de 1,63 ter sido o menor valor obtido entre as faces, ainda, é considerado satisfatório. Esses valores não são considerados ruins. De modo geral, a face radial produziu calibrações precisas, para a estimativa da densidade básica, apresentando menor erro padrão da calibração (SEC) e menor erro padrão da validação (SECV), quando comparada com a face tangencial no tratamento da primeira derivada. Entretanto, das três faces analisadas, a face transversal obteve valores superiores, gerando modelos de regressão mais robustos.

A face transversal foi a que apresentou os melhores modelos, em ambas as vias de aquisição, sendo a transversal, usinada pela serra fita, a que forneceu calibrações mais satisfatórias. Na via esfera de integração obteve R^2_{cv} de 0,88 e RPD de 2,97, enquanto na via fibra óptica o R^2_{cv} foi de 0,74 e RPD de 2,01, além de apresentar o menor erro padrão de validação (SECV), com 0,23 na via esfera de integração e 0,34 na via fibra óptica. Observa-se que, em ambas as vias de aquisição, os modelos dessa face (modelos 8 e 16) foram os que

utilizaram menor número de variáveis latentes, fazendo com que os modelos sejam mais robustos e com melhor desempenho nas previsões. A face transversal usinada pela serra fita possui uma certa rugosidade (FIGURA 4).

Zhang, Liu e Yang (2015) estudaram a correlação entre o NIRS e a rugosidade da superfície da madeira de *Cunninghamia lanceolata* (pinhão chinês) e *Eucalyptus pellita*, utilizando a regressão dos mínimos quadrados parciais. Os autores utilizaram a fibra óptica para obter os espectros na superfície da madeira das duas espécies. Os resultados mostraram que a rugosidade da superfície da madeira pode influenciar na construção de modelos para as propriedades da madeira a partir do NIRS. Uma maior rugosidade da superfície pode estar associada a uma reflexão difusa mais acentuada. Ainda, de acordo com os autores, quando a rugosidade da superfície for elevada, a refletância NIR pode ser afetada, diminuindo a absorção de certos modos vibracionais das moléculas que compõem a amostra e, quando a superfície é lisa, a refletância seria menos acentuada, aumentando a absorção. Os autores concluíram, no estudo, que há forte correlação entre a rugosidade da superfície da madeira de pinhão chinês e espectros NIR e uma correlação mais fraca foi encontrada nos modelos baseados em *Eucalyptus pellita*, porém, ainda, significativa.

Jiang, Huang e Wang (2006) investigaram e compararam a precisão da previsão da densidade da madeira de amostras de abeto nas faces tangenciais, radiais e transversais. Os resultados mostraram que o melhor modelo preditivo foi a partir da superfície transversal.

Hein, Lima e Chaix (2009) estudaram a robustez de modelos, baseados em espectroscopia no infravermelho próximo, para predizer a densidade básica da madeira de *Eucalyptus urophylla*, aos 14 anos de idade. Eles encontraram R^2_{cv} para a face tangencial variando de 0,63 a 0,67 e RPD entre 1,6 e 1,7. Na face radial, o R^2_{cv} variou de 0,83 e 0,81 e o RPD de 2,3 a 2,4. Já, na face

transversal, o R^2_{cv} variou de 0,78 a 0,83 e o RPD de 2,2 a 2,5. Concluíram que modelos preditivos desenvolvidos a partir da superfície radial geraram modelos mais robustos do que modelos a partir das superfícies tangenciais e transversais. Portanto são resultados que divergem do que foi apresentado neste trabalho, uma vez que a superfície transversal produziu melhores modelos preditivos.

Ribeiro (2009) estudou as três superfícies da madeira de *Eucalyptus* spp. e constatou que a superfície tangencial obteve as melhores estimativas, para a densidade básica, com R^2_c de 0,64 e R^2_{cv} de 0,50.

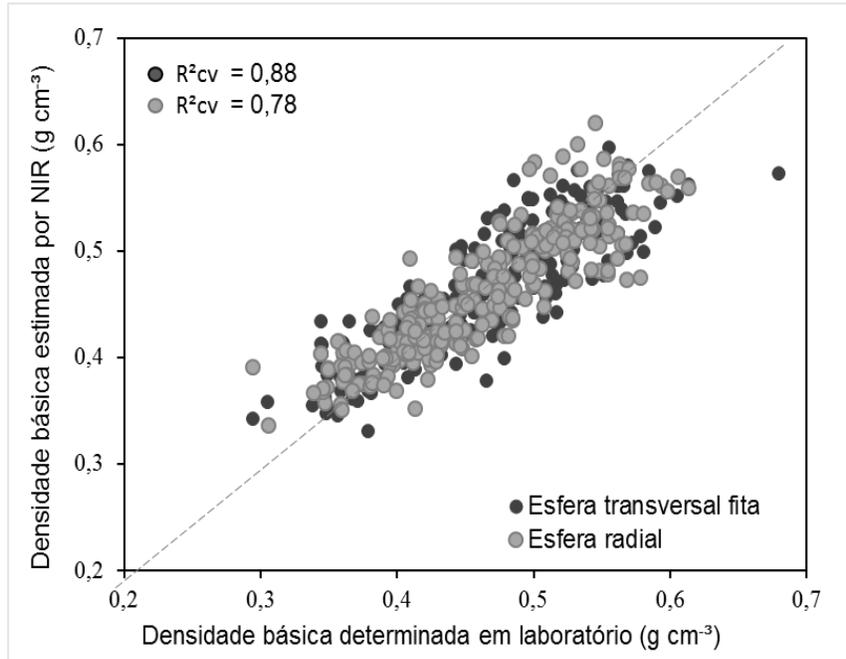
Kothiyal e Raturi (2011) encontraram calibrações, para a densidade básica da madeira de *Eucalyptus tereticornis*, aos 5 anos de idade, com RPD de 2,67 na superfície tangencial e RPD de 3,0 na superfície radial.

Rosso et al. (2013) estimaram a densidade aparente de *Eucalyptus grandis*, aos 27 anos de idade e encontraram R^2_{cv} de 0,74 na superfície radial e RPD de 2,29, proporcionando o modelo com melhor desempenho.

Schimleck et al. (2005) analisaram a importância da rugosidade da superfície nas estatísticas associadas à calibração em madeira de *Pinus taeda* do sul dos Estados Unidos. Para a densidade básica, a superfície transversal usinada pela serra fita obteve RPD de 2,30 e a superfície transversal polida com lixa obteve RPD de 2,47. Concluíram que, embora as diferenças entre as superfícies foram pequenas, em média, a superfície transversal polida com lixa proporcionou melhores estatísticas de calibração e previsão.

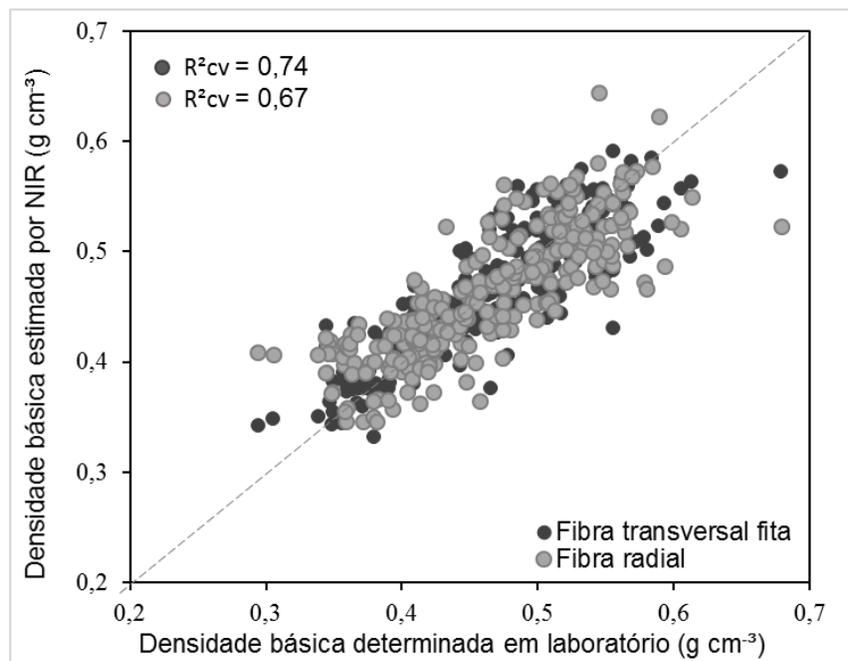
As Figuras 7 e 8 mostram a relação entre a densidade básica determinada em laboratório e a densidade básica estimada pelos modelos por meio do NIRS.

Figura 7 - Valores de densidade básica da madeira determinados em laboratório e estimados pelos modelos 4 (esfera radial) e 8 (esfera transversal fita) da Tabela 3.



Fonte: Do autor (2016).

Figura 8 - Valores de densidade básica da madeira determinados em laboratório e estimados pelos modelos 12 (fibra radial) e 16 (fibra transversal fita) da Tabela 3.

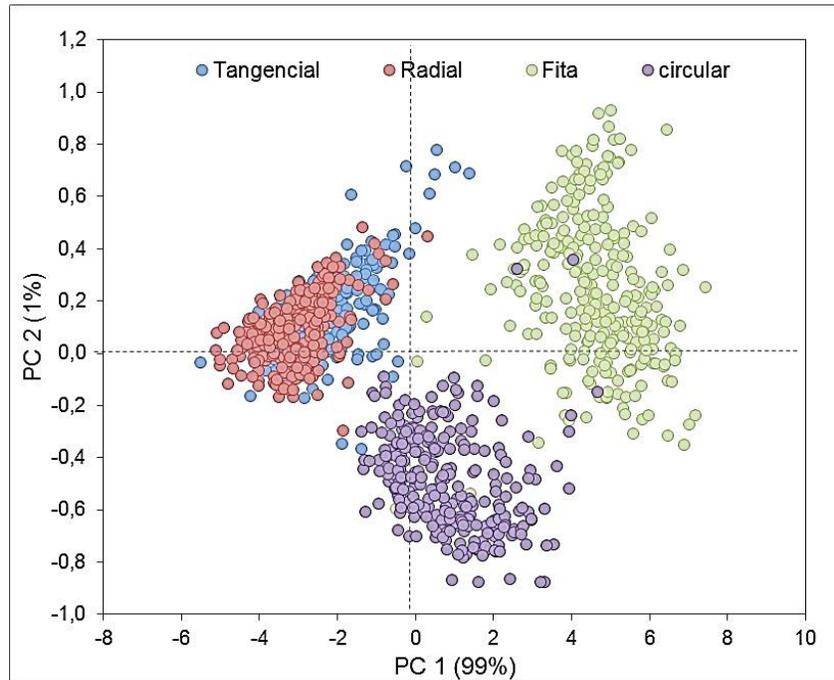


Fonte: Do autor (2016).

De modo geral, em ambas as figuras, os valores da calibração estão bem próximos aos valores da densidade básica medidos em laboratório. Pode-se observar que a face transversal usinada pela serra fita apresentou menor dispersão dos dados tanto na via de aquisição esfera de integração como na fibra óptica, além de ter obtido o maior R^2_{cv} .

Nas Figuras 9 e 10, estão os gráficos de “scores” das análises de componentes principais (PCA), para os espectros obtidos nos 278 corpos de prova, na via de aquisição esfera de integração (FIGURA 9) e fibra óptica (FIGURA 10), nas faces tangenciais, radiais, transversal usinada pela serra circular e transversal usinada pela serra fita.

Figura 9 - Gráfico de “scores” obtidos pela PCA aplicada às informações espectrais medidas nas três faces da madeira a partir da via esfera de integração.

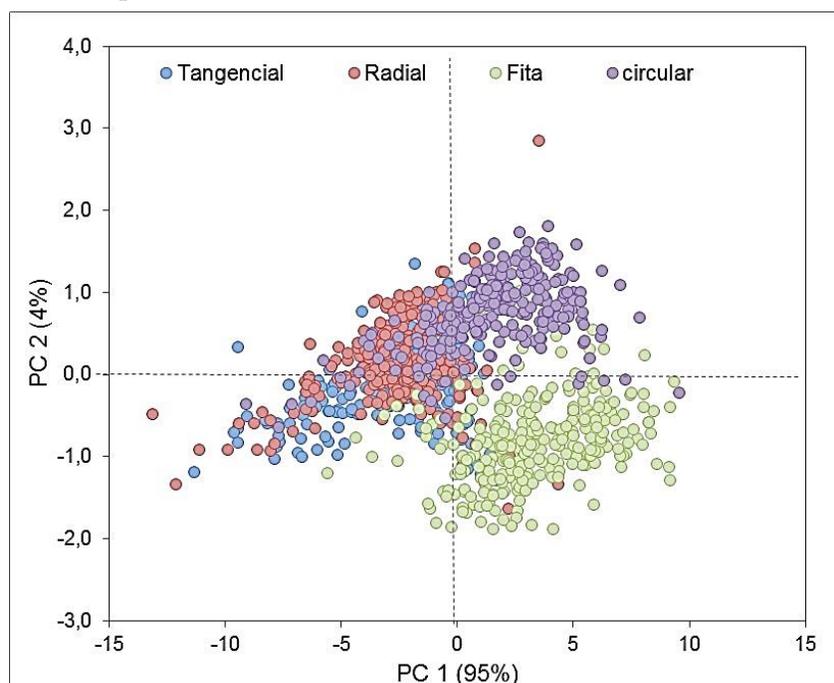


Fonte: Do autor (2016).

Na Figura 9, as duas componentes principais explicam juntas 100% da variabilidade dos dados analisados, dos quais 99% são explicados pela componente principal 1 (PC1) e 1% é explicado pela componente principal 2 (PC2).

Observa-se que a PCA proporcionou uma sobreposição da face tangencial e radial, não havendo diferenças espectrais entre essas duas faces. Entretanto a face transversal usinada pela serra fita e circular formaram grupos distintos.

Figura 10 - Gráfico de “scores” obtidos pela PCA aplicada às informações espectrais medidas nas três faces da madeira a partir da via fibra óptica.



Fonte: Do autor (2016).

Na Figura 10, as duas componentes principais explicam juntas 99% da variabilidade dos dados analisados, dos quais 95% são explicados pela componente principal 1 (PC1) e 4% pela componente principal 2 (PC2).

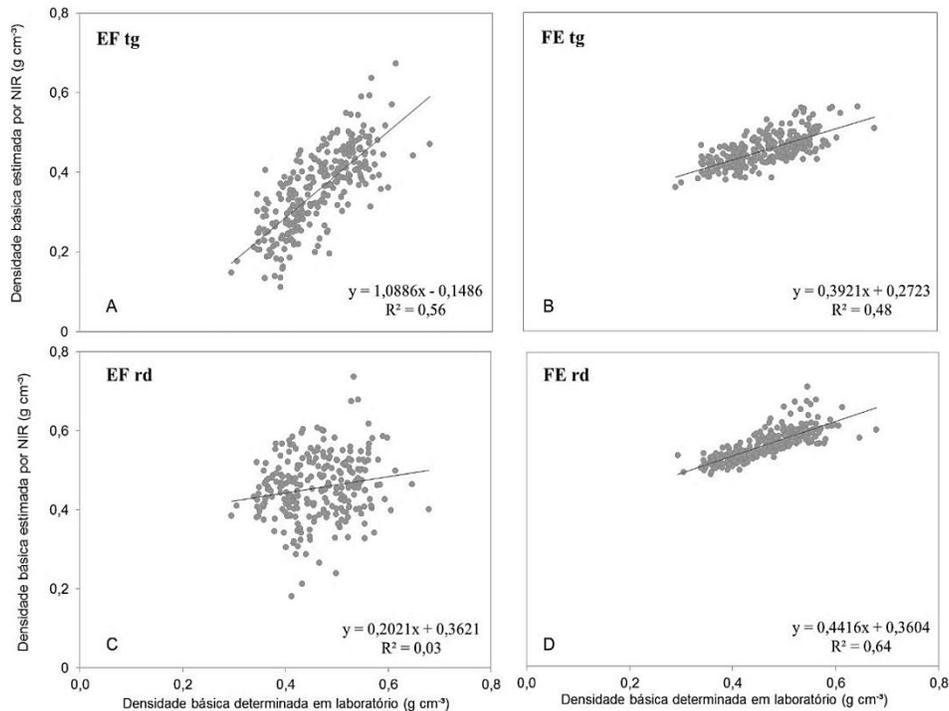
Observa-se que, na via fibra óptica, a face tangencial, radial e transversal usinada pela serra fita apresentam similaridades espectrais, formando grupos com certa sobreposição, enquanto a face transversal usinada pela serra circular formou um grupo distinto dos demais.

5.3 Aplicação dos modelos em outras bases de dados

Nas Figuras 11 e 12, estão os modelos obtidos, a partir dos espectros medidos pela via de aquisição esfera de integração, aplicados na base de dados

da fibra óptica (EF), bem como os modelos obtidos pela fibra óptica, aplicados na base de dados da esfera (FE), nas superfícies tangenciais e radiais (FIGURA 11) e transversais usinada pela serra circular e serra fita (FIGURA 12).

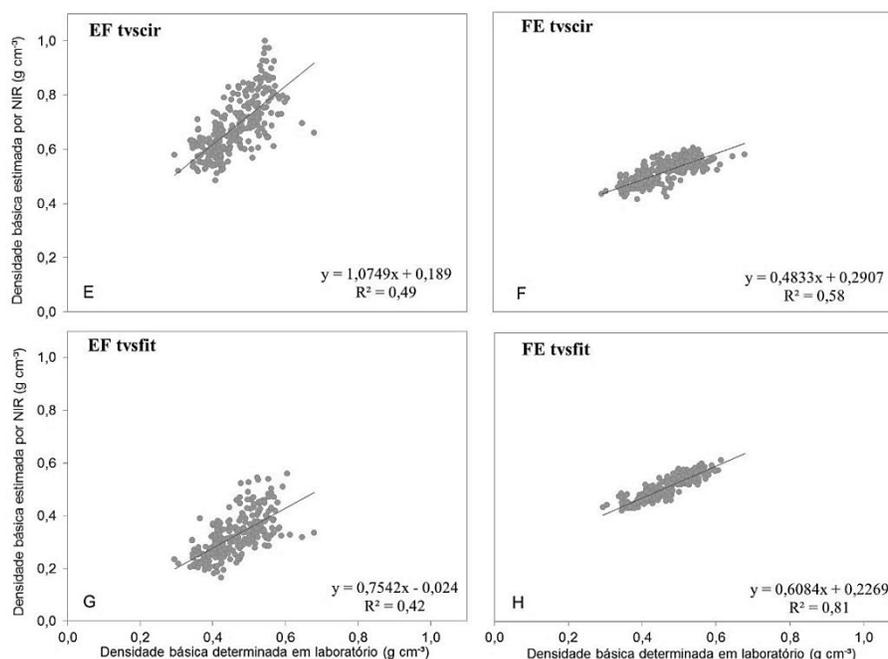
Figura 11 - Aplicação dos modelos obtidos a partir da esfera de integração na base de dados obtida por fibra óptica e vice-versa nas superfícies tangenciais (A – B) e radiais (C -D).



Fonte: Do autor (2016).

Observa-se que os modelos obtidos a partir da fibra óptica aplicado na base de dados da esfera (FE) foram melhores tanto na face tangencial (tg) como na radial (rd), com coeficiente de determinação de 0,48 e 0,64, respectivamente. Apesar do modelo EF tg (FIGURA 11A) ter R^2 de 0,56, os dados ficaram mais dispersos, ou seja, os valores de predição da densidade básica e os de referência determinado em laboratório não estão próximos.

Figura 12 - Aplicação dos modelos obtidos a partir da esfera de integração na base de dados obtida por fibra óptica e vice-versa nas superfícies transversais usinadas pela serra circular (E – F) e pela serra fita (G – H).

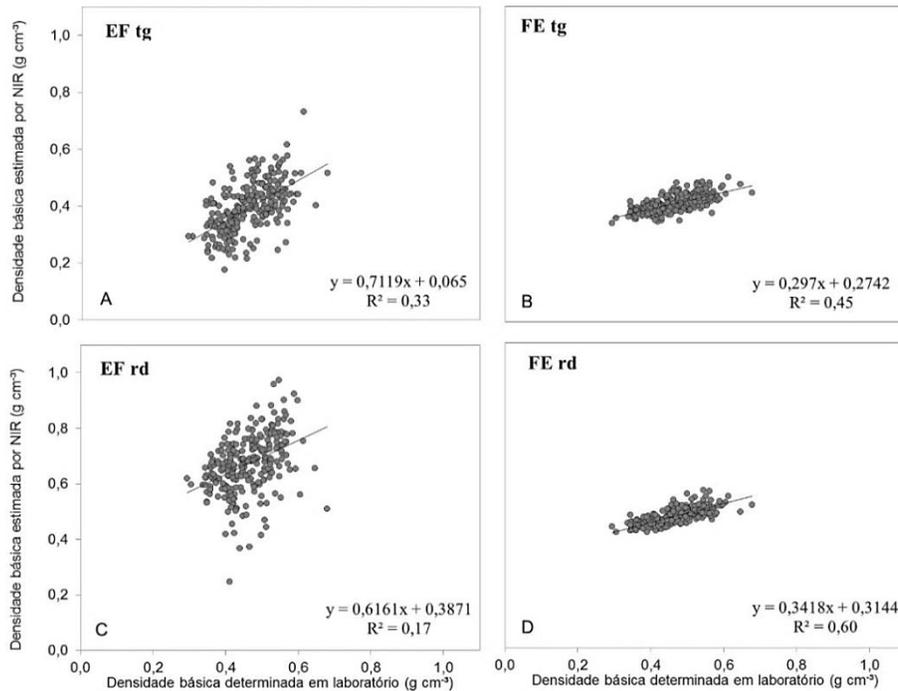


Fonte: Do autor (2016).

Nota-se que os modelos obtidos pela fibra óptica aplicado na base de dados da esfera de integração foram melhores na face transversal, seja ela usinado pela serra circular (FIGURA 12F) ou serra fita (FIGURA 12H), com coeficiente de determinação de 0,58 e 0,81, respectivamente. O melhor modelo foi o transversal usinado pela serra fita, pois obteve o maior coeficiente de determinação, indicando a qualidade do ajuste do modelo.

As Figuras 13 e 14 seguem o mesmo padrão das Figuras 11 e 12, mas os resultados foram obtidos com a aplicação do tratamento matemático da primeira derivada a fim de excluir os ruídos e melhorar a qualidade da calibração.

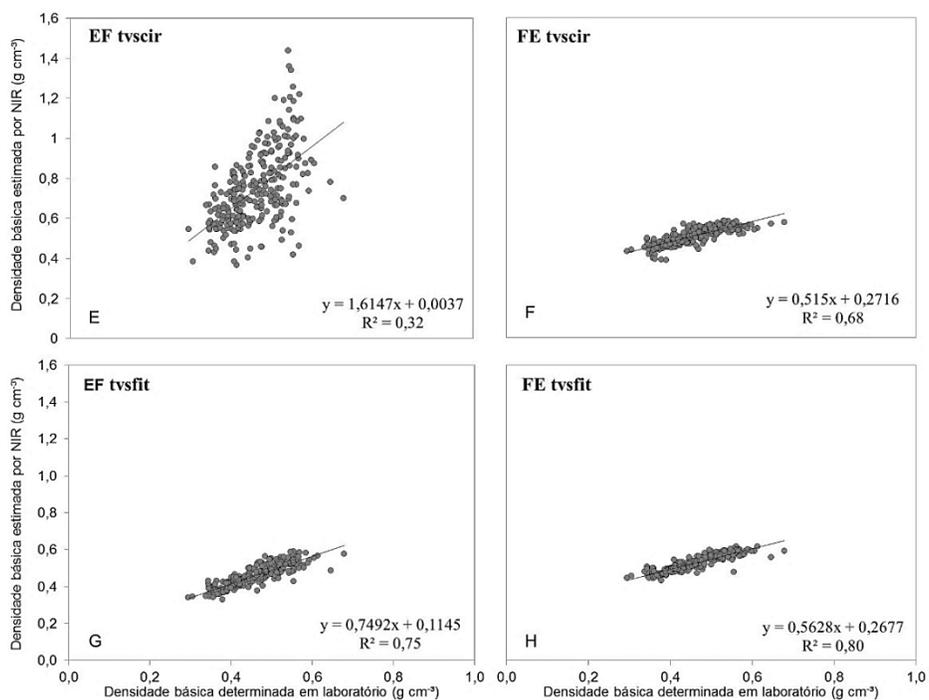
Figura 13 - Aplicação dos modelos obtidos a partir da esfera de integração na base de dados obtida por fibra óptica e vice-versa nas superfícies tangenciais (A – B) e radiais (C -D) usando espectros tratados.



Fonte: Do autor (2016).

A aplicação do tratamento da primeira derivada não foi eficiente para obter melhores modelos a partir da esfera de integração, aplicado na base de dados da fibra óptica (EF), nas faces tangenciais e radiais. O R² permaneceu baixo, não produzindo modelos com bons ajustes. Nos modelos obtidos pela fibra óptica aplicado na base de dados da esfera (FE), o melhor modelo continuou sendo o da face radial (FIGURA 13D).

Figura 14 - Aplicação dos modelos obtidos a partir da esfera de integração na base de dados obtida por fibra óptica e vice-versa nas superfícies transversais usinadas pela serra circular (E – F) e pela serra fita (G – H) usando espectros tratados.



Fonte: Do autor (2016).

Observa-se que o tratamento da primeira derivada aumentou o coeficiente de determinação dos modelos obtidos a partir da esfera de integração, aplicado na base de dados da fibra óptica (EF), na face transversal usinado pela serra fita e dos modelos obtidos pela fibra óptica, aplicado na base de dados da esfera (FE), nas faces transversais usinado pela serra circular e serra fita, fazendo com que esses modelos tivessem os valores preditos próximos aos valores de referência, destacando o modelo FE tvsfit como o modelo de melhor ajuste dos dados.

De modo geral, os modelos obtidos a partir da via de aquisição fibra óptica e aplicados na base de dados da esfera de integração funcionaram melhor e foram os que tiveram os melhores ajustes dos dados na predição da densidade básica da madeira. Provavelmente, isso pode ter ocorrido pela área de interação das amostras com a radiação incidente, uma vez que a via esfera de integração possui uma área superficial maior do que a fibra óptica, para fazer a leitura dos espectros no material e, quanto maior a área da via de aquisição, melhor a medição, pois implica maior ou menor perda da resposta do sinal refletido, absorvido ou transmitido. Dessa forma, a via esfera consegue obter mais informações sobre a madeira do que a via fibra. Portanto a esfera de integração é a via mais indicada para estimar a densidade básica da madeira.

Na Tabela 4, está a estatística descritiva da aplicação dos modelos obtidos pela via de aquisição esfera de integração, na base de dados da via fibra óptica e vice-versa, a partir dos espectros originais e dos espectros tratados com a primeira derivada.

Tabela 4 - Estatística descritiva da aplicação dos modelos obtidos pela esfera de integração aplicado na base de dados obtida por fibra óptica e vice-versa nas três faces dos corpos de prova.

	Trat	EF	EF	EF	EF	FE	FE	FE	FE
		tg	rd	tvscir	tvffit	tg	rd	tvscir	tvffit
R ²		0,56	0,03	0,49	0,42	0,48	0,64	0,58	0,81
Média		0,35	0,46	0,69	0,32	0,45	0,56	0,51	0,51
Min	-	0,11	0,18	0,49	0,17	0,36	0,49	0,41	0,42
Max		0,67	0,74	1,12	0,56	0,56	0,71	0,60	0,62
CV (%)		28,0	17,1	15,4	24,5	8,5	6,68	8,48	8,82
N		276	277	273	276	278	278	278	275
R ²		0,33	0,17	0,32	0,75	0,45	0,60	0,68	0,80
Média		0,39	0,67	0,75	0,46	0,41	0,47	0,51	0,53
Min	1d	0,18	0,25	0,37	0,33	0,35	0,42	0,39	0,43
Max		0,73	0,97	1,60	0,59	0,51	0,57	0,58	0,62
CV (%)		21,6	15,31	26,08	12,81	7,33	6,43	8,38	8,14
N		276	277	273	275	278	278	278	278

Fonte: Do autor (2016).

R² – coeficiente de determinação; Min – mínimo; Max – máximo; CV (%) – coeficiente de variação; N – número de amostras; Trat – tratamento matemático; “-“ – dados originais; 1d – primeira derivada; EF - modelos obtidos pela via de aquisição esfera de integração aplicados na base de dados da fibra óptica; FE - modelos obtidos pela via de aquisição fibra óptica e aplicados na base de dados da esfera de integração tg – face tangencial; rd – face radial; tvscir – face transversal usinada pela serra circular; tvffit – face transversal usinada pela serra fita.

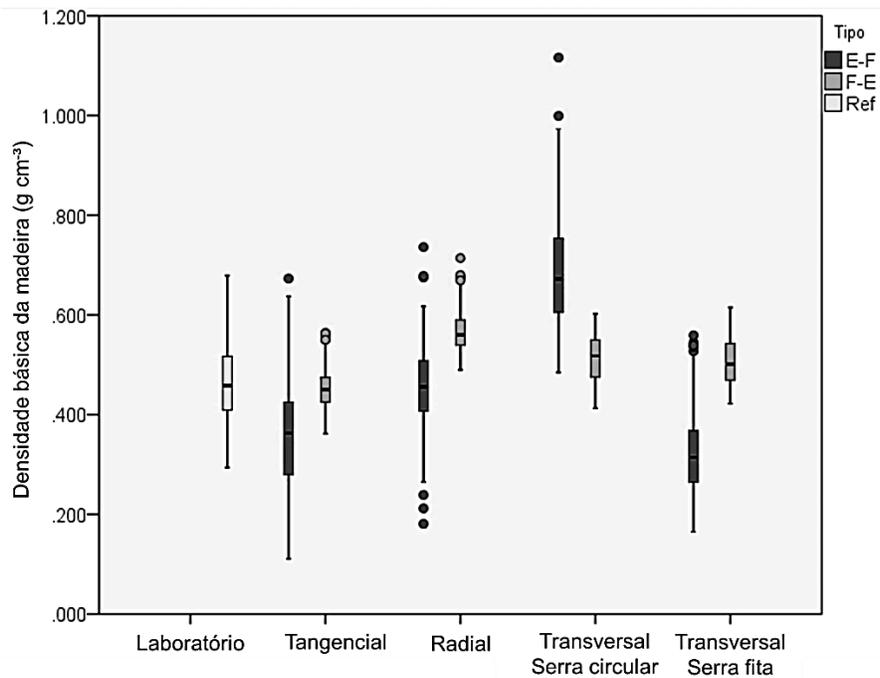
Observa-se que, de modo geral, os modelos obtidos pela via de aquisição fibra óptica e aplicados na base de dados da esfera (FE) obtiveram as melhores correlações, uma vez que os valores foram mais próximos dos valores de referência, para a densidade básica da madeira e o coeficiente de variação foi menor, indicando maior precisão dos dados e, também, o que eliminou menos “outliers”.

Nota-se que a aplicação do tratamento da primeira derivada não melhorou de forma significativa os parâmetros dos modelos obtidos pela via de aquisição esfera aplicado na base de dados da fibra (EF), fazendo com que o

modelo da fibra aplicado na base de dados da esfera (FE) continuasse com as melhores estimativas mesmo após a aplicação desse tratamento.

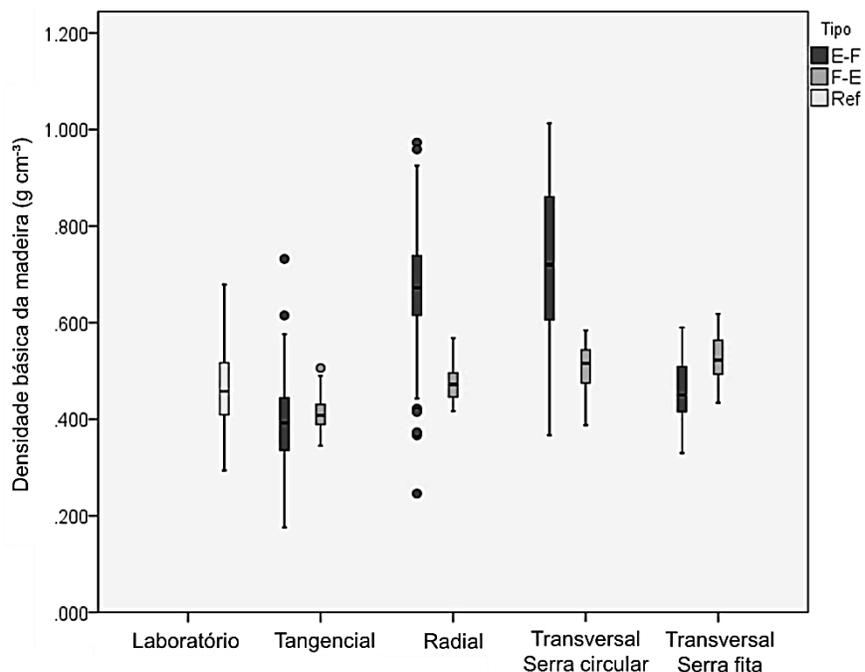
As Figuras 15 e 16 mostram os valores estimados pelos modelos de 1 a 16 da esfera de integração nas bases de dados da fibra óptica e vice-versa, para a densidade básica da madeira, a partir dos espectros originais (FIGURA 15) e dos espectros tratados pela primeira derivada (FIGURA 16).

Figura 15 - Valores estimados pelos modelos na esfera de integração nas bases de dados da fibra óptica e vice-versa, com espectros originais.



Fonte: Do autor (2016).

Figura 16 - Valores estimados pelos modelos na esfera de integração nas bases de dados da fibra óptica e vice-versa, com os espectros tratados.



Fonte: Do autor (2016).

A aplicação do tratamento matemático da primeira derivada não melhorou de forma significativa as estimativas do modelo aplicado na base de dados EF. Entretanto a base de dados FE obteve pequena melhoria nos valores estimados pelos modelos.

No geral, o modelo da fibra na base de dados da esfera (FE), representado pelas barras de cor verde, apresentou as melhores estimativas com menor variância em termos da densidade básica determinada em laboratório. Nota-se, claramente, que, nas estimativas da EF, representado pelas barras de cor azul, há uma extrapolação dos dados, com valores superestimados e subestimados aos valores obtidos no laboratório para a densidade básica da

madeira. O mesmo pode ser observado após os dados receberem tratamento matemático.

A face transversal usinada pela serra circular foi a face com maior variação dos valores estimados em relação aos valores determinados em laboratório tanto nos espectros originais quanto nos tratados. Entretanto a face transversal usinada pela serra fita foi a face que obteve as melhores estimativas estando dentro do intervalo dos valores máximos e mínimos da densidade básica determinada em laboratório.

6 CONCLUSÕES

A técnica NIRS foi eficaz para prever a densidade básica da madeira de *Eucalyptus*. As calibrações obtidas a partir de espectros no NIRS são capazes de estimar a densidade básica da madeira, por meio das vias de aquisição esfera de integração e fibra óptica, visto que a via esfera de integração foi melhor por apresentar os melhores parâmetros estatísticos.

A face transversal foi a mais adequada para estimar a densidade básica. Os espectros obtidos a partir da superfície tangencial e radial forneceram modelos de regressão inferiores, mas aceitáveis e, também, possuem potencial para estimar a densidade básica.

A qualidade da superfície da madeira afetou a calibração, sendo a face usinada pela serra fita a que produziu modelos mais robustos.

Espectros medidos pela via de aquisição fibra óptica puderam ser aplicados em modelos calibrados a partir dos espectros obtidos pela esfera de integração, mas o contrário não ocorreu.

REFERÊNCIAS

- ALVES, A. M. M. et al. Determination of *Eucalyptus globulus* wood extractives content by near infrared-based partial least squares regression models: comparison between extraction procedures. **Journal Near Infrared Spectroscopy**, v. Sussex, v. 20, n. 2, p. 275–285, Jan. 2012.
- ANTTI, H. et al. Detection of kappa number distributions in kraft pulps using NIR spectroscopy and multivariate calibration. **Tappi Journal**, Amsterdam, v. 83, n. 3, p. 102-108, Mar. 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 11941**: Madeira: determinação da densidade básica. Rio de Janeiro: ABNT, 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. *Les Ulis*, v. 59, n. 5/6, p. 479-490, July/Oct. 2002.
- BARRICHELO, L. E. G. Estudo da variação longitudinal da densidade básica de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 4., 1982, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: Sociedade Brasileira de Silvicultura, 1982. p. 726-731.
- BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. A utilização da madeira na produção de celulose. **Revista IPEF**, Piracicaba, v. 68, p. 1-16, set. 1979.
- BARRICHELO, L. E. G.; FOELKEL, C. E. B.; MILANEZ, A. F. Estudo comparativo das madeiras de *Eucalyptus saligna*, *E. paniculata*, *E. citriodora*, *maculata* e *E. tereticornis* para a produção de celulose sulfato. **Revista do PEF**, Piracicaba, v. 10, n. 10, p. 17-37, out. 1975.
- BARTHUS, R. C. **Aplicação de métodos quimiométricos para análises de controle de qualidade de óleos vegetais utilizando espectroscopia no infravermelho e Raman**. 1999. 89 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SESASHOLTZ, M. B. **Chemometrics: a practical guide**. New York: Wiley, 1998. 348 p.

BORGES NETO, W. B. **Parâmetros de qualidade de lubrificantes e óleo de oliva através de espectroscopia vibracional, calibração multivariada e seleção de variáveis**. 2005. 130 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

BRERETON, R. G. Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry. **Analyst**, United Kingdom, v. 125, n. 11, p. 2125-2154, out. 2000.

BRITO, J. O. **Reflexões sobre a qualidade do carvão vegetal para uso siderúrgico**. Piracicaba: IPEF, 1993. 6 p. (Circular Técnica, 181).

BROWN, S. D. Has the chemometrics revolution ended? some views on the past, present and future of chemometrics. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Barcelona, v. 30, n. 1, p. 49-58, Nov. 1995.

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

CARNEIRO, M. E. **Classificação de lâminas de madeira de *Pinus spp.* por espectroscopia óptica**. 2008. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CENTNER, V.; MASSART, D. Elimination of uninformative variables for multivariate calibration. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 68, n. 21, p. 3851-3858, Nov. 1996.

COOPER, P. A. et al. Potential of near infrared spectroscopy to characterize wood products. **Canadian Journal Forest Research**, Ottawa, v. 41, n. 11, p. 2150–2157, May 2011.

COSTA FILHO, P. A. da. **Estudo comparativo entre técnicas de inteligência artificial e modelos lineares em determinações quantitativas no infravermelho próximo**. 2003. 111 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2003.

EOM, C. D. et al. Determining surface emission coefficient of wood using theoretical methods and near-infrared spectroscopy. **Wood Fiber Science**, Hanover, v. 45, n. 1, p. 76–83, Oct. 2013.

ESPINOZA, J. A.; HODGE, G. R.; DVORAK, W. S. The potential use of near infrared spectroscopy to discriminate between different pine species and their hybrids. **Journal Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 20, n. 4, p. 437–447, Jan. 2012.

FERRÃO, M. F. et al. Determinação simultânea dos teores de cinza e proteína em farinha de trigo empregando NIR PLS E DRIFT-PLS. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 24, n. 3, p. 333-340, jul./set. 2004.

FERREIRA, D. F. **Estatística multivariada**. Lavras: Editora da UFLA, 2008. 662 p.

FERREIRA, M. M. C. et al. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 5, p.724-731, jan. 1999.

FONSECA, S. M.; OLIVEIRA, R. C.; SILVEIRA, P. N. Seleção da árvore industrial: procedimentos, riscos, custos e benefícios. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 20, n. 1, p. 69-85, 1996.

FUJIMOTO, T.; KOBORI, H.; TSUCHIKAWA, S. Prediction of wood density independently of moisture conditions using near infrared spectroscopy. **Journal Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 20, p. 353–359, 2012.

GELADI, P.; DAVIES, A. M. C.; WILLIAMS, P. An overview of multivariate spectral data analysis. In: _____. **Near infrared spectroscopy: the future waves**. Chichester: NIR Publications, 1995. p. 165-173.

GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial Least-Square regression: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 185, n. 1, p. 1-17, July 1986.

GEMPERLINE, P. **Practical guide to chemometrics**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. 552 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, n. 2, p. 311-317, Feb. 2003.

GIERLINGER, N. et al. Rapid prediction of natural durability of larch heartwood using Fourier transform near-infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, Ottawa, v. 33, n. 9, p. 1727–1736, Dec. 2003.

GIORDANENGO, T. **Commentaire Bibliographique sur les Procédures d'évaluation de la composition chimique du bois par spectrométrie proche infrarouge**. 2005. 106 p. Master (Sciences du Bois) - ENGREF, Montpellier, 2005.

HAUKSSON, J. B. et al. Prediction of basic wood properties for Norway spruce - interpretation of near infrared spectroscopy data using partial least square regression. **Wood Science and Technology**, New York, v. 35, n. 6 p. 475-485, Dec. 2001.

HEIN, P. R. G. **Avaliação das propriedades da madeira de *Eucalyptus urophylla* por meio da espectroscopia no infravermelho próximo**. 2008. 75 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2008.

_____. Estimating shrinkage, microfibril angle and density of *Eucalyptus* wood using near infrared spectroscopy. **Journal Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 20, n. 4, p. 427–436, June 2012.

HEIN, P. R. G. et al. Near infrared spectroscopy for estimating wood basic density in *Eucalyptus urophylla* and *Eucalyptus grandis*. **Cerne**, Lavras, v. 15, n. 2, p. 133-141, abr./jun. 2009.

HEIN, P. R. G. Multivariate regression methods for estimating basic density in *Eucalyptus* wood from near infrared spectroscopic data. **Cerne**, Lavras, v. 16, p. 90-96, 2010.

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, p. 141-150, June 2009.

INAGAKI, T. et al. *Eucalyptus camaldulensis* density and fiber length estimated by near-infrared spectroscopy. **Wood Science Technology**, New York, v. 46, n. 1, p. 143–155, Oct. 2012.

JIANG, Z. H.; HUANG, A. M.; WANG, B. Near infrared spectroscopy of wood sections and rapid density prediction. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, Beijing, v. 26, n. 6, p. 1034–1037, June 2006.

JONES, T. et al. Natural durability of the heartwood of coast redwood *Sequoia sempervirens* (D. Don) Endl. And its prediction using near infrared spectroscopy. **Journal Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 19, n. 5, p. 381–389, Nov. 2011.

KOLLMANN, F. **Tecnología de la madera y sus aplicaciones**. Madrid: Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencias y Servicios de La Madera, 1959. 675 p.

KOTHIYAL, V.; RATURI, A. Estimating mechanical properties and specific gravity for five-years-old *Eucalyptus tereticornis* having broad moisture content range by NIR spectroscopy. **Holzforschung**, Berlin, v. 65, n. 5, p. 757-762, Aug. 2011.

LOPES, L. F. D. **Análise de componentes principais aplicada à confiabilidade de sistemas complexos**. 2001. 121 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

MARTENS, H. E.; TORMOD, N. **Multivariate calibration**. New York: J. Wiley, 1989. 428 p.

MEDER, R. et al. Towards the in-forest assessment of kraft pulp yield: comparing the performance of laboratory and hand-held instruments and their value in screening breeding trials. **Journal Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 19, n. 5, p. 421–429, Nov. 2011.

MEDER, R.; THUMM, A.; MARSTON, D. Sawmill trial of at-line prediction of recovered lumber stiffness by NIR spectroscopy of *Pinus radiata* cants. **Journal Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 11, n. 2, p. 137-143, Apr. 2003.

MENDES, M. L. et al. Variação da densidade da madeira de *Pinus*. **Revista da Madeira**, Caxias do Sul, n. 83, ago. 2004.

MILAGRES, F. R. **Avaliação da madeira de híbridos de *Eucalyptus globulus* com *E. grandis* e *E. urophylla*, para produção de celulose, utilizando espectroscopia NIR**. 2009. 142 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 4, p. 467-469, out. 1998.

NAES, T. et al. User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and classification. **Journal of Chemometrics**, Chichester, v. 17, n. 10, p. 571-572, Oct. 2002.

NISGOSKI, S. **Espectroscopia no infravermelho próximo no estudo de características da madeira e papel de *Pinus taeda* L.** 2005. 173 p. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

OLIVEIRA, J. T. S. et al. Caracterização da madeira de sete espécies de eucalipto para construção civil: avaliações dendrométricas das árvores. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 56, p. 113-124, dez. 1999.

OLIVEIRA, J. T. S.; HELLMEISTER, J. C.; TOMAZELLO FILHO, M. Variação do teor de umidade e da densidade básica na madeira de sete espécies de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 29, n. 1, p. 115-127, jan./fev. 2005.

PADUA, F. A. **Amostragem para avaliação da densidade básica da madeira de um híbrido de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden x *Eucalyptus urophylla* S. T. Blake.** 2009. 99 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da madeira) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

PASCOAL NETO, C. et al. Química da madeira de *Eucalyptus globulus*: Especificidades e impacto nos processos de cozimento e de branqueamento. **Pasta e Papel**, Portugal, p. 32-43, July 2005.

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, mar./abr. 2003.

PEREIRA, J. C. D. et al. **Características da madeira de algumas espécies de eucalipto plantadas no Brasil.** Colombo: Embrapa Florestas, 2000. 113 p. (Documentos, 38).

PFAUTSCH, S. et al. Assessing sapwood depth and wood properties in *Eucalyptus* and *Corymbia spp.* using visual methods and near infrared spectroscopy (NIR). **Trees-Struct Funct**, Australia, v. 26, n. 3 p. 963-974, June 2012.

PIRES, D. M. **Modelagem Fuzzy na estimativa dos volumes de árvores de *Eucalyptus sp.*** 2007. 46 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Ciência da Computação) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

RIBEIRO, F. A.; ZANI FILHO, J. Variação da densidade básica da madeira em espécies/procedências de *Eucalyptus spp.* **Revista IPEF**, Piracicaba, n. 46. p. 76-85, jan./dez. 1993.

RIBEIRO, P. G. **Utilização de técnicas não destrutivas para caracterização de madeiras de *Pinus Caribaea* Var. *Hondurensis* e de *Eucalyptus grandis*.** 2009. 114 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

ROSSO, S. et al. Estimate of the density of *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden using near infrared spectroscopy. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 4, p. 647-652, out./dez. 2013.

SCHIMLECK, L. R. et al. Near infrared spectroscopy for the nondestructive estimation of clear wood properties of *Pinus Taeda* L. from the southern United States. **Forest Products Journal**, Madison, v. 55, n. 12, p. 21-28, Dec. 2005.

SCHIMLECK, L. R. et al. Non-destructive estimation of Pernambuco (*Caesalpinia echinata*) clear wood properties using near infrared spectroscopy. **Journal Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 19, n. 5, p. 411-419, Nov. 2011.

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, n. 9, p. 2433-2437, Apr. 2003.

SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R. Estimation of *Pinus radiata* D. Don tracheid morphological characteristics by near infrared spectroscopy. **Holzforschung**, Berlin, v. 58, n. 1, p. 66-73, Feb. 2004.

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, n. 10, p. 1671-1675, Oct. 2001.

SCHWANNINGER, M.; RODRIGUES, J. C.; FACKLER, K. A review of band assignments in near infrared spectra of wood and wood components. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex v. 19, n. 5, p. 287-308, Nov. 2011.

SHENK, J. S.; WESTERHAUS, M. O. Near infrared reflectance analysis with single and multiproduct calibration. **Crop Science**, Madison, v. 33, n. 3, p. 582-584, Feb. 1993.

SHEPPARD, N.; WILLIS, H. A.; RIGG, J. C. Commission on molecular structure and spectroscopy and commission on quantities and units in clinical chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, Canada, v. 57, n. 1, p. 105-120, May 1985.

SHIMOYAMA, V. R. S.; BARRICHELLO, L. E. G. Influência de características anatômicas e químicas sobre a densidade básica da madeira de *Eucalyptus spp.* In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 24., 1991, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1991. p. 178-183.

SILVA, A. R. et al. Assessment of total phenols and extractives of mahogany wood by near infrared spectroscopy (NIRS). **Holzforschung**, Berlin, v. 67, n. 1, p. 1-8, Jan. 2013.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. New York: Thomson Learning Academic Resource Center, 1998. 849 p.

SOTELO, F. F. **Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização de petróleo: simulação de uma unidade de destilação atmosférica**. 2006. 154 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SUN, B. L. et al. Application of NIR spectroscopy to estimate of MFA and fiber length of *Neosinocalamus affinis*. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, Beijing, v. 31, n. 12, p. 3251-3255, June 2011.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. Porto Alegre: Artmed, 2004. 719 p.

THIERSCH, C. R. et al. Uso de modelos matemáticos na estimativa da densidade básica da madeira em plantios de clones de *Eucalyptus sp.* **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 3, p. 264-278, jul./set. 2006.

TOMAZELLO FILHO, M. Variação radial da densidade básica e da estrutura anatômica da madeira do *Eucalyptus saligna* e *E. grandis*. **Revista IPEF**, Piracicaba, n. 29, p. 37-45, ago. 1985.

TSUCHIKAWA, S.; KOBORI, H. A review of recente application of near infrared spectroscopy to wood science and technology. **Journal Wood Science**, Madison, v. 61, n. 3, p. 213-220, June 2015.

TYSON, J. A. et al. Development of near infrared calibrations for physical and mechanical properties of *Eucalyptus* pulps of mill-line origin. **Journal Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 20, n. 2, p. 287–294, Apr. 2012.

VIANA, L. C. et al. Modelos de calibração e a espectroscopia no infravermelho próximo para predição das propriedades químicas e da densidade básica da madeira de *Eucalyptus*. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 20, n. 2, p. 367-376, abr./jun. 2010.

VIANA, L. C. et al. Predicting the morphological characteristics and basic density of *Eucalyptus* wood using the NIRS technique. **Cerne**, Lavras, v. 15, n. 4, p. 421-429, out./dez. 2009.

WATANABE, K.; MANSFIELD, S. D.; AVRAMIDIS, S. Application of near-infrared spectroscopy for moisture-based sorting of green hem-fir timber. **Journal Wood Science**, Madison, v. 57, n. 4, p. 288–294, Aug. 2011.

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, Apr. 1993.

WOLD, S. Cross-validation estimation of the number of components in factor and principal components models. **Technometrics**, Canada, v. 20, n. 2, p. 397–405, 1978.

XU, Q. et al. Predictions of wood density and module of elasticity of balsam fir (*Abies balsamea*) and black spruce (*Picea mariana*) from near infrared spectral analyses. **Canadian Journal Forest Research**, Ottawa, v. 41, n. 2, p. 352–358, Jan. 2011.

ZHANG, M.; LIU, Y.; YANG, Z. Correlation of near infrared spectroscopy measurements with the surface roughness of wood. **BioResources, BioResources**, North Carolina, v. 10, n. 4, p. 6953-6960, Aug. 2015.