

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**



UNICAMP



1150059323



IQ

T/UNICAMP B185m

**MAPAS AUTO-ORGANIZÁVEIS NA CLASSIFICAÇÃO
DE DADOS EM QUÍMICA ANALÍTICA**

Dissertação de Mestrado

Leoberto Balbinot

Orientador: Dr. Ronei J. Poppi

Campinas, Novembro de 2003

UNIDADE	IQ
Nº CHAMADA	7174 UNICAMP
	B185 m
V	EX
TOMBO BC/	59323
PROC.	16-117-04
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	28/07/04
Nº CPD	

CH001787 41-8

BIBID 318504

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

B185m

Balbinot, Leoberto.

Mapas auto-organizáveis na classificação de dados em química analítica / Leoberto Balbinot. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientador: Ronei J. Poppi.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Redes neurais. 2. Quimiometria.
3. Infravermelho. 4. Emissão atômica. I. Poppi, Ronei J. II. Universidade Estadual de Campinas.
- III. Título.

*Aos meus pais, João e Jovilde, pelo apoio,
e à minha namorada, Camila,
por estar junto de mim ao longo de todo este trabalho*

“O futuro é pura ilusão, é fruto da imaginação.”

C. Barbisan

“Para o alto, e avante!”

Kal-El

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Ronei J. Poppi pela oportunidade, orientação, paciência e amizade;

Ao corpo docente do Instituto de Química, pela contribuição na minha formação, pela amizade, pela confiança e, acima de tudo, por ser exemplo de trabalho e competência;

Aos funcionários da CPG (André, Celi, Bel, Rodrigo) pela paciência, eficiência e receptividade na execução de suas obrigações;

Aos colegas do LAQQA: Trevisan, Caixa d'água, Fernando AAPP, Jez, Waldomiro, Sílvio, Cleideane, Paulo Pinto, Fidêncio, Eduardo Osório, Alessandra e Gilmare, pelo companheirismo, discussões e amizade;

Ao Dênisson R. J. Maia, aos Profs. Marco A. Z. Arruda, Marco-Aurélio De Paoli, e à Embrapa Meio Ambiente (Pedro Valarini e Rosa Frighetto), pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho;

Ao CNPq, pelo financiamento do projeto;

Aos "95xxxx & Agregados", alguns por estarem juntos há 12 anos, outros pela amizade criada durante a graduação, churrascos, viagens...

Ao João Barca Borin, pela convivência e amizade ao longo de quase todo este trabalho;

Aos funcionários, colegas e amigos do Instituto de Química – UNICAMP, que de uma forma ou outra contribuíram para este trabalho e para esta etapa de minha vida, estendo meus sinceros agradecimentos.

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais

Leoberto Balbinot
Data de Nascimento: 21/03/1976
E-mail: l_balbinot@yahoo.com.br

Estado Civil: Solteiro
Naturalidade: Guaporé – RS
Nacionalidade: Brasileira

Formação

Bacharelado em Química Tecnológica: 1997 – Julho/2001
Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP
Campinas - SP

Técnico em Química: 1992-1994
Escola Técnica Estadual Conselheiro Antônio Prado – ETECAP
Campinas – SP

Experiência Profissional

Estágio – Técnico Químico

Centro de Tecnologia Copersucar – CTC

Projeto desenvolvido: "Substituição do Benzeno pelo Ciclo-Hexeno na Produção de Etanol Anidro"

Fev/95 – Dez/95

Estágio – Químico

3M – Unidade Sumaré - SP

Projeto desenvolvido: "Estabilizantes Térmicos Alternativos para o Processamento do PVC"

Mar/2001 – Julho/2001

Atividades Acadêmicas

Iniciação Científica Ago/98 – Set/99

Projeto Desenvolvido: "Síntese de Sistema Zirconoceno-Metilaluminoxano nos Canais de Peneiras Moleculares e Polimerização de Etileno"

Depto Química Inorgânica – UNICAMP

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich. Schuchardt

Trabalhos em Congressos

D.R.J. Maia, L. Balbinot, R.J. Poppi, M-A. de Paoli
"Aumentando a Estabilidade Visual de Pára-Choques de Poli(Propileno-co-Etileno):
Efeito do Negro de Fumo Condutor"
7º Congresso Brasileiro de Polímeros, Belo Horizonte, MG. Novembro de 2003.

L. Balbinot, D.R.J. Maia, R.J. Poppi, M-A. de Paoli
"Estudo da degradação de polímeros com mapas auto-organizáveis (SOM) usando
FT-IR" 26ª Reunião da SBQ, Poços de Caldas, MG. Maio de 2003.

L. Balbinot, R.J. Poppi, M.A.Z. Arruda, P. Smichowski, S. Farías "Aplicação da rede
neural artificial de Kohonen na classificação de algas usando ICP-OES" 26ª Reunião
da SBQ, Poços de Caldas, MG. Maio de 2003.

L. Balbinot, U.F. Schuchardt
"Síntese de Sistema Zirconoceno-Metilaluminoxano nos Canais de Peneiras
Moleculares e Polimerização de Etileno"
VII Congresso Interno de Iniciação Científica — UNICAMP, Campinas, SP. Setembro
de 1999.

L. Balbinot, I.S. Paulino, U.F. Schuchardt
"Efeito da Temperatura e Pressão na Polimerização de Etileno através do Sistema
Zirconoceno-Metilaluminoxano nos Canais de Peneiras Moleculares"
22ª Reunião da SBQ, Poços de Caldas, MG. Maio de 1999.

Artigos Publicados

D.R.J. Maia, L. Balbinot, R.J. Poppi, M-A. de Paoli
"Effect of conducting carbon black on the photostabilization of injection molded
poly(propylene-co-ethylene) containing TiO₂"
Polymer Degradation and Stability 82 (2003) 89-98

Prêmios

Prêmio Lavoisier – CRQ-IV: Melhor aluno do curso de Bacharelado em Química
Tecnológica no período 1998/2001

Informática

Word, Excel, Origin, Matlab, PowerPoint, ChemWindow, Internet Explorer e Netscape
Communicator

RESUMO

MAPAS AUTO-ORGANIZÁVEIS NA CLASSIFICAÇÃO DE DADOS EM QUÍMICA ANALÍTICA

Autor: Leoberto Balbinot

Orientador: Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi

Redes neurais artificiais são algoritmos que tentam imitar o comportamento do cérebro humano. Mapas auto-organizáveis (SOM) de Kohonen consistem de um tipo de rede neural artificial não-supervisionada constituída por uma única camada de neurônios. Seu objetivo é projetar dados de alta dimensão num espaço de dimensão reduzida, sendo útil na classificação e visualização de dados de alta dimensão. Neste trabalho foram realizadas três aplicações de SOM: algas, polímeros e solos.

Na primeira aplicação, um conjunto de 11 amostras de algas abrangendo 11 espécies e 2 grupos taxonômicos foi estudado. Os sinais analíticos usados são as concentrações de metais das algas, obtidos por ICP OES. Utilizaram-se dois métodos de abertura das algas: digestão sob microondas e por ultra-som. A classificação distinguiu as algas em função de seus grupos taxonômicos, assim como demonstrou que os dois métodos de abertura são diferentes.

Na segunda aplicação foi estudada a degradação de poliolefinas pigmentadas (empregadas na confecção de pára-choques automotivos) através de dados obtidos por FTIR. Analisou-se o efeito de um dos constituintes da formulação quanto à sua natureza fotoquímica: negro de fumo comum (NF_{cm}) e condutor (NF_{cd}). O estudo indicou a formulação mais fotoestável e sugeriu uma sinergia entre o NF_{cd} e o pigmento TiO_2 , presentes na formulação mais estável.

Na terceira aplicação parâmetros físicos, químicos e biológicos de solos foram utilizados para avaliar as suas qualidades e o efeito sobre eles dos manejos orgânico e convencional. No manejo convencional emprega-se defensivos e fertilizantes sintéticos, enquanto que na agricultura orgânica utilizam-se materiais naturais. O uso de SOM permitiu a distinção dos solos em função do emprego ou não do manejo e do seu tipo. O estudo mostrou maior conservação dos solos cujo manejo é orgânico, assim como correlações entre parâmetros, e entre parâmetros e tipos de manejos.

ABSTRACT

SELF-ORGANIZING MAPS ON DATA SET CLASSIFICATION IN ANALYTICAL CHEMISTRY

Author: Leoberto Balbinot

Adviser: Prof. Dr. Ronei Jesus Poppi

Artificial neural networks (ANN) attempt to imitate the human brain behaviour. Kohonen self-organizing maps (SOM) consist of a kind of unsupervised ANN formed by a single layer of neurons. It projects high-dimensional data into a low-dimensional space; it is used for classification and visualization of high-dimensional data sets. This work reports three SOM applications: algae, injection molded copolymers and soils.

In the first application, an 11 samples algae set belonging to 11 species and two taxonomic groups were analyzed. The data used correspond to the algae metal concentrations, obtained by means of ICP OES. Two different methods to extract metals were tested: microwave digestion and ultra-sound. Classification has distinguished algae by considering their taxonomic groups and demonstrated that the two sample preparation methods are, in fact, different.

The second application is a study of the photostabilization of injection molded co-polymers containing TiO_2 , whose formulation is used on car bumpers, with data generated by FTIR. One analysed the effect of a constituent with relation to its photochemistry nature: conducting (CCB) and non conducting (CB) carbon black. It was found the more photostable formulation, as well as the results has pointed to a synergism effect between CCB and TiO_2 present in the more stable formulation.

In the third application chemical, physical and biological soil parameters were used to evaluate its quality and the organic and conventional practices of management. Conventional practices use synthetic defensives and fertilizers, while organic agriculture employs only natural materials. SOM has allowed the distinction between presence or absence of soil management, and their types. The results showed better conservation of soils with organic management, as well as correlations among parameters and among parameters and managements were identified.

ÍNDICE

PREFÁCIO

Prefácio	1
----------	---

CAPÍTULO 1 – REDES NEURAIS DE KOHONEN – MAPAS AUTO-ORGANIZÁVEIS

1.1 Introdução	7
1.2 Objetivos e Conceitos Gerais	8
1.3 O que é uma Rede Neural?	10
1.4 O Cérebro Humano	11
1.4.1 O Neurônio Biológico – Sinapses e Sinais de Entrada	12
1.5 O Modelo de um Neurônio Artificial	17
1.6 Representação Gráfica de um Neurônio Artificial	19
1.7 Conexão de Neurônios em Redes	20
1.7.1 Uma Camada	21
1.7.2 Entrada	24
1.7.3 Arquiteturas de Redes	26
1.8 Redes Neurais de Kohonen	26
1.8.1 Introdução	26
1.8.2 Arquitetura	29
1.8.3 Aprendizagem Competitiva	33
1.8.4 Resumo do Algoritmo de Kohonen	40
1.9 Aplicações de Redes Neurais de Kohonen	42
1.10 Referências Bibliográficas	44

CAPÍTULO 2 - APLICAÇÃO DA REDE NEURAL DE KOHONEN NA CLASSIFICAÇÃO DE ALGAS E NA COMPARAÇÃO DE PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE AMOSTRAS

2.1 Introdução	47
2.2 Espectroscopia Atômica Óptica	48
2.2.1 Plasma	49
2.3 Procedimentos de preparo de amostras	51
2.3.1 Digestão ácida assistida por microondas	51
2.3.2 Extração ácida assistida por ultra-som	51
2.4 Experimental	52
2.4.1 Preparo das amostras de algas empregando decomposição assistida por microondas	52
2.4.2 Preparo das amostras de algas com o emprego de energia ultra-som	54
2.4.2.1 Emprego de ultra-som para amostras de plâncton	54
2.4.2.2 Emprego de ultra-som para amostras de algas	55
2.4.3 Tratamento Quimiométrico	55
2.4.3.1 Pré-processamento	55
2.4.3.2 Tratamento dos Dados	56
2.5 Resultados e Discussão	56
2.4.1 Plâncton	56
2.4.2 Algas	61
2.6 Conclusões Parciais	66
2.7 Referências Bibliográficas	68

CAPÍTULO 3 - ESTUDO DA FOTO-ESTABILIDADE POLIMÉRICA COM SOM USANDO FTIR

3.1 Introdução	70
3.2 Espectroscopia no Infravermelho	71
3.2.1 Espectrometria de Reflectância no Infravermelho Médio	71
3.2.2 Espectrometria de Reflexão Especular no Infravermelho Médio	71

3.3 Experimental	72
3.3.1 Preparo das amostras	72
3.3.2 Tratamento Quimiométrico	73
3.3.2.1 Pré-processamento	73
3.3.2.2 Tratamento dos Dados	74
3.4 Resultados e Discussão	74
3.5 Conclusões Parciais	77
3.6 Referências Bibliográficas	79

CAPÍTULO 4 - APLICAÇÃO DE SOM NA DISCRIMINAÇÃO DE PRÁTICAS DE MANEJO DE SOLOS

4.1 Introdução	81
4.1.1 Solos de Propriedades Rurais	81
4.1.2 Agricultura Alternativa	84
4.1.2.1 Agricultura Orgânica	84
4.1.2.2 Agricultura Biodinâmica	85
4.1.2.3 Agricultura Ecológica	85
4.1.2.4 Agricultura Permanente	86
4.2 Experimental	87
4.2.1 Amostras	87
4.2.2 Tratamento Quimiométrico	91
4.2.2.1 Pré-processamento	91
4.2.2.2 Tratamento dos Dados	92
4.3 Resultados e Discussão	92
4.3.1 Solos de Serra Negra	92
4.3.2 Solos de Araraquara	97
4.4 Conclusões Parciais	100
4.5 Referências Bibliográficas	102

CONCLUSÕES

5 Conclusões	105
--------------	-----

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 2-1. Identificação das espécies e grupos taxonômicos das algas estudadas_47

Tabela 2-2. Procedimento de digestão sob microondas utilizado na abertura das amostras de algas_____53

Tabela 2-3. Soluções extratoras empregadas no preparo de amostras_____55

Tabela 2-4. Percentuais de extração dos metais_____58

Tabela 2-5. Intervalos de confiança para os valores de referência_____58

Tabela 2-6. Intervalos de confiança para os valores experimentais_____59

CAPÍTULO 3

Tabela 3-1. As três sub-regiões do infravermelho e tipos de medidas realizadas em cada uma delas_____71

Tabela 3-2. Formulação dos concentrados_____73

CAPÍTULO 4

Tabela 4-1. Parâmetros físico-químicos estudados dos solos de Serra Negra e Araraquara_____88

Tabela 4-2. Localidade, manejo e cultivo dos solos utilizados para estudo_____88

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1-1. A caixa preta_____	8
Figura 1-2. Unidades básicas dentro da caixa_____	9
Figura 1-3. Esquema simplificado de um neurônio motor_____	13
Figura 1-4. Representação esquemática de uma sinapse_____	14
Figura 1-5. A força sináptica w muda a intensidade do sinal de entrada s _____	16
Figura 1-6. Modelo não-linear de um neurônio_____	17
Figura 1-7. Representação de um neurônio por Kohonen_____	19
Figura 1-10. Rede neural mono-camada_____	23
Figura 1-11. Distribuição dos sinais numa rede neural_____	25
Figura 1-12. Dados topológicos <i>versus</i> valores numéricos_____	27
Figura 1-13. Preservação da topologia da mão mapeada para um plano bidimensional_____	28
Figura 1-14. Modelo de Kohonen para um mapa auto-organizável_____	30
Figura 1-15. Modelo de uma rede neural_____	31
Figura 1-16. Vizinhanças quadrada e hexagonal numa grade bidimensional_____	32
Figura 1-17. Função de vizinhança gaussiana_____	36

CAPÍTULO 2

Figura 2-1. Comparação entre as soluções extratoras empregadas_____	57
Figura 2-2. Comparação entre valores experimentais e de referência para as concentrações de M_____	57

Figura 2-3. Intervalos de confiança para valores experimentais e de referência_____	59
Figura 2-4. Ampliação visual dos intervalos de confiança para o Pb e o Cd_____	60
Figura 2-5. Mapas auto-organizáveis para os resultados para a abertura por decomposição em forno demicroondas_____	62
Figura 2-6. Mapas auto-organizáveis para os resultados obtidos no IQ/UNICAMP_____	64
Figura 2-7. Mapas auto-organizáveis obtidos para as aberturas por microondas e por ultra-som_____	65

CAPÍTULO 3

Figura 3-1. Representação esquemática do processo catalítico fotoeletroquímico na superfície do TiO_2 _____	70
Figura 3-2. Espectros originais, corrigidos através de <i>Offset</i> e janelas espectrais usadas no mapeamento_____	75
Figura 3-3. Mapeamento das amostras-controle e degradadas com dimensão 756 para um plano quadrado bidimensional_____	77

CAPÍTULO 4

Figura 4-1. Mapas 'U-matrix' e 'Labels' para os solos provenientes de Serra Negra_____	93
Figura 4-2. Mapas das variáveis para os solos provenientes de Serra Negra_____	94
Figura 4-3. Mapas 'U-matrix' e 'Labels' para os solos provenientes de Serra Negra_____	98
Figura 4-4. Mapas de variáveis dos solos provenientes de Araraquara_____	99

PREFÁCIO

PREFÁCIO

Quase todos os campos da atividade humana, a ciência em particular, passaram por drásticas mudanças nos anos recentes. Em todos as áreas da atividade humana existe uma disponibilidade muito grande de dados, seja no mercado de ações, no diagnóstico médico, nos testes automotivos de resistência ao impacto ou, para vir ao ponto de interesse, em química [1].

Ao longo da história, até algumas décadas atrás, o principal problema dos cientistas era o meio pelo qual obtinham dados. As medidas eram demoradas, caras, de baixa sensibilidade, requeriam a presença constante de um experimentador, o registro dos dados era manual, etc. Além disso, havia o problema de preparo de material adequado, ausência de técnicas apropriadas, equipamentos com fins específicos e suporte técnico. Os cientistas tinham que lidar com uma rotina trabalhosa e desagradável para obter apenas alguns números [1].

Hoje, graças à crescente sofisticação das técnicas instrumentais de análise química, impulsionada pela utilização cada vez maior de microprocessadores e microcomputadores nos laboratórios, tornou-se fácil e relativamente barato obter grandes quantidades de dados. Assim, o principal problema passou da obtenção de dados para o processamento e a interpretação dos mesmos [2, 3]. Infelizmente, apenas uma fração dos dados produzidos pelos instrumentos computadorizados e armazenados na memória dos computadores são realmente importantes para o problema.

A análise de dados – parte essencial em todo experimento –, por sua vez, também acompanhou essa evolução. Se antes a estatística univariada, isto é, quando apenas uma variável é medida sistematicamente para várias amostras, respondia pelo tratamento dos dados, hoje, com o grande volume de dados disponíveis, sua utilização tornou-se limitada [4].

A análise multivariada foi introduzida, então, na avaliação e interpretação de dados químicos, dando origem a uma nova disciplina chamada de *Quimiometria*. O

modelo estatístico dos métodos multivariados considera a correlação entre objetos, entre variáveis, e entre objetos e variáveis analisados simultaneamente, permitindo a extração de uma quantidade muito maior de informação [2,3]. A análise exploratória de dados tem como propósito encontrar novas informações a partir de bases de dados onde a dimensão, complexidade ou quantidade de dados é proibitivamente grande apenas para a observação humana. Trata-se de um processo que requer que a intuição e o conhecimento humanos interajam com a eficiência da moderna tecnologia computacional. Por esta razão, a visualização é parte muito importante da análise exploratória [5].

Dentre os métodos quimiométricos, encontram-se as redes neurais artificiais, as quais são baseadas no comportamento do cérebro humano [2]. O mapa auto-organizável (SOM) - também chamado de rede de Kohonen – é um tipo de rede neural que emprega o algoritmo de aprendizagem não-supervisionada. Ele é utilizado, principalmente, na visualização de dados multi-dimensionais, através do mapeamento destes dados para uma região bidimensional com preservação da topologia, e na classificação [6]. Informações similares e dissimilares podem ser distinguidas precisamente em mapas bidimensionais; a localização de um dado particular nesta região depende do grau de similaridade entre os dados. Dados similares são posicionados em regiões vizinhas [7]. Se agrupamentos são observados, o mapa auto-organizável pode ser empregado como um classificador. O primeiro capítulo, intitulado “Redes Neurais de Kohonen – Mapas Auto-Organizáveis”, introduz e aborda os conceitos relacionados a este tema.

Dados espectrométricos de absorção e emissão atômicas para plantas, espectros no infravermelho médio de polímeros, e parâmetros físicos, químicos e biológicos de solos constituem exemplos de conjuntos de dados multidimensionais volumosos. Muitas informações contidas nesses conjuntos de dados só podem ser extraídas e visualizadas através do emprego de métodos de redes neurais. A classificação via redes de Kohonen tem como objetivo atribuir todos os objetos a classes apropriadas [1], por meio de uma relação não linear entre um conjunto de dados de entrada e um correspondente conjunto de resposta [2]. A aprendizagem não-supervisionada é responsável pela formação natural de classes distintas, sem

qualquer informação prévia [1]. Neste trabalho, mapas auto-organizáveis foram empregados na avaliação e interpretação de dados multidimensionais em três situações distintas: dados espectrométricos de emissão atômica de algas marinhas, dados espectroscópicos de polímeros obtidos por reflectância especular no infravermelho médio, e parâmetros físicos, químicos e biológicos de solos.

O segundo capítulo trata da primeira aplicação, intitulada “Aplicação da Rede de Kohonen na Classificação de Algas”, onde a meta é a classificação não-supervisionada de algas de diferentes espécies e grupos taxonômicos, provenientes da Antártida, utilizando-se dados de espectrometria óptica de emissão atômica por plasma. Outro objetivo nesta etapa do trabalho é comparar diferentes métodos de abertura das amostras de algas; um por meio de digestão sob microondas, e outro por ultra-som.

A segunda aplicação, denominada “Estudo da foto-estabilidade polimérica com SOM usando FTIR”, tem como objetivo desenvolver uma metodologia alternativa para a análise da fotodegradação de co-polímeros empregados na fabricação de pára-choques automotivos usando dados obtidos por meio da técnica de reflectância especular no infravermelho médio. Foi estudado o efeito da substituição do negro de fumo comum pelo negro de fumo condutor na fotoestabilização dos co-polímeros. Esta etapa do trabalho é detalhada no terceiro capítulo.

O quarto capítulo aborda a terceira aplicação, intitulada “Aplicação de SOM na discriminação de práticas de manejo de solos”, cujo objetivo é comparar o efeito de práticas orgânicas e convencionais de manejo de solos sobre suas propriedades físicas, químicas e bioquímicas. Devido ao fato de o solo ser um sistema ecológico complexo, apresentando um volume de dados muito grande, torna-se essencial o emprego de ferramentas de análise exploratória de natureza multivariada para se interpretar esses dados.

Este trabalho encerra-se com as conclusões gerais obtidas ao longo das três aplicações realizadas e com a citação das referências bibliográficas utilizadas como base deste estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Zupan J, Gasteiger J. *Neural Networks in Chemistry and Drug Design*. 2nd Edition. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
- [2] de Sena MM, Poppi RJ. "Avaliação do Uso de Métodos Quimiométrico em Análise de Solos". *Química Nova*, 23 (2000) 547-556.
- [3] Fidêncio PH, Ruisánchez I, Poppi RJ. "Application of Artificial Neural Networks to the Classification of Soils from São Paulo State Using Near-Infrared Spectroscopy", *Analyst*, 126 (2001) 2194-2200.
- [4] Sena MM, Frighetto RTS, Valarini PJ, Tokeshi H, Poppi RJ. "Discrimination of Management Effects on Soil Parameters by Using Principal Component Analysis: a Multivariate Analysis Case Study". *Soil & Tillage Research*, 67 (2002) 171-181.
- [5] Vesanto J. "SOM-Based Data Visualization Methods". *Intelligent Data Analysis*, 3 (1999) 111-126.
- [6] Yang H, Lewis IR, Griffiths PR. "Raman Spectrometry and Neural Networks for the Classification of Wood Types. 2. Kohonen Self-Organizing Maps". *Spectrochimica Acta Part A*, 55 (1999) 2783-2791.
- [7] Tokutaka H, Yoshilara K, Fukimura H, Obu-Cann K, Iwamoto K. "Application of Self-Organizing Maps to Chemical Analysis". *Applied Surface Science*, 144-145 (1999) 59-63.

CAPÍTULO 1

REDES NEURAIS DE KOHONEN MAPAS AUTO-ORGANIZÁVEIS

1 REDES NEURAIS DE KOHONEN - MAPAS AUTO-ORGANIZÁVEIS

1.1 INTRODUÇÃO [1]

A importância da disponibilidade de informação é crescente em nossa sociedade. De fato, estamos nos tornando uma sociedade da informação, se já não o somos. A informação é um dos mais valiosos trunfos em muitas de nossas atividades, desde a administração de negócios até a ciência. Entretanto, nota-se facilmente que corremos o risco de estarmos inundados numa abundância de dados, tornando-se cada vez mais difícil a obtenção da informação correta para um problema específico.

Portanto, é de vital interesse analisar dados, extrair informação deles e generalizar a partir de observações simples para compreender princípios e a estrutura da informação. Nós devemos **aprender** a partir das observações individuais.

A análise de dados não é nada de novo: ela tem sido realizada por muitos anos, em sua grande maioria por métodos estatísticos e de reconhecimento de padrões [1]. Entretanto, é sabido que o cérebro humano analisa dados e informação de um modo bastante diferente dos métodos citados, que ele processa uma profusão de dados e aprende a partir deles através de meios muito diferentes. A aquisição de conhecimento pelo cérebro humano não é realizada por métodos estatísticos!

O reconhecimento das limitações inerentes de métodos de reconhecimento de padrões e estatísticos tem levado ao desenvolvimento de sistemas especialistas [1]. Entretanto, os mecanismos para aquisição de conhecimento para sistemas especialistas estão ainda longe da perfeição.

Avanços na neurofisiologia e novas técnicas experimentais tais como eletroencefalografia (EEG), tomografia monitorada por computador (CAT), imagem

de ressonância magnética (MRI), tomografia por emissão de pósitron (PET), dispositivo de interferência quântica supercondutora (SQID), e a tomografia computadorizada por emissão de um fóton simples (SPECT) aumentaram muito nossa compreensão sobre a anatomia do cérebro humano e os processos físicos e químicos ocorrendo em seu interior. Além disso, modelos matemáticos e algoritmos foram desenvolvidos para imitar os métodos de processamento da informação e aquisição do conhecimento do cérebro humano. Estes modelos são chamados *redes neurais artificiais*.

1.2 OBJETIVOS E CONCEITOS GERAIS [1]

Consideremos, numa primeira etapa, uma rede neural artificial como uma caixa preta que pode aceitar uma série de dados de entrada e produzir a partir destes uma ou mais saídas (Figura 1-1).

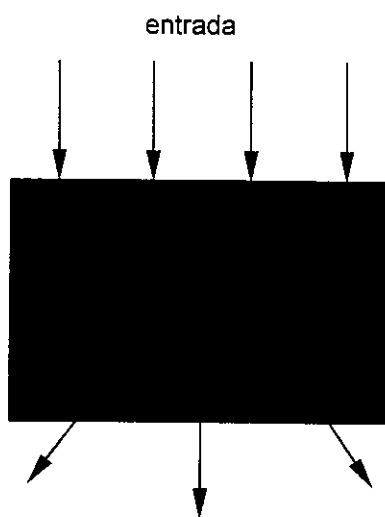


Figura 1-1: A caixa preta.

Os valores de entrada podem ser de uma bolsa de valores e a saída, uma recomendação para comprar ou vender ações específicas. Podemos também entrar com dados médicos de um paciente e obter previsões do tipo de doença do paciente;

ou a partir de um espectro de um composto podemos prever sua estrutura; ou entrar com os movimentos de um objeto e obter como saída a reação do braço do robô em um laboratório automatizado.

Para muitos usuários de redes neurais artificiais não será necessário saber exatamente o que acontece dentro desta caixa preta; apesar disso, eles serão capazes de aplicar redes neurais artificiais aos seus problemas de maneira bem sucedida. O propósito aqui, no entanto, é desenvolver uma compreensão gradual das operações dentro desta caixa.

Neste capítulo será explicado que existem unidades básicas de operação dentro da caixa, as quais estão de algum modo conectadas (Figura 1-2). As entradas são transmitidas ao longo destas conexões, as linhas de uma *rede*, e são distribuídas, transformadas, e finalmente reunidas para produzir as saídas. A transformação de dados é realizada em muitas *unidades* básicas de processamento, chamadas *neurônios artificiais* ou simplesmente *neurônios*, os quais realizam tarefas idênticas.

Assim, como o nome implica, redes neurais artificiais consistem de neurônios artificiais conectados em redes.

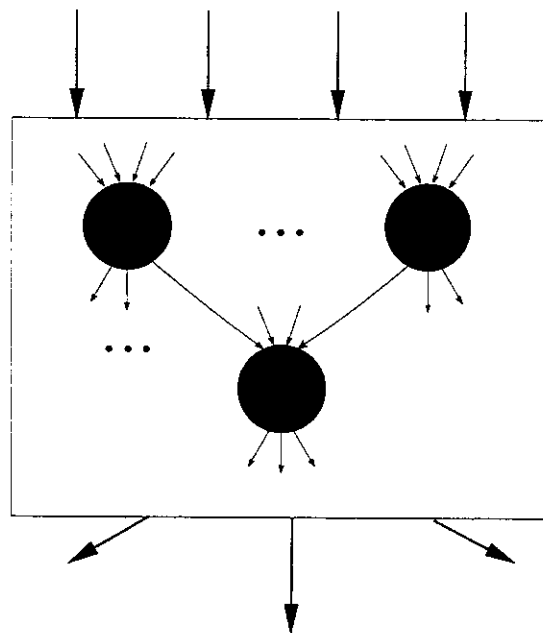


Figura 1-2: Unidades básicas dentro da caixa.

1.3 O QUE É UMA REDE NEURAL? [2]

O trabalho em redes neurais artificiais, usualmente denominadas *redes neurais*, tem sido motivado desde o começo pelo reconhecimento de que o cérebro humano processa informações de uma forma inteiramente diferente do computador digital convencional. O cérebro é um *computador* (sistema de processamento de informação) altamente *complexo, não-linear e paralelo*. Ele tem a capacidade de organizar seus constituintes estruturais, conhecidos por *neurônios*, de forma a realizar certos processamentos (por exemplo, reconhecimento de padrões, percepção e controle motor) muito mais rapidamente que o mais rápido computador digital hoje existente. Considere, por exemplo, a *visão humana*, que é uma tarefa de processamento de informação. A função do sistema visual é fornecer uma *representação* do ambiente à nossa volta e, mais importante que isso, fornecer a informação de que necessitamos para *interagir* com o ambiente. Para sermos específicos, o cérebro realiza rotineiramente tarefas de reconhecimento perceptivo (por exemplo, reconhecendo um rosto familiar inserido em uma cena não-familiar) em aproximadamente 100-200 ms, ao passo que tarefas de complexidade muito menor podem levar dias para serem executadas em um computador convencional.

Como outro exemplo, considere o *sonar* de um morcego. O sonar é um sistema ativo de localização por eco. Além de fornecer informações sobre a distância até um alvo (por exemplo, um inseto voador), o sonar de um morcego transmite também informação sobre velocidade relativa do alvo, o tamanho do alvo, o tamanho de várias características do alvo, a posição e a elevação do alvo. A complexa computação neural necessária para extrair toda essa informação do eco do alvo ocorre no interior de um cérebro do tamanho de uma ameixa. De fato, um morcego guiado por eco pode perseguir e capturar seu alvo com uma facilidade e taxa de sucesso que são de causar inveja a um engenheiro de radar ou sonar.

Como, então, o cérebro humano ou o cérebro de um morcego faz isso? No momento do nascimento, um cérebro tem uma grande estrutura e a habilidade de desenvolver suas próprias regras através do que usualmente denominamos

“experiência”. Na verdade, a experiência vai sendo acumulada com o tempo, sendo que o mais dramático desenvolvimento (isto é, por ligações físicas) do cérebro humano acontece durante os dois primeiros anos de vida; mas o desenvolvimento continua para muito além desse estágio.

Um neurônio em “desenvolvimento” é sinônimo de um cérebro plástico: a *plasticidade* permite que o sistema nervoso em desenvolvimento se adapte ao seu meio ambiente. Assim como a plasticidade parece ser essencial para o funcionamento dos neurônios como unidades de processamento de informação do cérebro humano, também ela o é com relação às redes neurais construídas com neurônios artificiais. Na sua forma mais geral, uma *rede neural* é uma máquina que é projetada para *modelar* a maneira como o cérebro realiza uma tarefa particular ou função de interesse; a rede é simulada por programação em um computador digital. Para alcançarem bom desempenho, as redes neurais empregam uma interligação maciça de células computacionais simples denominadas “neurônios” ou “unidades de processamento”. Aleksander e Morton [3] definiram uma rede neural vista como uma máquina adaptativa:

Uma rede neural é um processador maciçamente paralelamente distribuído, constituído de unidades de processamento simples, que têm a propensão natural para armazenar conhecimento experimental e torná-lo disponível para o uso.

1.4 O CÉREBRO HUMANO

É sabido que um neurônio pode disparar (ou se excitar) consecutivamente num intervalo de aproximadamente um milissegundo (10^{-3} s). Uma vez que o tempo de uma reação do ser humano (e também da maioria dos vertebrados) é de cerca de um décimo de segundo (10^{-1} s), podemos concluir que o fenômeno que ocorre no cérebro, seja lá o que for para provocar a reação, deve ocorrer em até 100 etapas de disparos de um neurônio. A maior implicação disso é que o cérebro possui um algoritmo de processamento de sinal tão poderoso que ele pode realizar os mais difíceis trabalhos que podemos imaginar em apenas 100 etapas. O paradoxo

existente para os computadores é que, apesar de suas taxas de processamento da ordem de 10^{-9} s, a sua performance fica muito aquém do cérebro. Em vista disso, devemos atribuir a espantosa performance do cérebro a alguma coisa única sobre sua estrutura e funcionamento. Uma vez que uma simples abordagem de um neurônio não pode encontrar soluções para aplicações complicadas do mundo real, esta “coisa única” deve envolver o modo como os neurônios estão conectados; temos de pensar o cérebro como um processador maciçamente paralelo [1]. O que ocorre então é que o cérebro compensa a taxa de operação relativamente lenta de um neurônio pelo número realmente grande de neurônios (células nervosas) com conexões maciças entre si. Estima-se que haja aproximadamente 10 bilhões de neurônios no córtex humano e 60 trilhões de sinapses ou conexões. O resultado líquido é que o cérebro é uma estrutura extremamente eficiente. Mais especificamente, a *eficiência energética* do cérebro é de aproximadamente 10^{-16} joules (J) por operação por segundo, enquanto que o valor correspondente para os melhores computadores em uso em nossos dias (2001) é de cerca de 10^{-6} joules por operação por segundo [2].

1.4.1 O Neurônio Biológico – Sinapses e Sinais de Entrada

Embora existam, no mínimo, cinco diferentes tipos de células neurais, também chamadas neurônios, é suficiente apresentar apenas um tipo. Um típico *neurônio* do complexo motor consiste de um corpo celular com um núcleo. O corpo celular tem dois tipos de extensões: os dendritos (as zonas receptivas) e o axônio (a linha de transmissão), os quais constituem dois tipos de filamentos celulares que são distinguíveis por razões morfológicas; um axônio tem uma superfície mais lisa, menos ramificações e maior comprimento, enquanto que um dendrito (assim chamado pela sua semelhança com uma árvore) tem uma superfície irregular e mais ramificações [1]. A Figura 1-3 é uma representação simplificada de tal neurônio. Os dendritos recebem sinais e os enviam ao corpo celular. Um neurônio tem

substancialmente mais dendritos que indicado na Figura 1-3, os quais são muito mais ramificados. Assim, os dendritos têm uma superfície bastante grande (até $0,25 \text{ mm}^2$) disponível para receber sinais de outros neurônios. O axônio, que transmite sinais para outros neurônios (ou para células musculosas), ramifica-se em diversas extremidades – os “colaterais” [1].

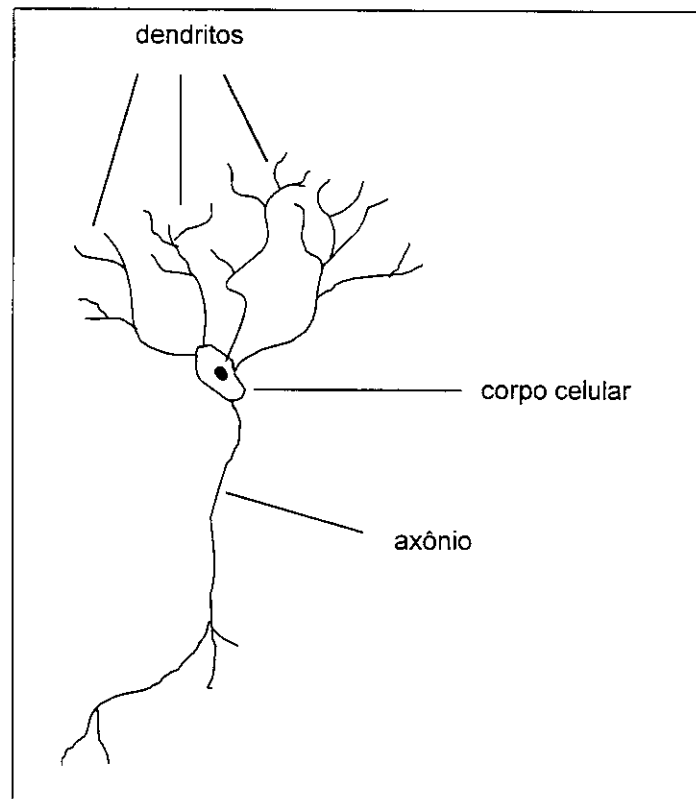


Figura 1-3: Esquema simplificado de um neurônio motor.

Os axônios e colaterais terminam em *sinapses*. As *sinapses* são unidades estruturais e funcionais elementares que medeiam as interações entre os neurônios. Estas sinapses fazem contato com os dendritos de outros neurônios. Um neurônio motor tem milhares de sinapses; até cerca de 40% da superfície de um neurônio é coberta com tais sítios de contato [1].

A transferência de sinais dentro dos dendritos e do axônio é elétrica, ocorrendo através do transporte de íons. Entretanto, o sinal é transmitido através da

sinapse por substâncias químicas. O sinal elétrico no axônio libera uma substância química, o *neurotransmissor* (por exemplo, acetilcolina), a qual é estocada em vesículas na membrana pré-sináptica. Este neurotransmissor difunde-se através da banda sináptica e através da membrana pós-sináptica para o dendrito de outro neurônio (Figura 1-4) [1].

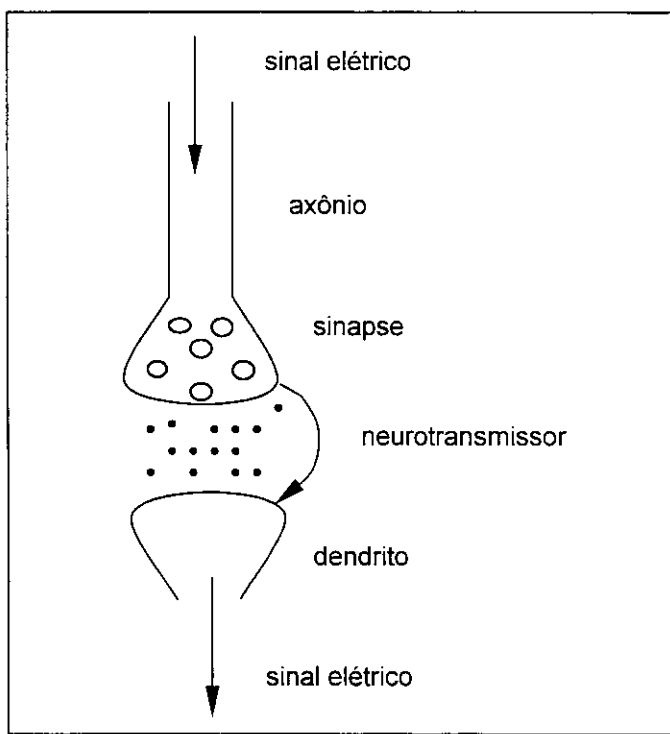


Figura 1-4: Representação esquemática de uma sinapse.

No dendrito, o neurotransmissor gera um novo sinal elétrico que é passado ao segundo neurônio. Uma vez que a membrana pós-sináptica não pode liberar o neurotransmissor, as sinapses podem somente enviar o sinal em uma direção e, portanto funcionam como saídas (passagens); este é um pré-requisito essencial para a transmissão da informação [1]. Nas descrições tradicionais da organização neural, assume-se que uma sinapse é uma conexão simples que pode impor ao neurônio receptivo *excitação* ou *inibição*, mas não ambas [2].

Os sinais produzidos pelos neurônios, independentemente das espécies que os produzem, são muito similares e, portanto quase indistinguíveis, ainda quando produzidos por uma espécie muito primitiva ou altamente sofisticada (do ponto de vista evolucionário). Huffer e Nicholls [4] dizem em seu livro ["From Neuron to Brain" (página 4)]:

"...estes sinais são virtualmente idênticos em todas as células nervosas do corpo...(e) são tão similares em diferentes animais que mesmo um pesquisador especializado é incapaz de dizer com certeza se um registro fotográfico de um impulso nervoso origina-se de uma fibra nervosa de uma baleia, um camundongo, um macaco, um verme, uma tarântula ou um professor."

A plasticidade permite que o sistema nervoso em desenvolvimento se adapte ao seu meio ambiente. Em um cérebro adulto, a plasticidade pode ser atribuída a dois mecanismos: a criação de novas conexões sinápticas entre neurônios e a modificação das sinapses existentes [2].

A maioria dos neurônios codifica suas saídas como uma série de pulsos breves de tensão. Estes pulsos, usualmente conhecidos como *potenciais de ação* ou *impulsos (spikes)*, originam-se no corpo celular de neurônios, ou perto dele, e então se propagam através dos neurônios individuais a velocidade e amplitude constantes. As razões para o uso de impulsos para a comunicação entre neurônios se baseiam na física dos axônios. O axônio de um neurônio é muito longo e fino e é caracterizado por uma alta resistência elétrica e uma capacitância muito grande. Estes dois elementos estão distribuídos ao longo do axônio. A análise deste mecanismo de propagação revela que, quando uma tensão é aplicada a uma extremidade do axônio, ela decai exponencialmente com a distância, caindo a um nível insignificante no momento em que ela atinge a outra extremidade. Os potenciais de ação fornecem um modo de evitar este problema de transmissão [2].

As sinapses, através das quais os sinais de neurônios vizinhos entram em um neurônio particular, representam barreiras que quase certamente modularão um sinal passando através delas. A quantidade de mudança depende da assim chamada *força sináptica*. Em neurônios artificiais, a força sináptica é chamada de *peso*, w . Esta situação é mostrada esquematicamente na Figura 1-5 [1].

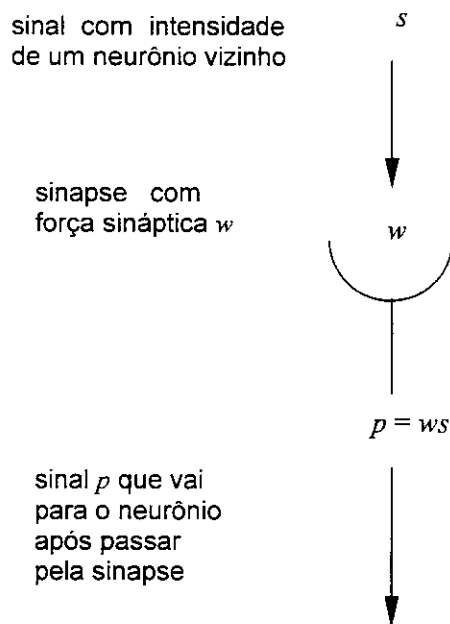


Figura 1-5: A força sináptica w muda a intensidade do sinal de entrada s .

Sem entrar em detalhes da física e química das membranas, podemos dizer que a força sináptica determina a quantidade relativa de sinal que entra no corpo do neurônio através dos dendritos. Rápidas mudanças das forças sinápticas, mesmo entre dois impulsos consecutivos, são consideradas como um mecanismo vital no próprio e eficiente funcionamento do cérebro. A adaptação de forças sinápticas para um problema particular é a essência da aprendizagem [1].

É importante reconhecer que a organização descrita aqui é uma característica única do cérebro. Ela não é encontrada em lugar algum em um computador digital, e não estamos próximos de recriá-la com redes neurais artificiais. Apesar disso, as pesquisas avançam gradualmente no caminho de uma hierarquia de níveis computacionais similar à do cérebro. Os neurônios artificiais utilizados para construir as redes neurais são realmente primitivos em comparação com aqueles encontrados no cérebro. O que é realmente gratificante, contudo, é o progresso notável alcançado em várias frentes durante as duas últimas décadas. Com a analogia neurobiológica como fonte de inspiração e com a riqueza das ferramentas teóricas e tecnológicas acumuladas, é certo que em mais de uma década a compreensão das redes neurais artificiais será muito mais sofisticada do que ela o é atualmente [2].

Porque, então, a pesquisa de redes neurais artificiais é tão importante? Uma breve (senão a mais compreensiva) resposta para esta questão é que a similaridade de sinais claramente sugere que o funcionamento do cérebro não é tão dependente do papel de apenas um neurônio, mas mais que isso, é dependente da totalidade dos neurônios – isto é, o modo como os neurônios estão interconectados. Portanto, a ênfase na frase “rede neural” está antes na “rede” que em “neural” [1].

A compreensão das redes neurais artificiais segue com a descrição do modelo de um neurônio, o qual constitui a base das redes neurais.

1.5 O MODELO DE UM NEURÔNIO ARTIFICIAL

Um neurônio é uma unidade de processamento de informação que é fundamental para a operação de uma rede neural [2]. Devido ao fato de um neurônio possuir um grande número de dendritos/sinapses, muitos sinais podem ser recebidos por um neurônio simultaneamente [1]. Os sinais individuais são rotulados x_i ($i = 1 \dots m$) e as correspondentes forças sinápticas (pesos), w_{ji} ($j = 1 \dots n$). O diagrama em blocos da Figura 1-6 mostra o modelo de um neurônio, que forma a base para o projeto de redes neurais (artificiais). Existem três elementos básicos do modelo neuronal [2]:

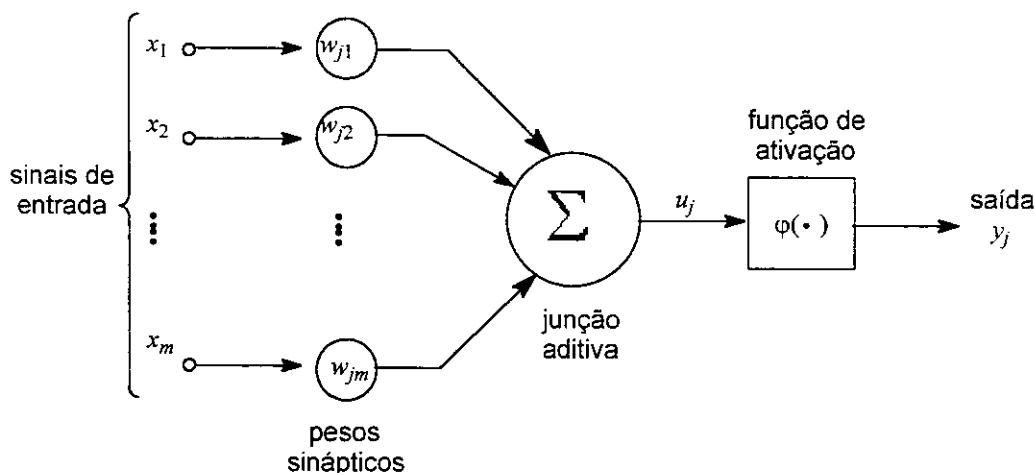


Figura 1-6: Modelo não-linear de um neurônio.

1. Um conjunto de sinapses ou elos de conexão, cada uma caracterizada por um peso ou força própria. Especificamente, um sinal x_i na entrada da sinapse i conectada ao neurônio j é multiplicado pelo peso sináptico w_{ji} . O primeiro índice do peso sináptico w_{ji} se refere ao neurônio sendo considerado e o segundo se refere à unidade de entrada da sinapse à qual o peso se refere. Ao contrário de uma sinapse do cérebro, o peso sináptico de um neurônio artificial pode estar em um intervalo que inclui valores negativos bem como positivos.

2. Um *somador* para somar os sinais de entrada, ponderados pelas respectivas sinapses do neurônio; as operações descritas aqui constituem um *combinador linear*.

3. Uma *função de ativação* para restringir a amplitude da saída de um neurônio. A função de ativação é também chamada *função restritiva*, já que restringe (limita) o intervalo permissível de amplitude do sinal de saída a um valor finito. Tipicamente, o intervalo normalizado da amplitude da saída de um neurônio é escrito como o intervalo unitário fechado $[0, 1]$ ou alternativamente $[-1, 1]$.

Em termos matemáticos, podemos descrever um neurônio j escrevendo o seguinte par de equações:

$$u_j = \sum_{i=1}^m w_{ji} x_i \quad (1-1)$$

e

$$y_j = \varphi(u_j) \quad (1-2)$$

onde x_1, x_2, \dots, x_m são os sinais de entrada; $w_{j1}, w_{j2}, \dots, w_{jm}$ são os pesos sinápticos do neurônio j ; u_j é a *saída do combinador linear* devido aos sinais de entrada; $\varphi(\cdot)$ é a *função de ativação*; e y_j é o sinal de saída do neurônio [2].

1.6 REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE UM NEURÔNIO ARTIFICIAL [1]

Embora exista um número grande de sugestões para representar neurônios artificiais, nenhuma delas parece ser completamente satisfatória. A Figura 1-7 mostra um exemplo da representação de Kohonen [5], cuja maior vantagem é mostrar as conexões dos neurônios numa camada, o que torna fácil de compreender como os neurônios obtêm o mesmo sinal multidimensional simultaneamente. Além disso, ela torna a representação vetorial dos vetores-peso w_j dos neurônios, composto por uma coluna ou uma linha de pesos, mais visual, onde: $w_j = (w_{j1}, w_{j2}, \dots, w_{jm})$ com $j = 1, 2, \dots, n$. Na descrição deste trabalho, um neurônio será representado por um círculo. A Figura 1-8 mostra como será a representação de um neurônio.

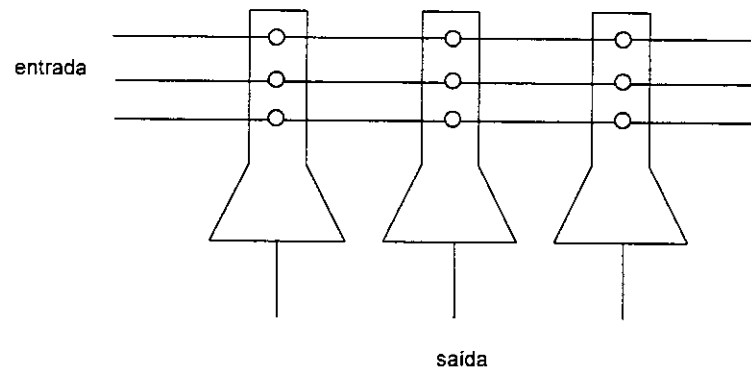


Figura 1-7: Representação de um neurônio por Kohonen.

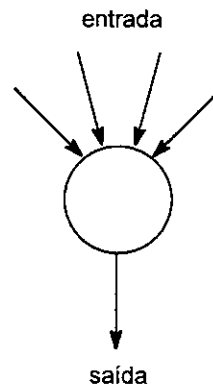


Figura 1-8: Representação de neurônio que será usada neste trabalho.

1.7 CONEXÃO DE NEURÔNIOS EM REDES [1]

O primeiro passo é organizar um grande número de neurônios de tal modo que **todos** eles recebam num mesmo instante a mesma entrada x para processamento, onde $x = (x_1, x_2, \dots, x_m)$, com m constituindo o número de entradas individuais. A produção de u [Equação (1-1)] e y [Equação (1-2)] então ocorre em todos os neurônios simultaneamente. Como cada neurônio tem um diferente conjunto de pesos, cada neurônio produzirá um sinal de saída diferente.

Tal grupo de neurônios produzindo um conjunto de saídas simultaneamente é chamado uma camada.

A vantagem prática da abordagem de redes neurais sobre os métodos convencionais é que camadas podem ser implementadas em um *chip* de computador operado paralelamente.

Redes multicamadas operam seqüencialmente, isto é, os neurônios de uma camada não recebem os sinais até que os neurônios da camada prévia (anterior) não os tenham produzido. Normalmente, não mais que duas ou três camadas de neurônios são consideradas, e assim a conexão seqüencial não representa perda substancial de tempo.

Convém lembrar, entretanto, que até o presente momento algoritmos de redes neurais têm sido geralmente implementados em computadores seqüenciais; em tal implementação, o processamento “paralelo simultâneo” de uma camada é, na verdade, realizado **seqüencialmente**. “Paralelismo” significa que os neurônios em uma camada processam informação independentemente uns dos outros. Os sinais de saída de uma camada serão transmitidos para a próxima camada somente quando **todos** os neurônios da primeira camada tenham terminado o seu processamento.

1.7.1 Uma Camada [1]

No modelo de redes neurais, uma camada é um grupo de neurônios, **todos** possuindo o mesmo número, m , de pesos (sinapses) e **todos** recebendo o **mesmo** sinal de entrada m -dimensional **simultaneamente**.

Os neurônios ou camadas de neurônios são comumente desenhados para ter semelhança com os neurônios biológicos tão bem quanto for possível: com círculos atuando como células neurais, e um número de linhas que os interconectam representando dendritos e axônios. As sinapses são colocadas em algum lugar ao longo dessas linhas. Entretanto, programadores e matemáticos preferem pensar a rede neural como uma matriz de pesos. A Figura 1-9 mostra um modo plausível de obter a notação de matriz a partir da notação biológica.

Na matriz de pesos W , as linhas representam os neurônios. Cada linha j pode ser rotulada como um vetor w_j representando um neurônio j , consistindo de m pesos w_{ji} , com $w_j = (w_{j1}, w_{j2}, \dots, w_{jm})$. Todos os pesos da mesma coluna i , w_{ji} [$(j = 1, 2, \dots, n)$ e $(i = 1, 2, \dots, m)$], simultaneamente obtêm o mesmo sinal x_i . Em um dado momento, o vetor de entrada total $x = (x_1, x_2, \dots, x_m)$ [o qual pode vir de uma fonte externa (sensor ou instrumento), ou de outro grupo de neurônios] é alimentado à rede, isto é, para a matriz W . Uma vez que todos os pesos w_{ji} na matriz toda são simultaneamente expostos aos correspondentes sinais de entrada, todos os produtos $w_{ji}x_i$ são produzidos ao mesmo tempo.

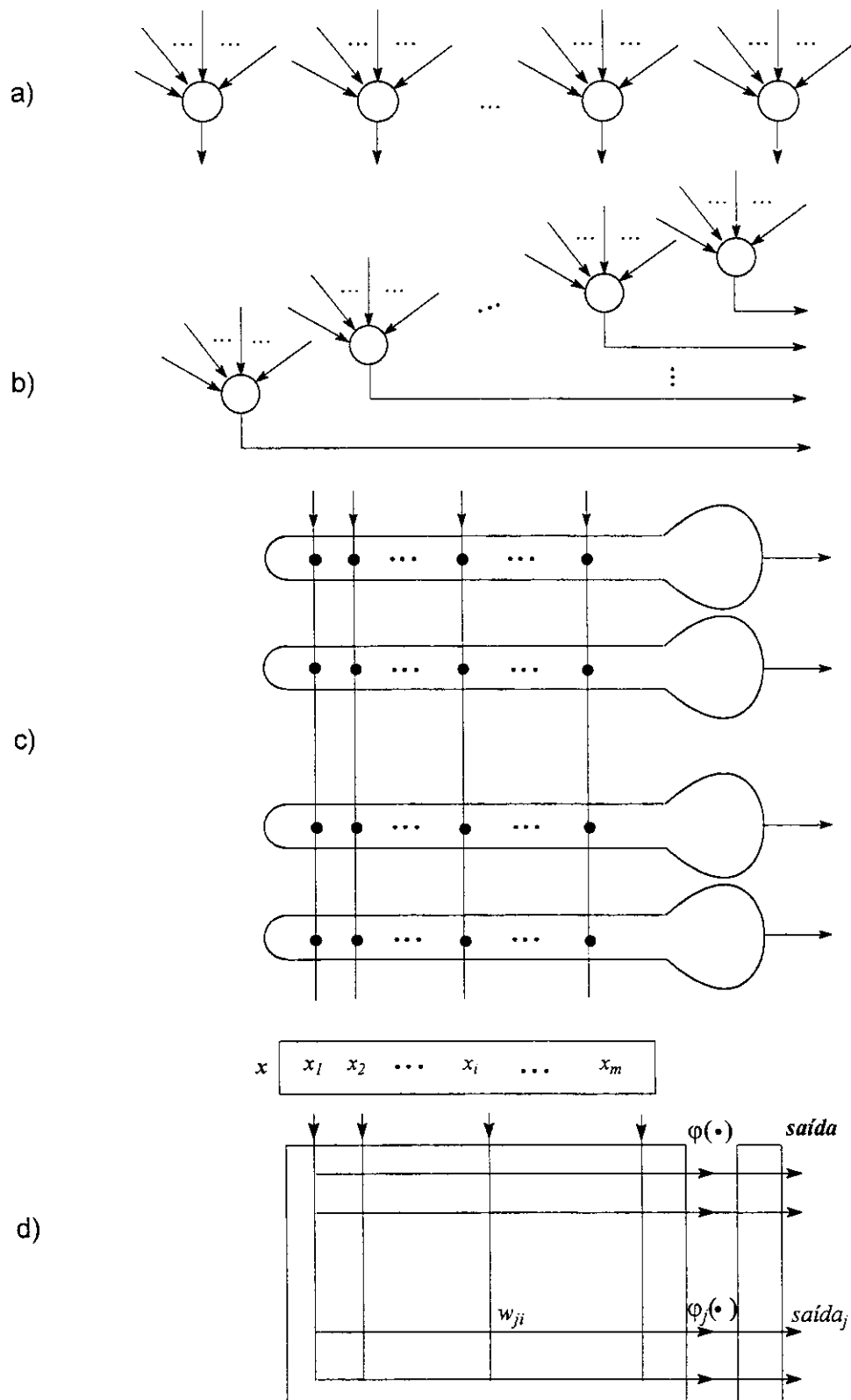


Figura 1-9: Quatro etapas na “evolução” das redes neurais biológicas para a representação matricial de redes neurais.

A Figura 1-10 mostra tal rede de uma camada composta por três neurônios, cada um possuindo o mesmo número (cinco) de pesos. Cada neurônio na camada obtém o mesmo conjunto de m sinais ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_m$); aqui $m = 5$. O peso w_{ji} está na i -ésima posição do j -ésimo neurônio; por exemplo, w_{23} é o terceiro peso do segundo neurônio.

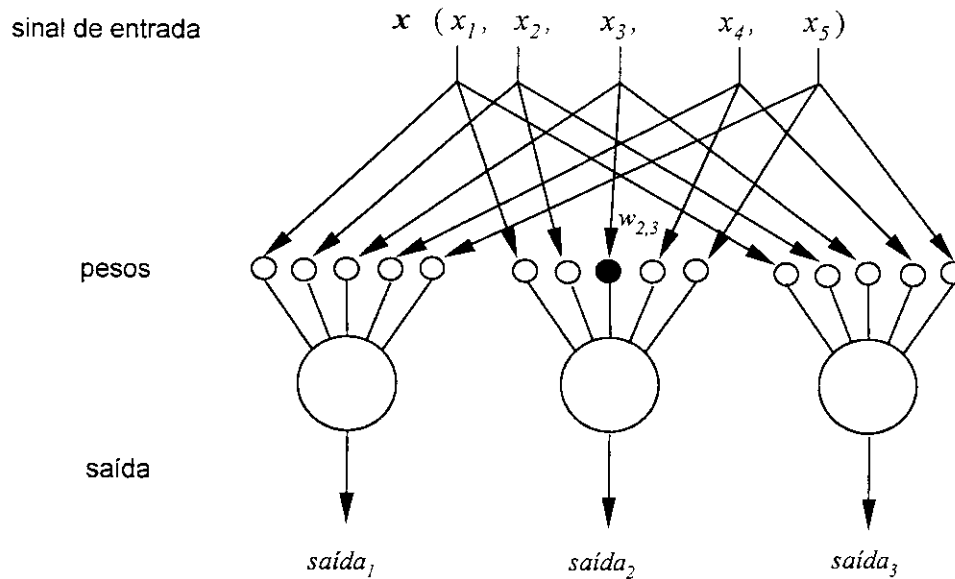


Figura 1-10: Rede neural mono-camada.

A distribuição dos valores iniciais dos pesos é aleatória e ocorre numa faixa de valores muito pequenos. Duas regras consistem em atribuir os m valores iniciais dos pesos w_{ji} a cada neurônio j de modo que [1]:

$$\sum_{i=1}^m |w_{ji}| = 1 \quad (1-3)$$

ou

$$\sum_{i=1}^m w_{ji} = 1 \quad (1-4)$$

1.7.2 Entrada [1]

Até agora nós não nos incomodamos muito com o mecanismo pelo qual os sinais entram na rede. O fato que cada sinal x_i do vetor entrada x deve alimentar todos os neurônios na primeira camada significa que de algum modo x_i deve ser “distribuído” para um número de pesos igual ao número de neurônios existentes na camada. Isto é mostrado na Figura 1-11.

Com o intuito de tornar o fluxo de dados de entrada graficamente consistente com o fluxo de dados dentro de, e entre, as camadas de neurônios, os pontos de cruzamento na linha superior da Figura 1-11a onde cada sinal de entrada x_i é forçado para os pesos devem ser considerados neurônios. Estes são os pequenos círculos da Figura 1-11b; no lado da saída, eles enviam sinais de mesmo valor para todos os neurônios a ele conectados, mas no lado da entrada cada um tem somente um sinal de entrada, x_i .

Nenhum desses “neurônios de entrada” alteram os sinais de entrada x_i . Os “neurônios de entrada” somente servem como distribuidores de sinais e não realizam nenhum papel ativo no sentido de modificá-los.

Com o objetivo de enfatizar esta diferença entre “neurônios não ativos de entrada” e aqueles realmente ativos, os primeiros são desenhados como quadrados na Figura 1-11c. Além disso, nos referiremos a eles como *unidades* de entrada e não como neurônios de entrada. Muitos autores, no entanto, simplesmente ignoram a camada de neurônios não-ativos, referindo-se apenas À camada de neurônios propriamente ativos. Deve-se prestar muita atenção quando da nomenclatura de camadas, sejam elas camadas de neurônios ativas de saída, camadas ativas de neurônios e camadas não ativas de entrada.

Ao **contar** o número de camadas para classificar a arquitetura de uma rede, nós não incluímos a camada de entrada.

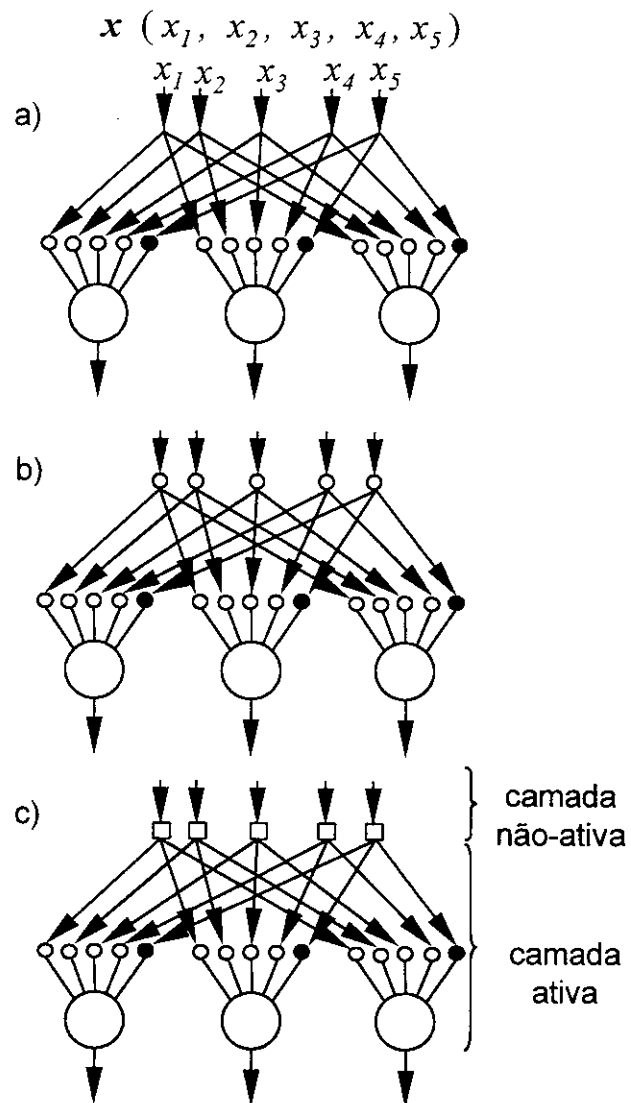


Figura 1-11: Distribuição dos sinais numa rede neural. a) Distribuição de sinais para os neurônios na camada ativa. b) Os pontos onde os sinais de entrada são forçados para os neurônios na camada ativa e marcados com pequenos círculos. c) Representação de uma camada não-ativa de neurônios com quadrados.

1.7.3 Arquiteturas de Redes

A operação básica de um neurônio é sempre a mesma: ele coleta um sinal de entrada e transforma-o num sinal de saída; o que se deve escolher previamente é o número de camadas, e o número de neurônios em cada camada.

Todos os dados topológicos sobre a rede:

- o número de entradas e saídas
- o número de camadas
- o número de neurônios em cada camada
- o número de pesos em cada neurônio
- o modo como os neurônios estão conectados, seja dentro das camadas ou entre as camadas
- quais neurônios recebem os sinais de correção

juntos constituem a *arquitetura* da rede.

Todos os neurônios em uma camada obtêm o mesmo número de entradas. O número de pesos em cada neurônio é fixado pelo número de sinais produzidos na camada antecessora [1].

A maneira pela qual os neurônios de uma rede neural estão estruturados está intimamente ligada com o algoritmo de aprendizagem usado para treinar a rede.

1.8 REDES NEURAIIS DE KOHONEN

1.8.1 Introdução [1]

Quando nós pensamos em "dados", comumente pensamos em valores, magnitudes, sinais etc; isto é uma visão **algébrica** de um conjunto de dados. Além dela, existe o ponto de vista da **ciência da informação**, que prioriza as relações

entre os dados. Essas relações podem existir totalmente dentro de um certo conjunto de dados bem como podem envolver dados em outros conjuntos.

Nós podemos **escolher** reduzir o conjunto de dados do mesmo modo quando imagens digitais são comprimidas para diminuir os requisitos de armazenamento. Quando focamos as relações entre dados, frente aos próprios atributos algébricos, dizemos que estamos lidando com a topologia da informação. A Figura 1-12 contrasta o conceito de topologia com valores numéricos.

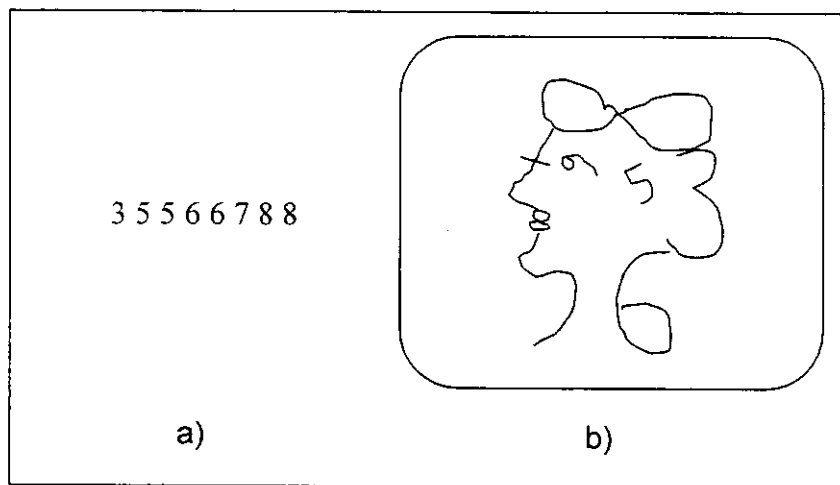


Figura 1-12: Um nível completamente novo de informação pode ser revelado por meio da (b) explicação da topologia entre números ao invés de (a) considerar somente valores numéricos.

A eficiência é obviamente crucial no manuseio de grandes quantidades de informação; para um dado nível de competência de *hardware*, a eficiência é geralmente obtida pela compressão de dados. A compressão pode ser imaginada como um processo de mapeamento de uma entrada multidimensional para um espaço de saída de dimensão significativamente menor (Figura 1-13).

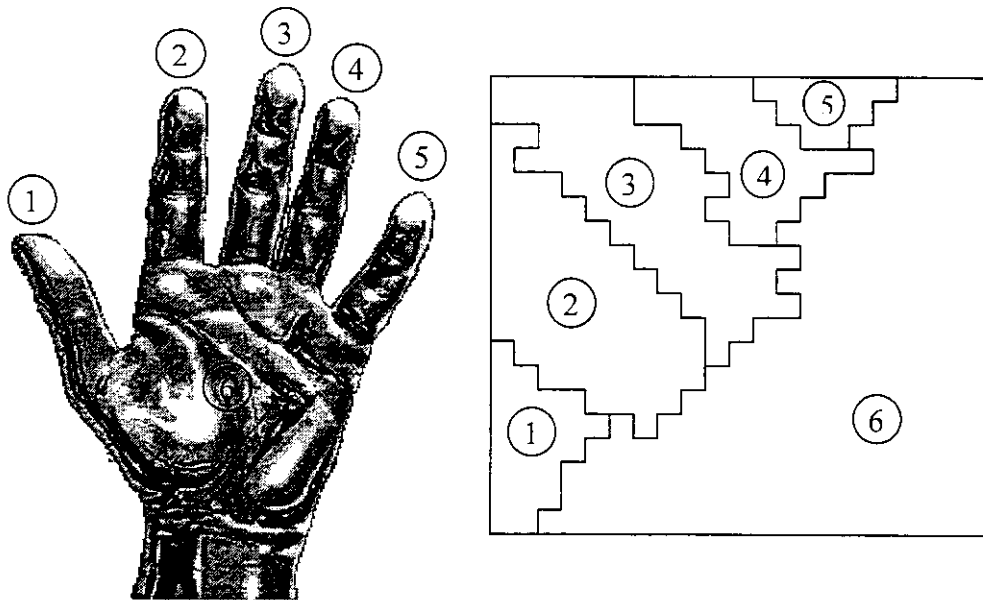


Figura 1-13: A topologia dos cinco dedos (1, 2, 3, 4, 5) e a palma (6) é preservada ou "mapeada" para um quadrado plano de (13 x 13) neurônios usando o algoritmo de Kohonen.

Obviamente nós queremos um máximo de compressão e um mínimo de perda de informação; este é um dos problemas básicos em ciência da computação e informação em geral; e em particular na pesquisa em inteligência artificial e rede neural. Existem, de fato, muitas questões envolvidas neste problema. Por exemplo: como nós podemos fazer a opção entre redução e preservação quando a informação ainda não foi processada? Podemos mapear informação para um arranjo bi-dimensional de neurônios? Como tal mapeamento pode ser realizado ou aprendido? Como a informação retida pode ser recuperada da informação mapeada?

Teuvo Kohonen [5] introduziu o conceito muito interessante de *mapas auto-organizáveis de características topológicas*, os quais são mapas que preservam a topologia de uma representação multidimensional dentro de um novo arranjo mono ou bi-dimensional de neurônios. Discutiremos a abordagem de redes neurais de Kohonen, que tenta preservar a topologia da informação de entrada durante o seu mapeamento para o arranjo neural.

O conceito de topologia (ou melhor ainda, o conceito de "preservação da topologia") tornou-se uma característica essencial da abordagem de Kohonen na pesquisa de redes neurais.

1.8.2 Arquitetura

A rede de Kohonen provavelmente possui a arquitetura de redes neurais artificiais e o esquema de aprendizagem mais próximos da rede neural biológica [1]. O seu desenvolvimento como modelo neural é motivado por uma característica distintiva do cérebro humano: o cérebro está organizado em vários lugares de modo que entradas sensoriais como a tátil, a visual e a acústica são mapeadas para áreas diferentes do córtex cerebral de uma maneira topologicamente ordenada. As redes de Kohonen são grades neurais baseadas na *aprendizagem competitiva*; os neurônios de saída da grade competem entre si para serem ativados ou disparados, com o resultado que apenas *um* neurônio de saída está ligado em um instante de tempo. Um neurônio de saída que vence a competição é chamado de um *neurônio vencedor leva tudo* ou simplesmente um *neurônio vencedor*. Uma forma de induzir uma competição do tipo "o vencedor leva tudo" entre neurônios de saída é usar conexões laterais inibitórias (isto é, caminhos de realimentação inibitória) entre eles [2]. Como regra, a rede do tipo Kohonen é baseada numa camada única de neurônios dispostos num arranjo mono-dimensional ou num plano bi-dimensional [1] (mapas de dimensionalidade mais alta são também possíveis, mas não são tão comuns) [2] tendo uma topologia bem definida. Uma topologia definida significa que cada neurônio tem um número definido de neurônios como primeira vizinhança mais próxima, segunda vizinhança mais próxima etc [1].

A Figura 1-14 mostra uma representação do modelo de Kohonen. Os neurônios de saída estão arranjados em uma grade bi-dimensional. Este tipo de topologia assegura que cada neurônio tenha um conjunto de vizinhos. Este modelo não pretende explicar detalhes neurobiológicos. O modelo captura as características

essenciais dos mapas computacionais do cérebro e ainda se mantém tratável do ponto de vista computacional.

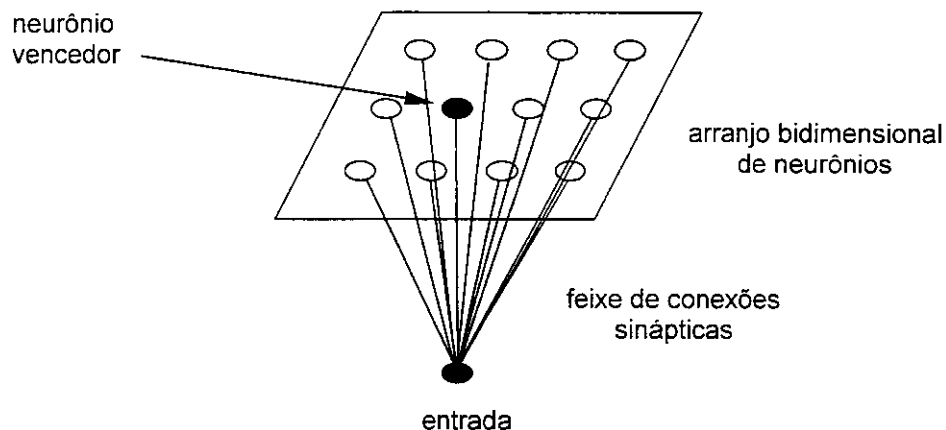


Figura 1-14: Modelo de Kohonen para um mapa auto-organizável.

Entretanto, do ponto de vista didático bem como do ponto de vista matemático a visualização de neurônios na rede de Kohonen é mais natural na forma de colunas (Figura 1-15). A vantagem de um esquema com neurônios como colunas é a sua apresentação dos pesos nos neurônios individuais e de como os pesos lidando com a mesma variável de entrada estão conectados entre si na rede. Os pesos afetados por cada variável permanecem em um nível simples, único e bem definido de pesos. Cada conjunto de pesos afetados seja pela primeira, segunda, ou terceira variável forma um nível separado de pesos. Os níveis de pesos são superpostos entre si numa correspondência um-para-um, portanto os pesos de cada neurônio são obtidos olhando-se os pesos em todos os níveis que estão exatamente alinhados em uma coluna vertical. Existem tantos níveis de pesos em cada rede de Kohonen quantas forem as variáveis de entrada que descrevem os objetos para os quais a rede foi

projetada. No exemplo da Figura 1-15, devido ao fato do vetor entrada consistir de três variáveis, existem também três níveis de pesos.

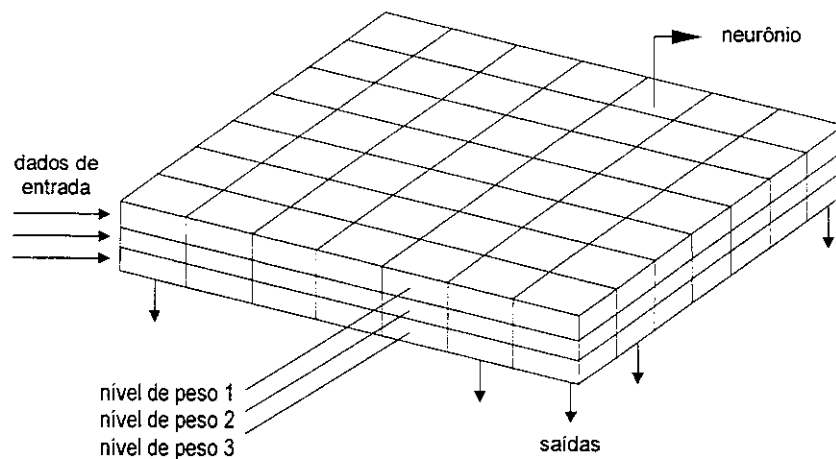


Figura 1-15: Os neurônios podem ser vistos como pequenas caixas. As três entradas estão vindo lateralmente para todos os neurônios simultaneamente. Esquematicamente, todos os neurônios (pequenas caixas) podem ser "empacotados" em uma caixa maior na qual os neurônios são representados como colunas.

A *vizinhança* de um neurônio é normalmente disposta em quadrados ou em hexágonos, o que significa que cada neurônio tem quatro ou seis vizinhos mais próximos. O conceito de "vizinhos mais próximos" requer alguma elaboração, especialmente para aqueles que tenham estudado cristais ou química de coordenação. Por exemplo, a vizinhança quadrada é freqüentemente mencionada como tendo oito e não quatro vizinhos mais próximos (Figura 1-16). Certamente, os pontos nos cantos de uma grade retangular estão mais distantes do ponto central quando comparados aos primeiros vizinhos reais; mas o interesse está na topologia, isto é, nas **conexões** e não nas **distâncias** reais. Na concepção Kohonen de redes neurais, a similaridade de sinal está relacionada com as relações espaciais (topológicas) entre os neurônios na rede [1].

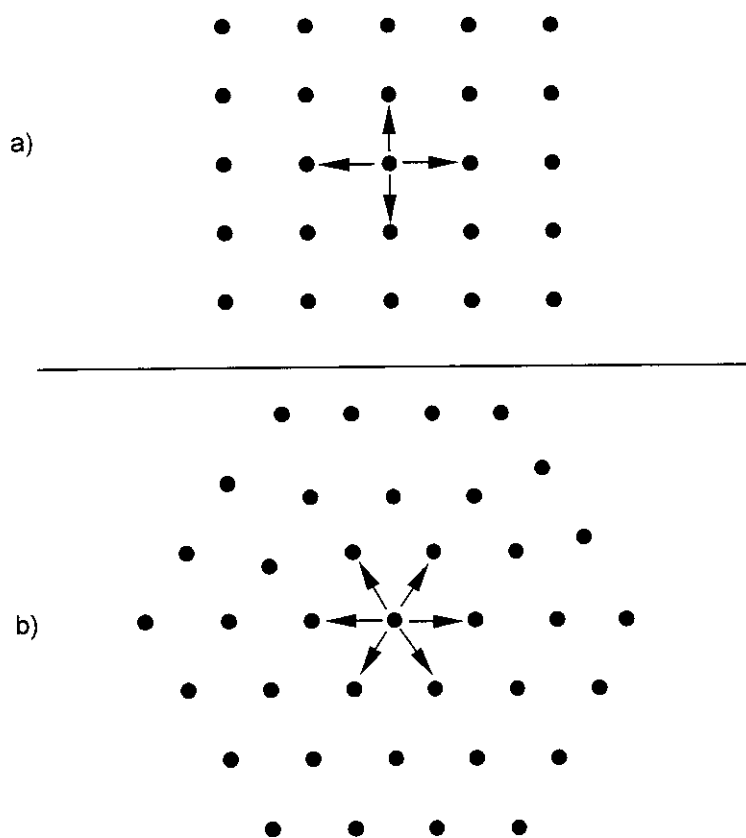


Figura 1-16: Vizinhanças (a) quadrada e (b) hexagonal numa grade bidimensional de neurônios.

O objetivo da aprendizagem de Kohonen é mapear a entrada de modo que sinais similares (m -dimensionais) excitem neurônios muito próximos (em termos de distância) num mapa uni ou bidimensional. Este mapeamento deve ser adaptativo de uma maneira topologicamente ordenada [1].

1.8.3 Aprendizagem Competitiva

Na *aprendizagem competitiva*, como o nome indica, os neurônios da camada ativa competem entre si para serem selecionados (tornarem-se ativos), com a condição de que somente **um** neurônio é selecionado após cada entrada ocorrer; independentemente do quão próximo estejam os outros neurônios do neurônio selecionado, todos eles são desconsiderados neste ciclo (este método é também chamado como o método "o vencedor-leva-tudo") [1]. É essa característica que torna a aprendizagem competitiva muito adequada para descobrir características estatisticamente importantes que podem ser utilizadas para classificar um conjunto de padrões de entrada [2].

A rede seleciona o vencedor "*c*" (de "central") de acordo com o seguinte critério: *c* é o neurônio possuindo o vetor peso $w_j = (w_{j1}, w_{j2}, \dots, w_{jm})$ mais similar ao sinal de entrada $x_s = (x_{s1}, x_{s2}, \dots, x_{sm})$ [1]:

$$saída_c \leftarrow \min \left[\sum_{i=1}^m (x_{si} - w_{ji})^2 \right] \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (1-5)$$

O índice *j* refere-se a um neurônio particular; *n* é o número de neurônios; *m* é o número de pesos por neurônio; *s* identifica uma entrada particular.

O índice *j* depende do desenho da rede. Não há problemas se os neurônios estão dispostos em um arranjo monodimensional consistindo de *n* neurônios. Em tal caso, o índice *j* abrange a faixa de 1 até *n*, enquanto que os vizinhos mais próximos do neurônio selecionado *c* são os neurônios com índices $j = c - 1$ e $j = c + 1$, os neurônios da segunda vizinhança têm índices $j = c - 2$ e $j = c + 2$, e assim por diante. No caso de um arranjo bidimensional da rede de Kohonen, o índice *j* deve descrever a localização de um neurônio particular no plano bidimensional. Normalmente, a localização bidimensional de neurônios na rede é descrita por dois índices: um que descreve a abscissa e outro que descreve a ordenada da posição do neurônio. Isto significa que o neurônio *j* num arranjo bidimensional de Kohonen possuindo *n*

neurônios (ordenados como uma rede $n1 \times n2 = n$ com $n1$ linhas e $n2$ colunas) pode ser encontrado na

$$\text{coluna (abscissa)} \quad m1 = \lceil (j - 1) / (n1) \rceil + 1$$

e na

$$\text{linha (ordenada)} \quad m2 = (j + n1) - (m1n1)$$

A abscissa vai de 1 até $n2$ e a ordenada vai de 1 até $n1$. A expressão matemática $\lceil a \rceil$ corresponde ao maior inteiro não excedente ao valor de a .

Doravante, em todas as equações onde aparecer o índice j e quando a arquitetura bidimensional da rede de Kohonen for aplicada, o índice j será, na verdade, definido como a posição do j -ésimo neurônio na $m1$ -ésima coluna e $m2$ -ésima linha dentro da rede de Kohonen possuindo $n1 \times n2$ neurônios.

Desenhos retangulares de neurônios com $n1 \neq n2$ são menos usados. Na maioria dos casos as camadas de Kohonen são quadráticas, isto é, $n1 = n2$. O arranjo quadrático minimiza a distorção da projeção no espaço 2D que sempre ocorre quando a projeção de um espaço multidimensional de vetores de entrada é aplicado.

Após encontrar o neurônio c , que melhor satisfaz o critério selecionado, seus pesos w_{ci} são corrigidos para tornar sua resposta mais próxima ao vetor de entrada.

Os pesos w_{ji} dos neurônios vizinhos devem ser corrigidos do mesmo modo. O neurônio vencedor localiza o centro de uma vizinhança topológica de neurônios. A questão-chave é: como definimos uma vizinhança topológica que seja correta do ponto de vista neurobiológico? Para responder a esta questão, lembremos que há evidência neurobiológica para a *interação lateral* entre um conjunto de neurônios excitados. Em particular, um neurônio que está disparando tende a excitar mais fortemente os neurônios na sua vizinhança imediata que aqueles distantes dele, o que é intuitivamente razoável. Esta observação nos leva a fazer com que a vizinhança topológica em torno do neurônio vencedor c decaia suavemente com a distância lateral. Para sermos específicos, considere que $h_{j,c}$ represente a *vizinhança*

topológica centrada no neurônio vencedor c , abrangendo um conjunto de neurônios, sendo um neurônio típico deste conjunto representado por j . Considere que $d_{j,c}$ represente a distância *lateral* entre o neurônio vencedor c e o neurônio j . A vizinhança topológica $h_{j,c}$ é uma função que deve satisfazer no mínimo a duas exigências [2]:

- A (função) vizinhança topológica $h_{j,c}$ é simétrica em relação ao ponto máximo definido por $d_{j,c} = 0$; em outras palavras, ela alcança o seu valor máximo no neurônio vencedor c para o qual a distância $d_{j,c}$ é zero.
- A amplitude da vizinhança topológica $h_{j,c}$ decresce monotonamente com o aumento da distância lateral $d_{j,c}$, decaindo a zero para $d_{j,c} \rightarrow \infty$; esta é uma condição necessária para a convergência. Por esta razão, a função vizinhança topológica, também chamada *função escalamento* (do inglês "scaling") *de correção* (da vizinhança), é dita função dependente da topologia [1].

Uma escolha típica de $h_{j,c}$ que satisfaz estas exigências é a função *gaussiana*:

$$h_{j,c}(x) = \exp(-d_{j,c}^2/2\sigma^2) \quad (1-5)$$

que é *invariante à translação* (isto é, independente da localização do neurônio vencedor). O parâmetro σ é a "largura efetiva" da vizinhança topológica como ilustrado na Figura 1-17; ele mede o grau com o qual neurônios na vizinhança do neurônio vencedor participam do processo de aprendizagem. Em um sentido qualitativo, a vizinhança topológica gaussiana da Equação (1-5) é mais biologicamente apropriada que uma vizinhança retangular [2].

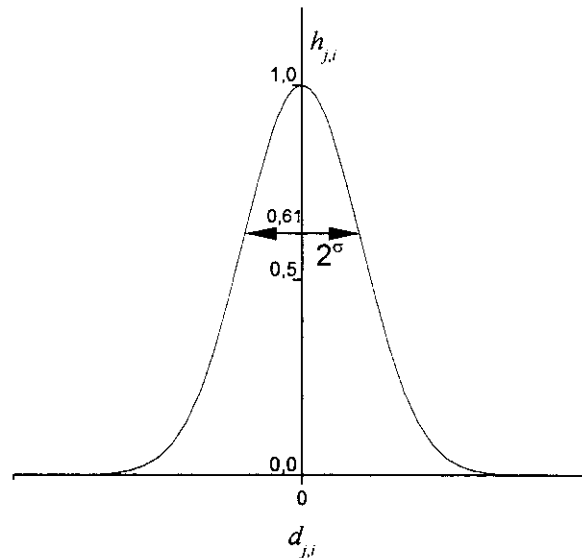


Figura 1-17: Função de vizinhança gaussiana.

Para que a cooperação entre neurônios vizinhos se mantenha, é necessário que a vizinhança topológica $h_{j,c}$ seja dependente da distância lateral $d_{j,c}$ entre o neurônio vencedor c e o neurônio j no espaço de saída. Isto é precisamente o que temos na Equação (1-5). No caso de uma grade unidimensional, $d_{j,c}$ é um inteiro igual a $|j-c|$. Por outro lado, no caso de uma grade bidimensional ela é definida por:

$$d_{j,c} = \|\mathbf{r}_c - \mathbf{r}_j\|_2 \quad (1-6)$$

onde o vetor discreto \mathbf{r}_j define a posição do neurônio j e \mathbf{r}_c define a posição discreta do neurônio vencedor c , sendo ambos medidos no espaço de saída [2].

O tamanho da vizinhança topológica para a função vizinhança não precisa ser constante; ela pode ser alterada durante o período de aprendizagem. Normalmente ela diminui com o tempo, o que corresponde a um número menor de neurônios sendo corrigidos conforme o processo se desenvolve. Além disso, o valor máximo da constante de escalamento pode ser reduzido [1]. Aliás, essa é uma outra característica única do algoritmo de aprendizagem de Kohonen. Esta exigência é

satisfeita fazendo-se com que a largura σ da função de vizinhança topológica $h_{j,c}$ diminua com o tempo. Uma escolha popular para a dependência de σ com o número de iterações (tempo discreto) t é o decaimento exponencial descrito por [2]:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-t/\tau_1) \quad t = 0, 1, 2, \dots, t_f \quad (1-7)$$

onde σ_0 é o valor de σ na inicialização do algoritmo, e τ_1 é uma *constante de tempo* (geralmente $\tau_1 = 1000/\log \sigma_0$). Conseqüentemente, a vizinhança topológica assume uma forma variável no tempo, como mostrado por [2]:

$$h_{j,c(x)}(t) = \exp[-d_{j,c}^2/2\sigma^2(t)], \quad t = 0, 1, 2, \dots, t_f \quad (1-8)$$

onde $\sigma(t)$ é definido pela Equação (1-7). Assim, quando o número de iterações aumenta, a largura $\sigma(t)$ decresce a uma taxa exponencial e a vizinhança topológica diminui de uma maneira correspondente. Doravante, nos referimos a $h_{j,c(x)}(t)$ como a *função de vizinhança*.

Com o objetivo de descrever o número de ciclos de treinamento necessários para lidar com todos os objetos pela rede exatamente uma vez, o termo chamado "uma época" de treinamento é então definido. Portanto a duração de treinamento é usualmente expressa em termos de épocas, correspondendo ao número de vezes que todos os objetos tenham sido processados pela rede.

Em vista desta explicação e assumindo que a rede está melhorando durante o procedimento de aprendizagem, a função vizinhança topológica $h_{j,c(x)}(t)$ é multiplicada por outra função monotonamente decrescente $\eta(t)$ [1]:

$$f = \eta(t) h_{j,c(x)}(t) \quad (1-9)$$

onde t é o número de iterações ou épocas. O parâmetro t pode ser facilmente associado com tempo, uma vez que o tempo consumido pelo treinamento é proporcional ao número de épocas.

O parâmetro da taxa de aprendizagem $\eta(t)$ deve ser variável no tempo. Em particular, ele deve começar em um valor inicial η_0 e então decrescer gradualmente com o aumento do número de iterações t . Esta exigência pode ser satisfeita escolhendo-se um decaimento exponencial para $\eta(t)$, como mostrado por [2]:

$$\eta(t) = \eta_0 \exp(-t/\tau_2), \quad t = 0, 1, 2, \dots, t_f \quad (1-10)$$

onde τ_2 (geralmente igual a 1000) é uma constante de tempo do algoritmo. Apesar de as fórmulas de decaimento exponencial descritas nas Equações (1-7) e (1-10) para a largura da função de vizinhança e o parâmetro da taxa de aprendizagem, respectivamente, poderem não ser ótimas, elas são normalmente adequadas para a formação do mapa de uma maneira auto-organizada.

Um outro modo de expressar $\eta(t)$ pode ser como segue [1]:

$$\eta(t) = (h_{max} - h_{min})[(t_{max} - t)/(t_{max} - 1)] + h_{min} \quad (1-11)$$

onde t_{max} é o número máximo de épocas pré-definido no início do treinamento. As duas constantes h_{max} e h_{min} definem os limites superior e inferior, respectivamente, entre os quais a correção $\eta(t)$ é decrescente do início ao fim do treinamento.

O processo adaptativo sináptico constitui-se no último processo da formação auto-organizada de um mapa. Para que a grade seja auto-organizável, é necessário que o vetor peso sináptico w_j do neurônio j da grade se modifique em relação ao vetor de entrada x_i . Dado o vetor peso sináptico $w_j(t)$ do neurônio j no tempo t , o vetor peso atualizado $w_j(t + 1)$ no tempo $t + 1$ é definido por [2]:

$$w_{ji}(t + 1) = w_{ji}(t) + \eta(t)h_{j,c(x)}(t)[x_i - w_{ji}(t)] \quad (1-12)$$

onde x_i é um componente da entrada x_s ; o neurônio central é designado c , e aquele sendo corrigido é j ; um peso particular do neurônio j (e uma entrada particular) é identificado por i ; t é (relacionado a) o ciclo de iteração, η é o *parâmetro da taxa de aprendizagem* do algoritmo e $h_{j,c(x)}$ é a *função de vizinhança*. A atualização é aplicada a todos os neurônios da grade que se encontram dentro da vizinhança topológica do neurônio vencedor c . A Equação (1-12) tem o efeito de mover o vetor peso sináptico w_c do neurônio vencedor c em direção ao vetor de entrada x_s . Através da apresentação repetida dos dados de treinamento, os vetores peso sináptico tendem a seguir a distribuição dos vetores de entrada devido à atualização da vizinhança. O algoritmo, portanto, leva a uma *ordenação topológica* do mapa de características no espaço de entrada no sentido de que neurônios que são adjacentes na grade tenderão a ter vetores peso sináptico similares.

A Equação (1-12) é a fórmula desejada para calcular os pesos sinápticos do mapa. Além desta equação, entretanto, é preciso a Equação (1-8) para selecionar a função de vizinhança $h_{j,c(x)}(t)$ e uma outra para selecionar o parâmetro da taxa de aprendizagem $\eta(t)$.

Devido à arquitetura e ao algoritmo de aprendizagem das redes de kohonen específicos, as saídas não representam valores **quantitativos** significativos, como em outras redes. Se o único significado da saída é localizar (topologicamente) o neurônio com o vetor peso mais similar ao vetor de entrada, então a magnitude real da saída não tem muita importância. Geralmente, a única preocupação é manter as saídas dentro de certos limites com o objetivo de preservar a semelhança com os neurônios biológicos [1].

A atribuição de pesos iniciais quaisquer pode resultar numa performance insatisfatória da rede, uma vez que as variáveis de entrada quase sempre devem sofrer algum tipo de pré-processamento (normalização ou algum tipo de escalamento), resultando em vetores entrada com uma norma relativamente pequena. Pesos excessivamente grandes seriam, então, incapazes de responder diferenciadamente para as diferentes entradas. O emprego de uma distribuição inicial aleatória de pesos (dentro do intervalo $[-0.1; +0.1]$ ou $[-1/m, +1/m]$, onde m é o número

de pesos) e do normalização dos sinais de entrada (e portanto, as saídas) entre -1 e $+1$ oferece garantia suficiente [1].

Na maioria dos casos, a natureza do problema prevalece sobre o método de solução para ditar o critério de normalização (divisão pelo desvio-padrão e centrar na média e/ou outras transformações) das variáveis de entrada [1].

Embora em princípio algumas normalizações da entrada possam parecer, na pior das hipóteses, não danosas, isto não é necessariamente verdade. Normalizações impróprias, especialmente sobre diferentes variáveis, podem alterar suas relações internas e influenciar fortemente os resultados finais. Antes de aplicar a normalização, seja lá qual for o tipo, deve-se checar cuidadosamente se as variáveis transformadas ainda descreverão apropriadamente o problema [1].

1.8.4 Resumo do Algoritmo de Kohonen [2]

Os ingredientes essenciais do algoritmo são:

- Um espaço de entrada de padrões de ativação.
- Uma topologia da grade na forma de uma grade de neurônios, que define um espaço de saída.
- Uma função de vizinhança variável no tempo $h_{j,c(x)}(t)$ que é definida em torno de um neurônio vencedor $c(x)$.
- Um parâmetro da taxa de aprendizagem $\eta(t)$ que começa em um valor inicial η_0 e então diminui gradualmente com o tempo, t , mas nunca vai a zero.

Há três passos básicos envolvidos na aplicação do algoritmo após a inicialização: amostragem, agrupamento por similaridade e atualização. Estes três passos são repetidos até a formação do mapa estar completa. O algoritmo é resumido como segue:

1. Inicialização. Escolha valores aleatórios para os vetores peso iniciais $w_j(0)$. A única restrição aqui é que os $w_j(0)$ sejam diferentes para $j = 1, 2, \dots, n$, onde n é o número de neurônios na grade. Pode ser desejável manter a magnitude dos pesos pequena.

2. Amostragem. Retire uma amostra x do espaço de entrada aleatoriamente; o vetor x representa o padrão de ativação que é aplicado à grade. A dimensão do vetor x é igual a m .

3. Agrupamento por Similaridade. Encontre o neurônio com o melhor casamento (vencedor) $c(x)$ usando o critério da mínima distância euclidiana:

$$c(x) = \arg \min_j \|x - w_j\|, \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (1-13)$$

4. Atualização. Ajuste os pesos do neurônio c para melhorar sua resposta para o mesmo objeto x no próximo ciclo usando a fórmula de atualização:

$$w_j(t+1) = w_j(t) + \eta(t)h_{j,c(x)}(t)[x - w_j(t)] \quad (1-14)$$

onde $\eta(t)$ é o parâmetro da taxa de aprendizagem e $h_{j,c(x)}(t)$ é a função de vizinhança centrada em torno do neurônio vencedor $c(x)$; ambos $\eta(t)$ e $h_{j,c(x)}(t)$ são variados dinamicamente durante a aprendizagem para obter melhores resultados. Os pesos de todos os neurônios na vizinhança (definida arbitrariamente) do neurônio c são corrigidos por uma quantidade que diminui com o aumento da distância topológica de c ;

5. Continuação. O próximo objeto x_s , m -dimensional é alimentado e o processo se repete até que todos os objetos tenham sido apresentados à rede.

1.9 APLICAÇÕES DE REDES NEURAIS DE KOHONEN

As situações onde as redes neurais de Kohonen podem ser empregadas são inúmeras. A seguir são listados alguns exemplos de aplicações deste tipo de rede neural artificial em Química.

Yang e colaboradores [6] usaram mapas auto-organizáveis e bidimensionais para a diferenciação não-supervisionada de espectros de Raman, na região de 3600 a 250 cm^{-1} , entre madeiras temperadas e tropicais. Os resultados permitiram a discriminação de espectros muito similares e a visualização do perfil de três classes distintas de madeiras.

Redes de Kohonen foram empregadas na seleção de comprimentos de onda para a calibração multivariada por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês *Partial Least Square*) de uma mistura de três drogas (ácidos flufenâmico, mefenâmico e meclofenâmico) antiinflamatórias não-esteroidais, usando-se dados de fluorescência [7].

Kolehmainen e colaboradores [8] aplicaram o algoritmo de mapas auto-organizáveis em dados de espectrometria de mobilidade iônica (IMS) para monitorar o processo de fermentação de *Saccharomyces cerevisiae* na produção de cerveja. Foram detectadas e identificadas cinco fases distintas do crescimento da levedura, a partir de medidas realizadas nos gases exauridos do fermentador.

A relação entre quatro tipos de sementes de plantas, com base em perfis espectrais obtidos pela espectrometria de massa por pirólise (PyMS, do inglês *Pyrolysis Mass Spectrometry*) foi estudada por meio de mapas auto-organizáveis [9]. Uma comparação com o método de análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) foi feita. As redes de Kohonen mostraram-se mais eficientes, uma vez que foram capazes de discernir inequivocadamente os quatro tipos de sementes estudados; a PCA, por sua vez, falhou nessa separação. O estudo demonstrou o potencial da técnica PyMS na discriminação de gêneros, espécies e subespécies de plantas.

Lopes-Molinero e colaboradores [10] classificaram linhas analíticas espectrais usadas em espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) em dois grupos, identificados como linhas suaves e linhas densas.

O mapeamento de uma grande base de dados (3284 espectros no infravermelho, contendo 1327 comprimentos de onda) de várias moléculas por meio de redes neurais artificiais de Kohonen foi investigado por Melssen e colaboradores [11]. O surgimento de classes correlacionadas com determinados grupos funcionais possibilitou aos autores concluir que os mapas auto-organizáveis de Kohonen produzem informações valiosas para a interpretação automatizada de espectros no infravermelho.

Estudos realizados por Laitinen e colaboradores [12] mostraram que mapas auto-organizáveis constituem um método útil e interpretativo na análise de grandes conjuntos de dados de distribuição de tamanhos e formas de partículas empregadas na tecnologia farmacêutica. Os autores usaram mapas auto-organizáveis para visualizar distribuições de tamanhos e formas obtidas por análise de imagem (IA) de uma série de modelos de partículas e partículas criadas por granulação fluidizada. Os resultados indicaram que os mapas auto-organizáveis foram capazes de apresentar as diferenças nas populações de partículas estudadas.

Estes são apenas alguns exemplos da aplicação de mapas auto-organizáveis, com ênfase em química analítica. Apesar da literatura sobre este tipo de rede neural não ser extensamente vasta, inúmeras outras aplicações [13, 14, 15, 16, 17, 18] podem ser encontradas, apresentando resultados satisfatórios e mostrando que este método é eficiente na análise, interpretação, visualização e obtenção de informações a partir de grandes conjuntos de dados complexos e de alta dimensão.

1.10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Zupan J, Gasteiger J. *Neural Networks in Chemistry and Drug Design*. 2nd Edition. Weinheim: Wiley-VCH; 1999.
- [2] Simon H. *Redes Neurais - Princípios e prática*. 2^a Edição. Porto Alegre: Bookman; 2001.
- [3] Aleksander I, Morton H. *An Introduction to Neural Computing*. London: Chapman and Hall; 1990.
- [4] Huffer SW, Nicholls JG. *From Neuron to Brain – A Cellular Approach to the Function of the Nervous System*. Sunderland: Sinauer Associates; 1986.
- [5] Kohonen T. *Self-Organization and Associative Memory*. 3rd Edition. Berlin: Springer-Verlag; 1989.
- [6] Yang H, Lewis IR, Griffiths PR. "Raman spectrometry and neural networks for the classification of wood types. 2. Kohonen self-organizing maps". *Spectrochimica Acta Part A*, 55 (1999) 2783-2791.
- [7] Capitán-Vallvey LF, Navas N, Del Olmo M, Consonni V, Todeschini R. "Resolution of mixtures of three nonsteroidal anti-inflammatory drugs by fluorescence using partial least squares multivariate calibration with previous wavelength selection by Kohonen artificial neural networks". *Talanta*, 52 (2000) 1069-1079.
- [8] Kolehmainen M, Rönkkö P, Raatikainen O. "Monitoring of yeast fermentation by ion mobility spectrometry measurement and data visualization with Self-Organizing Maps". *Analytica Chimica Acta*, 484 (2003) 93-100.
- [9] Goodacre R, Pygall J, Kell DB. "Plant seed classification using pyrolysis spectrometry with unsupervised learning: The application of auto-associative and Kohonen artificial neural networks". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 34 (1996) 69-83.
- [10] Lopez-Molinero A, Pino J, Castro A, Castillo JR. "Artificial Neural Networks Applied to the Classification of Emission Lines in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy". *Analytical Letters*, 36 (2003) 245-262.
- [11] Melssen WJ, Smits JRM, Rolf GH, Kateman G. "Two-dimensional mapping of IR spectra using a parallel implemented self-organising feature map". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 18 (1993) 195-204.
- [12] Laitinen N, Rantanen J, Laine S, Antikainen O, Räsänen E, Airaksinen S, Yliruusi J. "Visualization of particle size and shape distributions using self-organizing maps". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 62 (2002) 47-60.
- [13] Bernard P, Golbraikh A, Kirev D, Chrétien JR, Rozhkova N. "Comparison of chemical databases: Analysis of molecular diversity with Self Organising Maps (SOM)". *Analisis*, 26 (1998) 333-341.
- [14] Urruty L, Giraudel J-L, Lek S, Roudeillac P, Montury M. "Assesment os Strawberry Aroma through SPME/GC and ANN Methods. Classification and Discrimination of Varieties". *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50 (2002) 3129-3136.

- [15] Lletí R, Sarabia LA, Ortiz MC, Todeschini R, Colombini MP. "Application of the Kohonen artificial neural network in the identification of proteinaceous binders in samples of panel painting using gas chromatography-mass spectrometry". *The Analyst*, 128 (2003) 281-286.
- [16] Rantanen JT, Laine SJ, Antikainen OK, Mannermaa JP, Simula OE, Yliruusi JK. "Visualization of fluid-bed granulation with self-organizing mas". *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2001, 24, 343-352.
- [17] Questier F, Guo Q, Walcsak B, Massart DL, Boucon C, de Jong S. "The Neural-Gas network for classifying analytical data". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 61 (2002) 105-121.
- [18] Heyden YV, Vankeerberhen P, Novic M, Zupan J, Massart DL. "The application of Kohonen neural networks to diagnose calibration problems in atomic absorption spectrometry". *Talanta*, 51 (2000) 455-466.

CAPÍTULO 2

APLICAÇÃO DA REDE NEURAL DE KOHONEN NA CLASSIFICAÇÃO DE ALGAS E NA COMPARAÇÃO DE PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE AMOSTRAS

2 APLICAÇÃO DA REDE NEURAL DE KOHONEN NA CLASSIFICAÇÃO DE ALGAS E NA COMPARAÇÃO DE PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE AMOSTRAS

2.1 INTRODUÇÃO

Nesta primeira aplicação de redes neurais do tipo mapas auto-organizáveis, um conjunto de 11 amostras de algas, abrangendo 11 espécies e 2 grupos taxonômicos, foi estudado. Os sinais analíticos utilizados são concentrações de metais nas algas.

As amostras de algas estudadas foram coletadas na ilha King George, na base argentina da Antártida, no dia 7 de fevereiro de 2000. Elas foram escolhidas devido às suas diferentes características morfológicas e fisiológicas e também devido à sua larga ocorrência nas águas costeiras da Antártida. Macroalgas de diferentes tamanhos foram cuidadosamente coletadas por mergulhadores a 15 metros de profundidade. As amostras de algas foram preparadas de duas maneiras distintas, gerando dois conjuntos de dados, os quais foram utilizados no estudo através de mapas auto-organizáveis. A Tabela 2-1 relata as algas estudadas, suas espécies e grupos taxonômicos.

Tabela 2-1: Identificação das espécies e grupos taxonômicos das algas estudadas.

identificação	espécie	grupo taxonômico
1	a	<i>Ascoseira mirabilis</i>
2	b	<i>Palmaria decipiens</i>
3	c	<i>Desmarestia anceps</i>
4	d	<i>Monostroma hariotti</i>
5	e	<i>Adenocystis utricularis</i>
6	f	<i>Desmarestia antarctica</i>
7	g	<i>Himantofhallus grandifolius</i>
8	h	<i>Iridaea cordata</i>
9	i	<i>Phaeurus antarcticus</i>
10	j	<i>Georgiella confluens</i>
11	k	<i>Myriogramme sp.</i>

O primeiro conjunto de dados refere-se à abertura por digestão em microondas, realizada pela Dra. Patricia Smichowski, do Centro Atômico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina. O segundo conjunto de dados corresponde às concentrações metálicas das mesmas amostras, porém preparadas com emprego de ultra-som, procedimento este realizado no Instituto de Química/UNICAMP.

2.2 ESPECTROSCOPIA ATÔMICA ÓPTICA [1]

Na espectroscopia atômica óptica os elementos presentes em uma amostra são convertidos em átomos gasosos ou íons elementares por um processo chamado **atomização**. A absorção ultravioleta/visível, emissão ou fluorescência das espécies atômicas no vapor é então medida.

Geralmente, atomizadores empregados em espectrometria atômica não somente convertem os componentes das amostras em átomos ou íons elementares, mas também nesse processo, excitam uma fração dessas espécies a altos estados eletrônicos. A rápida relaxação dessas espécies excitadas é acompanhada pela produção de linhas espectrais ultravioleta e visível que são úteis na análise elementar qualitativa e quantitativa. Historicamente, a espectroscopia de emissão atômica baseou-se na atomização e excitação por chama, arco elétrico e centelha elétrica, e todos esses métodos continuam tendo aplicações importantes na análise química. Atualmente, entretanto, fontes de plasma têm se tornado a técnica mais importante e largamente utilizada para a espectroscopia de emissão atômica. O plasma de argônio indutivamente acoplado constitui-se, sem dúvida, na mais importante fonte de plasma empregada na Espectrometria Óptica de Emissão Atômica por Plasma (ICP OES, *Optic Emission Spectrometry by Inductively Coupled Plasma*).

2.2.1 Plasma [1]

Plasma é uma mistura gasosa condutora de eletricidade com uma concentração significativa de cátions e elétrons. A concentração de ambos é tal que o balanço de cargas se aproxima de zero. No plasma de argônio freqüentemente empregado nas análises de emissão, íons argônio e elétrons são as principais espécies condutoras, embora cátions da amostra também estejam presentes em menores quantidades.

Íons argônio, uma vez formados num plasma, são capazes de absorver energia suficiente de uma fonte externa para manter a temperatura a um nível no qual ionização posterior sustenta o plasma indefinidamente; temperaturas tão elevadas quanto 10.000 K são encontradas. Amostras permanecem cerca de 2 ms numa região do plasma onde a temperatura varia de 4.000 a 8.000 K. Esses tempos e temperaturas são, aproximadamente, duas ou três vezes maiores que aqueles encontrados nas chamas mais quentes de combustão (acetileno/óxido nítrico) usadas em métodos de chama. Como consequência, a atomização é mais completa, e menos problemas de interferência química surgem. Surpreendentemente, efeitos de interferência de ionização são pequenos ou não existentes, porque a concentração de elétrons da ionização do argônio é grande comparada com aquela resultante da ionização dos componentes da amostra.

Diversas outras vantagens estão associadas com a fonte de plasma. Primeiro, a atomização ocorre em um ambiente quimicamente inerte, o que tende a aumentar o tempo de vida do analito através da prevenção da formação de óxido. Além disso, em contraste com fontes de arco, centelha e chama, a temperatura da seção transversal do plasma é relativamente uniforme; como uma consequência, efeitos auto-reversos e de auto-absorção não são encontrados.

A espectrometria de emissão por plasma oferece muitas vantagens quando comparada com as espectrometrias de chama e métodos de absorção eletrotérmica. Uma dessas vantagens é a baixa interferência entre elementos, consequência direta de suas altas temperaturas. Em segundo lugar, bons espectros são obtidos para a

maioria dos elementos em um único conjunto de condições de excitação; como consequência, os espectros para muitos elementos podem ser registrados **simultaneamente**. Este tipo de análise é chamado então de **multielementar**. Essa propriedade tem particular importância para a análise multielementar de amostras de tamanho reduzido. Neste sentido, as fontes de chama são menos satisfatórias porque as condições ótimas variam muito de elemento para elemento; são necessárias temperaturas muito altas para excitação de alguns elementos e baixas temperaturas para outros; e finalmente, a região da chama que dá origem a intensidades ótimas de linha varia de elemento para elemento. Outra vantagem da fonte de plasma indutivamente acoplado é que ela permite a determinação de baixas concentrações de elementos que tendem a formar compostos refratários (isto é, compostos como óxidos de boro, fósforo, tungstênio, nióbio, urânio e zircônio que são altamente resistentes à decomposição térmica). Além disso, fontes de plasma permitem a determinação de não-metais, tais como cloro, bromo, iodo e enxofre. Finalmente, os métodos baseados em fonte de plasma apresentam faixas de concentração mais largas do que as apresentadas pelos métodos de absorção.

Os espectros de emissão obtidos por fontes de plasma são, na maioria das vezes, muito complexos, sendo constituídos de centenas, ou de milhares, de linhas. Essa abundância de linhas, embora vantajosa quando a informação qualitativa é desejada, aumenta a probabilidade de interferências de linhas espectrais na análise quantitativa. Conseqüentemente, a espectroscopia de emissão baseada em plasma requer equipamentos ópticos de alta resolução e mais caros do que os usados nos métodos de absorção com fontes de chama ou eletrotérmicas.

A despeito dessas vantagens, é improvável que métodos de emissão fundamentados em fontes de alta energia substituam completamente os processos de absorção atômica por chama e eletrotérmicas. Na realidade, a emissão atômica e os métodos de absorção parecem ser complementares. Incluem-se entre as vantagens dos processos de absorção atômica, a exigência de equipamentos mais simples e de custos reduzidos, menor custo operacional, menor limite de quantificação, e procedimentos que exigem menor habilidade do operador, para oferecer resultados satisfatórios.

2.3 PROCEDIMENTOS DE PREPARO DE AMOSTRAS

A determinação de metais e outras espécies químicas através de técnicas espectrométricas de absorção ou emissão em plantas requer um pré-tratamento das mesmas. Dois tipos de pré-tratamento consistem da extração ácida assistida por ultra-som e digestão ácida assistida por microondas.

2.3.1 Digestão ácida assistida por microondas

A digestão ácida assistida por microondas é um método de pré-tratamento empregado em determinações multielementares de amostras supracitadas. Ela envolve o uso de reagentes ácidos e oxidantes tais como o ácido nítrico e o peróxido de hidrogênio, a elevadas concentrações, juntamente com o emprego de radiação microondas, a qual fornece energia para a matriz contendo a amostra através do movimento de rotação causado nos dipolos presentes. O emprego da energia microondas acelera o processo de digestão. Este método, no entanto, pode destruir completamente a matriz da amostra sólida devido ao uso de ácidos concentrados. Outra desvantagem é a formação de vapores nitrosos, altamente carcinogênicos [2].

2.3.2 Extração ácida assistida por ultra-som

A extração das espécies químicas a partir das amostras pode ser intensificada com o emprego de irradiação ultra-som. A energia ultra-som provoca o seu efeito químico através do fenômeno de cavitação, o qual consiste da produção de microbolhas num líquido. Quando uma suspensão de partículas sólidas é irradiada por ultra-som, ocorre o rompimento de partículas, o qual, por sua vez, causa um aumento da área superficial susceptível a reações. Quando se emprega ultra-som na extração de espécies, a fragmentação de partículas pode intensificar a habilidade da solução extratora em lixiviar metais. Os efeitos combinados do ataque de ácido

diluído e da ultra-sonicação têm por objetivo romper paredes celulares que possam conter metais encapsulados e trazê-los para o líquido extrator. Este procedimento não envolve a destruição total da matriz da amostra, apenas a quebra de ligações entre elementos traço e constituintes da matriz da amostra. Vantagens sobre o método de digestão ácida assistida por microondas incluem (i) menor tempo de análise, (ii) menor consumo de reagentes, (iii) maior segurança (uma vez que altas pressões e temperaturas não estão envolvidas) e (iv) maior simplicidade, devido ao menor número de etapas necessárias, o que também diminui as chances de contaminação.

Entretanto, existem algumas desvantagens: (i) a quantidade máxima empregada de amostra é menor do que aquela usada quando da digestão, (ii) o tamanho da partícula para a extração por ultra-som é um parâmetro crítico e (iii) [3].

2.4 EXPERIMENTAL

2.4.1 Preparo das amostras de algas empregando decomposição assistida por microondas

O primeiro conjunto de dados refere-se à digestão das amostras com emprego de forno de microondas, de acordo com o procedimento descrito na Tabela 2-2.

A obtenção da concentração dos quatorze metais utilizados neste estudo foi realizada por meio da técnica de Espectrometria Óptica de Emissão Atômica por Plasma (ICP OES).

Tabela 2-2: Procedimento de digestão sob microondas utilizado na abertura das amostras de algas.

massa da amostra de alga liofilizada: 0,5 g		
C I C L O	reagentes	
	8 mL HNO ₃	
	2 mL H ₂ O ₂	
	2 mL HF	
	programa microondas	
	potência aplicada (W)	tempo(min)
	250	2
	0	2
	250	5
	400	5
	600	5
C I C L O	reagentes	
	2 mL HNO ₃	
	2 mL HClO ₄	
	programa microondas	
	potência aplicada (W)	tempo(min)
	250	2
	0	2
	250	5
	450	5

Na etapa de digestão, o ácido nítrico atua como oxidante forte, decompondo a matéria orgânica [4]. Entretanto, neste processo o cromo torna-se passivo diante do reagente em virtude da insolubilidade da película superficial de óxido metálico formado [4]. O peróxido de hidrogênio também é um oxidante, e em combinação com o ácido nítrico é utilizado na decomposição de amostras orgânicas prioritariamente para determinar a concentração de diversas espécies químicas a baixas concentrações[4]. Alternativamente ao peróxido de hidrogênio, o ácido perclórico pode ser utilizado, para constituir uma mistura com grande capacidade de solubilização de amostras, porém menos perigosa do que o uso deste último sozinho, o qual constitui-se num potente agente oxidante, mas apresenta a desvantagem de ser potencialmente explosivo [4].

O emprego de microondas na etapa de decomposição das amostras tem como maior vantagem a velocidade da decomposição, a qual pode ser realizada em minutos [4].

As espécies químicas determinadas nesta etapa foram arsênio, cobalto, cobre, ferro, manganês, estrôncio, zinco, cádmio, cromo, molibdênio, níquel, chumbo, selênio e vanádio, totalizando 14 elementos.

2.4.2 Preparo das amostras de algas com o emprego de energia ultra-som

Amostras das mesmas espécies sofreram abertura de uma maneira diferente, realizada no Instituto de Química/UNICAMP, com o objetivo de se comparar os diferentes procedimentos de abertura. Porém, um estudo prévio de otimização quanto às soluções extratoras foi realizado, o qual vem descrito a seguir.

As espécies determinadas foram as mesmas quando da decomposição por microondasabertura por digestão. Zinco e cobalto apresentaram, respectivamente, problemas com as medidas e valores menores que o limite de detecção do equipamento.

2.4.2.1 Emprego de ultra-som para amostras de plâncton

Procedendo à otimização da solução extratora, foi empregado uma amostra de Material Certificado de Referência da “Community Bureau of Reference” – BCR. O material (CRM414, nº 109) consiste de uma amostra de plâncton. O procedimento realizado foi o seguinte: 10,0 mL de solução extratora foram adicionados a um tubo de ensaio, o qual continha previamente 100,00 mg de amostra do plâncton. O tubo foi submetido a um banho de ultra-som Cole-Parmer R8860 (água, 1L, temperatura ambiente - 23°C, frequência = 47 ± 3 kHz) [5]. Após 15 minutos de permanência no banho, a solução foi centrifugada a 3500 rpm durante 10 minutos. O sobrenadante foi retirado e analisado por Espectrometria de Absorção Atômica por Atomização Eletrotérmica (ETAAS). A Tabela 2-3 resume os testes, as massas de amostras, soluções extratoras e respectivos volumes envolvidos na extração de metais do plâncton.

Tabela 2-3: Massa de amostra, solução extratora e volume de solução extratora empregados na extração das espécies químicas a partir das amostras certificadas de plâncton.

teste	m _{plâncton} (mg)	solução extratora	V _{solução extratora} (mL)
1	99,46	HNO ₃ 0,145 mol/L	10,0
2	100,37	HNO ₃ 1,45 mol/L	10,0
3	100,03	HNO ₃ 2,91 mol/L	10,0

2.4.2.2 Emprego de ultra-som para amostras de algas

As 11 amostras de algas liofilizadas foram trituradas, e uma massa equivalente a $100,00 \pm 0,01$ mg foi adicionada a um tubo de ensaio, ao qual foram adicionados 10,0 mL de solução aquosa de HNO₃ (2,91 mol/L, teste 3). O tubo foi submetido ao banho de ultra-som Cole-Parmer R8860 (água, 1L, temperatura ambiente - 23°C, frequência = 47 ± 3 kHz) [5]. Após 15 min de permanência no banho, a solução foi centrifugada a 3500 rpm durante 10 min. O sobrenadante foi retirado e analisado via ICP OES.

2.4.3 Tratamento Quimiométrico

2.4.3.1 Pré-processamento

Os dados foram organizados na forma de matrizes, sendo a primeira matriz constituída por 11 amostras e 14 variáveis, a segunda por 11 amostras e 13 variáveis e a terceira por 22 amostras e 14 variáveis, respectivamente para a abertura por digestão, abertura por ultra-som e estudo dos dois conjuntos de dados simultaneamente.

Todos os dados foram auto-escalados ao longo das variáveis, isto é, foram normalizados e centrados na média ($\bar{x} = 0; \sigma = 1$).

Os três mapeamentos realizados correspondem a uma redução de dimensão dada pelo número de variáveis de cada conjunto (14, 13 e 14) para uma dimensão igual a 2; a arquitetura dos mapas empregada foi sempre 5 x 5, totalizando 25 neurônios, os quais foram capazes de realizar a classificação de modo satisfatório.

2.4.3.2 Tratamento dos Dados

Para o tratamento dos dados, foi utilizado o pacote SOM Toolbox para o ambiente de computação Matlab 5 versão 2, disponível gratuitamente no endereço <http://www.cis.hut.fi/projects/somtoolbox/>. O ambiente de computação utilizado foi o MATLAB® versão 6.1.0.450 R12.1, desenvolvido pela Mathworks (<http://www.mathworks.com/>).

Todos os cálculos foram realizados em um computador com processador AMD Athlon™ 900 MHz com 64 MB de memória RAM e sistema operacional Microsoft® Windows® Millennium Edition.

2.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.5.1 Plâncton

Numa etapa preliminar ao estudo das algas, foi realizado um trabalho com o objetivo de otimizar a solução extratora. Para tanto, foi utilizada uma amostra de material certificado de referência (CRM 414, nº 109), conforme previamente descrito. Para esse estudo prévio foram escolhidos quatro metais, de acordo com a conveniência operacional, para serem determinados e se verificar a melhor solução extratora. Foram utilizadas como soluções extratoras soluções aquosas de HNO₃ 0,014 mol/L, 0,14 mol/L, 1,4 mol/L e 2,8 mol/L, na determinação de cádmio, cromo, chumbo e arsênio. As Figuras 2-1 e 2-2 mostram, respectivamente, os resultados obtidos e uma comparação com os valores certificados.

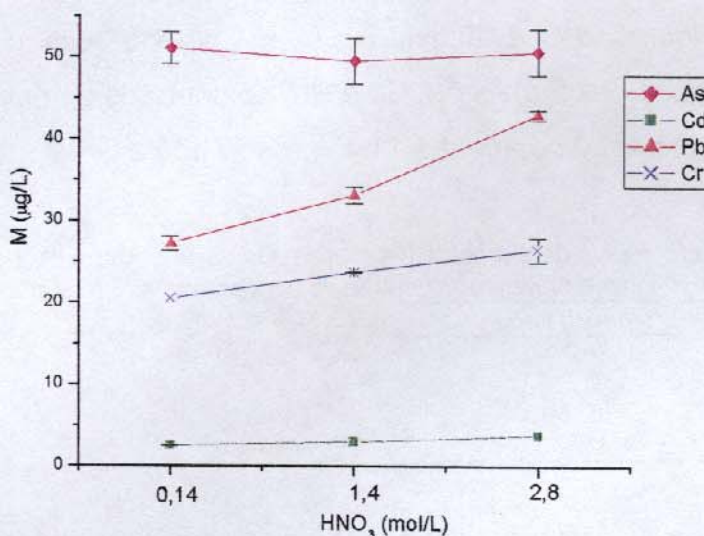


Figura 2-1: Comparação entre as extrações dos metais por meio de diferentes soluções extratoras.

Por meio da Figura 2-1 é possível concluir que para o Cd, Pb e Cr a solução extratora mais eficiente é o HNO₃ 2,8 mol/L, uma vez que as maiores concentrações encontradas ocorreram para essa solução extratora. As barras de erro corroboram essa afirmação. Já com relação ao As, nenhuma afirmação pode ser feita, pois as barras de erro apresentam intervalos de concentração comuns para as três soluções extratoras, de modo que nenhuma extração foi superior a outra de maneira estatisticamente confiável.

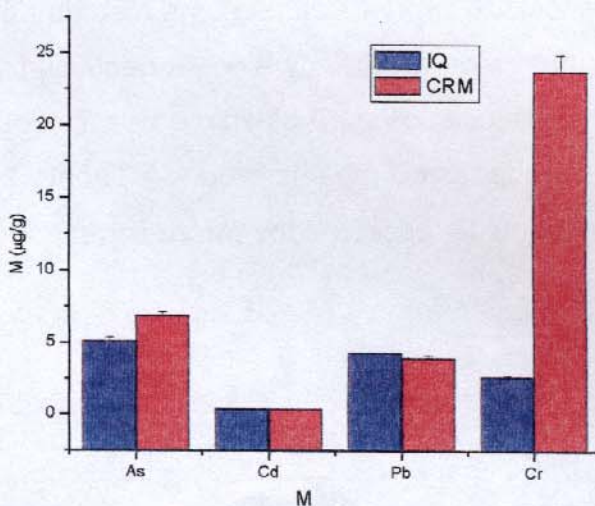


Figura 2-2: Comparação entre as extrações realizadas neste trabalho e as concentrações de referência dos metais (M).

A Figura 2-2 evidencia que o método usado foi capaz de extrair satisfatoriamente os metais As, Cd e Pb, ao contrário do que ocorreu para o Cr, onde houve uma extração de apenas 11,1%, vide Tabela 2-4.

Tabela 2-4: Percentuais de extração dos metais. Os valores foram obtidos através da relação entre as concentrações obtidas experimentalmente e as concentrações de referência.

metal	% de extração
As	74,3
Cd	99,2
Pb	108,6
Cr	11,1

Para considerar a validade dos resultados obtidos frente aos valores de referência, fez-se uso da distribuição *t* de *Student*. Calculou-se o intervalo de confiança para os valores de referência, com 95% de probabilidade, através da Equação (5):

$$IC = x \pm \frac{(t_{95\%,n-1}) \cdot sd}{\sqrt{n}} \quad (2-1)$$

onde: x é o valor real médio, n é o número de réplicas feitas para uma dada medida, $t_{95\%,n-1}$ é o parâmetro de *Student* com $(n-1)$ graus de liberdade e 95% de confiança, sd é o desvio-padrão associado às n réplicas de uma medida [6].

A Tabela 2-5 mostra os resultados e os respectivos parâmetros utilizados nos intervalos de confiança calculados para os valores certificados. Os dados obtidos no IQ/UNICAMP foram estudados do mesmo modo. A Tabela 2-6, por sua vez, resume esses resultados. Em seguida, esses dados foram comparados.

Tabela 2-5: Intervalos de confiança – distribuição *t* de *Student* para os valores de referência.

elemento	valor certificado (µg/g)	desvio-padrão (µg/g)	<i>n</i>	$t_{95\%,n-1}$	intervalo de confiança - 95%
As	6,82	0,28	12	2,201	6,64-7,00
Cd	0,383	0,014	9	2,306	0,372-0,394
Pb	3,97	0,19	10	2,262	3,83-4,11
Cr	23,8	1,2	7	2,447	22,7-24,9

Tabela 2-6: Intervalos de confiança – distribuição *t* de Student para os resultados obtidos no IQ.

elemento	resultados IQ ($\mu\text{g/g}$)	desvio-padrão ($\mu\text{g/g}$)	<i>n</i>	$t_{95\%,2}$	intervalo de confiança - 95%
As	5,07	0,28	3	4,303	4,37-5,77
Cd	0,38	0	3	4,303	-
Pb	4,31	0,0559	3	4,303	4,16-4,46
Cr	2,65	0,153	3	4,303	2,28-3,02

A Figura 2-3 mostra um gráfico onde estão dispostos os intervalos de confiança para os dois conjuntos de resultados. A Figura 2-4 consiste de uma aproximação dos intervalos de confiança para os metais chumbo e cádmio, já que a visualização dos mesmos na Figura 2-3 não permite uma definição clara quanto aos seus limites.

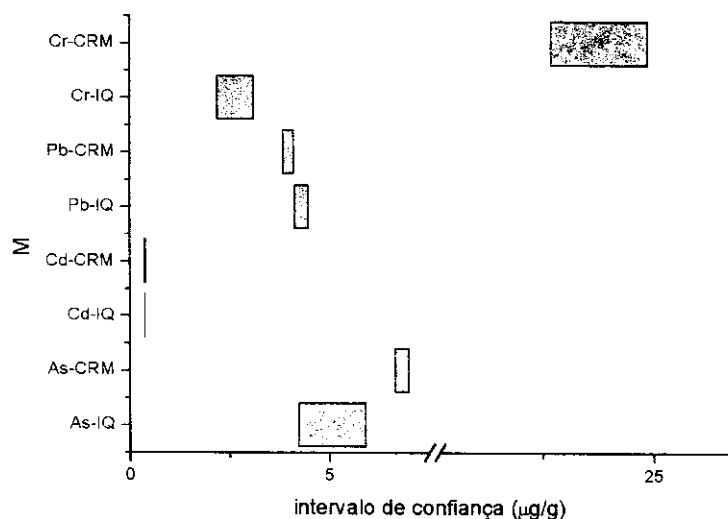


Figura 2-3: Intervalos de confiança calculados com 95% de confiança, com base na distribuição *t* de Student.

Como pode ser visto na Tabela 2-6, não existe intervalo de confiança para o cádmio quantificado no IQ, já que o desvio-padrão obtido nas suas determinações é zero; assim foi atribuído um incremento desprezível ao valor da concentração, apenas para constar o valor no respectivo gráfico.

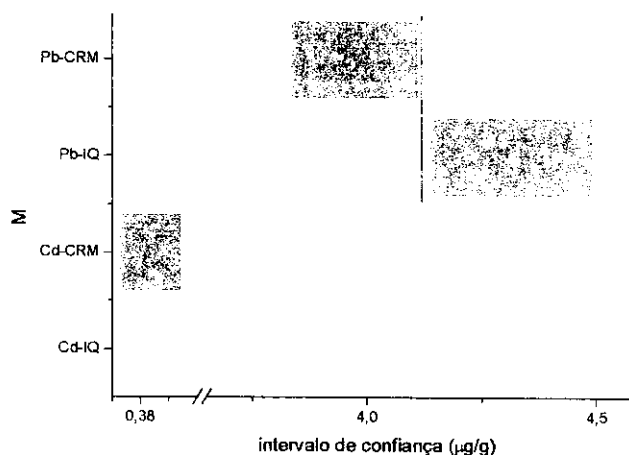


Figura 2-4: Ampliação visual dos intervalos de confiança para o Pb e o Cd. Uma linha vertical azul foi colocada entre os intervalos de confiança para o valor de referência e o obtido no IQ para o Pb com o objetivo de evidenciar que eles não se sobrepõem.

A Figura 2-4 mostra que o resultado obtido no IQ encontra-se dentro do intervalo de confiança do valor certificado, isso admite a possibilidade de 100% de extração. Com relação à extração do chumbo, a Figura 2-4 mostra que o intervalo de confiança para o chumbo obtido está todo acima do intervalo de confiança para o valor certificado. Uma linha vertical azul foi inserida entre os intervalos para evidenciar a não-sobreposição de ambos. Isso nos leva a concluir que a extração realizada no IQ/UNICAMP foi significativamente superior ao valor real. É importante ressaltar que a determinação de chumbo foi repetida, sendo que na segunda vez toda a vidraria utilizada foi lavada com ácido nítrico destilado (*subebulição*); os resultados, no entanto, repetiram-se. Considerando-se que o valor da concentração da solução extratora sem passar pelo procedimento de abertura das amostras foi desprezível - abaixo do limite de quantificação - e que o “branco” – solução extratora que sofreu o procedimento de abertura – apresentou valores significativos, isto é, dentro da faixa útil da curva de calibração, a hipótese assumida aqui para justificar os valores obtidos corresponde à lixiviação do chumbo a partir da vidraria utilizada, possivelmente quando do emprego do ultra-som, o qual envolve um mecanismo de transferência de energia bastante eficiente, apesar de todas as precauções tomadas.

A Figura 2-3 evidencia que o resultado obtido para o cromo é significativamente inferior ao valor certificado. Assim, a situação mais otimista é aquela onde ocorre 13,3% de extração, apenas uma parcela de todo o conteúdo do cromo no plâncton. Com relação ao cromo, portanto, a técnica empregada mostrou-se insatisfatória. Por fim, as considerações para o As. A Figura 2-3 mostra que o intervalo de confiança para o valor real está todo compreendido acima do intervalo de confiança para o resultado obtido, assim a extração foi inferior, porém os dados das Tabelas 2-5 e 2-6 admitem, agora, extrações entre os limites de 62,4% a 86,9%; isto é, uma extração mais significativa.

2.5.2 Algas

Após a etapa preliminar, prosseguiu-se à determinação do conteúdo de metais nas amostras de algas, após a extração das mesmas com solução aquosa de HNO_3 2,8 mol/L. Nesta aplicação, foram utilizadas 11 espécies de algas, abrangendo 2 grupos taxonômicos. Os sinais analíticos usados foram as concentrações de 14 metais, os quais foram extraídos de duas maneiras distintas: via digestão sob microondas e por ultra-som, ambas extrações seguidas de quantificação por ICP OES. A rede usada tem 25 neurônios, capazes de mapear 11 objetos eficientemente. A Figura 2-5 mostra, para o conjunto de dados obtido por digestão, os mapas 'U-matrix', das componentes e 'Labels', o qual resulta do mapeamento das 11 algas de um espaço de dimensão 14 para 2. O mapa 'U-matrix' fornece a distância relativa entre os neurônios no mapa 'Labels'; ele foi obtido através da inserção de um neurônio entre cada par de neurônios vizinhos do mapa 'Labels'. A barra de cores atribui a cada neurônio um valor, numa escala arbitrária. Os 14 demais mapas correspondem ao mapeamento das algas considerando-se apenas a concentração do respectivo metal, que pode ser lida através da barra de cores e identificando-se a alga por meio do mapa 'Labels' – cada alga possui sempre a mesma posição.

Analisando-se o mapa 'Labels', nota-se que o mapeamento das algas permite a sua divisão em dois grupos – um formado por algas do grupo taxonômico

Rhodophita e o outro por algas do grupo *Phaeophita*. O mesmo mapa mostra que as algas 2 e 10 foram mapeadas para um mesmo neurônio, sugerindo uma similaridade muito grande entre elas. As mesmas considerações são válidas para as algas 3 e 6. O primeiro par consiste de algas *Rhodophita* e o segundo *Phaeophita*.

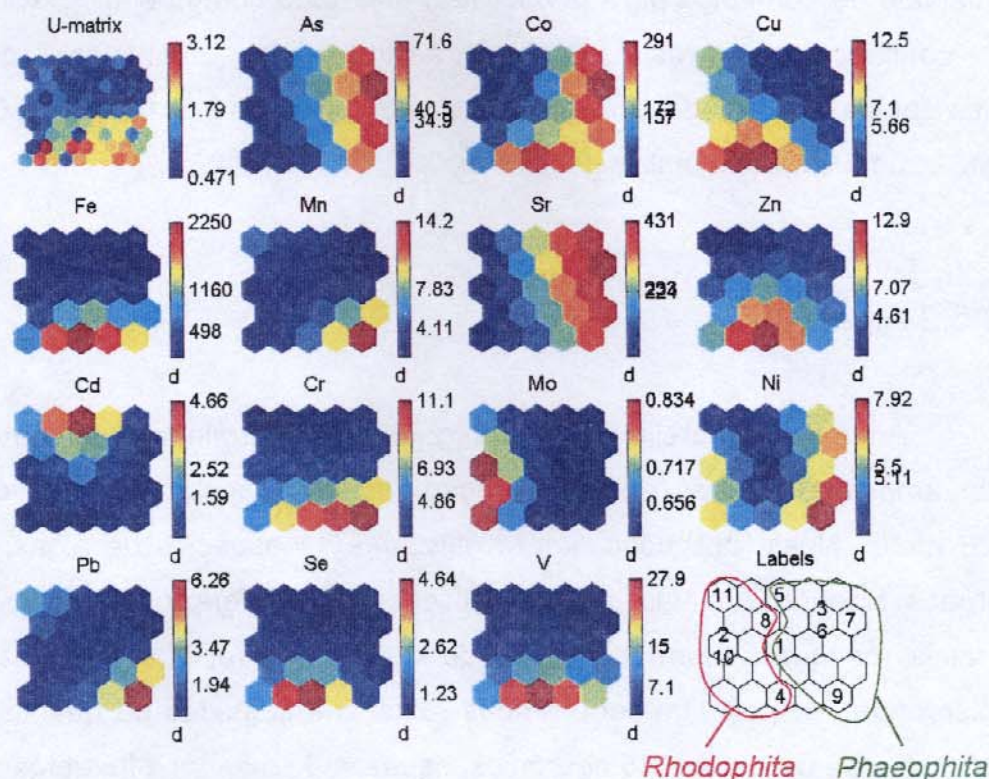


Figura 2-5: Mapas de distância entre neurônios, das componentes (concentrações dos metais - $\mu\text{g/g}$) e de rótulos das amostras, para os resultados para a abertura por decomposição em forno de microondas. O mapeamento resultante da consideração simultânea de todas as componentes está no mapa de rótulos, intitulado 'Labels'. A concentração de cada metal para cada amostra pode ser observada nos mapas das componentes (vide barra de cores ao lado dos respectivos mapas, que trazem os valores das concentrações). As distâncias relativas entre as amostras podem ser observadas no primeiro mapa intitulado 'U-matrix'.

O estudo dos mapas das componentes permite afirmar que os metais As e Sr apresentam um comportamento similar entre si e distinto para os dois grupos taxonômicos: baixas concentrações para o grupo *Rhodophita* e altas para o

Phaeophita. O Cu, por sua vez, embora apresente um perfil de comportamento diferente dos metais As e Sr, também se comporta de maneira distinta entre os dois grupos taxonômicos (altas concentrações para o grupo *Rhodophita* e baixas concentrações para o grupo *Phaeophita*). Assim, esses três metais constituem as componentes responsáveis pela separação das 11 espécies de algas em função de seus grupos taxonômicos.

Além disso, pode-se concluir sobre a existência de mais dois grupos de metais cujas concentrações comportam-se de maneira análoga entre as algas. Os metais Pb e Mn apresentam mapas muito similares entre si. A mesma observação é válida para os metais Fe, Se e V.

O segundo conjunto de dados foi obtido no IQ/UNICAMP via extração por ultra-som, para as mesmas amostras supracitadas. A Figura 2-6 mostra os mapas para os dados obtidos no IQ/UNICAMP. Existem agora apenas 12 mapas componentes; aquele referente à concentração do Zn não está presente, pois as medidas para este metal apresentaram um comportamento sistemático de aumento da concentração. O mapa de componente para o Co não interfere no agrupamento já que os resultados obtidos foram nulos para todas as amostras.

Novamente, o mapa 'Labels' permite a divisão das amostras em dois grupos: um constituído por espécies do grupo taxonômico *Phaeophita* e outro por espécies do grupo *Rhodophita*. As observações para os metais As e Sr, e também para o Cu feitas para a abertura por digestão são novamente válidas, ou seja, estes três metais são os responsáveis pela separação das 11 amostras em duas classes – cada uma correspondendo a um grupo taxonômico. Os metais Mn e Pb também exibem um perfil comum entre si, assim como no caso anterior, porém, desta vez recebem a companhia do Fe e, em parte, do Cu. As espécies Se e V, que juntamente com o Fe, constituíam um grupo de componentes com um perfil comum quando da abertura por microondas, não mais apresentam uma tendência comum.

Para esse último conjunto de dados (Figura 2-6), as amostras 1-11 foram chamadas a-k, respectivamente, de modo a permitir (Figura 2-7) o mapeamento das 11 espécies, porém estudadas de modos distintos – aberturas por microondas e por ultra-som, constituindo-se, então, num conjunto com 22 amostras.

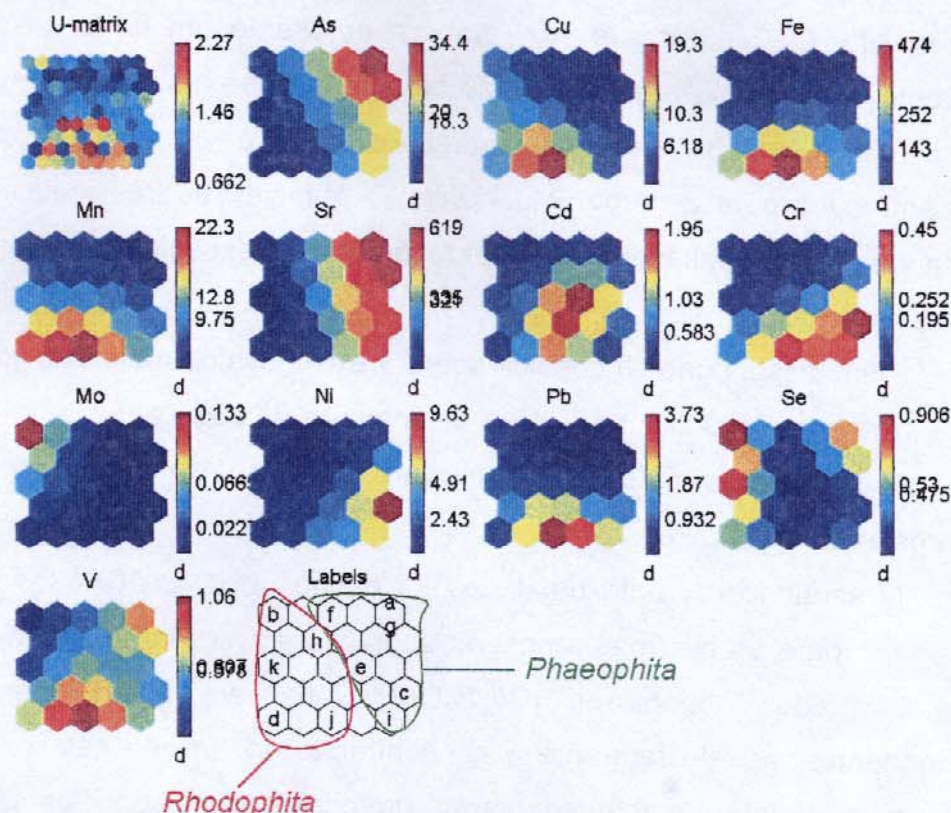


Figura 2-6: Mapas de distância entre neurônios, das componentes e de rótulos das amostras, para os resultados obtidos no IQ/UNICAMP. O mapeamento resultante da consideração simultânea de todas as concentrações dos metais está no mapa 'Labels'. A concentração de cada metal para cada amostra pode ser observada nos mapas das componentes (vide barra de cores ao lado dos respectivos mapas, que trazem os valores das concentrações). As distâncias relativas entre as amostras podem ser observadas no primeiro mapa, intitulado 'U-matrix'.

A Figura 2-7 traz os mapas referentes aos dois conjuntos de dados. Através do mapa 'Labels' é possível classificar as amostras em função dos grupos taxonômicos, como também fora possível anteriormente, quando dos dois estudos em separado.

Além disso, é também possível classificar as amostras em função do tipo de abertura utilizado para a posterior quantificação dos metais. Assim, podemos observar a formação de dois grupos: um formado por amostras cujo procedimento de abertura foi por microondas (amostras 1-11) e outro constituído por amostras cuja abertura foi por ultra-som (amostras a-k). Os metais As e Sr, embora não

apresentem um perfil de comportamento tão similar entre si como anteriormente, juntamente com o Cu, continuam sendo os metais responsáveis pela classificação das amostras em função dos grupos taxonômicos. Os metais Co e Cr mostram um perfil de comportamento comum entre si e, juntamente com o Mo, uma correlação com os procedimentos de abertura das amostras: baixas concentrações para a abertura por digestão e altas concentrações para a abertura por ultra-som.

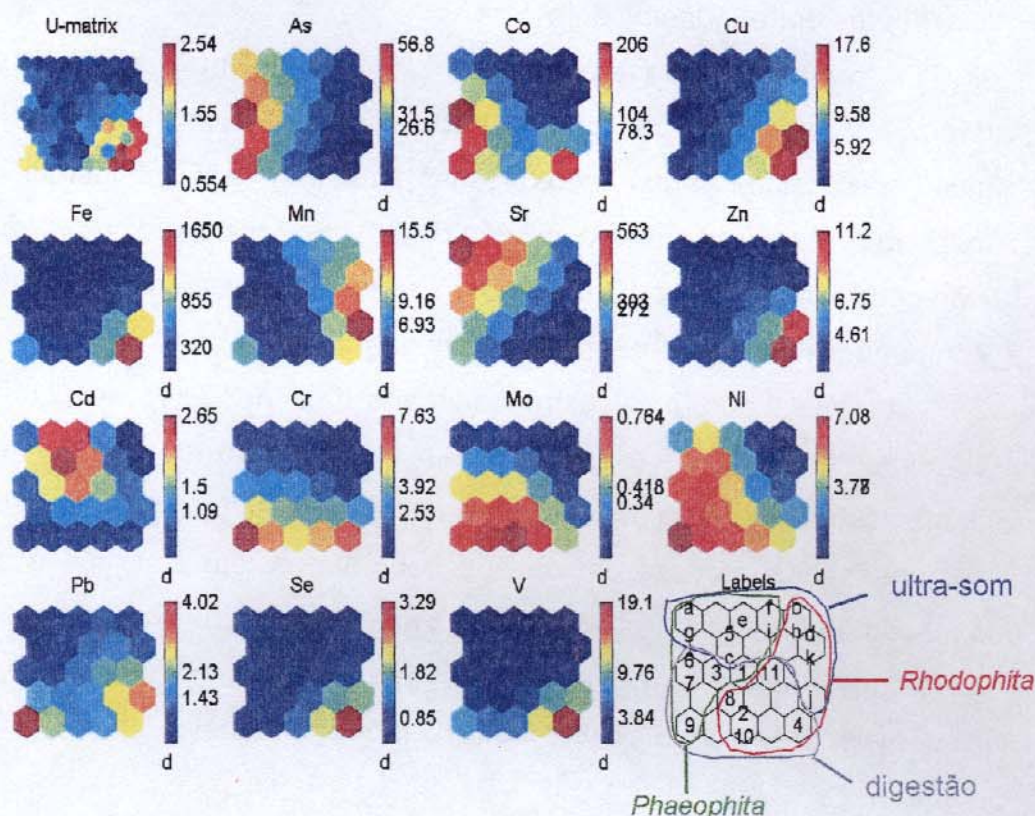


Figura 2-7: Mapas de distância entre neurônios, das componentes e de rótulos das amostras, para os resultados obtidos para as aberturas por microondas e por ultra-som. O mapeamento resultante da consideração simultânea de todas as componentes está no mapa de rótulos - 'Labels'. A concentração de cada espécie ($\mu\text{g/g}$) para cada amostra pode ser observada nos mapas das componentes (vide barra de cores ao lado dos respectivos mapas, que trazem os valores das concentrações). As distâncias relativas entre as amostras podem ser observadas no mapa 'U-matrix'.

Os mapas das componentes para as espécies Fe, Se, V e Zn evidenciam que estas espécies apresentam um comportamento comum entre si ao longo das 22 amostras de algas.

Por fim, os mapas das componentes mostram que as concentrações para quase todos os metais são sempre inferiores para as amostras estudadas no IQ/UNICAMP – abertura por ultra-som, tendo sido esse, provavelmente, o fator responsável pela formação dos dois grupos já citados. As exceções ficam por conta do Sr, onde o fenômeno foi oposto (maiores concentrações para as amostras quantificadas no IQ) e As e Cd, onde as concentrações apresentaram valores bem distribuídos entre todas as amostras.

A comparação entre as Figuras 2-5, 2-6 e 2-7 mostra que as amostras 2 e 10 foram sempre mapeadas para o mesmo neurônio, mostrando que são amostras muito similares; já as extrações dessas amostras no IQ (amostras b e j) não foram mapeadas para um mesmo neurônio nem neurônios próximos, de modo que as extrações realizadas no IQ diminuíram a similaridade entre elas. As amostras 3, 6 e 7, mapeadas para dois neurônios, continuaram muito próximas no mapeamento das 22 extrações, porém a extração realizada no IQ diferenciou-as, já que as correspondentes c, f e g encontram-se dispersas ao longo dos mapas. A extração das amostras 1 e 7 no IQ tornou-as muito similares já que as amostras a e g foram sempre mapeadas para um mesmo neurônio; porém elas não o eram quando da extração na Antártida, visto que 1 e 7 estão distantes uma da outra. Finalmente, ficou claro que as amostras 4, 9 e j sempre se mantiveram mais diferenciadas em relação às demais, observando-se os mapas 'U-matrix' e 'Labels'.

2.6 CONCLUSÕES PARCIAIS

Foi possível estudar dados espectrométricos de emissão atômica através de mapas auto-organizáveis. O uso destes facilitou a visualização de dados de alta dimensão, uma vez que os dados, com dimensão original 14 ou 13, foram mapeados para uma região com dimensionalidade igual a 2.

Os mapas auto-organizáveis permitiram a classificação das 11 amostras de algas em função de seus grupos taxonômicos, tenha sido o procedimento de

abertura das amostras realizado por microondas ou por ultra-som, os quais, por sua vez, não apresentaram similaridade entre si. O estudo dos dois conjuntos de dados simultaneamente permitiu, além da classificação das amostras em função dos grupos taxonômicos, a classificação das mesmas em função do tipo de procedimento empregado na abertura das amostras.

Os mapas das componentes permitiram identificar que as espécies arsênio e estrôncio apresentam correlação com os grupos taxonômicos e que os metais cobalto, cromo e molibdênio apresentam correlação com o tipo de procedimento de abertura empregado. Assim, pode-se reduzir o número de metais a serem quantificados com o objetivo de se classificar as amostras de algas.

Uma outra observação importante foi a constatação de que arsênio e estrôncio; chumbo e manganês; e ferro, selênio e vanádio apresentam perfis de comportamento semelhantes entre si ao longo das amostras de algas, quando da abertura por microondas, assim como os metais arsênio e estrôncio e os metais manganês, chumbo e ferro o apresentam quando da abertura por ultra-som.

2.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª Edition. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [2] Bermejo-Barrera P, Moreda-Piñeiro A, Bermejo-Barrera A. "Sample pre-treatment methods for the trace elements determination in seafood products by atomic absorption spectrometry". *Talanta*, 57 (2001) 969-984.
- [3] Filgueiras AV, Capelo JL, Lavilla I, Bendicho C. "Comparision of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry". *Talanta*, 53 (2000) 433-441.
- [4] Skoog D A, West D M, Holler F J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 7th Edition. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1996.
- [5] Nascentes C C, Korn M, Souza C S , Arruda M A Z. "Use of Ultrasonic Baths for Analytical Applications: A New Approach for Optimisation Conditions". *Journal of Brazilian Chemical Society*, 12 (2001) 57-63.
- [6] Miller JC, Miller JN. *Statistics for Analytical Chemistry*. 3rd Edition. Chichester: Ellis Horwood PTR Prentice Hall, 1993.

CAPÍTULO 3

ESTUDO DA FOTOESTABILIDADE POLIMÉRICA COM SOM USANDO FTIR

3 ESTUDO DA FOTOESTABILIDADE POLIMÉRICA COM SOM USANDO FTIR

3.1 INTRODUÇÃO

A degradação de poliolefinas pigmentadas com TiO_2 pode ser acelerada por um processo catalítico fotoeletroquímico na superfície das partículas do pigmento [1] conforme representado na Figura 3-1, onde tem-se a formação do radical super-óxido O_2^- , o qual promove a oxidação do polímero. Essa degradação pode ser estudada através da espectroscopia no infravermelho médio, uma técnica simples que apresenta um custo de análise reduzido, mas que gera um grande volume de dados. Esses dados podem ser analisados através de mapas auto-organizáveis. Nessa segunda aplicação, foram empregados corpos de prova cuja formulação é utilizada na confecção de pára-choques do automóvel Volkswagen Gol™. Analisou-se o efeito de um dos constituintes da formulação, quanto à sua natureza fotoquímica: Negro de Fumo comum (NF_{cm}) e Negro de Fumo condutor (NF_{cd}). O negro de fumo consiste de um material policristalino, extensamente utilizado na indústria de polímeros.

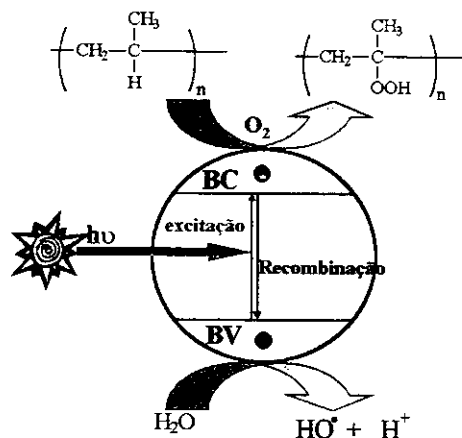


Figura 3-1: Representação esquemática do processo catalítico fotoeletroquímico na superfície do TiO_2 ; BC = Banda de Condução, BV = Banda de Valência, $h\nu$ = radiação solar.

3.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A região espectral do infravermelho compreende de 12.800 a 10 cm^{-1} ($0,78$ a $1.000\text{ }\mu\text{m}$). Essa faixa é dividida em três regiões, como mostra a Tabela 3-1 [2].

Tabela 3-1: As três sub-regiões do infravermelho e tipos de medidas realizadas em cada uma delas.

região	tipo de medida	intervalo de comprimento de ondas (λ), μm	região de número de onda ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	região de frequência (ν), Hz
Próximo	Reflectância Difusa Absorção	0,78 a 2,5	12.800 a 4.000	$3,8 \cdot 10^4$ a $1,2 \cdot 10^{14}$
Médio	Reflectância Absorção Emissão	2,5 a 50	4.000 a 200	$1,2 \cdot 10^{14}$ a $6,0 \cdot 10^{12}$
Distante	Absorção	50 a 1.000	200 a 10	$6,0 \cdot 10^{14}$ a $3 \cdot 10^{11}$
mais usada		2,5 a 15	4.000 a 670	$1,2 \cdot 10^{14}$ a $2,0 \cdot 10^{13}$

3.2.1 Espectrometria de Reflectância no Infravermelho Médio

A reflexão da radiação pode ser de quatro tipos: difusa, interna, total atenuada ou especular.

A espectrometria de reflectância difusa no infravermelho com transformada de *Fourier* pode ser um modo efetivo de se obter espectros infravermelhos diretamente de amostras pulverizadas com um mínimo de preparação da amostra [2].

A espectrometria de reflectância total atenuada permite o estudo de linhas, fios, tecidos, fibras, pastas, pós ou suspensões, bastando pressionar as amostras sobre os cristais densos ($\text{TaBr}_3/\text{TaI}_3$ ou placas de germânio e seleneto de zinco). Soluções aquosas podem também ser estudadas, desde que o cristal de ATR (Reflectância Total Atenuada) possa ser mergulhado no líquido [2].

3.2.2 Espectrometria de Reflectância Especular no Infravermelho Médio

A técnica de reflectância especular, também chamada de reflectância externa, é valiosa na análise e caracterização de superfícies de materiais sólidos, cujas

superfícies sejam lisas e polidas (amostras altamente espalhativas), mas não é tão utilizada quanto as espectrometrias de reflexão difusa e total [2, 3]. A maior razão pode ser a forma dos espectros muito diferente daquelas familiares em transmitância e absorbância para comparação direta [3]. A reflectância especular de uma superfície é definida como a razão da intensidade de radiação refletida pela intensidade da radiação incidente, na qual o ângulo de incidência da radiação sobre a amostra é igual ao ângulo de reflexão. A reflectância especular ocorre em certa extensão para todas as superfícies que constituem interfaces de fases condensadas. No entanto, para que ela seja observada predominantemente é necessário que a superfície seja lisa e plana em toda a extensão da área coberta pelo feixe de luz incidente [3]. Isto é conseguido em aglomerados polidos ou submetidos à pressão elevada.

As vantagens da aplicação dessa técnica em relação às demais técnicas de espectroscopia no infravermelho são: as medidas são de fácil execução e rápidas, não há a necessidade de preparos trabalhosos de amostras, não é necessário também a manipulação de solventes, tóxicos ou não. Além disso, a espectroscopia no infravermelho é uma técnica não-destrutiva [3]. Desvantagens incluem interferências no espectro devido a propriedades ópticas e geometria da amostra [4].

3.3 EXPERIMENTAL

3.3.1 Preparo de Amostras

As amostras usadas constituem objeto de estudo de Doutorado de Dênison R. J. Maia (Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem – IQ/UNICAMP), que procedeu ao preparo das mesmas. Os espectros de reflectância especular no infravermelho médio foram obtidos num Espectrômetro FTIR Nicolet 520, por reflectância especular (30°), na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com 256 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

As amostras estudadas consistem de moldes de poli(propileno-co-etileno) - PPE. A Tabela 3-2 resume as composições dos concentrados utilizados no preparo das amostras.

Tabela 3-2: Formulação dos concentrados (% m/m).*

formulação	PPE	NF _{cd}	NF _{cm}	TiO ₂	CaEst
A	82,9%	-	6%	10,7%	0,4%
B	82,9%	6%	-	10,7%	0,4%
C	93,6%	-	6%	-	0,4%
D	93,6%	6%	-	-	0,4%

* Os concentrados constituem 5% (m/m) da formulação final (5% de concentrado + 95% de PPE). PPE = poli(propileno-co-etileno), NF_{cd} = Negro de Fumo condutor, NF_{cm} = Negro de Fumo comum e CaEst = Estearato de Cálcio.

3.3.2 Tratamento Quimiométrico

3.3.2.1 Pré-processamento

Os dados foram organizados na forma de uma matriz, constituída por 117 amostras e 756 variáveis (números de onda). O mapeamento realizado corresponde a uma redução de dimensão dada pelo número de variáveis da matriz de dados de entrada (756) para uma dimensão igual a 2; a arquitetura dos mapas empregada foi 11 x 11, totalizando 121 neurônios, os quais são capazes de realizar uma classificação eficiente.

O deslocamento paralelo da linha base espectral foi corrigido através da correção *Offset*, onde um valor escolhido é subtraído de cada espectro independentemente. Nesta aplicação, a reflectância média de 52 variáveis intermediárias – correspondentes às variáveis 831 a 882 (intervalo de número de onda de 2001 a 2099 cm⁻¹) - de cada espectro foi usada para a correção, de acordo com a Equação (3-1) [5]:

$$x_{ij,0} = x_{ij} - \bar{x}_{i,831-882} \quad (3-1)$$

onde $x_{ij,0}$ é o elemento transformado, x_{ij} o elemento original e $\bar{x}_{i,831-882}$ a reflectância média das 52 variáveis compreendidas entre 2001 e 2099 cm^{-1} (variáveis 831 a 882).

3.3.2.2 Tratamento dos Dados

O tratamento dos dados seguiu o procedimento descrito em 2.4.3.2.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros obtidos na região do infravermelho médio por reflectância especular, mostrados na Figura 3-2a, foram estudados através de redes neurais de Kohonen. Neste trabalho, estudaram-se moldes de PPE com NF_{cm} ou NF_{cd} , na presença e ausência de TiO_2 , totalizando 4 formulações diferentes. A substituição do NF_{cm} pelo NF_{cd} teve como objetivo reduzir a degradação nos moldes de PPE.

Um total de 117 corpos de prova foram expostos à intempérie durante 442 dias e analisados por reflectância especular via FTIR, no infravermelho médio. A técnica de reflexão especular é valiosa para a análise de superfície de todos os tipos de materiais sólidos [6], especialmente aquelas homogêneas, densas, opticamente planas e opacas. Assim, ela é bastante útil na caracterização de polímeros contendo negro de fumo [7].

A escolha da faixa espectral de 2001 a 2099 cm^{-1} para a correção por *Offset* é justificada por se tratar de uma região onde não ocorre absorção característica de grupos funcionais que possa indicar o processo degradativo. Além disso, o espectro é aproximadamente constante nessa região, e apresenta ruído muito baixo. Assim, as reflectâncias médias usadas são valores bastante confiáveis, uma vez que resultam de valores que oscilam pouco em torno da média, ou seja, apresentam desvio-padrão baixo.

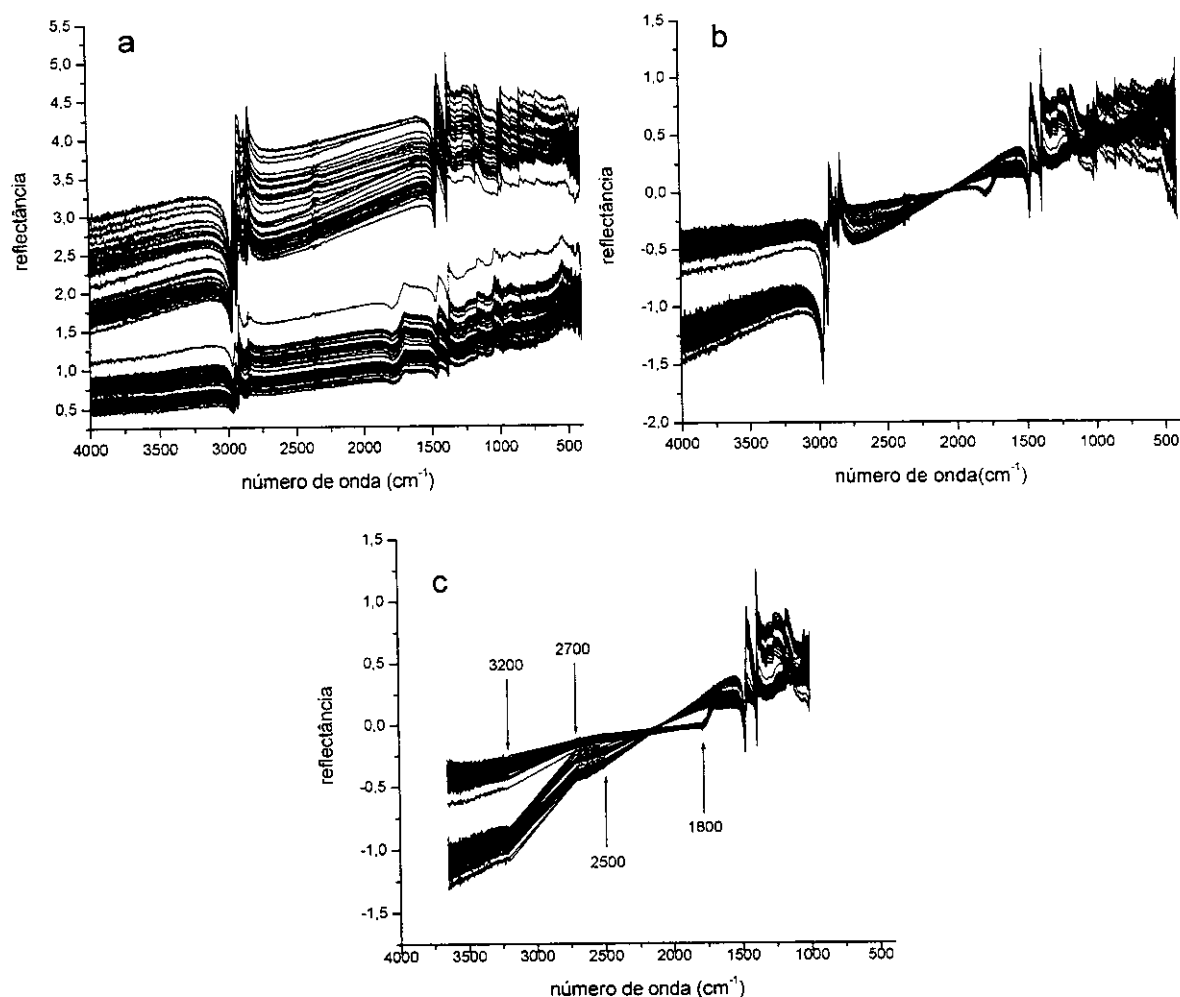


Figura 3-2: (a) espectros originais, (b) espectros corrigidos através de *Offset* e (c) janelas espectrais usadas no mapeamento. Os detalhes em (c) mostram as janelas descartadas quando do mapeamento: 3200-2700 cm^{-1} e 2500-1800 cm^{-1} .

Os espectros corrigidos através de *Offset* são mostrados na Figura 3-2b.

Para o tratamento dos dados, foram selecionadas as faixas espectrais de 1800-1000 cm^{-1} (ligações C–O e C=O de ácidos carboxílicos), 2700-2500 cm^{-1} (ligações O–H de ácidos carboxílicos) e 3650-3200 cm^{-1} (ligações O–H de álcoois e ácidos carboxílicos) [8, 9], regiões essas onde ocorrem absorções de grupos indicativos de que houve degradação. As faixas selecionadas essencialmente contêm as informações espectrais capazes de distinguir as amostras quanto à

degradação; além disso, o seu uso ao invés de todo o espectro torna o algoritmo mais rápido. O total de variáveis que permanecem quando da seleção dessas três regiões é igual a 756, sendo esta a dimensão dos dados de entrada a serem mapeados. A Figura 3-2c mostra as regiões dos espectros utilizadas no mapeamento dos dados.

Através da Figura 3-3, que mostra o mapeamento dos dados de reflectância no infravermelho médio dos corpos de prova com dimensão 756 para um plano com 121 neurônios, é possível ver que as amostras-controle (*a*, *b*, *c* e *d*) formam um só grupo, com as quatro formulações distribuídas dentro deste grupo, ou seja, as amostras são inicialmente indistinguíveis quanto à sua formulação. Porém, após sofrerem degradação, os corpos de prova são agrupados de acordo com as formulações (amostras *A*, *B*, *C* e *D*). As três distâncias existentes entre cada um dos grupos constituídos pelas formulações *B*, *C* e *D*, e o grupo de amostras-controle são de mesma magnitude, enquanto que a distância entre o grupo de amostras-controle e aquele constituído por corpos de prova cuja formulação é *A* mostra-se visivelmente maior. Isto sugere que o processo de degradação fotooxidativa manifesta-se de modo mais intenso para as amostras contendo TiO_2 e NF_{cm} simultaneamente.

Esse estudo permitiu também concluir acerca do aparecimento de um efeito sinérgico, com relação à fotoestabilização das amostras, quando da substituição do NF_{cm} pelo NF_{cd} na presença do pigmento TiO_2 . Esta conclusão pode ser tirada através da Figura 3-3, a qual mostra uma diminuição de distância entre amostras degradadas (formulações *A* e *B*) e amostras-controle resultante da substituição do NF_{cm} pelo NF_{cd} . Outras técnicas (procedimentos realizados por Dênisson R. J. Maia) tais como a Análise por Reflectância de Luz e a Micrografia Óptica corroboram tal afirmação. Por outro lado, não foi verificada nenhuma melhora na fotoestabilidade das amostras quando se substituiu os negros de fumo comum pelo condutor, na ausência do pigmento TiO_2 .

Uma explicação que não poderia faltar é sobre o uso e a escolha do tipo de correção espectral empregada nesta etapa do trabalho. O uso se justifica porque a classificação dos espectros originais (obtidos no espectrômetro, sem correção alguma) não resultou em distinção entre as amostras degradadas, tendo sido obtido

apenas um grupo para as quatro formulações, A, B, C e D. Como alternativas à correção *Offset* [5] foram utilizadas as correções *SNV* [5,10] (*Standard Normal Variate Transformation*), *MSC* [5] (*Multiplicative Scatter Correction*) e *Savitzky-Golay* (derivada-primeira do espectro) [5], além de algumas combinações entre elas; os resultados, no entanto, sempre foram insatisfatórios.

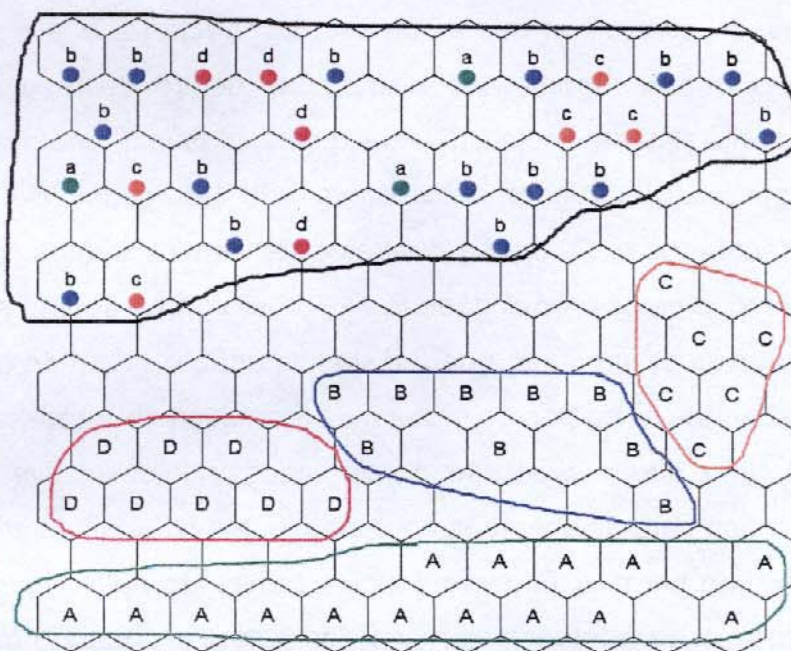


Figura 3-3: Mapeamento das amostras-control e degradadas com dimensão 756 para um plano quadrado bi-dimensional contendo 121 neurônios.

3.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

Foi possível estudar a degradação de polímeros por meio de redes neurais de Kohonen usando-se dados obtidos por reflectância especular no infravermelho médio. Esse estudo baseou-se na redução da dimensionalidade (756) dos dados obtidos seguida de sua visualização num plano contendo 121 neurônios, suficientes

para um mapeamento eficiente de tal conjunto de dados, quando da utilização do pré-processamento *Offset* (Equação 3-1).

O estudo apontou para um efeito fotodegradativo mais intenso na formulação contendo negro de fumo comum (NF_{cm}) e o pigmento TiO_2 . Além disso, foi possível detectar o surgimento de um efeito sinérgico quando da substituição do negro de fumo comum (NF_{cm}) pelo condutor (NF_{cd}), na presença de TiO_2 . Em outras palavras, a substituição do NF_{cm} pelo NF_{cd} na presença do pigmento TiO_2 resulta em melhora da fotoestabilidade da formulação, enquanto que essa substituição na ausência de TiO_2 não surte efeito.

Os resultados obtidos com este trabalho foram publicados em revista de circulação internacional [11].

3.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Maia DRJ, De Paoli M-A. "Embranquecimento do Polipropileno Isotático Injetado Contendo TiO_2 como Pigmento". *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 10 (2000) 209-217.
- [2] Skoog DA, Holler FJ, Nieman TA. *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [3] Messerschmidt I, *Análise Quantitativa por Espectroscopia no Infravermelho Médio Empregando Técnicas de Reflectância e Calibração Multivariada*, Tese de Doutorado, UNICAMP, 1999.
- [4] Wendlandt WM, Hecht HG. *Reflectance Spectroscopy*, New York: Interscience Publishers, 1966.
- [5] Candolfi A, De Maesschalck R, Jouan-Rimbaud D, Hailey PA, Massart DL. "The influence of data pre-processing in the pattern recognition of excipients near-infrared spectra". *Journal of Pharmaceutical Biomedical Analysis*, 21 (1999) 115-132.
- [6] Lutz ETG, Luinge HJ, van der MAAS JH, van AGEN R. "Analysis of Carbon Black-Filled Rubber Materials by External Reflection FT-IR Spectrometry". *Applied Spectroscopy*, 48 (1994) 1021-1025.
- [7] Clayborn M, Colombel P, Chalmers J. "Characterization of Carbon-Filled Polymers by Specular Reflectance". *Applied Spectroscopy*, 45 (1991) 279-286.
- [8] Silverstein RM, Bassler GC, Morrill TC. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5ª Edição. Rio de Janeiro: Guanabara, 1994.
- [9] Pavia DL, Lampman GM, Kriz GS. *Introduction to Spectroscopy – A guide for students of organic chemistry*. 2nd Edition. Orlando: Saunders College Publishing, 1996.
- [10] Barnes RJ, Dhanoa MS, Lister SJ. "Standard Normal Variate Transformation and De-trending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra". *Applied Spectroscopy*, 43 (1989) 772-777.
- [11] Maia DRJ, Balbinot L, Poppi RJ, De Paoli MA. "Effect of conducting carbon black on the stabilization of injection molded poly(propylene-coethylene) containing TiO_2 ". *Polymer Degradation Stability*, 82 (2003) 89-98.

CAPÍTULO 4

APLICAÇÃO DE SOM NA DISCRIMINAÇÃO DE PRÁTICAS DE MANEJO DE SOLOS

4 APLICAÇÃO DE SOM NA DISCRIMINAÇÃO DE PRÁTICAS DE MANEJO DE SOLOS

4.1 INTRODUÇÃO

4.1.1 Solos de Propriedades Rurais

Uma tendência socioeconômica e ambiental vem ocorrendo em muitas áreas rurais do Brasil – um sistemático decréscimo do número de pessoas ocupadas em atividades agrícolas tradicionais, concomitante a um consistente acréscimo do número total de pessoas ocupadas. Esse fenômeno resulta da emergência de atividades alternativas agrícolas e não-agrícolas, em substituição aos tradicionais usos agrícolas da terra. Observa-se, no meio rural, a emergência de atividades agrícolas que atendem a demandas de “nichos” de mercado, como é o caso da agricultura orgânica [1], uma atividade produtiva em processo de grande expansão. Resumidamente, a agricultura orgânica consiste do emprego de estrume para melhorar a qualidade do solo, de controle de pestes naturalmente, de rotatividade e diversificação de plantações e pastagens, e de ausência de fertilizantes e pesticidas químicos sintéticos [2]. A agricultura orgânica desponta como uma grande oportunidade para o agricultor familiar face à crescente demanda por alimentos mais saudáveis. O valor da produção nacional, em 1999, foi de US\$ 150 milhões. O crescimento da produção da agricultura orgânica no Brasil foi de 50% em 2000 em relação a 1999. Estima-se que a área ocupada com agricultura orgânica em todo o país seja de 100 mil ha, mas se for considerado que em 1990 a área era de apenas mil hectares, o acréscimo da área na última década foi de 9.900% [1]!

Indiferente ao sistema de produção utilizado, as tecnologias agrícolas tais como o monocultivo, o emprego indiscriminado de agrotóxicos – fertilizantes e biocidas, o uso de máquinas pesadas, as práticas de manejo do solo e da água,

entre outras, podem afetar a qualidade do solo devido a mudanças nas propriedades físicas, químicas e biológicas [3].

Devido à importância do solo como base de sustentação da atividade agrícola, Doran & Parkin [4] definem a qualidade do solo como sendo a “capacidade de um dado solo em funcionar no ecossistema para sustentar a produtividade biológica, manter a qualidade ambiental e promover a saúde do animal e da planta”. A diversidade biológica é um dos componentes mais importantes do solo; dela deriva uma ampla variedade de plantas cultivadas e invasoras, seus polinizadores e agentes de controle biológico de doenças e pragas e uma gama de microorganismos que participam de processos biológicos e bioquímicos responsáveis pela formação e manutenção da fertilidade e da estrutura física do solo [5].

As propriedades biológicas, físicas e químicas do solo estão estreitamente relacionadas com a prática da agricultura sustentável [6]. Historicamente, as propriedades físicas e químicas têm sido utilizadas como medidas da produtividade do solo. Entretanto, a partir dos anos 90, cresceu a importância dos processos e parâmetros biológicos e bioquímicos medidos no solo como indicadores mais sensíveis das alterações de estresse ou recuperação ecológica do solo [7].

Fora do Brasil, o fenômeno não é diferente. Muitos documentos internacionais ilustram que a consciência global da necessidade de se reorganizar a política agrícola comum atingiu o seu mais alto nível institucional. A agricultura ecológica [atividades agrícolas orgânicas que forneçam produtos qualificados como tal e aceitos pela IFOAM (International Federation of Organic Agriculture Movements)] e de baixa intensidade atua com um papel-chave neste processo de reorganização [8].

Já há bastantes registros de que a agricultura ecológica contribui para a conservação do solo, da água e do ar em longo prazo, e para a proteção de plantas silvestres e habitats de espécies animais e sua diversidade genética [8].

As práticas alternativas (ecológica, orgânica e biodinâmica, sendo que esta última recebe o mesmo tratamento da agricultura orgânica, somado à adição de preparos específicos à base de esterco bovino, sílica e várias plantas, com o objetivo de melhorar a qualidade do solo e aumentar a vida da planta [2]), através da substituição de fertilizantes e pesticidas sintéticos por resíduos orgânicos e da

adoção do sistema rotativo de cultivo, melhoram a qualidade do solo e controlam pragas naturalmente [2]. Práticas que favoreçam a manutenção ou até mesmo incrementem a quantidade de matéria orgânica no solo, tais como a adição de resíduos de plantas ou estrume, ajudam a conservar o solo através da melhora de muitas de suas propriedades e da redução do risco de erosão [9]. A incorporação de microorganismos efetivos juntamente com resíduos de plantas e ervas daninhas nos solos cultiváveis é uma prática de interesse crescente [9]. Supõe-se que o emprego de microorganismos efetivos combinado com outras práticas agrícolas ecológicas resultem numa melhora dos parâmetros físicos, químicos e biológicos e aumentem a estabilidade do solo [9].

Do ponto de vista econômico, John P. Reganold e colaboradores [2] mostraram que a maioria dos produtos certificados como orgânicos ou biodinâmicos são vendidos a um preço até 25% superior aos produtos similares convencionais no mercado neozelandês. Os mesmos autores também apontaram para uma menor variabilidade anual na margem de lucro majoritariamente em fazendas biodinâmicas frente às fazendas convencionais. Deve-se mencionar que a estabilidade econômica é uma das características mais significativas dos sistemas de agricultura sustentável.

Profundas alterações ambientais resultam dessas mudanças, promovendo tanto perspectivas quanto ameaças ao desenvolvimento local sustentável. Nesse sentido, a análise integrada do solo para a determinação da sua capacidade produtiva e o equilíbrio nutricional da planta em diferentes sistemas de manejo constitui uma ferramenta importante para estabelecer medidas corretivas ou alternativas e a busca da sustentabilidade dos agro-ecossistemas emergentes, em especial do sistema orgânico. Estudos têm sido feitos com o objetivo de se avaliar o impacto sócio-econômico e ambiental nessas propriedades rurais. O conjunto de todas essas informações visa contribuir para um melhor planejamento das mudanças, permitindo a otimização das práticas, atividades e formas de manejo [1].

Nesta terceira aplicação, foram estudados e comparados, através do uso de mapas auto-organizáveis, sistemas de manejo orgânico de solos, o qual utiliza e estimula microorganismos benéficos, e sistemas de manejo convencional, os quais reduzem as populações desses microorganismos devido ao emprego intensivo de

pesticidas e defensivos agrícolas sintéticos. Como referências são utilizadas pastagens e matas nativas.

4.1.2 Agricultura Alternativa

4.1.2.1 Agricultura Orgânica

A agricultura orgânica faz parte do conceito abrangente de agricultura alternativa, o qual envolve também outras correntes, tais como: agricultura natural, agricultura biodinâmica, agricultura biológica, agricultura ecológica e permacultura. Todas essas correntes adotam princípios semelhantes que podem ser resumidos nas seguintes práticas [10]:

- i. reciclagem dos recursos naturais presentes na propriedade agrícola, em que o solo se torna mais fértil pela ação benéfica dos microorganismos (bactérias, actinomicetos e fungos) que decompõem a matéria orgânica e liberam nutrientes para as plantas;
- ii. compostagem e transformação de resíduos vegetais em húmus no solo;
- iii. preferência ao uso de rochas moídas, semi-solubilizadas ou tratadas termicamente, com baixa concentração de nutrientes prontamente hidrossolúveis, sendo permitida a correção da acidez do solo com calcário calcítico ou dolomítico;
- iv. cobertura vegetal morta e viva do solo;
- v. diversificação e integração de explorações vegetais (incluindo as florestas) e animais;
- vi. uso de esterco animal;
- vii. uso de biofertilizantes;
- viii. rotação de culturas;
- ix. adubação verde;

- x. controle biológico de pragas e fitopatógenos, com exclusão do uso de agrotóxicos; e
- xi. eliminação do uso de reguladores de crescimento e aditivos sintéticos na nutrição animal.

4.1.2.2 Agricultura Biodinâmica

Embora a agricultura biodinâmica também se fundamente nesses princípios, difere das demais correntes de cunho orgânico no que diz respeito à utilização dos preparados biodinâmicos – preparos específicos à base de esterco bovino, sílica e várias plantas, os quais são aplicados nos solos, nas plantas e nos compostos com o objetivo de melhorar a qualidade do solo e aumentar a vida da planta [10, 11].

4.1.2.3 Agricultura Ecológica

A agricultura ecológica ou agroecologia vai além das outras correntes, pois considera que as lavouras são ecossistemas nos quais os processos ecológicos encontrados em outros tipos de vegetação – ciclos de nutrientes, interações predador/presa, competição, comensalismo e sucessões ecológicas – também ocorrem. Ou seja, a agroecologia enfoca as relações ecológicas no campo e o seu objetivo é entender a forma, a dinâmica e a função das relações existentes no meio biótico, no meio abiótico, e entre eles. Além disso, considera a interação com o homem, cujas ações estão pautadas na sua cultura, hábitos e tradições. Está implícita também a idéia de que por meio da compreensão desses processos e relações, os agroecossistemas podem ser manipulados para produzir melhor, com menos insumos externos, menos impactos negativos ambientais e sociais e mais sustentabilidade. Portanto, a agricultura ecológica incorpora à produção agropecuária a conservação ambiental, o compromisso social da agricultura em relação aos

produtores e consumidores, bem como a sustentabilidade ecológica dos sistemas de produção. Por isso, é a que apresenta maior potencial para atingir a tão almejada sustentabilidade na agricultura [10]. Os produtos deste tipo de agricultura devem ser qualificados e aceitos pela IFOAM (International Federation of Organic Agriculture Movements) [12].

4.1.2.4 Agricultura Permanente

A permacultura, ou “agricultura permanente”, também se diferencia das demais modalidades de agricultura alternativa, pois consiste da produção agropecuária de modo mais integrado possível com o ambiente natural, imitando a composição espacial das plantas semiperenes (mandioca, bananeira) e perenes (árvores frutíferas, madeiras etc.), incluindo a atividade de produção animal. Trata-se de um sistema agrossilvilpastoril, ou seja, que busca integrar lavouras com espécies florestais, pastagens e outros espaços para os animais, levando em conta também, na elaboração e manutenção desses policultivos, os seres humanos, edificações, conservação dos recursos naturais, composição dos elementos da paisagem e conservação de energia e independência de energia externa. Todos esses elementos devem ser compostos da maneira mais harmoniosa possível. Esta corrente adota princípios que se aproximam daqueles das demais correntes da agricultura alternativa que tange à integração dos cultivos e o respeito ao meio ambiente, diferindo apenas nas modalidades de cultivos, pois não considera o plantio de culturas anuais [10].

Os consumidores não se preocupam com as diferenças entre os tipos de agricultura alternativa abordados, considerando todos os seus produtos simplesmente como produtos orgânicos, pois a sua principal preocupação é com o consumo de alimentos sem agrotóxicos e sem outras substâncias químicas sintéticas prejudiciais à saúde [10].

4.2 EXPERIMENTAL

4.2.1 Amostras

Os dados dos solos estudados foram obtidos junto à Embrapa – Meio Ambiente/Jaguariúna (SP), tendo sido realizado apenas a etapa de mapeamento dos dados. Os parâmetros físicos, químicos e biológicos estudados foram 24 para os solos de Serra Negra e 22 para os solos de Araraquara.

Para um primeiro conjunto de dados, foram selecionadas 4 áreas de um mesmo tipo de solo, sob cultivo de hortaliças, que foram submetidas a diferentes manejos, no município de Serra Negra (SP): uma de manejo orgânico (Fazenda Sula), desde 1997, e três de manejo convencional (Sítios São Marcos, São José e Luzia). Estas áreas foram ainda comparadas com outras três: uma de mata, uma área tradicional de pastagem (Sula) e uma área recém convertida à pastagem (Luzia, 3 anos sob manejo convencional de milho, seguidos de um ano sob ausência de manejo, isto é, sob cultivo de pastagem). Foram coletadas quatro amostras compostas (cada uma constituída por 10 subamostras) do solo para cada área. Para cada amostra, foram medidos 24 parâmetros químicos, físicos e bioquímicos.

O segundo conjunto de dados corresponde a 22 parâmetros químicos, físicos e bioquímicos de outras 5 áreas de outro tipo de solo, também sob cultivo de hortaliças, as quais foram todas submetidas ao manejo orgânico, desde 1995, no município de Araraquara (SP): 2 áreas na Fazenda Oyafuso e 3 na Chácara Sambiase-Aruã. A diferença entre elas é apenas a família da espécie de hortaliça cultivada. Estas áreas, por sua vez, foram comparadas com outras duas de mata, também em Araraquara. A amostragem foi do mesmo tipo da realizada em Serra Negra. A Tabela 4-1 enumera os parâmetros estudados e as respectivas abreviações, enquanto que a Tabela 4-2 mostra as propriedades estudadas e respectivos manejos e culturas.

Tabela 4-1: Parâmetros físico-químicos estudados dos solos de Serra Negra e Araraquara.

Parâmetro	Abreviação	Serra Negra	Araraquara
matéria orgânica	MO	x	x
carbono orgânico	Corg	x	x
nitrogênio total	Ntot	x	x
relação carbono/nitrogênio	C/N	x	x
pH (em CaCl ₂)	pH	x	x
fósforo	P	x	x
potássio	K	x	x
cálcio	Ca	x	x
magnésio	Mg	x	x
soma de bases	SB	x	
capacidade de troca catiônica	CTC	x	x
saturação por bases	V	x	x
boro	B	x	x
cobre	Cu	x	x
ferro	Fe	x	x
manganês	Mn	x	x
zinco	Zn	x	x
condutividade elétrica	CE	x	x
capacidade de campo	CC	x	x
razão de dispersão	RazD	x	x
biomassa microbiana de carbono	BMC	x	x
conteúdo de carbono em polissacarídeos	Poli	x	x
hidrólise de diacetato de fluoresceína	HDF	x	
atividade de desidrogenase	Ades	x	x

Tabela 4-2: Localidade, manejo e cultivo dos solos utilizados para estudo.

propriedade	município	Manejo	planta	sigla
Sítio Luzia	Serra Negra	Ausente	pastagem recém-convertida	LP
Sítio Luzia	Serra Negra	Convencional	tomate	LT
Sítio São Marcos	Serra Negra	Convencional	tomate	MET
Sítio São José	Serra Negra	Convencional	tomate	JET
Fazenda Sula	Serra Negra	Ausente	mata	SM
Fazenda Sula	Serra Negra	Ausente	pastagem	SP
Fazenda Sula	Serra Negra	Orgânico	tomate	ST
Sítio Oyafuso	Araraquara	Orgânico	tomate Leticia	TYL
Sítio Oyafuso	Araraquara	Orgânico	tomate SL2844	TYSL
Sítio Oyafuso	Araraquara	Ausente	mata	MY
Chácara Sambiase-Aruã	Araraquara	Orgânico	tomate Jane	TSJ
Chácara Sambiase-Aruã	Araraquara	Orgânico	tomate Saladete	TSS
Chácara Sambiase-Aruã	Araraquara	Orgânico	tomate Leticia	TSL
Chácara Sambiase-Aruã	Araraquara	Ausente	mata	MS

Os dados (valores médios das 4 amostras) foram tratados por meio de redes neurais de Kohonen. A análise foi feita para as duas regiões separadamente.

Cabem algumas breves definições dos parâmetros listados na Tabela 4-1, ainda que alguns deles tenham seu conceito bastante conhecido.

1. Soma de Bases - SB: Também chamada Soma de Bases Trocáveis, corresponde à soma de cálcio, magnésio, potássio e, se for o caso, também o sódio, todos na forma trocável, no complexo de troca de cátions do solo. Enquanto os valores absolutos, resultantes das análises destes componentes, refletem os níveis destes parâmetros de forma individual, a soma de bases dá uma indicação do número de cargas negativas dos colóides que está ocupado por bases [13].
2. Capacidade de Troca Catiônica - CTC: Também chamada de Capacidade de Troca Catiônica Efetiva, reflete a capacidade efetiva de troca de cátions do solo ou, em outras palavras, a capacidade do solo em reter cátions próximo ao valor do pH natural. Permite analisar o comportamento do solo quanto à retenção de cátions, perdas por lixiviação, necessidade de parcelamento das adubações potássicas etc. Avaliando-se este parâmetro, em conjunto com textura e teor de matéria orgânica, pode-se inferir uma série de dados adicionais relevantes ao adequado manejo da fertilidade dos solos [13].
3. Saturação por Bases - V: também chamada de Porcentagem de Saturação de Bases da CTC a pH = 7,0, este parâmetro reflete o percentual dos pontos potenciais de troca de cátions do complexo coloidal do solo que estão ocupados por bases, isto é, trata-se do percentual das cargas negativas passíveis de troca a pH = 7,0 que estão ocupados por Ca, Mg, K e, às vezes, Na, em comparação com aqueles ocupados por H e Al. É um parâmetro utilizado para comparar solos considerados férteis ($V > 50\%$) daqueles de menor fertilidade ($V < 50\%$) [13].
4. Biomassa Microbiana em Carbono - BMC: A biomassa microbiana em carbono reflete a dinâmica da decomposição da matéria orgânica, influenciando na

disponibilidade de nutrientes para as plantas e alterando as propriedades físicas do solo. A sua avaliação é útil para [14]:

- obter informações rápidas sobre mudanças nas propriedades orgânicas do solo;
- detectar mudanças causadas por cultivos ou por devastação de florestas;
- medir regeneração dos solos após a remoção da camada superficial;
- avaliar os efeitos dos poluentes como metais pesados e pesticidas.

A metodologia consiste da quantificação da biomassa microbiana extraível em solução aquosa de sulfato de potássio a 0,5 mol/L.

5. Polissacarídeos: Polissacarídeos extracelulares são enfatizados como os constituintes de maior importância nas funções de microorganismos no solo, por desempenharem a função de interface entre os microorganismos e os constituintes do solo. Algumas das propriedades do solo afetadas pelos polissacarídeos são a capacidade de troca catiônica, retenção de ânions e atividade biológica (fonte de energia para os microorganismos). Os polissacarídeos são envolvidos na agregação de partículas do solo e na resistência dos microorganismos ao ciclo de seca e umidade e ao estresse osmótico. O conteúdo de polissacarídeos é utilizado como um importante índice de agentes ligantes que podem manter juntas partículas de solo por até diversos meses [9]. Os polissacarídeos podem também ser envolvidos na resistência à toxicidade do Al e metais pesados e no processo de acumulação de metais na superfície celular. Do ponto de vista ambiental, os polissacarídeos desempenham uma função importante. A retenção de poluentes orgânicos e metálicos que alcançam o solo por diversas vias podem ser influenciados pelo nível e tipo de polissacarídeos. Exerce também importante papel quando do uso de resíduos orgânicos de efluentes como adubação. Em suma, os polissacarídeos exercem uma função importante sobre os aspectos físico, químico e biológico do solo [15].

6. Hidrólise do Diacetato de Fluoresceína - HDF: A fluoresceína é um composto enzimaticamente transformável em um produto fluorescente que pode ser visualizado em microscópio de fluorescência. Os derivados de fluoresceína são hidrolisados pelas lipases, esterases e parcialmente pelas proteases. O método é empregado para estimar a atividade microbiana no solo. Baseia-se em estimar a fluoresceína produzida no solo tratado com solução de diacetato de fluoresceína [16].
7. Atividade de Desidrogenase - Ades: A análise da atividade de desidrogenase indica convenientemente a atividade das desidrogenases envolvidas, o que permite sua aplicação na medida do impacto de moléculas tóxicas sobre a atividade microbiana [17]. As atividades enzimáticas na cadeia respiratória podem ser usadas como um índice das atividades oxidativas totais da célula, portanto a atividade de desidrogenase é utilizada como uma medida da atividade microbiana total [9].

O parâmetro Capacidade de Campo - CC - corresponde à capacidade do solo em reter umidade; a Razão de Dispersão - RazD - é um parâmetro relacionado à compactabilidade do solo (valores crescentes correspondem a solos mais compactos e valores decrescentes indicam uma menor quantidade de agregados estáveis).

4.2.2 Tratamento Quimiométrico

4.2.2.1 Pré-processamento

Os dados foram organizados na forma de matrizes, sendo a primeira matriz constituída por 7 amostras e 24 variáveis, enquanto a segunda matriz é constituída por 7 amostras e 22 variáveis respectivamente para as áreas de Serra Negra e Araraquara.

Todos os dados foram auto-escalados ao longo das variáveis, isto é, foram normalizados e centrados na média ($\bar{x} = 0; \sigma = 1$).

Os dois mapeamentos realizados correspondem a uma redução de dimensão dada pelo número de variáveis de cada conjunto (24 e 22) para uma dimensão igual a 2. A arquitetura dos mapas empregada foi 6 x 6, totalizando 36 neurônios, os quais foram capazes de realizar a classificação de modo satisfatório.

4.2.2.2 Tratamento dos Dados

Para o tratamento dos dados, o procedimento realizado encontra-se descrito em 2.4.4.2.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Solos de Serra Negra

De início foram estudados os dados provenientes de Serra Negra. Os dados de entrada foram organizados na forma de uma matriz de 7 áreas x 24 variáveis. A Figura 4-1 traz os mapas 'U-matrix' e 'Labels'; este último resulta do mapeamento dos 7 solos de um espaço de dimensão 24 (variáveis físicas, químicas e biológicas monitoradas) para 2. O primeiro fornece a distância relativa entre os neurônios no mapa 'Labels'; ele foi obtido através da inserção de um neurônio entre cada par de neurônios vizinhos do mapa 'Labels'. A barra de cores atribui a cada neurônio um valor numa escala arbitrária.

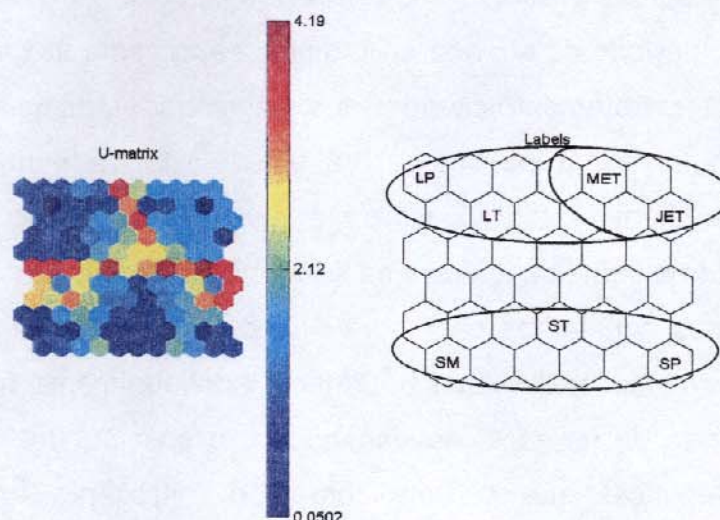


Figura 4-1: Mapas 'U-matrix' e 'Labels' para os solos provenientes de Serra Negra.

Os resultados fornecidos pelos mapas auto-organizáveis permitiram agrupar as áreas de solo em função do tipo de manejo. A área de manejo orgânico (ST), a área tradicional de pastagem (SP) e a mata (SM) formaram claramente um agrupamento separado das áreas de manejo convencional (MET, JET, LT), como pode ser visto no mapa "Labels", com o auxílio do mapa "U-matrix" (Figura 4-1). Uma primeira conclusão obtida é que a substituição do manejo convencional pelo manejo orgânico em atividades agrícolas resulta em solos com propriedades físicas, químicas e biológicas notavelmente distintas.

Uma análise simultânea mais detalhada da Figura 4-1 permite a visualização de uma divisão interna no grupo constituído por áreas convencionais e a área recém-convertida ao cultivo de pastagem (LP). As áreas MET e JET constituem um subgrupo, enquanto que as áreas LP e LT constituem outro. Uma vez que a área LP nada mais é do que uma área da Fazenda Luzia recém convertida à pastagem (foi, por 3 anos, submetida a manejo convencional, com plantio de milho), podemos afirmar que o período de tempo transcorrido – 1 ano, desde a conversão de cultivo e conseqüente abandono de manejo convencional, o qual foi substituído pelo não emprego de manejo - não foi suficiente para modificar os parâmetros físicos,

químicos e biológicos do solo. Apesar da não adoção de defensivos e fertilizantes sintéticos pelo período de um ano, o solo ainda apresenta as características daquele que recebe (LT) o tratamento citado. Cabe mencionar ainda que as áreas JET e MET formaram o outro subgrupo, isto é, há uma similaridade grande entre elas. Os resultados permitem, então, constatar a maior preservação do solo de manejo orgânico, devido à semelhança com as áreas não submetidas a manejo algum.

Os mapas constantes da Figura 4-2, correspondentes ao mapeamento dos solos tendo-se considerado cada parâmetro individualmente (o valor do qual pode ser lido na barra de cores e identificando-se o solo por meio do mapa 'Labels'), permitiram identificar que carbono orgânico, nitrogênio total, polissacarídeos, hidrólise de diacetato de fluoresceína e atividade de desidrogenase estão positivamente relacionados com o manejo orgânico – e negativamente correlacionadas com o manejo convencional, enquanto saturação por bases, pH, Mn, condutividade elétrica e razão de dispersão estão inversamente relacionadas com o manejo orgânico.

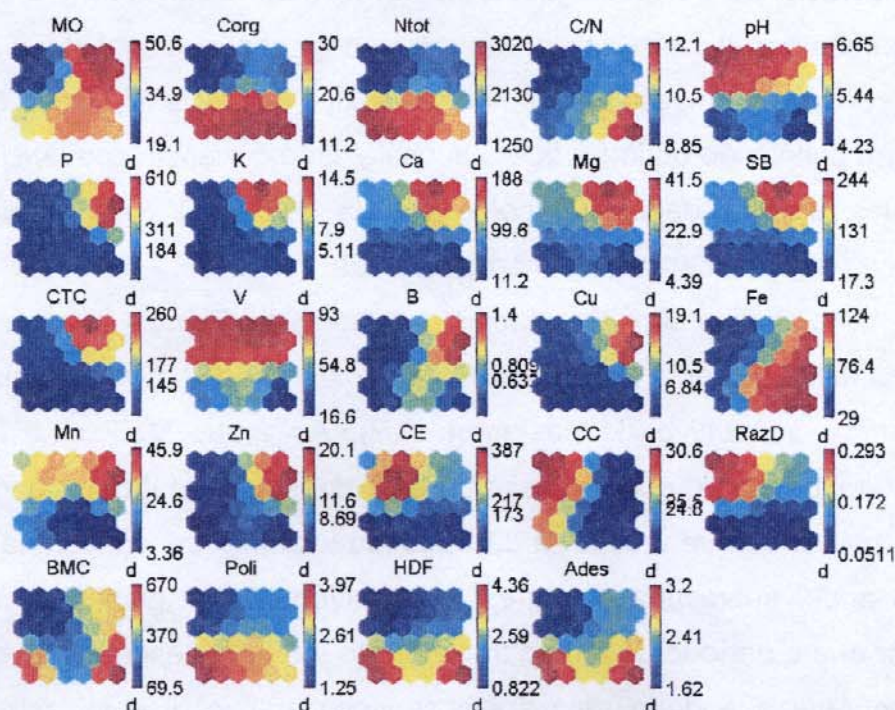


Figura 4-2: Mapas das variáveis para os solos provenientes de Serra Negra.

A correlação positiva de polissacarídeos e biomassa microbiana de carbono com as áreas de manejo orgânico - e negativa com áreas cujo manejo é convencional, já constam da literatura; autores têm observado que áreas manejadas convencionalmente em longo prazo apresentam baixa diversidade microbiana. A alta correlação com sistemas alternativos é um indicativo do aumento da atividade microbiana [9]. Este resultado deve ser atribuído não somente ao emprego de microorganismos efetivos, mas também ao uso de fertilizantes de natureza orgânica e à redução/eliminação de pesticidas na transição para a agricultura ecológica [2, 9]. Além disso, o alto conteúdo de polissacarídeos deve indicar uma alta estabilidade de agregado e menor risco de erosão do solo em sistemas de manejo orgânico [18]. Reganold e colaboradores [2] relataram que a concentração de nitrogênio total para os solos com manejo orgânico é, na maioria dos casos, significativamente superior em relação a solos com manejo convencional, enquanto que o fósforo disponível e o pH dos solos são superiores nas áreas de manejo convencional. Salinas-Garcia e colaboradores [6] relataram que o manejo convencional geralmente aumenta a produtividade através da melhora temporária das condições físicas do solo necessárias para um ótimo crescimento da planta. Entretanto, estes sistemas de manejo são conhecidos por causar a ruptura de agregados do solo; a destruição de agregados de solo promove a deterioração das condições físicas, químicas e biológicas ao longo do tempo. Esta deterioração freqüentemente leva à diminuição da fertilidade do solo, aumento do potencial de erosão do solo, diminuição da estocagem e infiltração de água levando, portanto, à redução da sustentabilidade da agricultura. Isto sugere que o desenvolvimento e a implementação de sistemas de manejo que melhore as propriedades biológicas, físicas e químicas do solo necessárias para a produção agrícola sustentável a longo prazo. Numerosos relatos da década passada encontraram elevados conteúdo de carbono orgânico e atividade microbiana de carbono na superfície de solos com manejos alternativo como resposta ao emprego de resíduos de colheitas na superfície dos solos. Resíduos orgânicos de plantas acumulados na superfície de solos têm apontado para a redução da erosão do solo, e dos empregos de trabalho e combustível quando da cultura de grãos [6].

Já os parâmetros CTC, SB e as concentrações de P, K, Ca, Mg, B, Cu e Zn estão positivamente correlacionadas com as áreas JET e MET, sendo que daqueles, os parâmetros CTC e concentrações de P, K, Cu e Zn são inversamente correlacionadas a todas as demais áreas, enquanto que os parâmetros restantes mostraram-se inversamente correlacionados somente com áreas cujo manejo do solo é orgânico.

Alguns grupos de parâmetros apresentaram um perfil de comportamento comum ao longo das áreas de solos estudadas. O primeiro caso ocorreu para os parâmetros CTC e concentrações de P, K, Cu e Zn; os mapas desses parâmetros (Figura 4-2) são muito semelhantes entre si, quase que sobreponíveis. Este conjunto de parâmetros é o responsável pela distinção das áreas JET e MET das demais. É interessante mencionar aqui que se todos eles apresentam o mesmo perfil, bastaria o estudo de apenas um deles para distinguir as áreas JET e MET das demais. Outro conjunto de parâmetros com mesmo comportamento é constituído por SB, Ca e Mg, os quais apresentaram valores elevados para as áreas MET e JET, os menores valores para as áreas orgânicas e valores intermediários para as demais; estes parâmetros, por sua vez, contribuíram para a separação entre manejos orgânico e convencional e, em menor grau, entre as áreas JET e MET e as áreas LP e LT. Novamente, o emprego de apenas um deles seria suficiente para a respectiva contribuição na classificação. Outra correlação evidente existente entre parâmetros ocorre para o pH e V, a contribuição deste na classificação é em diferenciar os dois tipos de manejos. Entre as concentrações de carbono orgânico (Corg) e nitrogênio total (Ntot) também existe uma correlação bastante evidente, mas ao contrário dos parâmetros pH e saturação de bases, aqueles estão positivamente relacionados com o manejo orgânico dos solos. Salinas-Garcia e colaboradores [6] documentaram que a quantidade de carbono orgânico e nitrogênio (e biomassa microbiana também) nos solos é significativamente afetada por sistemas convencionais de manejo. Por fim, também entre os parâmetros Condutividade Elétrica (CE) e Razão de Dispersão (RazD) existe uma correlação.

Do ponto de vista ecológico, práticas de manejo orgânico beneficiam o meio-ambiente através da proteção de habitats, manutenção da paisagem e redução da

poluição. Os mais importantes aspectos de paisagem de uma grande área sujeita à agricultura orgânica são a crescente diversidade no uso da terra e as decrescentes cargas de poluição, perdas de nutrientes e erosão do solo. O uso intensivo de pesticidas sintéticos em sistemas de manejo convencionais permanece como um dos mais significativos impactos na fauna e flora selvagens. A maioria dos biocidas possui um vasto espectro de atividade e como eles são aplicados na forma de *sprays*, a sua ação acontece contra todo o ecossistema em vez de somente contra as pragas. Por essas razões, a agricultura ecológica cria um ambiente mais saudável, rico e seguro [8]. Mander e colaboradores [8] mostram que a agricultura ecológica, que proporciona mais habitats para vários organismos, tem um potencial muito maior de biodiversidade que sistemas de manejo convencionais. Uma variedade de organismos pode se beneficiar da agricultura ecológica, sendo que a maior parte deles possui uma influência positiva direta na produtividade agrícola: vermes (que melhoram as condições do solo); pássaros, besouros e aranhas (predadores potenciais de pestes); e abelhas (polinizadores).

Os mapas dos parâmetros permitiram a identificação de perfis comuns de comportamento entre os diversos parâmetros; permitiu também a identificação daqueles correlacionados com a classificação das áreas.

4.3.2 Solos de Araraquara

Este conjunto de dados corresponde a 7 áreas pertencentes ao município de Araraquara; os dados de entrada foram organizados na forma de uma matriz constituída por 7 áreas e 22 variáveis. A Figura 4-3 mostra os mapas 'U-matrix' e 'Labels', os quais trazem, respectivamente, as distâncias entre os neurônios e os agrupamentos resultantes do mapeamento de uma região de dimensão 22 para um plano.

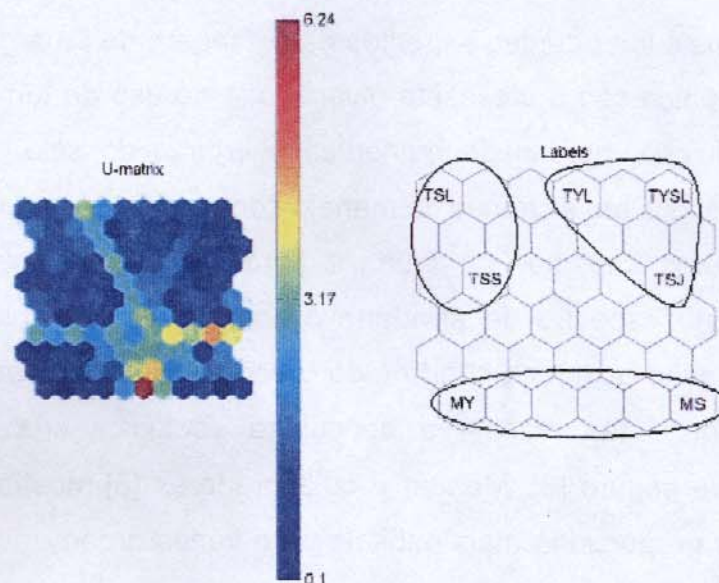


Figura 4-3: Mapas 'U-matrix' e 'Labels' para os solos provenientes de Araraquara.

A análise de ambos mapas deixa claro que as áreas podem ser divididas prioritariamente em dois grupos: um constituído pelas áreas (TSL, TSS, TYL, TYSL e TSJ) onde há manejo de solo, o qual é sempre orgânico, e outro por solos onde não há manejo, isto é, por solos onde há presença de mata (áreas MY e MS). Esta separação distingue solos manejados (organicamente) de solos não submetidos a manejo.

Em menor grau, é possível notar também uma separação de classes interna aos dois grupos mencionados. Com exceção feita à área TSJ, pertencente à Chácara Sambiase-Aruã, os mapas "U-matrix" e "Labels" classificaram as áreas também em função de suas propriedades (Chácara Sambiase-Aruã x Sítio Oyafuso), independentemente de o solo ser submetido a manejo orgânico ou não ser submetido a qualquer tipo de manejo.

A Figura 4-4 mostra os mapas das 22 variáveis para os solos provenientes de Araraquara. De acordo com esses mapas, podemos notar um mesmo perfil de comportamento para os parâmetros Corg, Ntot e Poli. Este grupo de parâmetros contribui para com a distinção da área de mata MS de todas as demais áreas. Os parâmetros Poli, Corg e Ntot estão (como nas áreas de Serra Negra) sempre

correlacionados entre si; mostram também uma correlação negativa com solos submetidos a manejo frente aqueles não submetidos a manejo. Fica claro então que, para fins de classificação, entre estes três parâmetros a obtenção de apenas um deles é necessária.

Um outro grupo com correlação interna é constituído pelos parâmetros BMC e Ades. Embora apresentem, até certo ponto, um perfil de comportamento parecido com o grupo de parâmetros mencionado anteriormente, este grupo caracteriza-se por possuir valores intermediários para os referidos parâmetros, de modo que a contribuição na classificação é em distinguir, individualmente, as áreas de mata MY e MS das demais áreas.

Os parâmetros CC e MO também apresentam um mesmo perfil, possuindo valores intermediários para os solos MY, TSL e TS; valores elevados para MS e valores baixos para as demais áreas.

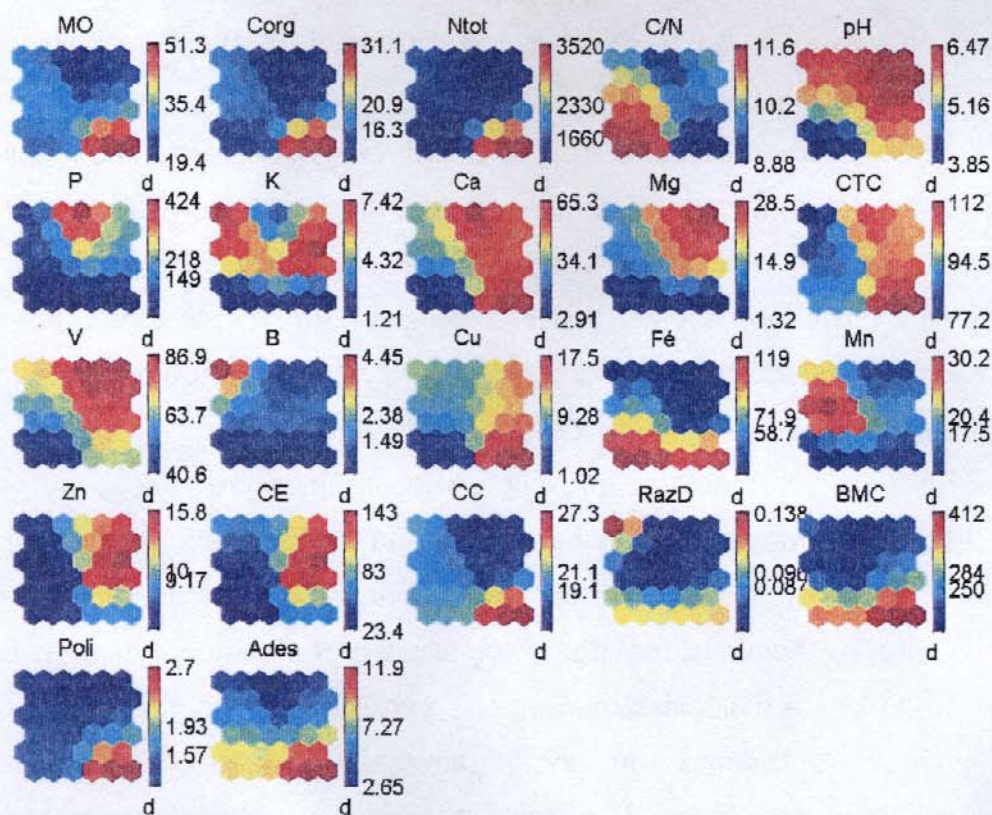


Figura 4-4: Mapas de variáveis dos solos provenientes de Araraquara.

Do mesmo modo como ocorreu para os solos de Serra Negra, os parâmetros pH e V (saturação por bases) estão correlacionados entre si e, para as áreas de Araraquara, de maneira positiva com o manejo orgânico frente ao não emprego de manejo.

Uma última dupla de parâmetros correlacionados é constituída pelas concentrações dos metais CE e Zn. Estes dois parâmetros, juntamente com a saturação por bases, foram os responsáveis pela separação da área TSJ das demais áreas da mesma propriedade.

4.4 CONCLUSÕES PARCIAIS

O emprego de mapas auto-organizáveis na diferenciação de parâmetros biológicos, físicos e químicos de solos permitiu o agrupamento das amostras em função do tipo de manejo, do emprego ou não de manejo do solo e também da origem do solo.

Um aspecto importante a ser mencionado é que esta metodologia de estudo foi realizada sem qualquer informação prioritária explícita dos solos.

A distinção das áreas quanto à sua origem foi verificada nos dois casos estudados: solos com mesmo manejo, porém, oriundos de diferentes áreas foram separados; no caso de Araraquara a distinção ocorreu também para solos onde não há manejo – isto é, áreas onde ocorre presença de mata.

Foi possível constatar que o manejo orgânico dos solos aproxima as suas características daquelas de solos onde não há manejo, resultando em conservação do solo, o que o torna mais propício para o conceito de agricultura sustentável.

O manejo convencional dos solos altera profundamente as suas propriedades físicas, químicas e biológicas, como pode ser visto através dos mapas de variáveis: nenhum deles apresentou um comportamento homogêneo, isto é, uniforme para todas as áreas estudadas. O sistema de manejo orgânico promoveu uma maior disponibilidade de carbono orgânico, biomassa microbiana, nitrogênio total e

polissacarídeos – devido ao emprego de microorganismos efetivos e fertilizantes orgânicos, e à ausência de pesticidas e fertilizantes sintéticos. Isso promove uma maior atividade microbiana e, por conseguinte, reciclagem de nutrientes essenciais ao desenvolvimento de plantas.

A avaliação integrada dos mapas de cada uma das variáveis estudadas possibilitou a identificação de grupos de parâmetros com perfis de comportamento comum; cada um desses grupos contribuiu para o agrupamento das áreas de uma maneira diferente, isto é, alguns parâmetros estão correlacionados com a distinção do tipo de manejo, e de maneira positiva com o manejo orgânico, enquanto que há parâmetros negativamente correlacionados com o manejo orgânico. Outros parâmetros foram responsáveis pela separação de áreas específicas – JET e MET, no caso das áreas de Serra Negra. A identificação de grupos de parâmetros com perfil comum permite a escolha de apenas um parâmetro de cada grupo em detrimento de todos os demais, para que a classificação resultante seja similar. Isto torna todo o processo de classificação mais rápido, barato e simples, uma vez que a obtenção de um número menor de dados faz-se necessário para a classificação.

4.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Rodrigues GS, Campanhola C, Valarini PJ. "Método e Indicadores para Avaliação de Impactos Ambientais do Sistema de Produção Orgânica de Hortaliças em Estabelecimentos Familiares Rurais". V Congreso de la SEAE. I Congreso Iberoamericano de Agroecología. Gijón Asturias-España. 16-21 de septiembre de 2002.
- [2] Reganold JP, Palmer AS, Lockhart JC, Macgregor NA. "Soil Quality and Finacial Performance of Biodynamic and Conventional Farmas in New Zealand". *Science*, 260 (1993) 344-349.
- [3] Frighetto RTS, Valarini PJ, Tojeshi H, Filizola HF, Felipe A, Oliveira DA. "Effects of management practices on soil physico-chemical, biochemical and microbial parameters under irrigated agriculture". In: *Conferência Internacional IFOAM 98*, 1998, nº 158.
- [4] Doran JW, Parkin JB. "Defining and assessing soil quality". In: Doran JW, Coleman DC, Bezdicek DF, Stewart BA. ed. *Defining soil quality for a sustainable environment*. Minneapolis: SSSA Special Publication, 1994, nº 35.
- [5] Tokeshi H. "Manejo da microflora epífita no controle de doenças de plantas". In: *Reunião Brasileira sobre Controle Biológico de Doenças de Plantas*, 4. Campinas, 08 a 10/10/1991. Anais. Embrapa/CNPDA, 1991.
- [6] Salinas-Garcia JR, Báez-González AD, Tiscareño-López M, Rosales-Robles E. "Residue removal and tillage interaction effects on soil properties under rain-fed corn production in Central México". *Soil & Tillage Research*, 59 (2001) 67-79.
- [7] Dilly O, Blume HP. "Indicators to assess sustainable land use with reference to soil microbiology". *Advances in GeoEcology*, 31 (1998) 29-36.
- [8] Mander Ü, Mikk M, Külvik M. "Ecological and low intensity agriculture as contributors to landscape and biological diversity". *Landscape and Urban Planning*, 46 (1999) 169-177.
- [9] Sena MM, Frighetto RTS, Valarini PJ, Tokeshi H, Poppi RJ. "Discrimination of management effects on soil parameters by using principal component analysis: a multivariate analysis case study". *Soil & Tillage Research*, 67 (2002) 171-181.
- [10] Campanhola C, Valarini PJ. "A Agricultura Orgânica e Seu Potencial Para o Pequeno Agricultor". In: Rodrigues, CM. *Cadernos de Ciência & Tecnologia*, Brasília: Embrapa, 2001, vol. 18, nº 3, 69-102.
- [11] Reganold JP, Palmer AS, Lockhart JC, Macgregor NA. "Soil Quality and Finacial Performance of Biodynamic and Conventional Farmas in New Zealand". *Science*, 260 (1993) 344-349.
- [12] Mander Ü, Mikk M, Külvik M. "Ecological and low intensity agriculture as contributors to landscape and biological diversity". *Landscape and Urban Planning*, 46 (1999) 169-177.
- [13] Scheid LA. *Manual de Fertilidade do Solo*. São Paulo: Nagy - Anda/Potafos. 1989.
- [14] Frighetto RTS. "Análise da Biomassa Microbiana em Carbono: Método de Fumigação-Extração". In: Frighetto RTS, Valarini PJ. *Indicadores Biológicos e Bioquímicos da Qualidade do Solo: Manual Técnico*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. Documentos, 21.

- [15] Frighetto RTS. "Determinação de Polissacarídeos de Origem Microbiana e sua Importância na Estruturação do Solo". In: Frighetto RTS, Valarini PJ. *Indicadores Biológicos e Bioquímicos da Qualidade do Solo: Manual Técnico*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. Documentos, 21.
- [16] Monteiro RTR. "Estimativa da Atividade Microbiana: Método de Hidrólise do Diacetato de Fluoresceína". In: Frighetto RTS, Valarini PJ. *Indicadores Biológicos e Bioquímicos da Qualidade do Solo: Manual Técnico*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. Documentos, 21.
- [17] Frighetto RTS. "Análise da Atividade de Desidrogenase". In: Frighetto RTS, Valarini PJ. *Indicadores Biológicos e Bioquímicos da Qualidade do Solo: Manual Técnico*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2000. Documentos, 21.
- [18] Reganold JP, Elliot LF, Unger YL. "Long-term effects of organic and conventional farming on soil erosion". *Nature*, 330 (1987) 370-372.

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

O emprego de mapas auto-organizáveis de Kohonen na análise e visualização de extensos conjuntos de dados neste trabalho mostrou-se eficiente.

O estudo de dados espectrométricos de emissão atômica permitiu a classificação de algas em função de seus grupos taxonômicos e do tipo de procedimento empregado na abertura das amostras. Foi possível identificar correlações entre metais, entre metais e grupos taxonômicos e entre metais e o método de abertura empregado. A identificação de metais com mesmo perfil de comportamento possibilita o emprego de apenas um deles para posteriores trabalhos de classificação, enquanto que a identificação de classes permite que amostras desconhecidas sejam atribuídas a uma das categorias em estudo.

Na segunda aplicação foi proposto um método alternativo para a avaliação da foto-estabilidade de formulações poliméricas contendo negro de fumo e TiO_2 , as quais são empregadas na fabricação de pára-choques automotivos. Empregando-se dados espectroscópicos de reflectância especular, obtidos no infravermelho médio, o estudo indicou a formulação mais foto-estável e detectou um efeito sinérgico entre dois componentes da formulação. É um método rápido e de baixo custo, que mostrou-se passível de ser aplicado na caracterização de polímeros.

Na terceira aplicação foi avaliado o efeito de práticas de manejo orgânico e convencional sobre a qualidade do solo. A avaliação integrada de parâmetros biológicos, físicos e químicos de solos, possibilitou classificá-los em função do tipo de manejo, do emprego ou não de manejo do solo e também da origem do solo. Foi possível constatar que o manejo orgânico dos solos aproxima as suas características daquelas de solos onde não há manejo, resultando em conservação do solo, o que o torna mais propício para o conceito de agricultura sustentável. O manejo convencional dos solos alterou profundamente as suas propriedades físicas, químicas e biológicas. A avaliação integrada das variáveis possibilitou a identificação dos parâmetros afetados pela agricultura convencional e aqueles

responsáveis pela distinção dos solos. A identificação de grupos de parâmetros com perfil comum permite a escolha de apenas um parâmetro de cada grupo em detrimento de todos os demais, para que a classificação resultante seja similar. Isto torna todo o processo de classificação mais rápido, de custo reduzido e simples, uma vez que a obtenção de um número menor de dados faz-se necessário para a classificação.

A classificação, através da redução da dimensionalidade dos dados e baseada no princípio de que amostras similares devam excitar neurônios vizinhos no mapa, permitiu a identificação de categorias de amostras em função de características associadas a elas, sem o emprego de informação prévia. Deste modo, o uso de mapas auto-organizáveis facilita a visualização de dados de alta dimensão, dada a impossibilidade de se enxergar espaços de dimensão superior a 3.