



LUANA MARIA DOS SANTOS

**MONITORAMENTO DA DESSORÇÃO DE ÁGUA NA
MADEIRA POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO
PRÓXIMO**

**LAVRAS – MG
2017**

LUANA MARIA DOS SANTOS

**MONITORAMENTO DA DESSORÇÃO DE ÁGUA NA MADEIRA POR
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

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

Orientador

Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein

Co-orientador

Dr. Paulo Fernando Trugilho

**LAVRAS – MG
2017**

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

dos Santos, Luana Maria.

Monitoramento da dessorção de água na madeira por espectroscopia no infravermelho próximo / Luana Maria do Santos. - 2017.

56 p.

Orientador(a): Paulo Ricardo Ricardo Gherardi Hein.

Coorientador(a): Paulo Fernando Trugilho.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. NIRS. 2. Umidade. 3. Madeira. I. Gherardi Hein, Paulo Ricardo. II. Trugilho, Paulo Fernando. III. Título.

LUANA MARIA DOS SANTOS

**MONITORAMENTO DA DESSORÇÃO DE ÁGUA NA MADEIRA POR
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

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

APROVADA em 28 agosto de 2017.

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein	UFLA
Prof. Dr. Tiago José Pires de Oliveira	UFLA
Profa. Dra. Priscila Ferreira de Sales	IFMG

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein
Orientador

**LAVRAS – MG
2017**

Aos meus queridos pais Anildo e Benta,
por serem meus pilares e fonte
inesgotável de amor e cuidado. Ao Erick
por todo companheirismo e amor.

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela força e sabedoria concedida durante a realização deste trabalho.

Aos meus pais Anildo e Benta pelo amor, exemplo, apoio, segurança e compreensão nos momentos em que mais necessitei e por sempre apoiarem minhas decisões, sendo os responsáveis por esta conquista.

Ao professor, orientador Paulo Ricardo Gherardi Hein, pela confiança, incentivo, atenção dispensada, amizade e conhecimento compartilhado durante a realização deste trabalho.

Ao Erick Martins Nieri, por todo amor e exemplo concedido, pelo carinho e paciência nos momentos mais difíceis desta caminhada, além de toda a ajuda cedida na realização deste trabalho. Você é muito importante para mim e foi indispensável nesta jornada.

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

À Luana Mancini, Lívia, Anna Carolina, Emylle, Evelize, Raphaela e Maria Fernanda pela amizade, por toda a ajuda, durante a realização do trabalho, pelo incentivo, conselhos e, também, pelos momentos de descontração. Vocês foram essenciais.

Aos amigos da CTM em especial aos amigos do mestrado 2016/1 e 2016/2 pelo compartilhamento de conhecimentos, angústias e alegrias.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira pelos ensinamentos e convivência durante todo este período.

À Universidade Federal de Lavras e ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, pela oportunidade de obter o título de mestre.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado. Ao CNPq e à FAPEMIG.

A todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho!

Muito obrigada!

RESUMO

A umidade está entre as propriedades mais importantes da madeira, pois sua variação influencia propriedades, como resistência e densidade, conseqüentemente faz-se necessário o monitoramento da mesma. Em geral, a determinação da umidade da madeira é realizada por método gravimétrico, que muitas vezes é inviável de ser realizado em processos produtivos industriais, sendo a espectroscopia na região infravermelho próximo (NIR) uma alternativa viável e confiável para estimar as propriedades de materiais lignocelulósicos. Nesse contexto, o objetivo deste estudo foi aplicar a espectroscopia no NIR no desenvolvimento de modelos para o monitoramento da dessorção de água da madeira por meio de validações cruzadas e independentes, bem como verificar qual via de aquisição espectral gera sinais de melhor qualidade. Neste estudo foram avaliados 40 corpos de prova de 25 x 25 x 50 mm (R x T x L) de madeira de clones de *Eucalyptus* sp., de 6 e 6,5 anos de idade. Durante a secagem das amostras de madeira previamente saturadas, os corpos de prova tiveram suas massas determinadas e espectros no NIR medidos em 10 etapas de secagem, desde a condição saturada até a condição anidra. Os espectros foram obtidos por meio de esfera de integração e por fibra óptica nas faces tangencial e radial, além da face transversal dos corpos de prova usinada por serra circular e de fita. Os valores de umidade da madeira foram correlacionados com os espectros no NIR. Análise de componentes principais (PCA), regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R) e análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA) foram realizadas a partir dessas informações. O melhor modelo global para estimativa da umidade da madeira foi gerado a partir de espectros obtidos na face transversal usinada pela serra fita na via esfera de integração ($R^2_{cv} = 0,96$ e $RMSECV = 8,64\%$) e transversal usinado por serra circular na via fibra óptica ($R^2_{cv} = 0,94$ e $RMSECV = 10,69\%$). A partir do melhor modelo global, obtido pela via de aquisição esfera de integração na face transversal usinada por serra fita a faixa de umidade que apresentou o melhor desempenho no NIR tanto no percentual de classificações corretas como na determinação de umidade foi a de 0 a 40%. A esfera de integração e a face transversal ou radial são as mais indicadas para medir espectros NIR, principalmente em madeiras com umidades de 0 a 40% afim de gerar modelos para estimativa da umidade da madeira de *Eucalyptus*.

Palavras-chave: NIRS. Umidade. Madeira. Análise multivariada.

ABSTRACT

Moisture is inside as the most important properties of wood, because of its influential variation, such as strength and density, consequently it is necessary to monitor it. In general, a determination of the moisture of the wood is performed by gravimetric method, which is often unfeasible to be carried out in industrial production processes, and a near infrared (NIR) spectroscopy is a viable and reliable alternative to estimate the properties of lignocellulosic materials. In this context, the objective of this study was to apply spectroscopy in the NIR in the development of models for the monitoring of wood desorption by means of cross-validations and independent, as well as verify the quality of products. In this study, 40 specimens of 25 x 25 x 50 mm (R x T x L) of wood from *Eucalyptus* sp., 6 and 6.5 years of age were evaluated. During a drying of the previously saturated wood samples, the specimens had their masses determined and non-NIR spectra measured in 10 drying steps, from a saturated condition to an anhydrous condition. The spectra were obtained by integrating sphere and optical fiber on the tangential and radial faces, besides the transverse face of the test pieces machined by circular saw and tape. The moisture values of the wood were correlated with the spectra in the NIR. Principal component analysis (PCA), partial least squares regression (PLS-R) and partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) were performed using information. The best global model for wood moisture estimation was generated from spectra obtained on the transverse face machined by a band saw in the integration sphere ($R^2_{cv} = 0.96$ and RMSECV = 8.64%) and transverse sawing via optical fiber ($R^2_{cv} = 0.94$ and RMSECV = 10.69%). From the best global model, obtained by way of acquisition sphere of integration in the cross-face machined by sawing tape the moisture range that presented the best non-NIR performance in both the correct classification percentage and in the determination of moisture to 0 to 40%. An integrating sphere and a transverse or radial face are the most suitable for the number of NIR spectra, especially in woods with 0 to 40% humidity of models generated to estimate the humidity of *Eucalyptus* wood.

Keywords: NIRS. Moisture. Wood. Multivariate analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espectro eletromagnético.....	17
Figura 2 - Esquema de um espectrômetro.	19
Figura 3 - Correlação dos valores de umidade medidos em laboratório e estimados espectros no NIR coletados a partir de seções tangenciais (T), radiais (R) e transversais (X).	22
Figura 4 - Calibração e predição para valores de umidade determinados em laboratório e estimados pelo NIRS de acordo com o número de espectros.....	22
Figura 5 - Calibração e predição para valores de umidade determinados em laboratório e estimados pelo NIRS de acordo com o número de espectros.....	23
Figura 6 - Espectros obtidos no NIR para discos congelados e descongelados recolhidos no cerne e alborno, na seção transversal e tangencial.	25
Figura 7 - Correlação entre os valores preditos pelo NIR e os valores obtidos em laboratório.	26
Figura 8 - Espectros no NIR para vários conteúdos de umidade.....	26
Figura 9 - Fluxograma das etapas realizadas no trabalho.....	28
Figura 10 - Espectrofotômetro no NIRS e a medição dos corpos de prova via esfera de integração (A) e via fibra óptica (B).....	30
Figura 11 - Espectros de reflexão difusa obtidos nas vias de aquisição esfera de integração nas três faces da madeira sem e com aplicação da primeira derivada.	35
Figura 12 - Espectros de reflexão difusa obtidos nas vias de aquisição fibra óptica nas três faces da madeira sem e com aplicação da primeira derivada.	36
Figura 13 - Gráfico dos scores da análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos nas quatro faces pela esfera de integração.	38
Figura 14 - Gráfico dos scores da análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos nas quatro faces pela fibra óptica.	39
Figura 15 - Umidade da madeira determinada em laboratório e estimada no NIR a partir da esfera de integração de acordo com os Modelos 2 e 8 da Tabela 7.....	44
Figura 16 - Umidade da madeira determinada em laboratório e estimada no NIR a partir da esfera de integração de acordo com os Modelos 2 e 8 da Tabela 7.....	45
Figura 17 - Umidade da madeira determinada em laboratório e estimada no NIR a partir da esfera de integração de acordo com os modelos 2 e 8 da Tabela 7.	48
Figura 18 - Gráfico de regressão dos valores de umidade da madeira obtidos em laboratório e estimados no NIR.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Modelos PLS desenvolvidos em diferentes comprimentos de onda para estimar a umidade da madeira.....	23
Tabela 2- Modelos PCR e PLS desenvolvidos em diferentes comprimentos de onda para estimar a umidade de painéis de madeira.....	24
Tabela 3 - Modelos de acordo com condição, face e composição da madeira para estimativa da umidade	25
Tabela 4 - Resumo de trabalhos já realizados utilizando NIR e umidade da madeira	27
Tabela 5 - Componentes principais explicadas a partir da via de aquisição esfera de integração de acordo com a face da madeira.....	38
Tabela 6 - Componentes principais explicadas a partir da via de aquisição fibra ótica de acordo com a face da madeira	39
Tabela 7 - Calibrações e validações cruzadas globais para estimativa da umidade da madeira por PLS-R.....	41
Tabela 8 - Predição da umidade da madeira por meio de análises PLS-DA e validação cruzada	46
Tabela 9 - Calibrações e validações cruzadas para a estimativa de umidade em cada faixa por PLS-R	47
Tabela 10 - Calibrações e validações externas para a estimativa de umidade em cada faixa por PLS-R	49

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 O Gênero <i>Eucalyptus</i>	14
3.2 Umidade da madeira	14
3.2.1 Métodos para determinação de umidade da madeira	15
3.3 Espectroscopia no infravermelho próximo	16
3.3.1 Fundamentos da tecnologia NIRS.....	18
3.3.2 Vantagens e desvantagens da técnica NIRS	20
3.3.3 Uso do NIRS para estimativa da umidade da madeira	21
4 MATERIAL E MÉTODOS	28
4.1 Origem do material vegetal e preparação das amostras.....	29
4.2 Aquisição dos espectros no NIR	30
4.3 Determinação da umidade	31
4.4 Estatística multivariada	31
4.5 Critérios para a seleção da calibração.....	32
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1 Dados de referência	34
5.2 Espectros no NIR.....	34
5.3 Análise de componentes principais (PCA)	37
5.4 Modelo PLS-R global para umidade	40
5.5 Análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA)	45
5.6 Modelos PLS-R por faixas de umidade	46
6 CONCLUSÕES.....	51
REFERÊNCIAS	52

1 INTRODUÇÃO

As indústrias de base florestal seguem em constante busca por técnicas de caracterização da madeira que otimizem o processo produção, diminuam os custos, aumentem o rendimento, que sejam confiáveis e não destrutivas. Visto que as análises tradicionais para determinação das propriedades da madeira são realizadas muitas vezes por meio de uma série de ensaios. Quando se utiliza métodos tradicionais, verifica-se que os mesmos são onerosos e destrutivos, impedindo a utilização futura do material e ocasionando dificuldade no controle da qualidade dos materiais pelas indústrias.

A umidade da madeira é uma propriedade física muito importante por ter influência sobre outras propriedades da mesma, sendo inversamente proporcional a resistência. O monitoramento da umidade no meio industrial é importante, uma vez que a mesma afeta diretamente o rendimento principalmente de fábricas de papel e celulose e de carvão, sendo que para produção de carvão necessita-se de uma madeira mais seca (<25%) enquanto que para produção de papel e celulose se requer madeira úmida (40%). É importante salientar que o teor de água presente na madeira também afeta, a impregnação, tanto de licor de cozimento na produção de polpa celulósica, como de produtos preservativos, em que se deseja umidade de aproximadamente 30%.

O acompanhamento da umidade da madeira e o comportamento da mesma durante as fases de processamento é necessário, para controlar manuseio e utilização do material de acordo com a necessidade dos seus consumidores. No entanto requer-se a utilização de métodos adequados, que promovam rapidez, facilidade no monitoramento, permitindo seu emprego no campo sem prejudicar o processo produtivo.

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) se baseia a região do infravermelho próximo que está acima do visível, onde ocorre a interação da radiação eletromagnética com as ligações químicas que constituem a amostra, medindo a interação da luz com a matéria. Este é considerado um método não destrutivo que vem sendo utilizada com sucesso, fornecendo resultados analíticos eficientes na determinação de moléculas orgânicas, bem como variáveis qualitativas e quantitativas.

A espectroscopia no NIR permite a estimativa de propriedades físicas, químicas e anatômicas da madeira, sendo que a mesma vem sendo aplicada com sucesso em setores florestais, agrícolas, farmacêuticos, têxteis, indústrias de cosméticos e de biocombustíveis. O NIRS tem sido amplamente utilizado por ser rápido, não destrutiva, não fazer uso de reagentes químicos, ter custo relativamente baixo e permitir aplicações *in-line*, no entanto, o mesmo

apresenta a desvantagem de ser sensível ao ambiente de utilização, como umidade relativa do ar e temperatura além de necessitar de calibração.

A espectroscopia no NIRS é baseada na vibração das moléculas de amostras orgânicas expostas às radiações eletromagnéticas para se obter os espectros de absorbância. A análise das informações obtidas por meio dos espectros e o desenvolvimento de modelos podem ser realizadas pela correlação destes com os resultados de análise laboratorial convencional (método destrutivo), gerando um modelo estatístico, para explicar a maioria das observações contidas nos espectros, e assim, possibilitando a estimativa de várias propriedades da madeira simultaneamente.

Os métodos não destrutivos como a espectroscopia no infravermelho próximo, são alternativas promissoras e viáveis para estimar propriedades da madeira em pequena e larga escala. Mas para isto é necessário a intensificação na realização de estudos a fim de compreender algumas particularidades que não estão contidas na literatura, como definir a melhor via de aquisição de leitura do material para gerar espectros de qualidade superior, bem como compreender o efeito da superfície de aquisição para a qualidade das leituras dos espectros e determinar se há influência dos diferentes planos da madeira (anisotropia) na aquisição dos espectros no NIR.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste estudo foi desenvolver modelos baseados em espectros no infravermelho próximo a partir de duas vias aquisição, em três faces da madeira e dois tipos de acabamento para o monitorar a dessorção de água na madeira e classificar das mesmas em função da sua umidade por meio de validações cruzadas e externas.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Definir o melhor tipo de via de aquisição espectral (esfera de integração ou fibra ótica) para estimativa da umidade na madeira com base em espectros de NIR
- b) Determinar qual o plano da madeira (tangencial, radial ou transversal) é mais adequado para estimar a sua umidade a partir de espectros no NIR
- c) Avaliar o efeito da qualidade da superfície da madeira usinada por serra circular e serra fita nos modelos preditivos baseados em espectros no NIR
- d) Desenvolver modelos para classificar a madeira em diferentes umidades com base na assinatura espectral no NIR

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 O Gênero *Eucalyptus*

O Gênero *Eucalyptus* comumente conhecido como Eucalipto, pertence à família *Myrtaceae* e contém aproximadamente 600 espécies, além de um grande número de variedades e híbridos, sendo que quase todas essas espécies são nativas da Austrália. O gênero atualmente está bem distribuído por quase todas as regiões tropicais e sub-tropicais, encontrando condições propícias para o seu desenvolvimento no Brasil (FOELKEL; BARRICHELO; MILANEZ, 1975).

No Brasil o *Eucalyptus* foi introduzido em 1824 no jardim botânico do Rio de Janeiro e ao longo do século dezenove estes foram utilizados para ornamentação e arborização urbana. Os estudos com a espécie no Brasil começaram em 1904 por Edmundo Navarro de Andrade, que inseriu várias espécies no Jardim Jundiaí em São Paulo, afim de utilizar o Eucalipto para destinações econômicas e suprir a demanda de madeiras desenvolvidas para construções ferroviárias (MARCHIORI, 2014).

Segundo o IBA (2016) 5,6 milhões de hectares de área de florestas plantadas no Brasil são com o gênero *Eucalyptus*. Esta ampla utilização é resultado do rápido crescimento, alta produtividade e qualidade da madeira, bem como a diversidade de espécies que o gênero apresenta, uma vez que este é empregado como matéria prima para a produção de celulose, painéis de fibras, lenha, carvão vegetal, construção, entre outros (DIAS JÚNIOR et al., 2016). As madeiras dessas espécies costumam ser na maioria das vezes, dura, pesada, resistente com textura fina e baixa estabilidade dimensional (OLIVEIRA et al., 1999).

3.2 Umidade da madeira

A umidade consiste na quantidade de água presente na madeira, que pode estar quimicamente ligada as microfibrilas de celulose da parede celular sendo denominada de água adsorvida, ou presentes nos espaços intercelulares e lumes das células, na forma líquida ou vapor chamada de água livre (SIAU, 1984).

A umidade está entre as características mais importantes da madeira, sendo que esta exige monitoramento em aplicações industriais por ser capaz de influenciar em outras propriedades da madeira como a resistência, secagem da madeira, cura da cola e o desempenho tecnológico da mesma (LEBLON et al., 2013).

A secagem da madeira exibe papel importante na garantia da qualidade do produto final,

sendo que este processo quando realizado corretamente fornece uma série de vantagens como melhoria na trabalhabilidade, redução da movimentação dimensional e do ataque por fungos e insetos e maior controle de defeitos (SILVEIRA et al., 2013). Siau (1971) também ressalta que a secagem da madeira é relevante para a melhor resistência elétrica da mesma, a qual é inversamente proporcional ao teor de água, sendo que a redução de 30% para 0% de umidade conduz a um aumento na resistência elétrica chegando próximo a um.

A umidade da madeira é uma propriedade relevante em aplicações industriais. De acordo com Canal et al. (2016) esta tem grande influência em relação ao rendimento gravimétrico do carvão vegetal que é inversamente proporcional ao teor de água. Enquanto que o rendimento gravimétrico de gases condensáveis aumenta proporcionalmente com o a umidade. Camargo, Silva e Costa (2015) indicaram que a umidade adequada dos cavacos para produção de polpa celulose é de 45-55%, pois a água atua como barreira para a penetração de água no interior da madeira, no entanto os íons ativos são facilmente recebidos por difusão.

De acordo com Zanuncio et al. (2016), a secagem da madeira é mais intensa em madeira com alta umidade, em que perde água livre que é mantida por forças intermoleculares fracas. Ao atingir o ponto de saturação das fibras (PSF) entre 20 e 35%, esta faixa de umidade indica que toda a água livre foi removida, permanecendo apenas a água de adsorção que está localizada na madeira por meio de interações de hidrogênio, que necessitam de maior energia para a sua remoção, deixando o processo de secagem mais lento até a madeira atingir 0% de umidade. Já a água de constituição que faz parte da estrutura da madeira só pode ser removida por meio da degradação da mesma.

As árvores vivas possuem variações de umidade de acordo com as estações anuais, bem como o material genético, partes do mesmo indivíduo e fatores inerentes a madeira, como densidade, estrutura anatômica e tamanho da peça (REZENDE et al., 2010).

A umidade da madeira deve ser determinada desde a colheita até o produto final a ser utilizado, pois de acordo com a quantidade de água presente no interior da madeira, ocorre determinada variação nas suas propriedades (DONATO et al., 2014).

3.2.1 Métodos para determinação de umidade da madeira

Para a determinação da umidade da madeira existem vários métodos distintos, sendo que o mais utilizado é o gravimétrico, preconizado pela NBR 14929 (ABNT, 2003). Este método é bem preciso e de fácil execução, necessitando apenas de uma estufa e uma balança de precisão. O método consiste na aferição de massa da amostra úmida e seca em estufa a

103±2°C até que a mesma permaneça constante. No entanto este método é menos preciso quando relacionado a peças de madeira que possuem altos teores de resinas, óleos, gorduras e materiais voláteis. Além disso, o mesmo é considerado destrutivo e demanda muito tempo para se obter os resultados (JAMES, 1988).

De acordo com Calonego (2006) os medidores elétricos mais populares utilizados para a determinação da umidade da madeira são os de resistência elétrica. O funcionamento destes medidores é baseado na resistência da madeira a passagem de corrente elétrica que varia inversamente com o teor de água na madeira. O aparelho utilizado possui agulhas que são introduzidas na madeira, fornecendo leitura analógica ou digital. É considerado um método prático, rápido e não destrutivo. No entanto este método se apresenta pouco preciso acima do ponto de saturação das fibras e abaixo de 7% de umidade da madeira (GALVÃO e JANKOWSKY, 1985).

O método de destilação para determinação da umidade da madeira é muito utilizado em madeiras que contém quantidade significativa de extrativos voláteis. A determinação da umidade é realizada por meio de reagentes químicos como xileno e tolueno que funcionam como extratores por não se misturarem com a água (GALVÃO e JANKOWSKY, 1985).

A determinação da umidade também pode ser realizada pelo método de Karl Fischer que baseia-se na determinação iodométrica da água removida da madeira por destilação. Este é um método rápido, seguro e confiável, independente do estado de agregação, tipo de amostra e presença de componentes voláteis. No entanto possui desvantagem de utilizar reagentes caros e tóxicos (GALVÃO e JANKOWSKY, 1985).

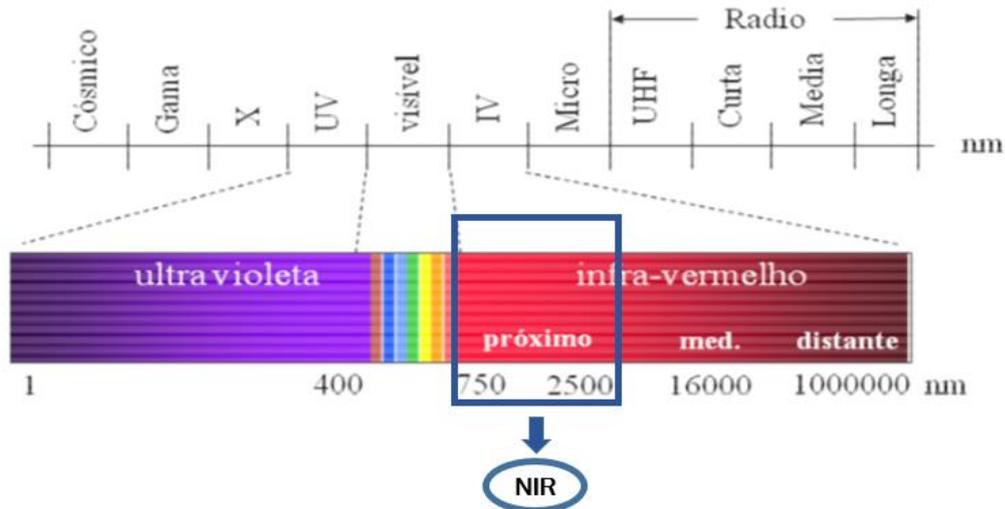
Para se realizar o acompanhamento de teores de água da madeira a fim de se obter um produto de melhor qualidade é necessário adotar métodos de desenvolvimento e aprimoramento de metodologias que tornem as determinações mais rápidas, baratas e precisas (DONATO et al., 2014).

3.3 Espectroscopia no infravermelho próximo

Conforme Sheppard et al. (1985) a espectroscopia no infravermelho próximo ou “Near-Infrared Spectroscopy” (NIRS) é baseado na medição da intensidade da absorção reflexão de luz na região do infravermelho próximo que está compreendida na faixa de comprimento de onda de 750 a 2500 nm (Figura 1). Sendo que a energia contida nessa faixa é maior do que a necessária para promover a excitação vibracional e menor que a energia necessária para a excitação do elétron em moléculas. Este fato faz com que ocorram combinações e sobretons de

transições vibracionais, principalmente no agrupamentos -OH, -NH, -SH e C-H, o que denota que os espectros de NIR possuem grande quantidade e informações a respeito da organização da maioria dos compostos orgânicos (PASQUINI, 2003; HE; HU, 2013).

Figura 1 - Espectro eletromagnético.



Fonte: Do autor (2017)

Na faixa de radiações o infravermelho se difere em três regiões, o infravermelho próximo, médio e distante, sendo que cada um é utilizado de acordo com a finalidade. O infravermelho próximo possui algumas propriedades em comum com a luz visível. No entanto não pode ser percebido pelo olho humano e é o que possui o menor comprimento de onda (BURNS; CIURCZAK, 2008).

A região do infravermelho próximo foi descoberto em 1800 por Frederick William Hershel, astrônomo e músico inglês. Sabia-se que os espectros no infravermelho armazenavam uma vasta quantidade de informações sobre a amostra e, portanto, possuíam elevado potencial para serem utilizados em diversos tipos de análises químicas e físicas (PASQUINI, 2003).

Relatos da utilização da técnica de NIRS foram registrados na década de 30, mas foi na década de 60 que o grupo de pesquisadores Karl Norris ganharam destaque, devido a importância dos seus trabalhos, em que iniciaram suas pesquisas aplicando a técnica como novo método de determinação da umidade de produtos agrícolas (BOKOBZA, 1998). No entanto, devido a limitações ocorridas na época, o uso mais amplo do infravermelho próximo era limitado.

Pesquisas referentes a espectroscopia no NIR foram fortemente impulsionadas a partir da década de 80 e 90, devido ao avanço da instrumentação necessária para a aquisição e

tratamento de dados e o surgimento da quimiometria, ciência que utiliza em conjunto os métodos matemáticos, estatísticos e informáticos com a finalidade de obter informações quimicamente relevantes a partir dos dados químicos medidos e representar e apresentar essas informações (WOLD e SJÖSTRÖM, 1998).

Com o avanço das pesquisas e pela aceitação da técnica de NIRS em 1993 foi criado o primeiro periódico dedicado exclusivamente a área o “Journal of Near Infrared Spectroscopy” (PASQUINI, 2003).

De acordo Tsuchikawa, Kobori (2015) as primeiras pesquisas para aplicação da espectroscopia no NIR no Brasil, ocorreram em 1991, na área agrícola. Sendo que posteriormente a técnica tornou rápido o método de previsão e classificação das propriedades da madeira. Sendo que nesse setor, os primeiros trabalhos utilizando a espectroscopia no infravermelho e técnicas de análise multivariada foram direcionados para prever a composição química da madeira e propriedades do papel (SCHIMLECK et al., 2007). No entanto, estudos tem comprovado também o sucesso da aplicação deste método na determinação das propriedades anatômicas, físicas e mecânicas da madeira (MUÑIZ et al., 2012).

3.3.1 Fundamentos da tecnologia NIRS

Conforme Naes et al. (2002) e Poke, Writh e Raymond (2004) a análise NIR envolve a medição dos espectros de madeira na região do infravermelho próximo, em que uma série de bandas são produzidas a partir das vibrações de ligações químicas dos componentes, que mudam de acordo com as diferenças químicas da madeira.

Quando a radiação interage com a amostra ocorre a interação, em que poderá ser absorvida, transmitida ou refletida. No entanto, essa interação só ocorre se houver ressonância entre a onda eletromagnética e o campo elétrico que é gerado pela oscilação da ligação química (PASQUINI, 2003). Sendo que desta forma o método é baseado na absorção seletiva de compostos químicos presentes na amostra (BAILLÈRES; DAVRIEUX; HAM-PICHAVANT, 2002).

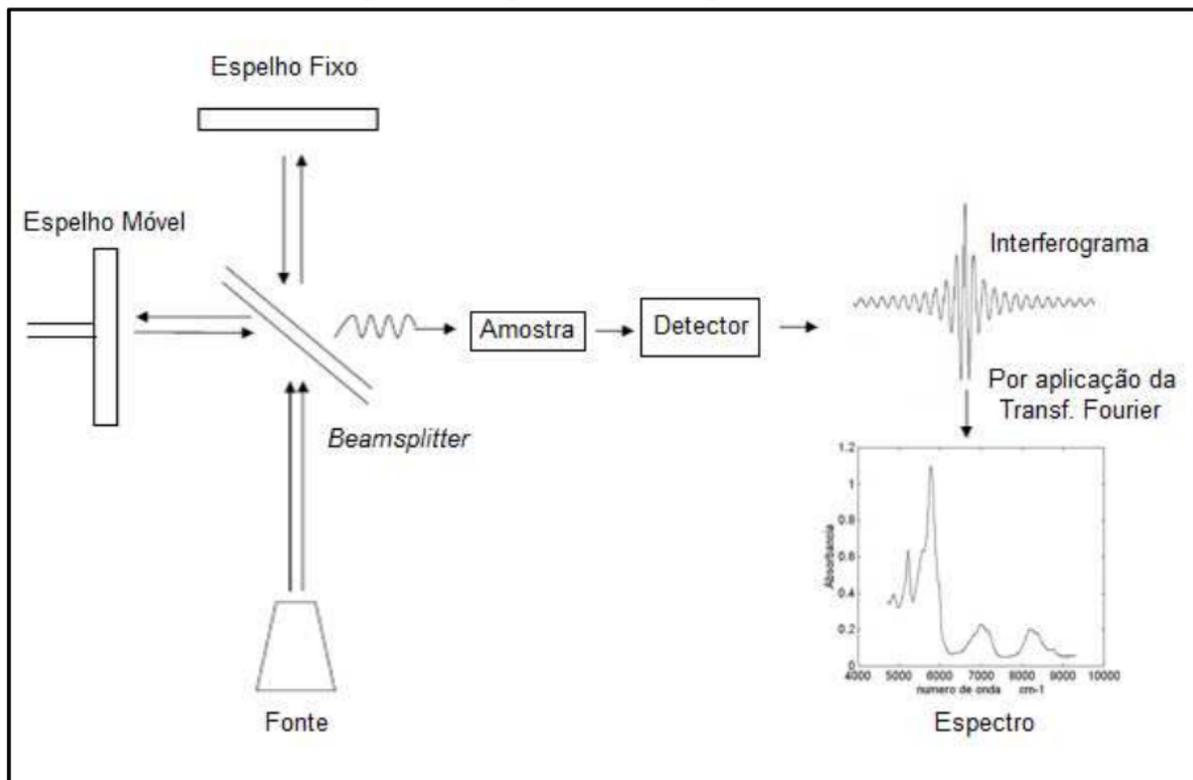
A espectroscopia de absorção no infravermelho tem por objetivo determinar os grupos funcionais da amostra a ser utilizada. Cada grupo absorve uma frequência característica, criando dessa forma um gráfico a partir das informações sobre a intensidade da radiação *versus* a frequência. O gráfico é denominado de espectograma de infravermelho, explanando as bandas de absorção em comprimentos de onda em nanômetros que permite caracterizar grupos

funcionais em um material desconhecido, a partir do conhecimento prévio do método tradicional (NAES et al., 2002).

Segundo Nisgoski (2005) os espectros na região infravermelho próximo não são fáceis de se interpretar, pois possui um alto número de bandas e fortes sobreposições. Entretanto, essa faixa de espectro contém informações sobre a molécula ou o sistema molecular, onde a energia absorvida pelo material é correlacionada com a propriedade de interesse da molécula. Além de que já se encontram disponíveis, para uso nessa região, fontes de radiação intensas e detectores de alta eficiência que contribuem para o aumento da relação sinal/ruído.

O desenvolvimento computacional permitiu o crescimento de técnicas de obtenção de dados com alta resolução. De acordo com Almeida (2009) para a obtenção do espectro no NIR é necessário um espectrofotômetro que contém uma fonte luminosa, um sistema óptico e um detector de sinal (Figura 2). Vários tipos de equipamentos podem realizar a aquisição dos espectros, que deve ser escolhido de acordo com o produto final, a sensibilidade e robustez pretendida. Atualmente o espectrofotômetro mais utilizado é o FT-NIR (Fourier Transform Near Infrared) que emprega tecnologia óptica e eletrônica aliada ao conceito matemático da Transformada de Fourier, e também utiliza a aquisição de dados através de análises da radiação espectral, com o desenvolvimento de pesquisas em diversas áreas (RIBEIRO, 2007).

Figura 2 - Esquema de um espectrômetro.



Fonte: Costa (2000).

A aquisição dos espectros no infravermelho próximo pode ocorrer por reflexão difusa, em que quando incide uma luz na matriz irregular, a mesma penetra no material e reflete, gerando grande informações espectrais, sendo que a interação do material com a amostra depende do tipo de material utilizado (PARISOTTO, 2009). As moléculas são compostas por átomos que podem possuir diferentes tipos de modos vibracionais. Sendo que a mudança na frequência da vibração de uma ligação está associada ao comprimento de onda da radiação que incidiu sobre a vibração da molécula. Podendo-se constatar que a radiação incidente somente será absorvida quando a vibração da ligação e a luz se estiverem na mesma frequência (ANTTI et al., 2000).

Os espectros gerados através do FIT-NIR explanam informações de absorção, no entanto a técnica do NIR depende dos métodos de análises convencionais. Portanto a qualidade dos valores de referência é o que define o sucesso ou insucesso da técnica, pois o modelo de calibração é gerado a partir dos valores de referência da análise a ser determinada (SKOOG et al., 2002)

3.3.2 Vantagens e desvantagens da técnica NIRS

A técnica de NIRS pode ser empregada em múltiplas áreas e vem sendo cada vez mais utilizada devido a uma série de vantagens que a mesma apresenta, quando comparada ao método tradicional. De acordo com Amorim, Gonzalez e Camargo (2013) e Roggo et al. (2007) dentre as vantagens, pode-se destacar o grande volume de material que pode ser analisado com maior rapidez e precisão, aumentando o rendimento da produção e reduzindo os custos industriais.

Existem outras vantagens importantes, como o fato de ser uma técnica não invasiva, porém com alta penetração do feixe de radiação (cerca de 1 a 3 mm), e devido à universalidade das aplicações, em que qualquer molécula que possua ligações C-H, N-H, S-H ou O-H, a possibilidade de controle de qualidade aliada a sistemas de monitoramento online para o processo industrial, além de ser um método não destrutivo e possibilitar que o ensaio seja realizado com mínimo preparo da amostra. Entretanto, em algumas aplicações há a necessidade de produção de corpos-de-prova, porém estas amostras podem ser reutilizadas após realizar as análises pelo NIRS (HEIN; LIMA; CHAIX, 2009; FARDIM; FERREIRA; DURÁN, 2002).

Conforme Buning-Pafaue (2003) a espectroscopia no infravermelho próximo assim como toda técnica analítica, apresenta algumas desvantagens como a dependência de métodos convencionais para realizar a calibração que necessita de tempo para a realização das análises.

Sendo que a calibração utiliza dados laboratoriais a partir de métodos convencionais que são correlacionados com os dados espectrais do material. Outra desvantagem da técnica diz respeito ao método que é sensível às variações do ambiente como temperatura e umidade relativa do ar, podendo ocasionar alterações nos resultados. Alterações no que se diz respeito à amostra também podem ocorrer sendo que o método pode demonstrar sensibilidade quanto à granulometria, umidade e heterogeneidade. No entanto, quando se aplica tratamento matemático nos dados espectrais estes problemas podem ser corrigidos (HEIN, LIMA e CHAIX, 2009).

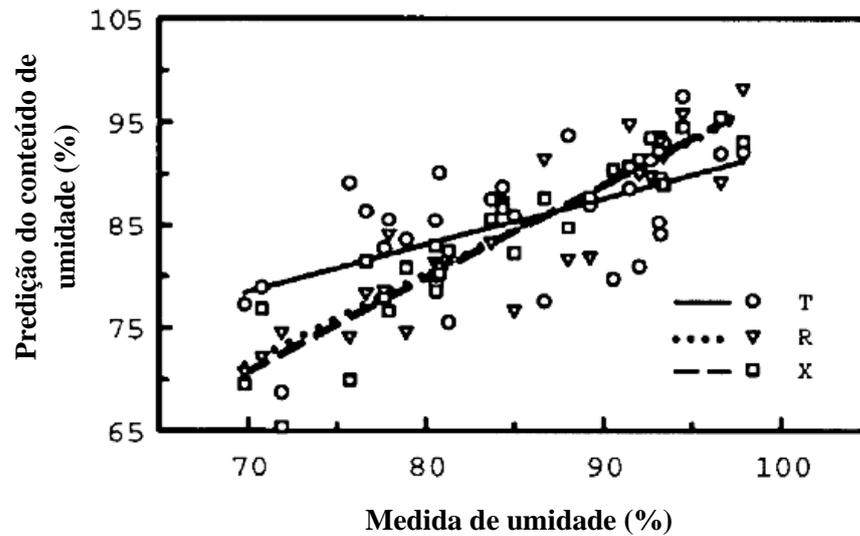
A técnica de NIRS, tem sido aplicada como método analítico que fornece resultados eficientes na determinação de moléculas orgânicas, grupos funcionais, bem como estima variáveis qualitativas e quantitativas. Portanto, diversos setores industriais estão fazendo uso da técnica, como agricultura, combustível fóssil, biocombustível, indústria de polímeros, fármacos e indústria têxtil (SHENK; WESTERHAUS, 1993; WOLD, 1978).

3.3.3 Uso do NIRS para estimativa da umidade da madeira

A espectroscopia no NIR está sendo cada vez mais utilizada nos setores de base florestal, por ser um método rápido de previsão e classificação das propriedades da madeira quando comparado com métodos convencionais que normalmente necessitam de técnicas onerosas e demandam tempo (SCHIMLECK et al., 2007). Esse método apresenta potencial para prever propriedades físicas, mecânicas e químicas da madeira, o qual na última década tem sido objeto de revisões realizadas por So et al. (2004) e Tsuchikawa (2007).

Defo, Taylor e Bond (2007) verificaram a viabilidade do uso da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para a determinação da umidade da madeira de Carvalho recém serrada, em que os espectros de NIR foram obtidos a partir da face tangencial (T), radial (R) e transversal (X). Com o uso da espectroscopia no NIR os autores encontraram que a face que apresentou o melhor coeficiente de determinação foi a transversal com valor de 0,93 como pode ser observado na Figura 3 seguida pela radial com 0,90 e posteriormente a tangencial com 0,58, sendo que o erro padrão encontrado (RMSEP) também apresentou melhores valores para a face transversal com 2,9% a face radial com 3,6% e 6,7% na face tangencial. Os autores explicam que o baixo desempenho da face tangencial, é devido ao fato da influência de lenho inicial e tardio. Quanto ao melhor desempenho dos modelos de predição encontrados nos espectros da face transversal, pode ser atribuído a presença de vasos e fibras abertas, permitindo a passagem mais profunda de luz nessa seção, promovendo maior absorção e menor reflexão.

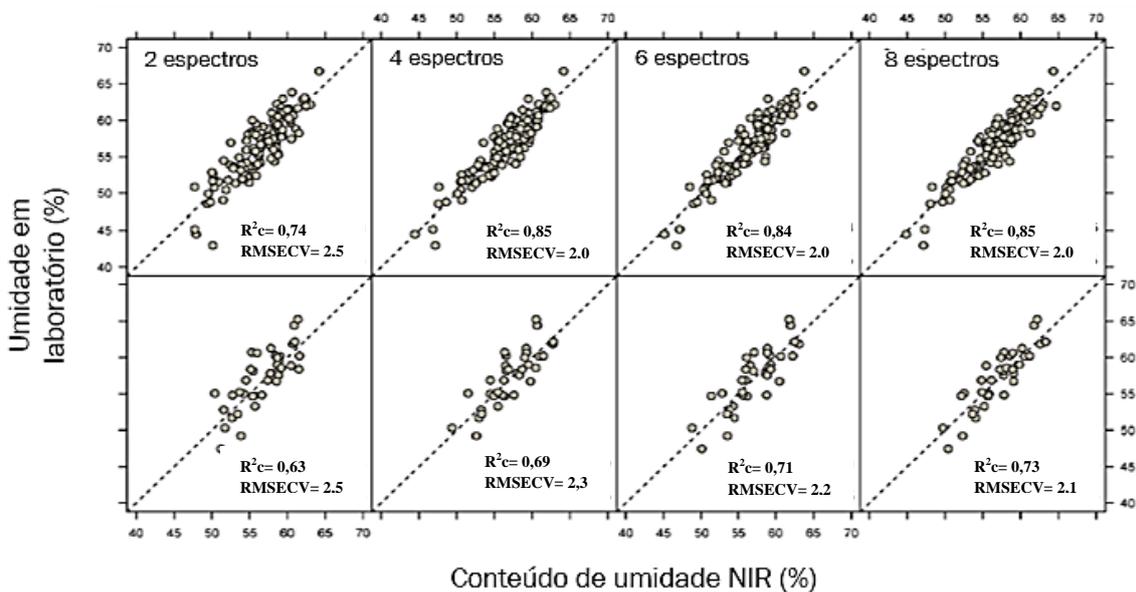
Figura 3 - Correlação dos valores de umidade medidos em laboratório e estimados espectros no NIR coletados a partir de seções tangenciais (T), radiais (R) e transversais (X).



Fonte: Defo; Taylor; Bond (2007)

Mora et al. (2011) investigaram a determinação da umidade da madeira de *Pinus taeda* utilizando o NIR e a quantidade de espectros necessários por disco para se obter um resultado satisfatório. Os autores obtiveram modelos bem sucedidos para a estimativa da umidade da madeira com r^2 de 0,85 e também verificaram que o número de espectros por disco poderia ser reduzido para quatro leituras. Reduções adicionais aumentaram consideravelmente os erros de previsão (Figura 4).

Figura 4 - Calibração e predição para valores de umidade determinados em laboratório e estimados pelo NIRS de acordo com o número de espectros.



Fonte: Mora et al. (2011)

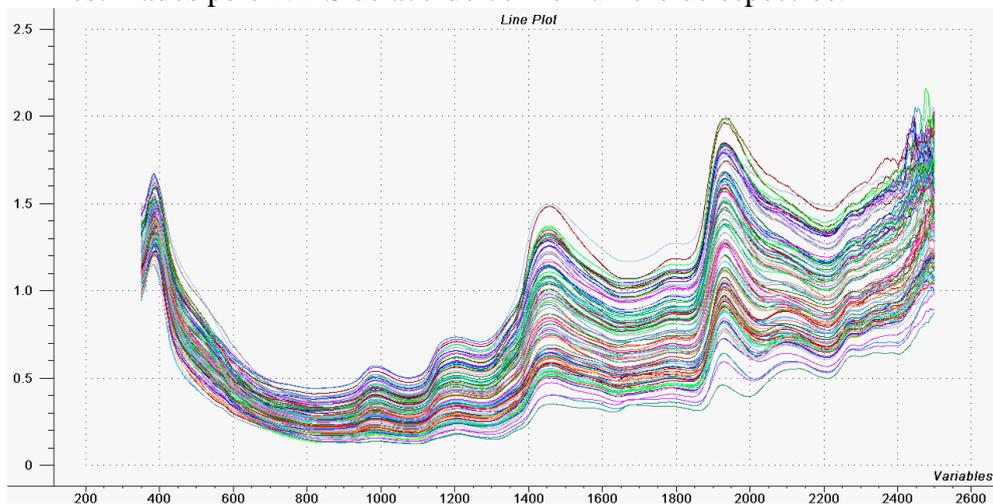
Zhang et al. (2011) aplicaram a espectroscopia no infravermelho próximo para prever a umidade da madeira de pinho coreano em sete comprimentos de onda utilizando a análise de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS). Este estudo indicou que o NIR é uma ferramenta útil para a previsão rápida da umidade da madeira de pinho coreano, em que o melhor modelo foi encontrado entre o comprimento de onda de 1000 a 2100 nm (Tabela 1), com coeficiente de determinação (r^2) para a validação do modelo de 0,9817 e erro quadrático médio de predição (RMSEP) de 0,0465. De acordo com Zhang et al. (2011) os espectros obtidos no estudo apresentaram dois picos de absorção nos comprimentos de onda de 1450 e 1930 nm (Figura 5), sendo que a absorção no NIR aumenta à medida que aumenta o comprimento de onda e o teor de água. Os picos ocorreram devido a água derivada da combinação de estiramento O-H e de deformação O-H. Portanto as moléculas na frequência de vibração de estiramento do grupo O-H está a 1940 nm e 1220 nm.

Tabela 1- Modelos PLS desenvolvidos em diferentes comprimentos de onda para estimar a umidade da madeira

Comprimento de onda (nm)	Modelo de calibração				Modelo de predição		
	PC	SEC	RMSEC	R	SEP	RMSEP	R
350 to 2500	2	0.0500	0.0490	0.9719	0.0663	0.0655	0.9627
350 to 2100	2	0.0500	0.0490	0.9712	0.9626	0.0672	0.9665
780 to 2500	3	0.0475	0.0472	0.9742	0.0645	0.0637	0.9642
780 to 2100	4	0.0385	0.0382	0.9831	0.0522	0.0518	0.9771
1000 to 2500	2	0.0505	0.0502	0.9708	0.0660	0.0653	0.9611
1000 to 2100	4	0.0337	0.0334	0.9871	0.0470	0.0465	0.9817
1400 to 2100	3	0.0458	0.0455	0.9760	0.0575	0.0568	0.9709

Fonte: Zhang et al. (2011)

Figura 5 - Calibração e predição para valores de umidade determinados em laboratório e estimados pelo NIRS de acordo com o número de espectros.



Fonte: Zhang et al. (2011)

Adedipe e Dawson-Andoh (2008) utilizaram a técnica NIR para prever a umidade de painéis de madeira de álamo amarelo em comprimentos de onda de 800 a 2400 nm, comparando a análise de regressão de componentes principais (PCR) e análise de regressão de mínimos quadrados parciais (PLS). O comprimento de onda que gerou o melhor modelo foi de 1400 a 1940 nm, sendo que não encontrou-se distinção clara entre os modelos de PCR e PLS desenvolvidos utilizando essa região dos espectros no NIR. No entanto, os modelos PLS apresentaram menor erro quadrático médio de predição (RMSEP) e erro padrão de predição (SEP) comparados com os modelos de PCR (Tabela 2).

Tabela 2- Modelos PCR e PLS desenvolvidos em diferentes comprimentos de onda para estimar a umidade de painéis de madeira

Comprimento de onda (nm)	Regressão dos componentes principais (PCR)				Regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS)			
	R ² c	SEC	R ² cv	SECV	R ² c	SEC	R ² cv	SECV
800-2500	0,961	0,474	0,951	0,516	0,980	0,340	0,973	0,381
1000-2500	0,952	0,530	0,938	0,575	0,978	0,358	0,971	0,392
1300-2100	0,990	0,251	0,982	0,307	0,990	0,240	0,982	0,313
1400-1940	0,993	0,206	0,985	0,281	0,993	0,198	0,986	0,275
1500-2000	0,991	0,224	0,984	0,290	0,992	0,216	0,984	0,288

Fonte: Adedipe e Dawson-Andoh (2008)

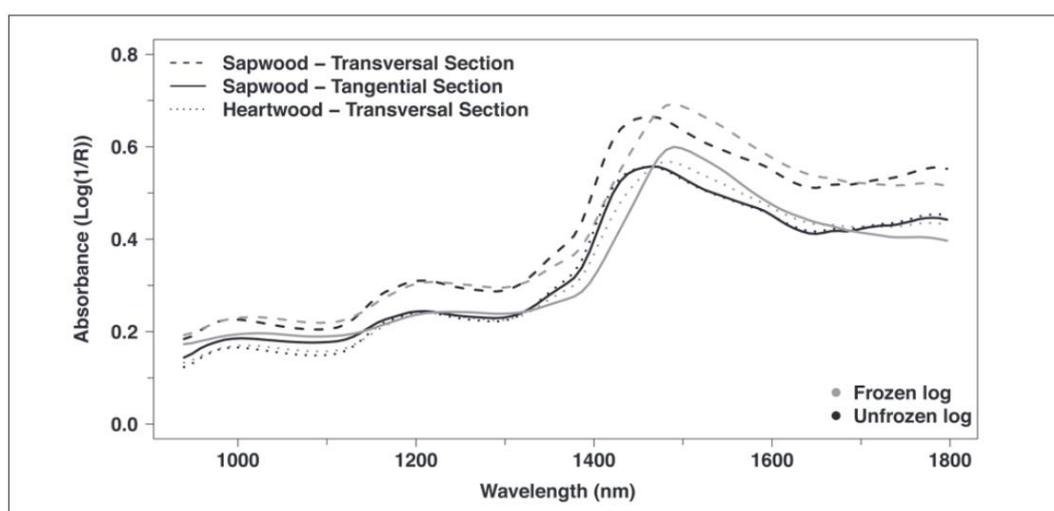
Hans et al. (2013) realizaram o monitoramento da umidade em troncos de abeto preto congelados e descongelados utilizando a espectroscopia no NIR, os espectros foram adquiridos no alburno e no cerne, bem como nas seções transversais e tangenciais do tronco. Os autores constataram que os modelos obtidos na calibração e validação de toras descongeladas foram superiores aos das toras congeladas (Tabela 3). Já a partir dos espectros pode-se observar que quando recolhidos do alburno os espectros apresentaram maior absorvância que os coletados no cerne, sendo que isso foi atribuído ao fato de que a umidade no alburno é geralmente maior que a do cerne, bem como a maior umidade resulta em maior absorvância no NIR. O estudo também demonstrou que a absorvância na seção transversal é maior que na seção tangencial (Figura 6), o que pode ser explicado devido a rugosidade.

Tabela 3 - Modelos de acordo com condição, face e composição da madeira para estimativa da umidade

Condição	Face	Composição	Calibração		Validação	
			R ²	RMSE	R ²	RMSE
Descongelada	Transversal	Alburno	0,92	7,9	0,93	7,7
		Cerne	0,81	12,4	0,78	13,4
		Média	0,93	7,7	0,91	8,4
	Tangencial	Alburno	0,88	10,0	0,84	11,2
Congelada	Transversal	Alburno	0,91	8,9	0,87	10,6
		Cerne	0,78	13,9	0,70	16,0
		Média	0,94	7,5	0,84	11,6
	Tangencial	Alburno	0,87	10,8	0,83	11,8
Congelada e descongelada	Transversal	Alburno	0,93	8,1	0,86	9,8
		Cerne	0,81	13,0	0,75	13,0
		Média	0,93	7,7	0,89	8,9
	Tangencial	Alburno	0,87	10,7	0,85	10,2

Fonte: Adaptado de Hans (2013)

Figura 6 - Espectros obtidos no NIR para discos congelados e descongelados recolhidos no cerne e alburno, na seção transversal e tangencial.

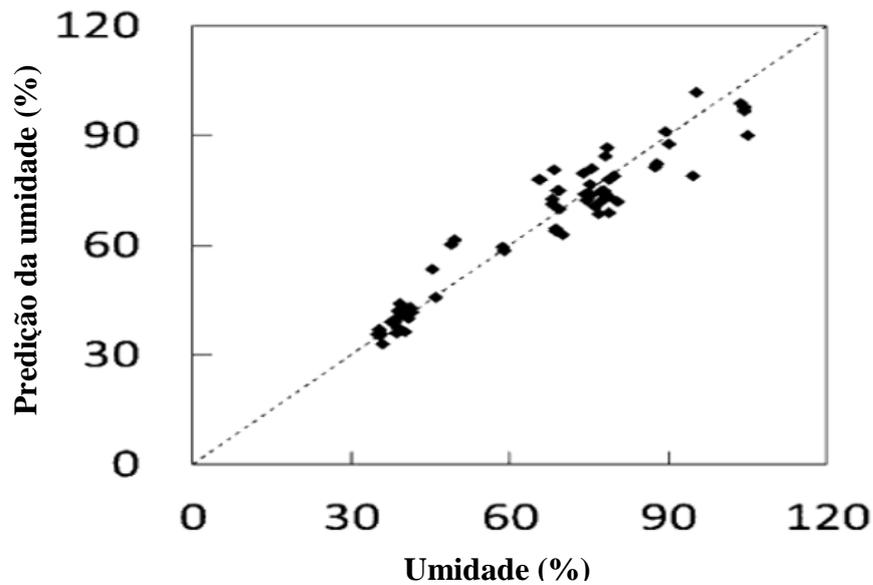


Fonte: Hans et al. (2013)

Watanabe, Mansfield e Avramidis (2011) utilizaram a espectroscopia no infravermelho próximo para classificar a umidade de madeira verde de abeto e tsuga. O modelo de previsão baseado no NIR demonstrou correlação positiva com os valores reais (Figura 7), independente de nós, rugosidade da superfície e mistura de espécies. O modelo de regressão PLS resultou em

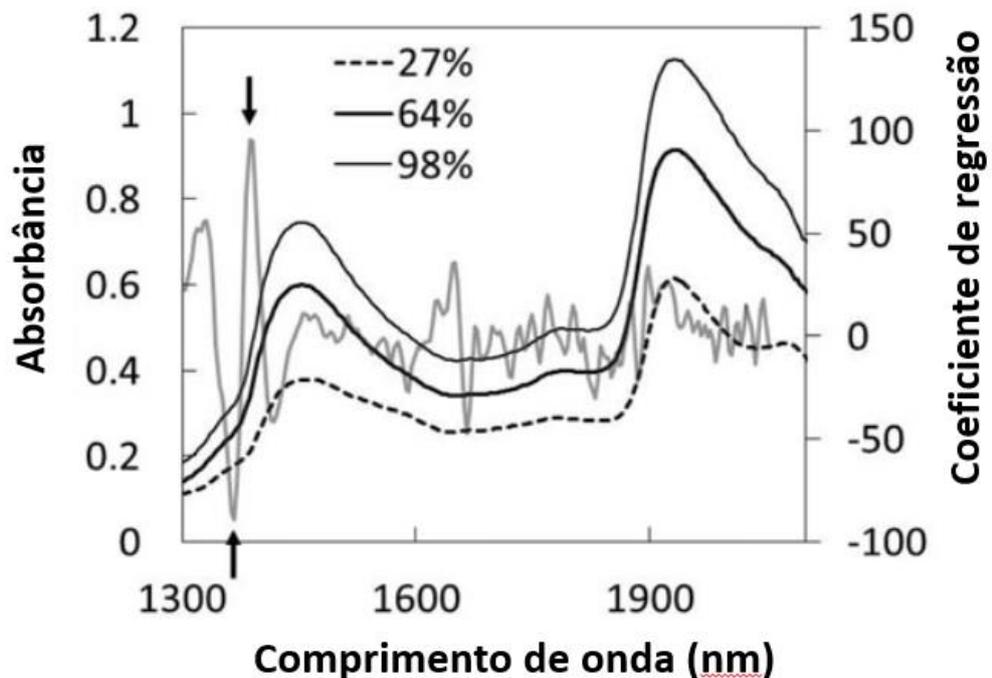
coeficiente de determinação de 0,93 para calibração e validação e RMSECV / RMSEP de 5,25% e 5,70%. Por meio do estudo os autores verificaram que os espectros de absorbância brutos para vários conteúdos de umidade (Figura 8) apresentaram dois picos espectrais em 1430 e 1910 nm, e o mesmo atribuíram isso à absorção de OH, devido à água, aumentada com o aumento do teor de umidade.

Figura 7 - Correlação entre os valores preditos pelo NIR e os valores obtidos em laboratório.



Fonte: Watanabe; Mansfield; Avramidis (2011)

Figura 8 - Espectros no NIR para vários conteúdos de umidade.



Fonte: Watanabe; Mansfield; Avramidis (2011)

Na Tabela 4 pode-se observar de forma resumida os resultados de estudos já realizados para a determinação da umidade da madeira utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo.

Tabela 4 - Resumo de trabalhos já realizados utilizando NIR e umidade da madeira

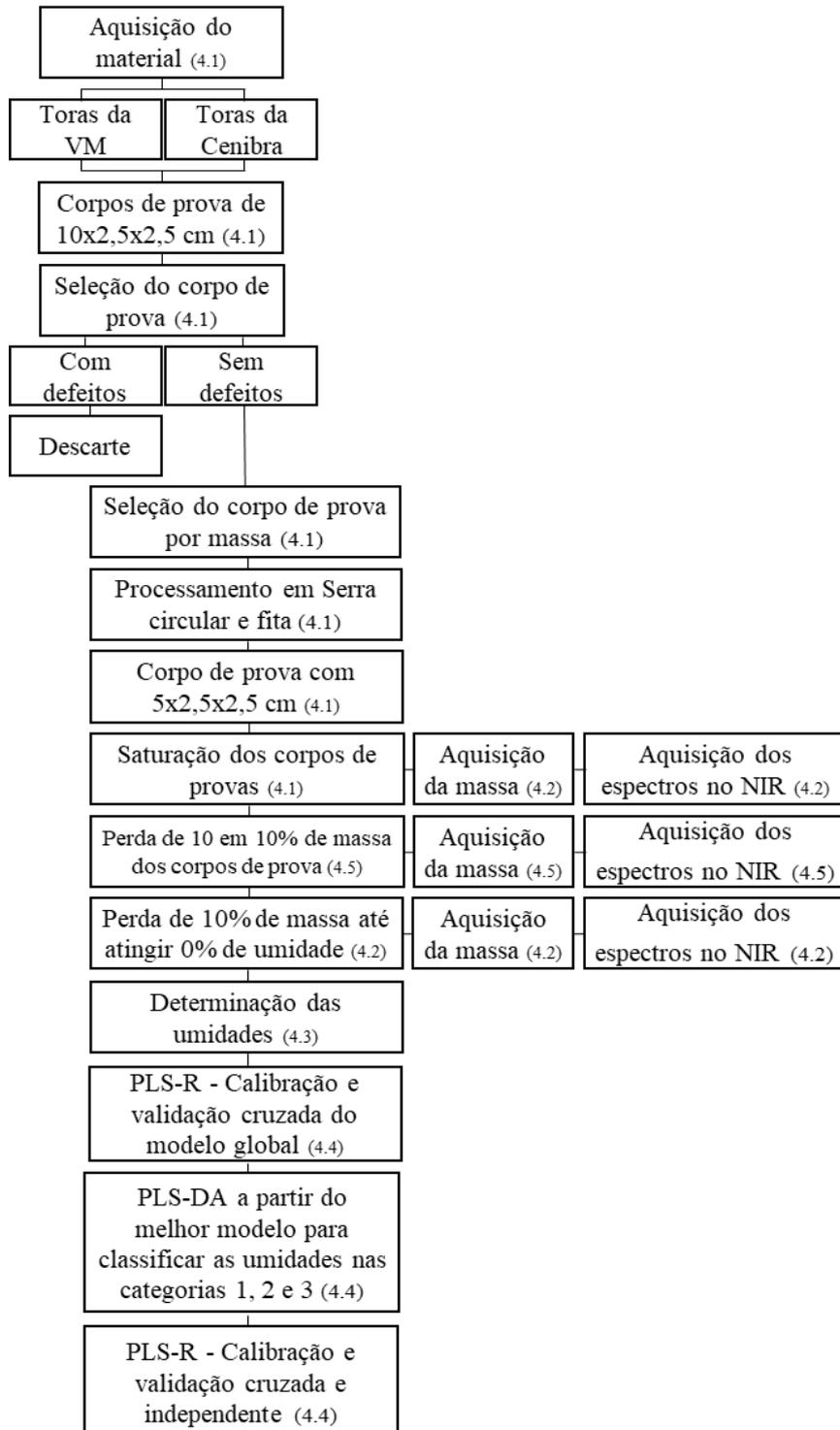
Autores	Espécie	Face	R²
Defo, Taylor e Bond (2007)	<i>Quercus sp.</i>	Transversal	0,93
		Radial	0,90
		Tangencial	0,58
Mora et al. (2011)	<i>Pinus taeda</i>	Transversal	0,85
Zhang et al. (2011)	<i>Pinus Koraiensis</i>	Transversal	0,98
Adedipe e Dawson-Andoh (2008)	<i>Liriodendron tulipifera</i> L.	-	0,99
		<i>Picea mariana</i> (MILL)	Transversal
Hans et al. (2013)	BSP	Transversal	0,93
		Tangencial	0,84
Watanabe, Mansfield e Avramides	<i>Tsuga heterophylla</i> e <i>Abies amabilis</i>	Tranversal, tangencial e radial	0,93

Fonte: Do autor (2017)

4 MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 9 apresenta o fluxograma resumido das etapas realizadas no trabalho e que estão descritas a seguir.

Figura 9 - Fluxograma das etapas realizadas no trabalho.



4.1 Origem do material vegetal e preparação das amostras

O estudo foi realizado no laboratório de biomateriais, pertencente ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Lavras – UFLA.

As amostras utilizadas na pesquisa são provenientes de árvores de clones híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis*, de 6,5 anos de idade, oriundos de plantio comercial da empresa Vallourec Florestal Ltda, localizada em Paraopeba - MG, e clones de híbridos de *Eucalyptus urophylla* x *E. grandis*, com 6 anos de idade, provenientes da Cenibra S.A, localizada em Belo Oriente – MG. Os dois clones utilizados foram plantados em talhões adjacentes, com espaçamento 3 x 3 m, em terreno com topografia plana.

As árvores foram abatidas e seccionadas em toras de 150 cm de comprimento e 5 cm de espessura, sendo que após o corte, as mesmas foram desdobradas na Unidade Experimental de Desdobro e secagem da madeira da Universidade Federal de Lavras. A prancha central retirada do tronco foi processada em corpos de prova com dimensões de 2,5 x 2,5 x 10 cm, representando a largura, espessura e comprimento, respectivamente.

Os corpos de prova após confeccionados foram acondicionados em câmaras climáticas a 20°C ±1°C de temperatura e 60% ±2% de umidade relativa do ambiente. Posterior a isso, os mesmos passaram por uma seleção, em que aqueles que apresentaram defeitos como nós, rachaduras ou qualquer inconveniente que comprometesse a utilização do material na pesquisa, foi descartado. Após passar por essa seleção, o material teve sua massa aferida em balança analítica, afim de se obter a massa, para desta forma classificá-los e se obter um lote de material bem representativo, abrangendo diversas massas. Feita a pesagem, o material selecionado foi usinado por meio de serra fita, marca Acerbi com comprimento e largura da lâmina de 2,77 mm e serra circular, marca Omil sendo o diâmetro da serra de 300 mm, ambas localizadas no Laboratório de Usinagem da Madeira, pertencente ao Departamento de Engenharia Florestal da Universidade Federal de Lavras, em Lavras – MG. Posteriormente, as amostras produzidas passaram a ter dimensões finais de 2,5 x 2,5 x 5 cm (R x T x L). Ao todo 40 corpos de prova foram confeccionados, sendo 20 da empresa Vallourec Florestal Ltda e 20 da empresa Cenibra S.A.

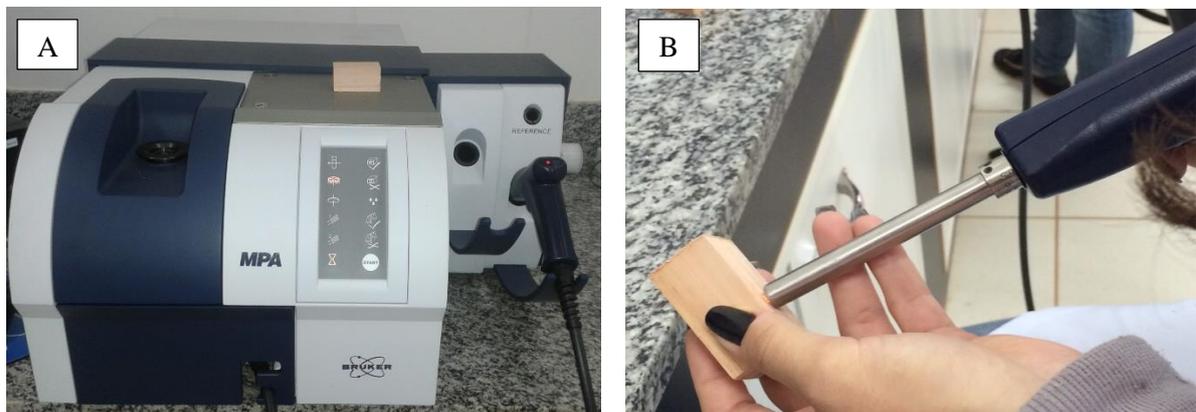
Os corpos de prova após a confecção final, foram submetidos à completa saturação, na qual inicialmente foi aplicado vácuo intermitente a frio com o auxílio de uma bomba a vácuo afim de acelerar a retirada de ar existente dentro dos corpos de prova, garantindo que ao fim do processo haveria apenas água nos capilares da madeira. Posteriormente, os corpos de prova ficaram em recipiente com água por 50 dias, sendo esta água trocada periodicamente, afim de

mantê-la limpa.

4.2 Aquisição dos espectros no NIR

Os espectros dos corpos de prova foram adquiridos por modo de reflexão difusa, por meio do espectrômetro da marca Bruker (Modelo Vector 22/N, Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany (Figura 10) que possui duas vias de aquisições, sendo estas a esfera de integração (A) e a fibra óptica (B), ambas utilizadas para realizar as leituras dos espectros nas amostras, em conjunto com o programa OPUS versão 7.0.

Figura 10 - Espectrofotômetro no NIRS e a medição dos corpos de prova via esfera de integração (A) e via fibra óptica (B).



Fonte: Do autor (2017)

A Esfera de integração e a fibra óptica possuem os seguintes componentes: uma fonte NIRS, uma roda de filtros, um interferômetro, um detector e uma sonda de fibra óptica ou de esfera de integração. No entanto a esfera de integração é um sistema de detecção de sulfureto de chumbo, a qual recebe o raio incidente após a reflexão na amostra, podendo ser utilizada para obter espectros em amostras sólidas e em pó, e o método de medição usado é o da reflexão difusa. Já a fibra óptica pode ser utilizada para amostras líquidas, sólidas ou em pó e, dependendo do tipo de sonda, o método de medição poderá ser de transmitância ou refletância.

Os espectros foram obtidos na região do infravermelho próximo entre 12.500 a 3.600 cm^{-1} (800 a 2.780 nm), com resolução espectral de 8 cm^{-1} (um espectro é composto por 2.230 valores de absorbância). Para calibrar a absorção da luz do infravermelho próximo, uma base com superfície banhada a ouro adotada pelo equipamento, foi utilizada como referência.

O espectrômetro utilizado para se obter os espectros é um equipamento sensível, por

isso, se encontra em uma sala climatizada, a fim de estabilizar a umidade, com temperatura em torno de 20°C e umidade relativa do ar por volta de 60%.

Durante a secagem foram obtidos os espectros dos 40 corpos de prova sendo estes, medidos em 10 etapas de secagem (a cada 10% de perda de massa) desde a condição saturada até a condição anidra, ou seja, até apresentarem 0% de umidade. Os espectros foram obtidos, tanto via esfera de integração quanto via fibra óptica, nas três faces dos corpos de prova, que são: tangencial, radial, transversal usinado pela serra circular e transversal usinado pela serra fita.

4.3 Determinação da umidade

A umidade também foi determinada em 10 etapas de secagem (a cada 10% de perda de massa) desde a condição saturada até a condição anidra de acordo com a norma NBR 14929 (ABNT, 2003). Dessa forma, os 40 corpos de prova foram avaliados 10 vezes durante a secagem, em que para isso será realizado o controle constante da perda de massa. Sendo que no princípio os corpos de prova serão acondicionados em sala com temperatura controlada e após apresentar umidade de equilíbrio os mesmos serão levados em estufa a $103\pm 2^\circ\text{C}$, dando continuidade ao processo de monitoramento da perda de massa.

4.4 Estatística multivariada

O software *Chemoface* (versão 1.61, <http://ufla.br/chemoface/>) foi utilizado para as análises multivariadas dos dados (NUNES *et al.* 2012). Afim de se explorar previamente os dados e avaliar a dependência dos mesmos por meio de agrupamentos foram feitas análises de componentes principais (PCA).

A análise de regressão dos mínimos quadrados parciais (*PLS regression*) foi utilizada para ajustar os modelos, no qual correlacionou os dados espectrais obtidos no NIR e a propriedade estudada, sendo que esta foi realizada para gerar o modelo global para cada face do corpo de prova, considerando as duas vias de aquisição dos espectros no NIR.

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

Para validação dos modelos globais da calibração foi utilizado o método da validação

cruzada. As calibrações foram realizadas a partir dos espectros originais e dos espectros tratados matematicamente, pelo método da primeira derivada. Este tratamento tem como propósito excluir os ruídos e melhorar a qualidade do sinal da calibração. A exclusão do número de ondas de 9000 a 12000 cm^{-1} foi realizada a fim de reduzir os ruídos. As amostras anômalas (*outliers*) foram detectadas por meio do gráfico resíduos de *student* x *leverage* e removidas dos modelos para se ter uma calibração de qualidade.

A face que apresentou o melhor desempenho a partir do modelo global foi submetida à análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS – DA), realizando-se a classificação da umidade utilizando a validação cruzada. A partir desta abordagem, a umidade foi considerada como uma variável categórica, não possuindo valores quantitativos, mas, ao contrário, foram definidas por categorias, ou seja, representam a classificação das amostras. Nesse estudo, as amostras foram agrupadas em três diferentes classes sendo que a classe 1 representava as amostras com umidades inferiores a 40%; a classe 2 corresponde as amostras com umidades na faixa de 40 a 80% e a classe 3 representa as amostras com umidades superiores a 80%. Regressões baseadas em PLS foram realizadas para estimar valores contínuos em cada uma das três categorias o modelo cuja estimativa apresentou o maior valor foi considerado como indicador da categoria a que pertencia a amostra analisada. Após a validação cruzada, foi realizada a validação independente dos modelos, utilizando 33% do total de amostras (selecionadas aleatoriamente) das classes.

4.5 Critérios para a seleção da calibração

Os critérios adotados para escolher os modelos de predição mais adequados foram:

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

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

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

Em que y_i é o valor conhecido da propriedade analisada da amostra i , \hat{y}_i é o valor estimado da propriedade analisada da amostra i e NP é o número de amostras do lote de validação cruzada (SCHIMLECK; EVANS; ILIC, 2001).

4) Relação de desempenho do desvio padrão (RPD)

O RPD tem como objetivo identificar a precisão da calibração, e é a relação entre o desvio padrão dos valores de referência e o erro padrão da validação cruzada (RMSECV). De acordo com Williams e Soberings (1993) calibrações com valores de RPD entre 3 e 5 indicam que as calibrações são satisfatórias para as predições, já valores de 2 a 3 indicam que as calibrações são aproximadas. Conforme Schimleck, Doran e Rimbawanto (2003) os valores de RPD maiores que 1,5 são considerados satisfatórios em aplicações na área de ciências florestais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Dados de referência

As amostras de *Eucalyptus* apresentaram umidade média de 45,08%, variando entre 0 a 252,62%, com coeficiente de variação de 106,89%.

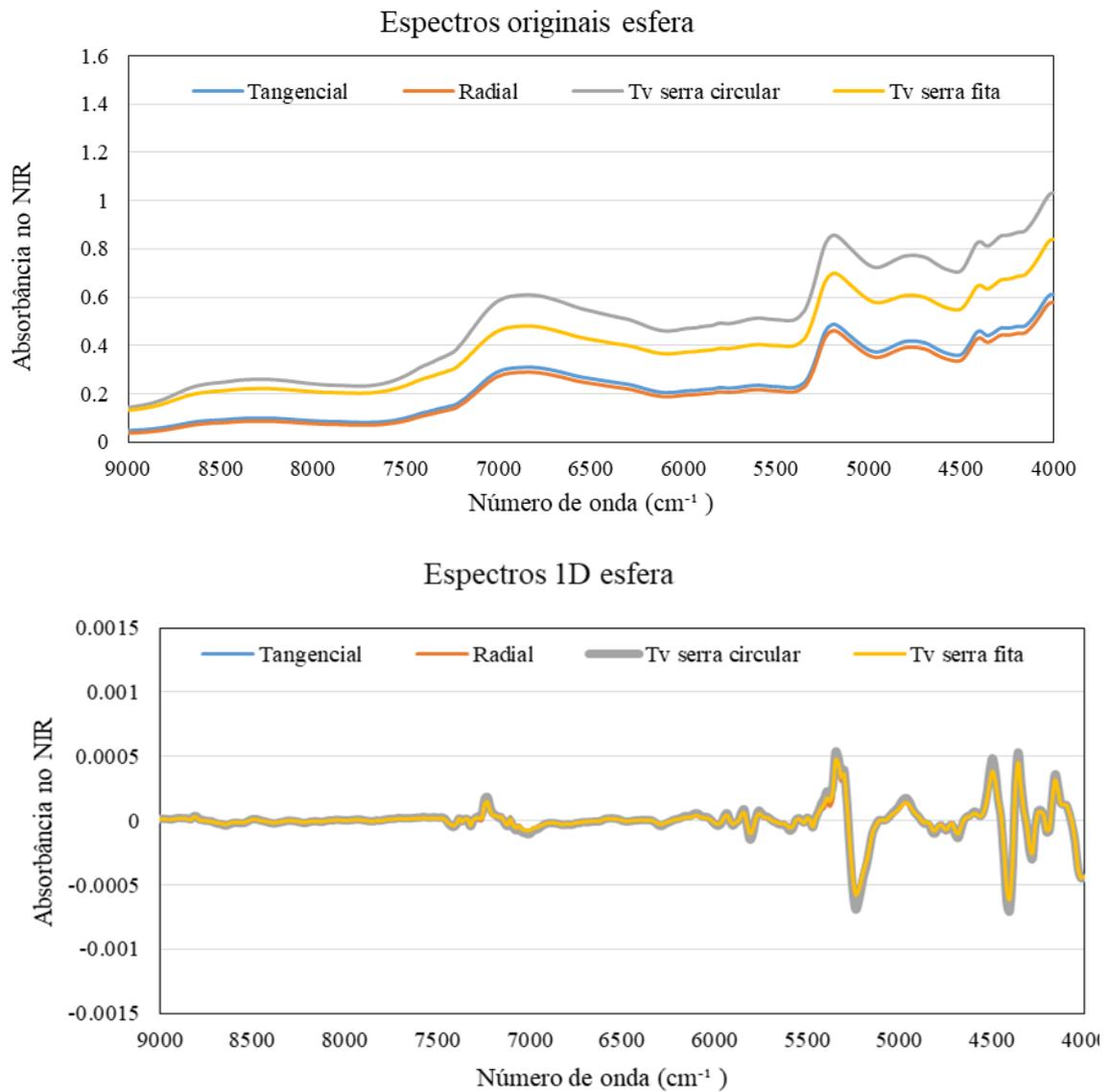
Oliveira, Hellmeister e Tomazello Filho (2005) ao estudarem sete espécies de *Eucalyptus*, aos 16 anos de idade, provenientes de plantio experimental localizado na cidade de Anhembi no estado de São Paulo, obtiveram valores médios de umidade variando de 62,00 a 102,00%. Para *Eucalyptus urophylla* o valor médio de umidade foi de 96,20% com coeficiente de variação de 26,20%, enquanto que o valor médio de umidade obtido para o *Eucalyptus grandis* foi de 102,20% com coeficiente de variação de 25,4%.

Os valores obtidos na estatística descritiva do presente estudo, não estão em conformidade com os valores encontrado na literatura, uma vez que neste estudo as umidades foram determinadas em laboratório desde a condição completamente saturada até a condição anidra, o que provavelmente elevou o coeficiente de variação.

5.2 Espectros no NIR

Nas Figuras 11 e 12 é possível observar os espectros adquiridos no NIR por modo de reflexão difusa a partir da esfera de integração (11) e da fibra ótica (12) com e sem tratamento da primeira derivada.

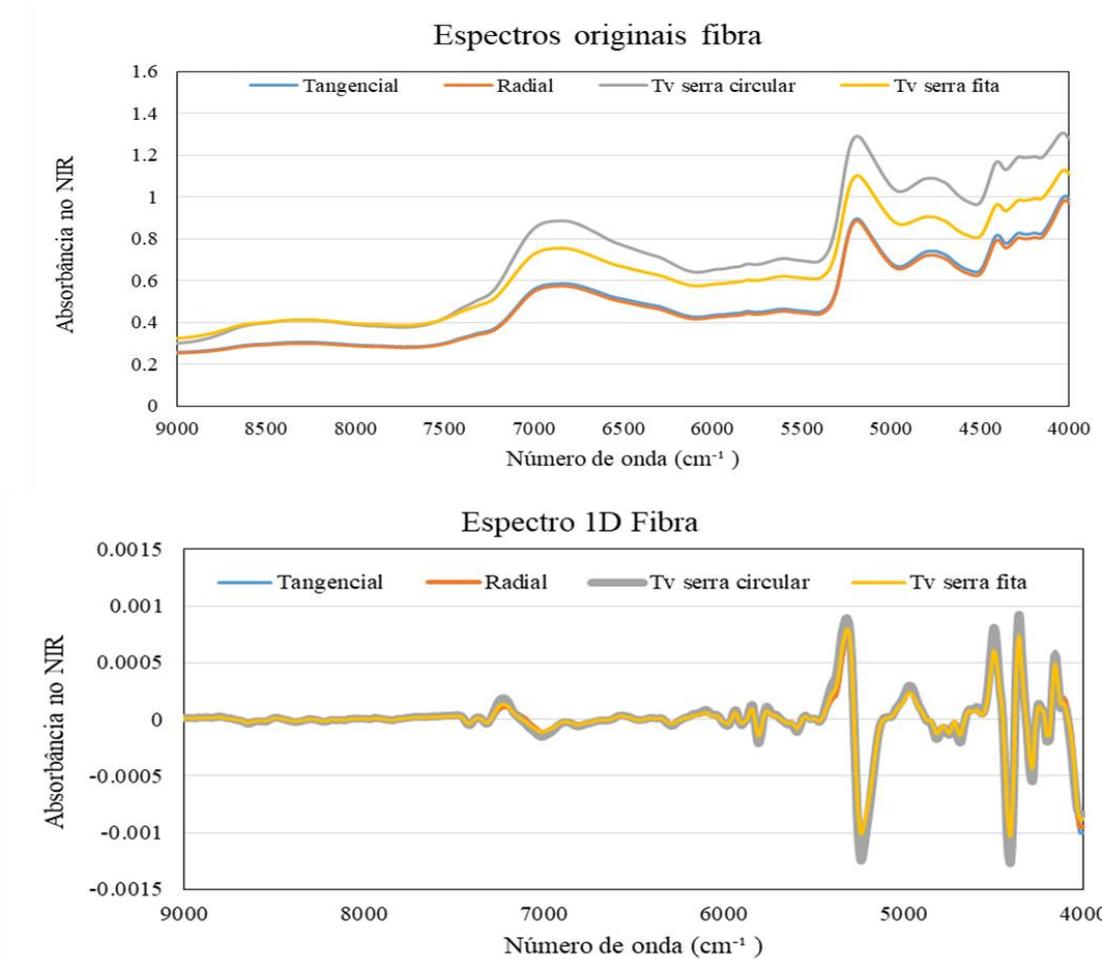
Figura 11 - Espectros de reflexão difusa obtidos nas vias de aquisição esfera de integração nas três faces da madeira sem e com aplicação da primeira derivada.



1D – tratamento primeira derivada; Tv serra circular – face transversal usinada pela serra circular; Tv serra fita – face transversal usinada pela serra fita.

Fonte: Da autora (2017).

Figura 12 - Espectros de reflexão difusa obtidos nas vias de aquisição fibra ótica nas três faces da madeira sem e com aplicação da primeira derivada.



1D – tratamento primeira derivada; Tv serra circular – face transversal usinada pela serra circular; Tv serra fita – face transversal usinada pela serra fita.

Fonte: Da autora (2017).

Os espectros originais coletados a partir das duas vias de aquisição apresentaram determinada separação de acordo com a face em que foi realizada a aquisição do mesmo, sendo que isso provavelmente ocorreu devido a diferenças na disposição dos componentes da amostra. Já quando submetidos ao tratamento da primeira derivada, não houve essa separação e principalmente os espectros da face tangencial e radial ficaram sobrepostos pelos espectros das faces transversais.

Os espectros tratados pela primeira derivada de acordo com Martens e Tormod (1989) tem como objetivo, melhorar a qualidade do sinal e diminuir os ruídos afim de se obter espectros de melhor qualidade. Ao observar os espectros submetidos a este tratamento pode-se perceber que os espectros obtidos pelas duas vias de aquisições (esfera de integração e fibra ótica) apresentaram menos ruídos quando comparados com os espectros originais.

As faces transversais foram as que apresentaram maior absorbância tanto na fibra ótica quanto na esfera, quando comparadas com as faces radial e tangencial, que apresentaram menor absorbância. Esse resultado também foi encontrado por Hans et al. (2011) ao estudarem as faces tangencial e transversal de madeira de abeto preto, sendo que estes autores atribuíram a maior absorbância da face transversal a rugosidade maior desta face quando comparada com a face tangencial.

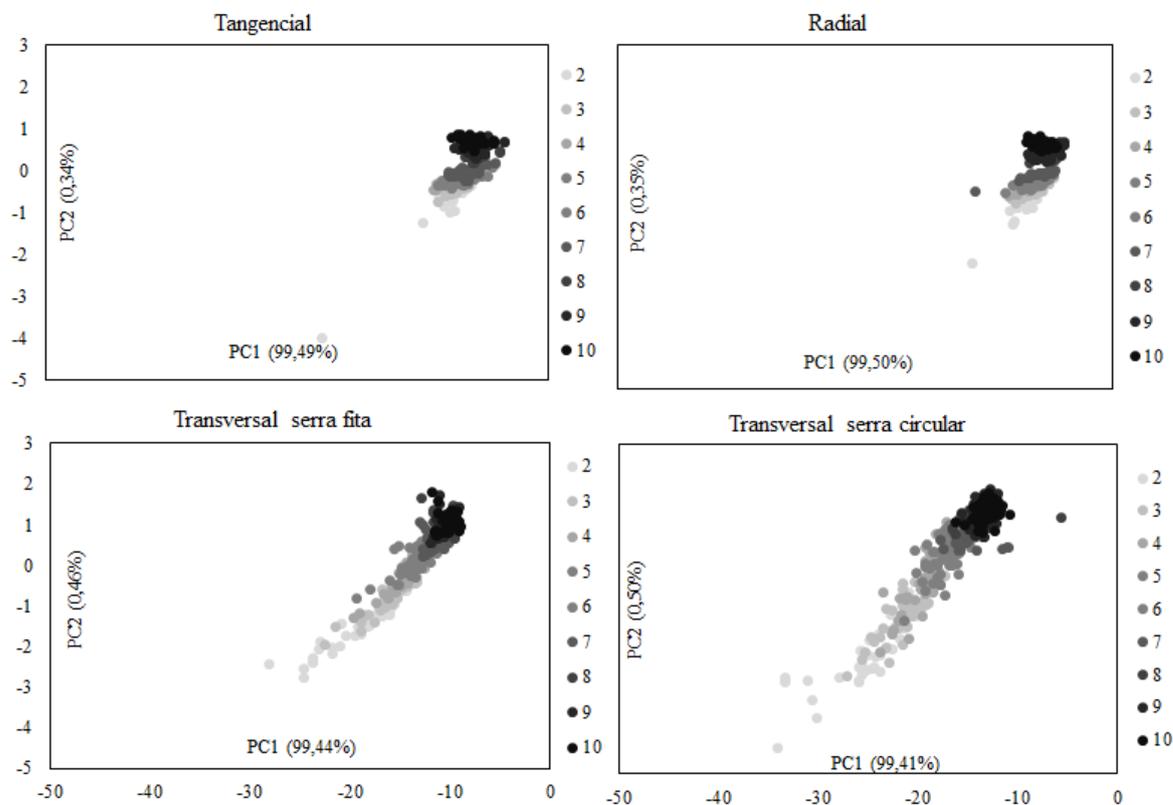
Picos de absorção podem ser observados nas Figuras 11 e 12 no comprimento de onda de aproximadamente 7000 cm^{-1} e 5100 cm^{-1} . Esses picos de absorção condizem com os resultados obtidos por Zhang et al. (2011) e Watanabe et al. (2011) que encontraram maior absorção no comprimento de onda de 1450 e 1930 nm e no comprimento de onda de 1430 e 1910 nm, respectivamente. Esses autores atribuíram os picos de absorção à assimilação de água pelas vibrações características de grupos OH, que aumenta com o aumento da umidade.

5.3 Análise de componentes principais (PCA)

As análises das componentes principais foram realizadas com espectros originais obtidos por meio das duas vias de aquisição (esfera de integração e fibra ótica) nas quatro faces da madeira (tangencial, radial, transversal confeccionado pela serra circular e fita), em nove classes de umidades diferentes, para realizar avaliação prévia do comportamento dos espectros e possível separação das amostras de acordo com as nove faixas de umidade obtidas.

Nas Figuras 13 e 14, observa-se os scores das amostras nas diferentes faces da madeira pela via de aquisição esfera de integração (13) e fibra ótica (14), em nove classes de umidades diferentes. Enquanto que na Tabela 5 e 6 informam o quanto cada componente principal explicou as variáveis a partir da via de aquisição esfera de integração (2) e fibra ótica (3) de acordo com a face.

Figura 13 - Gráfico dos scores da análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos nas quatro faces pela esfera de integração.



Fonte: Da autora (2017)

Tabela 5 - Componentes principais explicadas a partir da via de aquisição esfera de integração de acordo com a face da madeira

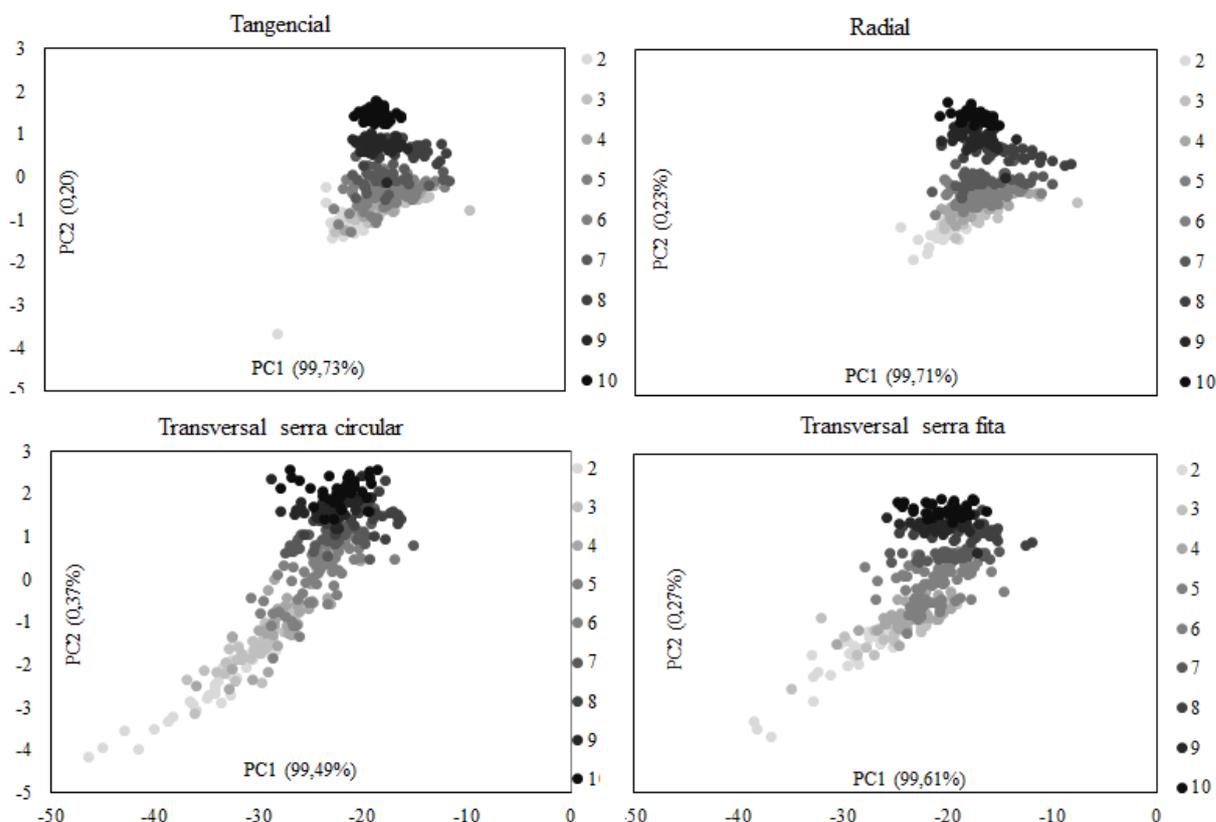
Face	PC1 (%)	PC2 (%)	Total (%)
Tangencial	99,49	0,34	99,83
Radial	99,50	0,35	99,85
Transversal serra circular	99,41	0,50	99,90
Transversal serra fita	99,44	0,46	99,91

PC1 – Componente principal 1; PC2 – Componente principal 2.

Fonte: Da autora (2017).

Observando a figura 13 não foi possível observar nítida separação das amostras das amostras de madeira em função da umidade nas diferentes faces. No entanto percebe-se que nas duas faces transversais ocorreu uma menor sobreposição, sendo que em todas as faces na esfera as amostras mais secas se posicionaram acima do eixo x.

Figura 14 - Gráfico dos scores da análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos nas quatro faces pela fibra ótica.



Fonte: Da autora (2017)

Tabela 6 - Componentes principais explicadas a partir da via de aquisição fibra ótica de acordo com a face da madeira

Face	PC1 (%)	PC2 (%)	Total (%)
Tangencial	99,73	0,20	99,93
Radial	99,71	0,23	99,94
Transversal serra circular	99,61	0,27	99,88
Transversal serra fita	99,49	0,37	99,86

PC1 – Componente principal 1; PC2 – Componente principal 2.

Fonte: Da autora (2017).

Analisando os *scores* na Figura 14, que apresenta diferentes umidades nas diferentes faces da madeira, com espectros adquiridos via fibra ótica nota-se que nenhuma face da madeira conseguiu separar as umidades de maneira clara. No entanto, a face transversal confeccionada pela serra fita foi a que visualmente realizou uma melhor separação das amostras de acordo com suas umidades, entretanto, ainda apresentou sobreposições. A face tangencial conseguiu

realizar uma separação correta das amostras que se encontravam mais secas, porém nesta mesma face ocorreram diversas sobreposições das demais amostras indicando similaridades espectrais entre as mesmas.

Observando as Figuras 13 e 14 nota-se que em todas as faces e nas duas vias de aquisição ocorreram sobreposições, no entanto visualmente a fibra conseguiu diferenciar melhor as amostras com diferentes umidades, gerando menos sobreposições que a esfera. Ao analisar as figuras pode-se perceber também que as amostras mais secas (acima do eixo x) conseguiram um melhor agrupamento em relação as amostras mais úmidas.

5.4 Modelo PLS-R global para umidade

Calibrações e validações cruzadas foram realizadas utilizando análise de regressão dos mínimos quadrados parciais para a obtenção dos modelos globais para estimativa da umidade da madeira (Tabela 7) a partir dos espectros originais e tratados matematicamente pelo método da primeira derivada nos quais foram utilizados seis variáveis latentes.

Tabela 7 - Calibrações e validações cruzadas globais para estimativa da umidade da madeira por PLS-R

Modelo	Via de aquisição	Face	Trat	R ² c	RMSEC (%)	R ² cv	RMSECV (%)	RPD
1	Esfera	Tang	-	0,88	14,50	0,88	14,89	3,24
2			1d	0,91	12,67	0,90	13,14	3,68
3		Rad	-	0,92	11,92	0,92	12,35	3,90
4			1d	0,95	9,67	0,94	10,20	4,73
5		Tvcirc	-	0,96	8,62	0,96	8,93	5,40
6			1d	0,96	8,58	0,95	9,18	5,25
7		Tvfit	-	0,95	9,06	0,95	9,46	5,10
8			1d	0,96	8,22	0,96	8,64	5,58
9	Fibra	Tang	-	0,84	17,85	0,83	18,50	2,60
10			1d	0,87	15,97	0,85	17,17	2,81
11		Rad	-	0,87	15,52	0,86	16,15	2,98
12			1d	0,89	14,30	0,88	15,22	3,17
13		Tvcirc	-	0,95	9,38	0,95	9,83	4,90
14			1d	0,94	10,02	0,93	11,02	4,37
15		Tvfit	-	0,94	10,11	0,94	10,49	4,60
16			1d	0,93	10,90	0,93	11,63	4,14

Trat – tratamento matemático; “-” – dados originais; 1d – primeira derivada; R²c – coeficiente de determinação da calibração; SEC – erro padrão da calibração; R²cv – coeficiente de determinação da validação cruzada; SECV – erro padrão da validação; RPD – relação de desempenho do desvio padrão; tang – face tangencial; rad – face radial; tvscir – face transversal usinada pela serra circular; tvsfit – face transversal usinada pela serra fita.

Fonte: Da autora (2017).

Observando a Tabela 7 nota-se que as faces transversais ofereceram melhores estimativas de umidade na madeira a partir das duas vias de aquisição, sendo que na esfera de integração a face transversal confeccionada pela serra fita com tratamento da primeira derivada gerou o melhor modelo, enquanto que na fibra ótica obteve-se o melhor modelo na face transversal confeccionada por serra circular a partir dos espectros originais. A partir da Tabela 7 também percebe-se que os espectros adquiridos pela esfera de integração submetidos ao tratamento da primeira derivada, forneceram melhores estimativas para a maioria dos modelos

de calibração e validação. No entanto, os espectros obtidos pela fibra ótica, principalmente nas faces transversais apresentaram menor desempenho quando realizado o tratamento pelo método da primeira derivada.

A face tangencial, apresentou menor desempenho nas calibrações e validações cruzadas nas duas vias de aquisição, fornecendo coeficiente de determinação da validação cruzada de (R^2_{cv}) de 0,90 na esfera de integração e 0,85 na fibra ótica e erro padrão (SECV) de 13,14 e 17,17% respectivamente. A relação desempenho de desvio (RPD) foi de 3,68 na esfera de integração e 2,81 na fibra ótica. Ainda que o RPD de 2,81 obtido por meio da fibra ótica na tangencial foi o menor encontrado no estudo, este ainda é considerado satisfatório, indicando que o modelo pode ser utilizado. No entanto, a face tangencial de maneira geral forneceu estatísticas com menor precisão, quando comparada com as outras faces que forneceram melhores estimativas.

As calibrações e validações realizadas a partir da face radial forneceram R^2_{cv} de 0,94 em espectros obtidos pela via de aquisição esfera de integração com SECV de 10,20% e RPD de 4,73. Já os espectros adquiridos pela fibra ótica, apresentaram R^2_{cv} 0,88 com SECV 15,22% e RPD de 3,17. Portanto, pode-se perceber que a face radial ofereceu estatísticas superiores quando comparada com a face tangencial, apresentando bons valores para o coeficiente de determinação e para o RPD. Portanto quando se tem madeiras que possibilitam aquisição de espectros apenas no sentido longitudinal, deve-se dar prioridade para medições na face radial, sobretudo utilizando a via de aquisição esfera de integração.

A face que apresentou melhor desempenho nas duas vias de aquisição foi a transversal, sendo que na esfera de integração o melhor modelo foi produzido pela face transversal confeccionada pela serra fita (face com maior rugosidade) com R^2_{cv} de 0,96, SECV de 8,64% e RPD de 5,58. Já dos modelos obtidos a partir da fibra ótica o da face transversal confeccionada pela serra circular (face mais lisa) forneceu as melhores estatísticas com R^2_{cv} de 0,95, SECV de 9,83% e RPD de 4,90. Sendo importante salientar que as duas superfícies apresentaram modelos satisfatórios, coincidindo com os resultados por Watanabe, Mansfield e Avramidis (2011) que concluíram que independente da rugosidade da madeira o NIR é eficiente na estimativa da umidade da madeira.

Analisando a Tabela 7 percebe-se que todos os modelos gerados pela via de aquisição esfera de integração obtiveram melhores estatísticas que os modelos gerados pela fibra ótica, deste modo, essa via torna-se mais indicada para adquirir espectros afim de estimar da umidade da madeira, sendo importante enfatizar que a esfera de integração apresenta uma maior área superficial quando comparada com a fibra ótica.

Defo, Taylor e Bond (2007) utilizaram a espectroscopia no infravermelho próximo para determinar a umidade de *Quercus* spp. (carvalho vermelho), por meio de espectros coletados na face radial, tangencial e transversal. Ao compararem a previsão dos modelos gerados nas diferentes faces, os autores perceberam que a face que obteve o melhor desempenho foi a transversal e radial. O baixo desempenho da face tangencial foi atribuído pelos autores, devido ao fato de que a superfície escaneada na madeira pode ser apenas de lenho inicial ou lenho tardio.

Hans et al. (2013) investigaram a umidade da madeira de abeto preto por meio de espectros recolhidos do alburno a partir das faces transversal e tangencial. Os autores constataram que a face com melhores estimativas foi a transversal com R^2_{cv} de 0,93 e SECV de 7,7%, enquanto que a face tangencial forneceu R^2_{cv} de 0,88 e SECV 11,2%. Esses resultados coincidem com os encontrados neste estudo, no entanto, o erro padrão da validação cruzada encontrado foi mais elevado, provavelmente devido à larga escala de umidade utilizada na pesquisa.

Mora et al. (2011) determinaram a umidade da madeira de 219 discos de *Pinus taeda* com idades de 13 a 19 anos, utilizando a espectroscopia no NIR por meio de espectros coletados na face transversal. Os autores obtiveram R^2_{cv} de 0,69 e SECV de 2,9% ao adquirir quatro espectros por disco.

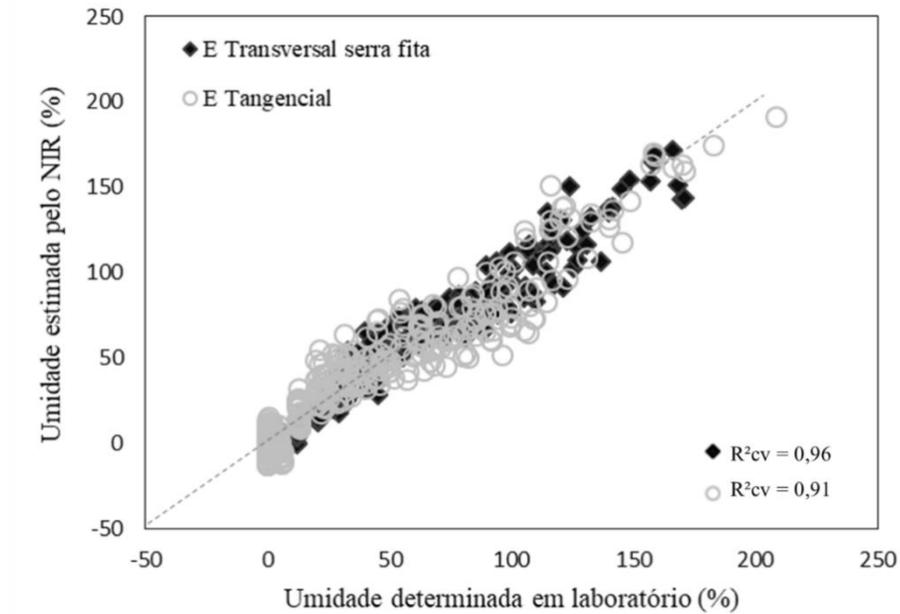
Zhang, Liu e Yang (2015) investigaram a rugosidade de amostras de madeira de *Cunninghamia lanceolata* (abeto chinês) e *Eucalyptus pellita* (eucalipto) por meio da via de aquisição fibra ótica, correlacionando a espectroscopia no infravermelho próximo com a rugosidade da superfície, empregando a análise regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R). Os autores verificaram que os modelos gerados no NIR apresentaram diferença nas amostras em função da rugosidade das mesmas, sendo que o aumento da rugosidade da superfície diminuiu a absorção no NIR, sendo que isso pode estar associado à reflexão difusa relativamente mais forte, pois quando a rugosidade foi maior, a refletância do NIR foi afetada, o que ocasionou a diminuição da absorção. Já quando a rugosidade foi menor (superfície mais lisa) ocorreu menor reflexão foi menor causando o aumento da absorção. Por fim os autores perceberam que as correlações entre espectros no NIR a partir de amostras de eucalipto foram baixas quando comparada com as outras amostras, no entanto, ainda foram consideradas significativas.

Watanabe, Mansfield e Avramidis (2011) realizaram a classificação da umidade de madeira verde de abeto, empregando a espectroscopia no infravermelho próximo, adquirindo espectros em duas espécies diferentes, em madeira com presença de nós e rugosidade e

verificaram que o NIR é eficiente na determinação da umidade independente de nós, rugosidade da superfície e mistura de espécies.

As figuras 15 e 16 demonstra a relação entre umidade estimada pelo NIR e determinada em laboratório a partir da esfera de integração (11) e da fibra ótica (12).

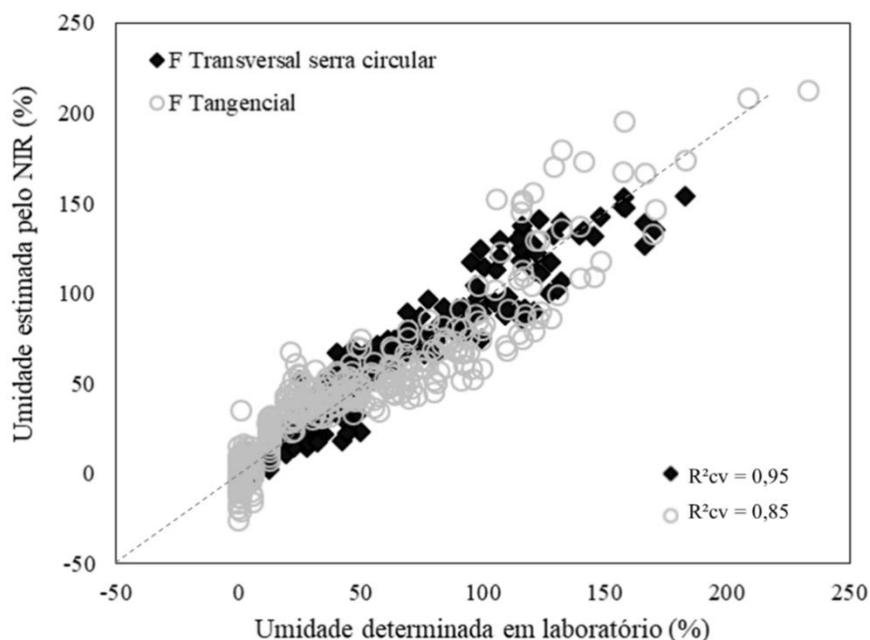
Figura 15 - Umidade da madeira determinada em laboratório e estimada no NIR a partir da esfera de integração de acordo com os Modelos 2 e 8 da Tabela 7.



Fonte: Da autora (2017).

A Figura 15 mostra que os valores de calibração obtido pela aquisição dos espectros na esfera de integração apresentou valores similares aos valores de umidade medidos em laboratório. No entanto observando a Figura 15 percebe-se que as calibrações realizadas pela face transversal via serra fita apresentaram uma melhor distribuição dos dados quando comparada com a face tangencial, que apresentou o menor desempenho.

Figura 16 - Umidade da madeira determinada em laboratório e estimada no NIR a partir da esfera de integração de acordo com os Modelos 2 e 8 da Tabela 7.



Fonte: Da autora (2017).

Observando a Figura 16 nota-se que em espectros adquiridos pela fibra ótica, a face transversal confeccionada por serra circular foi a que apresentou uma maior proximidade dos valores estimados pelo NIR, com os valores reais medido em laboratório, sendo que a face tangencial assim como na esfera de integração foi a face que apresentou as menores estimativas.

Ao analisar as Figuras 15 e 16 percebe-se, comparando as duas vias de aquisições que a esfera de integração apresenta melhor desempenho, demonstrando uma maior relação entre os valores estimados pelo NIR e determinados em laboratório, sendo que na fibra ótica houve maior dispersão dos valores em relação a linha de tendência, resultando em coeficientes de determinação menores. O motivo disso ter ocorrido pode talvez ser atribuído ao fato da fibra ótica ser muito pontual, apresentando menos área de superfície.

5.5 Análise discriminante por mínimos quadrados parciais (PLS-DA)

A face transversal produzida por serra fita, que apresentou o melhor modelo na análise de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R) foi dividida em três faixas de umidade (0-40%; 41-80% e acima de 80% de umidade) para gerar modelos capazes de prever a umidade da madeira por meio de classificação, utilizando a PLS-DA.

Na Tabela 8 estão dispostas as classificações pela PLS-DA, incluindo o número de classificações corretas e incorretas, e a porcentagem de classificação correta por meio de

validações cruzadas.

Tabela 8 - Predição da umidade da madeira por meio de análises PLS-DA e validação cruzada

Umidade Nominal (%)	Umidade estimada pelo NIR %			Classificação correta		Total de amostras
	0-40	41-80	>80	No.	%	
0-40	220	9		220	96,07	229
41-80	9	64	6	64	81,01	79
>80		9	67	67	88,15	76

Fonte: Da autora (2017)

A Tabela 8 demonstra que a primeira faixa de umidade (0-40%) composta por 229 amostras, nove destas foram classificadas incorretamente, como se pertencessem a segunda faixa de umidade, correspondendo a 3,93% de amostras incorretas. Na segunda faixa de umidade (41 a 80%) das 79 amostras 15 foram classificadas como incorretas, sendo que nove foram classificadas na primeira faixa de umidade e 6 como sendo da terceira faixa de umidade, correspondendo a 18,99% de amostras incorretas. Já na terceira faixa de umidade (>80%) das 67 amostras, nove foram classificados como referente a segunda classe, apresentando 11,85% de amostras incorretas.

A faixa que classificou mais amostras de forma incorreta foi a de 41 a 80% de umidade, enquanto que a faixa que obteve mais classificações corretas foi a de 0 a 40% de umidade, apresentando 96,07% de classificação correta. Também, verifica-se que nenhuma das amostras da primeira faixa de umidade foi classificada como sendo da terceira, e o contrário também ocorreu. Isso pode ser explicado porque a diferença dessas duas faixas de umidade é muito grande. Por isso as amostras que foram classificadas como incorretas possivelmente apresentavam umidades semelhantes a faixa que foram atribuídas.

5.6 Modelos PLS-R por faixas de umidade

A análise de regressão dos mínimos quadrados parciais foram realizadas para desenvolver calibrações e validações cruzadas e independentes, afim de obter os modelos para estimativa da umidade da madeira a partir dos espectros originais e tratados matematicamente pelo método da primeira derivada.

Na Tabela 9 estão dispostos os modelos de regressão obtidos por meio de calibração e

validação cruzada a partir dos espectros com e sem tratamento da primeira derivada.

Tabela 9 - Calibrações e validações cruzadas para a estimativa de umidade em cada faixa por PLS-R

Modelo	Umidade (%)	Trat	R ² c	SEC (%)	R ² cv	SECV (%)	RPD
1	0-40	-	0,96	2,56	0,95	2,68	4,58
2		1d	0,97	2,30	0,96	2,50	4,93
3	41-80	-	0,67	6,49	0,59	7,30	1,56
4		1d	0,71	6,05	0,53	8,07	1,41
5	>80	-	0,83	9,95	0,76	11,74	2,04
6		1d	0,88	8,25	0,77	11,63	2,07

Trat – tratamento matemático; “-“ – dados originais; 1d – primeira derivada; R²c – coeficiente de determinação da calibração; SEC – erro padrão da calibração; R²cv – coeficiente de determinação da validação cruzada; SECV – erro padrão da validação; RPD – relação de desempenho do desvio padrão.

Fonte: Da autora (2017).

A Tabela 9 demonstra que a primeira faixa de umidade de (0-40%) foi a que apresentou melhores estimativas de umidade da madeira, principalmente quando submetida ao tratamento da primeira derivada em que apresentou R²cv de 0,96, SECV de 2,50% e RPD bem alto, indicando que este modelo é adequado para estimar a umidade da madeira.

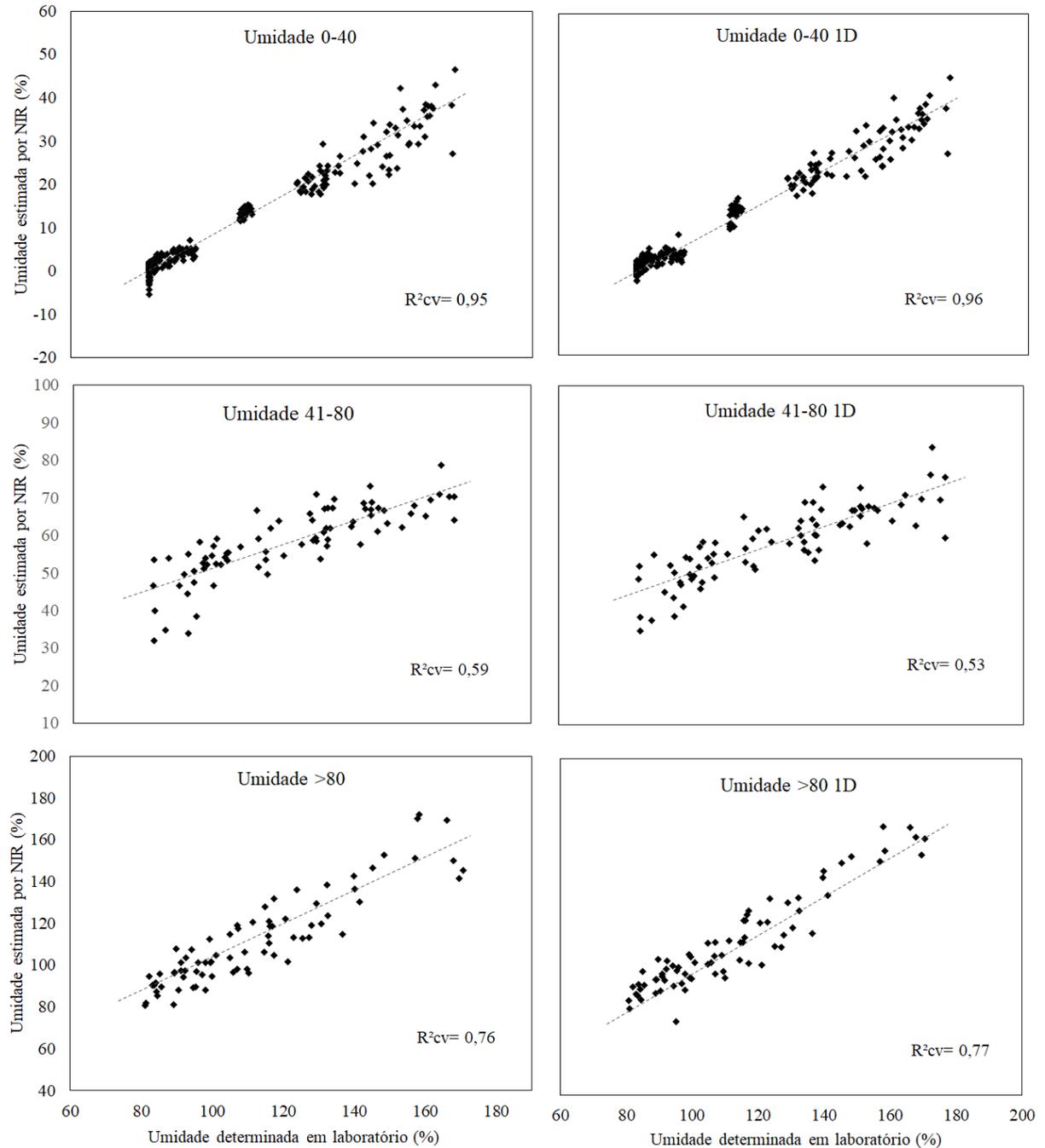
A faixa de umidade de 41-80% foi a que demonstrou o menor desempenho com R²cv de 0,59 e SECV de 7,30% e RPD de 1,56. Ainda que o RPD de 1,56 tenha sido o menor encontrado neste estudo, este ainda é considerado satisfatório, pois de acordo com Schimleck, Doran e Rimbawanto (2003) os valores de RPD maiores que 1,5 são considerados aceitáveis em aplicações na área de ciências florestais. No entanto quando comparada com as outras faixas de umidade esta faixa não apresentou bom desempenho.

A terceira faixa de umidade (acima de 80%) forneceu modelo com R²cv de 0,76 e SECV de 11,63 e RPD de 2,07, esta apresentou estimativas melhores que da segunda faixa de umidade, no entanto, o erro encontrado é considerado alto, mesmo que o RPD esteja indicando que o modelo é satisfatório. A melhor estimativa encontrada nesta faixa foi por meio do tratamento da primeira derivada assim como na primeira faixa de umidade, entretanto a segunda faixa de umidade que apresentou o menor desempenho não houve melhora do modelo ao realizar o tratamento da primeira derivada nos espectros.

A Figura 17 demonstra os plots feitos a partir da PLS-R nas três faixas de umidade de espectros originais e tratados matematicamente pela primeira derivada, coletados a partir da

face transversal confeccionada por serra fita por meio da via de aquisição esfera de integração.

Figura 17 - Umidade da madeira determinada em laboratório e estimada no NIR a partir da esfera de integração de acordo com os modelos 2 e 8 da Tabela 7.



1D – primeira derivada; R^2_{cv} – coeficiente de determinação da validação cruzada.

Fonte: Da autora (2017).

Na Figura 17 verifica-se que os valores de calibração obtidos a partir dos espectros medidos na faixa de umidade de 0 a 40%, foram os que apresentaram maior similaridade com os valores medidos em laboratório. Nesta faixa de umidade os espectros tratados com a primeira

derivada foram os que indicaram o melhor modelo.

Observa-se na Figura 17 que as umidades de 41 a 80% foram a que apresentaram menor ajustamento dos dados quando comparada com a primeira e terceira faixa de umidade. Sendo que a terceira faixa de umidade também apresentou certa dispersão das amostras quando relacionadas com os valores reais, entretanto apresentou melhora quando realizado o tratamento da primeira derivada.

De acordo com Pasquini (2003) a validação externa é recomendada por apresentar resultados mais próximos dos reais. Diante disso os modelos das três faixas de umidade foram validades de acordo com este método (Tabela 10).

Tabela 10 - Calibrações e validações externas para a estimativa de umidade em cada faixa por PLS-R

Faixa de umidade (%)	R²c	RMSEC	R²p	RMSEP	RPD
0-40	0,97	2,24	0,93	3,17	3,90
41-80	0,70	6,20	0,57	8,90	1,27
>80	0,83	9,51	0,77	12,51	2,04

R²c – coeficiente de determinação da calibração; RMSEC – erro médio quadrático da calibração; R²p – coeficiente de determinação para a validação externa; RMSEP – erro médio quadrático para a validação externa; RPD – relação de desempenho do desvio padrão.

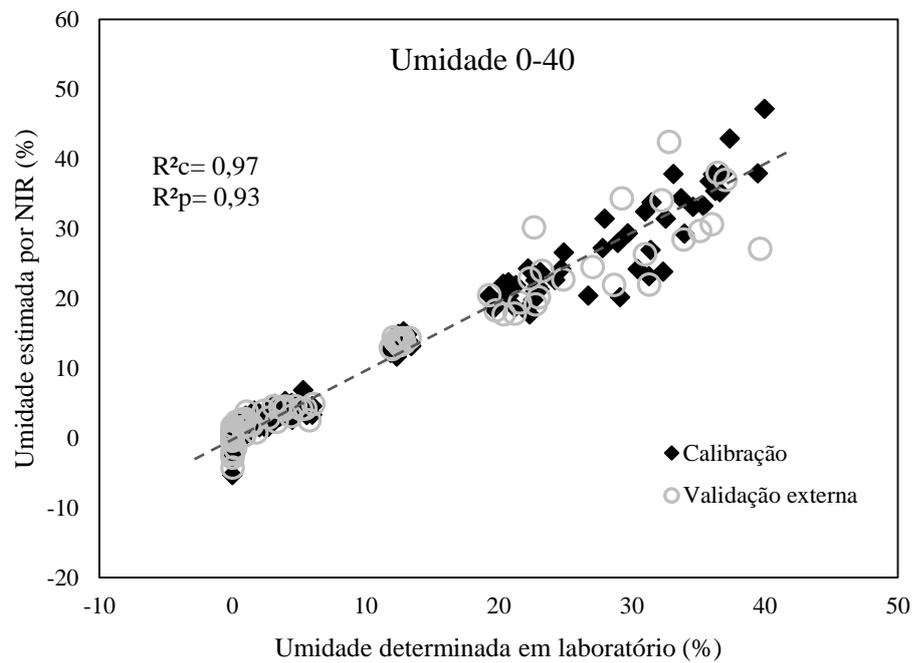
Fonte: Da autora (2017).

A partir da Tabela 9 e da Tabela 10 é possível perceber que os valores da validação externa foram semelhantes aos valores obtidos por meio da validação cruzada. No entanto a maioria dos valores da validação externa se apresentaram moderadamente inferiores aos obtidos na validação cruzada.

A faixa que apresentou melhor desempenho na determinação de umidade na validação externa assim como na validação cruzada foi a de 0 a 40% com coeficiente de determinação da validação externa (R²p) 0,93. Estes resultados são similares com os encontrados por Hoffmeyer e Pedersen (1995) ao estudarem a estimativa da umidade da madeira de *Picea abies* (abeto) com umidade de até 30% em que obtiveram R²p de 0,99 e RMSEP de 0,49%.

A Figura 18 demonstra os valores obtidos em laboratório e previstos pelo NIR apresentando a distribuição dos pontos da calibração e da validação do melhor modelo para estimativa da umidade da madeira.

Figura 18 - Gráfico de regressão dos valores de umidade da madeira obtidos em laboratório e estimados no NIR.



Fonte: Da autora (2017).

Com o objetivo de melhorar os modelos, as amostras iniciais foram separadas de acordo com a umidade da madeira os comprimentos de onda com ruídos de 9000 a 12000 cm^{-1} foram excluídos. No entanto como se pode observar na Figura 18 apenas a primeira faixa de umidade de 0-40% demonstrou forte correlação entre os valores mensurados e os valores preditos, principalmente na umidade de até 30%.

6 CONCLUSÕES

A espectroscopia no infravermelho próximo foi eficiente na predição da umidade da madeira de *Eucalyptus*. As calibrações realizadas utilizando os espectros no NIRS, tem potencial para estimar a umidade da madeira pelas duas vias de aquisição (esfera de integração e fibra ótica), contudo a aquisição dos espectros a partir da esfera de integração apresentou resultados estatísticos mais satisfatórios.

A face mais adequada para estimar a umidade da madeira foi a transversal, pois as faces tangenciais e radial apresentaram menor desempenho. No entanto, estas faces também podem ser utilizadas na determinação da umidade, pois apresentaram estatísticas admissíveis.

A qualidade da superfície da madeira afetou as calibrações, sendo que na via de aquisição esfera de integração a face transversal produzida por serra fita, que apresentava a superfície mais rugosa foi a que forneceu as melhores estatísticas, enquanto que na fibra ótica, o modelo que se apresentou mais robusto foi o da face transversal confeccionada pela serra circular, com superfície mais lisa.

A predição das umidades da madeira, apresentou maior percentual de acertos na faixa de umidade de 0 a 40%, seguido pela faixa de umidade superior a 80%, e por fim a faixa que exibiu maior percentual de erros foi a 41 a 80%.

Madeiras com elevados teores de água, principalmente de 41 a 80% refletem em menor eficiência do NIRS para classificar as diferentes umidades.

REFERÊNCIAS

- ADEDIPE, O. E.; DAWSON-ANDOH, B. Predicting moisture content of yellow-poplar (*Liriodendron tulipifera* L.) veneer using near infrared spectroscopy. **Forest Products Journal**, v. 58, n. 4, 2008.
- ALMEIDA, F. M. N. **Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR) na Caracterização de Farinhas para Alimentação Pueril**. 2009. 73 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biológica)-Instituto Superior Técnico. Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.
- AMORIM, P. G. R.; GONÇALEZ, J. C.; CAMARGO, J. A. A. Propriedades da madeira de *Pinus caribae* e *Eucalyptus grandis* estimadas por colorimetria. **Cerne**, Lavras, v. 19, n. 3, setembro, 2013. Não paginado.
- ANTTI, H. et al. Detection of kappa number distributions in kraft pulps using NIR spectroscopy and multivariate calibration. **Tappi Journal**, Amsterdam, v. 83, n. 3, p. 102-108, Mar. 2000.
- BAILLÈRES, H.; DAVRIEUX, F.; HAM-PICHAVANT, F. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a *Eucalyptus* breeding program. **Annals Forest Science**, Montpellier, v. 59, n. 6, p. 479-490, July/Oct. 2002.
- BOKOBZA, L. Near Infrared Spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Nagoia, v. 6, n.1, p.3-17, 1998.
- BÜNING-PFAUE, H. Analysis of water in food by near infrared spectroscopy. **Food Chemistry**, v. 82, n. 1, p. 107-115, julho, 2003.
- BURNS, D.A.; CIURCZAK, E.W. **Handbook of near-infrared analysis**. 3.ed. Boca Raton: CRC, 2008. 808p.
- CALONEGO, F. W. et al. Avaliação do teor de umidade da madeira de *Eucalyptus grandis* por medidores elétricos resistivos. **Revista do Instituto Federal**, São Paulo, v.18, n.único, p. 71-78, 2006.
- CAMARGO, S. K. C. A.; SILVA, T. J.; COSTA, D. M. Influência da dimensão e qualidade dos cavacos na polpação. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 19, n. 3, p. 813-820, 2015.
- CANAL, W. D. et al. Efeito do teor de umidade da madeira na emissão de gases de efeito estufa no processo de carbonização. **Scientia Florestalis**, v. 44, n. 122, p. 831-840, 2016.
- DEFO, M.; TAYLOR, A. M.; BOND, B. Determination of moisture content and density of fresh-sawn red oak lumber by near infrared spectroscopy. **Forest Products Journal**, v. 57, n. 5, p. 68-72, 2007.
- DIAS JÚNIOR, A. F. et al. Quality of *Eucalyptus* Wood Grown in Rio de Janeiro State for Bioenergy. **Revista Floresta e Ambiente**, Seropédica, v. 23, n. 3, 2016.
- DONATO, D. B. et al. Determinação da umidade da madeira em tora por diferentes métodos.

Pesquisa Florestal Brasileira. Colombo, v. 39, n. 80, p. 449-453, 2014.

FARDIM, P.; FERREIRA, M. M. C.; DURÁN, N. Multivariate calibration for quantitative analysis of Eucalypt Kraft pulp by NIR Spectrometry. **Journal of wood Chemistry and Technology**, New York, v. 22, n. 1, p. 67-81, 2002.

FOELKEL, C. E. B.; BARRICHELO, L. E.; MILANEZ, A.F. Estudo comparativo das madeiras de *Eucalyptus saligna*, *E.paniculata*, *E. citriodora*, *E. maculata* e *E. tereticornis* para produção de celulose sulfato. **Instituto de Pesquisa Florestal**. Piracicaba, n. 10, p. 17-37, 1975.
GALVÃO, A. P. M.; JANKOWSKY, I. Secagem racional da madeira. São Paulo: Nobel, 1985. 112p.

HANS, G.; LEBLON, B.; STIRLING, R.; NADER, J.; LAROCQUE, A.; COOPER, P. Monitoring of moisture content and basic specific gravity in black spruce logs using a hand-held MEMS-based near-infrared spectrometer. **The Forestry Chronicle**, v. 89, n. 5, p. 607-620, 2013.

HE, w.; HU, H. Rapid prediction of different wood species extractives and lignin content using Near Infrared Spectroscopy. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, New York, v. 33, n. 1, p. 52-64, 2013.

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

HEIN, P. R. G.; LIMA, J. T.; CHAIX, G. Robustness of models based on near infrared spectra to predict the basic density in Eucalyptus urophylla wood. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, v. 17, n. 3, p. 141-150, June 2009.

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

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). Relatório IBÁ 2016. São Paulo, 2016. Disponível em: <http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2016_.pdf>. Acessado em: 15 abr. 2017.

JAMES, W. L. Electric moisture meters for wood. Forest Products Journal. Madison WI Forest products laboratory USDA. (1984-1988)

LEBLON, B. et al. A review of near-infrared spectroscopy for monitoring moisture content and density of solid wood. **The Forestry Chronicle**, Mattawa v. 89, n. 5, p. 595-606, 2013.

MARCHIORI, J. N. C. Primórdios da Silvicultura no Rio Grande do Sul. 1- Nota sobre a introdução do Gênero Eucalyptus L'HER. **Revista BALDUINIA**, Santa Maria, v. 30, n. 44, p. 21-31, 2014.

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

MORA, C. R. SCHIMLECK, L. C.; CLARK, A.; DANIELS, R. F. Determination of basic

density and moisture content of merchantable loblolly pine logs by near infrared spectroscopy. **Journal Near Infrared Spectroscopy**, v. 19, n. 1, p. 392-399, 2011.

MUÑIZ, G. I. B. et al. Fundamentos e estado da arte da espectroscopia no infravermelho próximo no setor de base florestal. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 22, n. 4, p. 865-875, 2012.

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

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

NUNES, C. A.; FREITAS, M. P.; PINHEIRO, A. C. M.; BASTOS, S. C. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, n. 11, 2012

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

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

PARISOTTO, G. et al. Desenvolvimento de metodologias no infravermelho aplicadas para quantificação de cloridato de metformina em formulações farmacêuticas. **Orbital - The Electronic Journal of Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 38-48, 2009.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 14, n. 2, p. 198-219, mar./abr. 2003.

POKE, F. S.; WRIGHT, J. K.; RAYMOND, C. A. Predicting Extractives and Lignin Contents in Eucalyptus globulus using Near Infrared reflectance analysis. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, New York, v. 24, n. 1, p. 55-67, 2004.

REZENDE, R.N. et al. Air drying of logs from Eucalyptus urophylla clone for carbonization use. **Cerne**, Lavras, v.16, n.4, p.565-572, 2010.

RIBEIRO, R. N. **Utilização de redes neurais artificiais e tecnologia FT-NIR para predição do número kappa em um processo kraft de cozimento de madeira em indústria de celulose.** 2007. 143 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial)-Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2007.

ROGGO, Y. et al. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Belgium, v. 44, n. 3, p. 683-700, julho, 2007.

- SIAU, J. F. **Transport processes in wood**. Berlin: Springer-Verlag, 245 p. 1984.
- SCHIMLECK, L. R.; EVANS, R.; ILIC, J. Estimation of *Eucalyptus delegatensis* wood properties by Near infrared spectroscopy. **Canadian Journal of Forest Research**, Ottawa, v. 31, n. 10, p. 1671-1675, Oct. 2001.
- SCHIMLECK, L. R.; DORAN, J. C.; RIMBAWANTO, A. Near infrared spectroscopy for cost-effective screening of foliar oil characteristics in a *Melaleuca cajuputi* breeding population. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 51, n. 9, p. 2433-2437, Apr. 2003.
- SCHIMLECK, L. R. et al. Microfibril angle prediction of *Pinus taeda* wood samples based on tangential face NIR spectra. **IAWA Journal**, Raleigh, v. 28, n. 1, p. 1–12, 2007.
- SHENK, J. S.; WESTERHAUS, M. O. Near infrared reflectance analysis with single and multiproduct calibration. **Crop Science**, Madison, v. 33, n. 3, p. 582-584, Feb. 1993.
- SHEPPARD, N.; WILLIS, H. A.; RIGG, J. C. Commission on molecular structure and spectroscopy and commission on quantities and units in clinical chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, Canada, v. 57, n. 1, p. 105-120, May 1985
- SIAU, J.F. *Flow in wood*. Syracuse: Syracuse University, 245p., 1971.
- SILVEIRA, L H. C.; REZENDE, A. V.; VALE, A. T.; Teor de umidade e densidade básica da madeira de nove espécies comerciais amazônicas. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 43, n. 2, p. 179-184, 2013.
- SO, B. C. et al. Near infrared spectroscopy in the forest products industry. **Forest Products Journal**, v. 54, n. 3, p. 6–16, 2004.
- TSUCHIKAWA, S. A Review of Recent Near Infrared Research for Wood and Paper. **Applied Spectroscopy Reviews**, Nagoya, v. 42, n. 1, p. 43-71, 2007.
- TSUCHIKAWA, S.; KOBORI, H. A review of recente application of near infrared spectroscopy to wood science and technology. **Journal Wood Science**, Madison, v. 61, n. 3, p. 213-220, June 2015.
- WATANABE, K.; MANSFIELD, S. D.; AVRAMIDIS. Aplication of near-infrared spectroscopy for moisture-based sorting of green, hem-fi timber. **Journal Wood Science**, v. 77, n. 1, p. 288-294, 2011.
- WESTAD, F.; MARTENS, F. Variable selection in near infrared spectroscopy based on significance testing in partial least square regression. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**. Sussex, v. 8, p. 117- 124, 2000.
- WOLD, S. Cross-validation estimation of the number of components in fator and principal components models. **Technometrics**, Canada, v. 20, n. 2, p. 397–405, 1978.
- WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M., Chemometrics, presente and future success, **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 44, p. 3-14, 1998.
- ZANUNCIO, A. J. V. et al. Relantionship between the anatomy and drying in *Eucalyptus*

grandis x *Eucalyptus urophylla* wood. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 40, n. 4, 2016.

ZHANG, H.; LI, X.; ZHANG, H.; ZHANG, Y.; LI, P. Application of Near Infrared Spectroscopy in Wood Water Content Prediction. **Advance Materials Research**, v. 187, n. 1, p. 434-438, 2011.

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

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