



DAYANE TARGINO DE MEDEIROS

**MONITORAMENTO DA DESSORÇÃO DE ÁGUA EM
POLPAS CELULÓSICAS POR ESPECTROSCOPIA NO NIR**

**LAVRAS - MG
2022**

DAYANE TARGINO DE MEDEIROS

**MONITORAMENTO DA DESSORÇÃO DE ÁGUA EM POLPAS
CELULÓSICAS POR ESPECTROSCOPIA NO NIR**

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 Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein

Orientador

Dra. Fernanda Maria Guedes Ramalho

Coorientadora

**Lavras – MG
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Setor de Repositório
Insitucional da Biblioteca Universitária da UFLA**

Medeiros, Dayane Targino de.

Monitoramento da dessorção de água em polpas celulósicas por espectroscopia no NIR / Dayane Targino de Medeiros. - 2022.

49 p. : il.

Orientador(a): Paulo Ricardo Gherardi Hein.

Coorientador(a): Fernanda Maria Guedes Ramalho.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Lavras, 2022.

Bibliografia.

1. Sensoriamento remoto. 2. Higroscopicidade. 3. Controle de qualidade. I. Hein, Paulo Ricardo Gherardi. II. Ramalho, Fernanda Maria Guedes. III. Título.

DAYANE TARGINO DE MEDEIROS

**MONITORAMENTO DA DESSORÇÃO DE ÁGUA EM POLPAS
CELULÓSICAS POR ESPECTROSCOPIA NO NIR**

**MONITORING WATER DESORPTION IN CELLULOSE PULPS BY
NIR SPECTROSCOPY**

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 Processamento e Utilização da Madeira, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 28 de janeiro de 2022.

Dr. Gilles Christophe Chaix CIRAD

Dr. Rafael Rodolfo de Melo UFERSA

Dra. Livia Cassia Viana UFT

Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein

Orientador

Dra. Fernanda Maria Guedes Ramalho

Coorientadora

**Lavras – MG
2022**

A DEUS, pela proteção e amparo, aos meus queridos pais Neves e Wellington, por serem meus pilares, a minhas irmãs Vanessa e Rosane, pelo carinho e apoio. Ao Felipe por todo companheirismo e paciência.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por todas as bênçãos concedidas e pela sabedoria durante essa trajetória percorrida.

Aos meus pais, Maria das Neves e Wellington, pelo amor, incentivo e apoio nas minhas decisões, por serem meus exemplos de força e perseverança, e pela confiança em mim depositada.

As minhas queridas irmãs, Vanessa e Rosane, por permanecerem sempre próximas de mim, pela amizade, apoio, atenção e carinho.

Ao Felipe Gomes, meu companheiro, por toda paciência, dedicação e respeito, pelo amor e carinho durante todos os dias. Você é especial e único!

Aos meus cunhados, Ailson e Carlos Fran, pelo encorajamento e apoio a esta caminhada por me trilhada.

Ao professor e orientador, Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein, pelos conhecimentos compartilhados, pela confiança, competência, atenção e paciência ao longo da pesquisa.

A Dra. e coorientadora, Fernanda Maria Guedes Ramalho, pelas sugestões e orientações no desenvolvimento do trabalho.

Ao professor e amigo Adriano Reis Prazeres Mascarenhas, pelas relevantes contribuições acadêmicas e por todos os momentos de descontrações.

A Universidade Federal de Lavras, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira e a CAPES pela oportunidade de pesquisa.

Ao professor Dr. Rafael Rodolfo de Melo, pelo incentivo a pós-graduação, e pela parceria no desenvolvimento de trabalhos acadêmicos.

Ao professor Dr. Francisco de Assis de Oliveira, por ter ministrado a disciplina especial de topografia, tendo contribuído significativamente com a minha conclusão da graduação há tempo de assumir o mestrado.

Aos meus amigos e colegas da graduação, do mestrado e da vida pelos momentos compartilhados.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

Muito obrigada!

*“O sucesso está onde você enxerga, se você faz coisas
pequenas e se sente feliz, isso é sucesso.”*

Victor Chaves.

RESUMO

O desenvolvimento de novas soluções para melhoria da qualidade do produto, otimização do processo produtivo e redução de custos é um fator fundamental na busca por competitividade nas empresas do setor de celulose e papel. A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) é uma técnica que vem apresentando desempenho e viabilidade satisfatórios para avaliação tecnológica em madeira e polpa celulósica devido sua rapidez, precisão, por ser uma análise não destrutiva e que apresenta resultados em tempo real, possibilitando assim, a racionalização de processos e consumo de matéria-prima. Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo avaliar o potencial da espectroscopia no NIR associada a análise multivariada de dados para estimar a variação de umidade em polpa celulósica. Inicialmente as amostras de quatro tipos de polpa celulósica foram saturadas em diferentes proporções por imersão em água. A proporção de massa de fibras e de água das amostras foi determinada antes da secagem pelas massas antes e após saturação dos corpos de prova. Em seguida, as amostras foram submetidas à secagem ao ar em ambiente controlado e a cada 10% da perda de massa da água foi realizado pesagem em uma balança analítica de precisão, seguida de leituras no espectrômetro NIR com transformada de Fourier dotado de esfera de integração. A gramatura e o teor de sólido desses materiais foram monitorados durante a secagem. As análises de componentes principais (PCA) e regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R) foram aplicadas nas assinaturas espectrais e dados de referência para estimativa da umidade dos materiais avaliados. A performance dos modelos foi avaliada por validação cruzada e por lotes independentes. Na perda de massa, observou-se que a taxa de secagem apresentou comportamento distinto para cada tipo de polpa celulósica. E a espectroscopia NIR associada a PCA, foi eficiente na diferenciação das polpas e das etapas de secagem, do mesmo modo que a PLS-R por validação cruzada e independente, e na transferência de calibrações, foi capaz de estimar a umidade dos materiais em diferentes condições, com R^2p variando de 0,89 a 0,98 e, RMSEp entre 5,16 e 18,35%, respectivamente. Com isso, os modelos desenvolvidos apresentam robustez o suficiente para serem usados no monitoramento do comportamento higroscópico de polpa celulósica, sujeita à variação de umidade relativa do ar, em tempo real durante seu transporte, armazenamento e comercialização.

Palavras-chave: Aprendizagem de Máquina. Monitoramento Online. Controle de Qualidade. Higroscopicidade. Sensoriamento Remoto.

ABSTRACT

The development of new solutions for improving product quality, optimizing the production process, and reducing costs is a fundamental factor in the search for competitiveness in companies in the pulp and paper sector. Near infrared spectroscopy (NIR) is a technique that has been presenting satisfactory performance and viability for technological evaluation in wood and cellulosic pulp due to its speed, precision, because it is a nondestructive analysis and that returns results in real time, thus enabling the rationalization of processes and consumption of raw material. In this context, the present study aimed to evaluate the potential of NIR spectroscopy associated with multivariate data analysis to estimate the variation of moisture in cellulosic pulp. Initially, the samples of four types of cellulosic pulp were saturated in different proportions by immersion in water. The proportion of fiber mass and water of the samples was determined before drying by the masses before and after saturation of the specimens. Then, the samples were submitted to air drying in a controlled environment and every 10% of the water mass loss was weighed on a precision analytical scale, followed by readings on the NIR spectrometer with Fourier transform equipped with an integration sphere. The weight and solid content of these materials were monitored during drying. The principal component analyses (PCA) and partial least squares regression (PLS-R) were applied to spectral signatures and reference data to estimate the humidity of the evaluated materials. The performance of the models was evaluated by cross-validation and independent batches. In the loss of mass, it was observed that the drying rate presented distinct behavior for each type of cellulosic pulp. And the NIR spectroscopy associated with PCA, was efficient in the differentiation of pulps and drying steps, in the same way as PLS-R by cross-validation and independent, and in the transfer of calibrations, was able to estimate the humidity of the materials under different conditions, with R^2_p ranging from 0.89 to 0.98 and, RMSE_p between 5.16 and 18.35%, respectively. With this, the developed models have enough robustness to be used in the monitoring of the hygroscopic behavior of cellulosic pulp, subject to the variation of relative humidity, in real time during its transport, storage and commercialization.

Keywords: Machine Learning. Online Monitoring. Quality Control. Hygroscopicity. Remote Sensing.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – NIR no espectro eletromagnético.....	20
Figura 2 – Representação de um espectrofotômetro NIR com modo reflexão difusa.....	21
Figura 3 – Fluxograma das etapas realizadas no trabalho.....	23
Figura 4 – Corpos de prova dos quatro tipos de polpas confeccionados utilizando guilhotina...24	
Figura 5 – Processo de umedecimento das polpas celulósicas.....	25
Figura 6 – Comportamento da gramatura e umidade das polpas celulósicas.....	27
Figura 7 – Perda de umidade das polpas celulósicas por etapa de secagem.....	28
Figura 8 – Assinaturas espectrais por tipo de polpa celulósica na condição máxima de umidade (A) e na umidade de equilíbrio (B).....	30
Figura 9 – Assinatura espectral por níveis de umidade das polpas celulósicas.....	31
Figura 10 – Scores da PC1 e PC2 da análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em amostras de polpas celulósicas.....	32
Figura 11 – Plot dos Loadings NIR com os picos significativos da PCA global.....	33
Figura 12 – Análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em polpas celulósicas de <i>Eucalyptus</i> branqueado (A), <i>Pinus</i> branqueado (B), <i>Pinus</i> não branqueado (C) e quimiotermomecânica de <i>Pinus</i> (D) por etapa de secagem.....	34
Figura 13 – Plot da PLS-R global por validação independente para estimativa da umidade de polpas celulósicas comerciais.....	35
Figura 14 – Plot dos Loadings NIR com os picos significativos da PLS-R global.....	36
Figura 15 – Plot PLS-R com validação independente (A) e transferência de calibração (B) para a polpa de <i>Eucalyptus</i> branqueado.....	39
Figura 16 – Plot PLS-R com validação independente (A) e transferência de calibração (B) para a polpa de <i>Pinus</i> branqueado.....	40
Figura 17 – Plot PLS-R com validação independente (A) e transferência de calibração (B) para a polpa de <i>Pinus</i> não branqueado.....	40
Figura 18 – Plot PLS-R com validação independente (A) e transferência de calibração (B) para a polpa quimiotermomecânica de <i>Pinus</i>	41

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo geral	14
2.2 Objetivos específicos	14
3 REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1 Importância da polpa celulósica	15
3.2 Características da celulose Kraft.....	15
3.3 Umidade da celulose	16
3.4 Uso da tecnologia NIR no setor florestal.....	17
3.5 Aplicações da espectroscopia na indústria de celulose e papel	18
3.6 Espectroscopia NIR associada as análises multivariadas	20
4 MATERIAL E MÉTODOS	23
4.1 Obtenção e confecção dos corpos de prova	23
4.2 Procedimentos para determinação dos níveis de umidade.....	24
4.3 Aquisição dos espectros no Infravermelho Próximo (NIR).....	25
4.4 Análise multivariada dos dados	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1 Gramatura e umidade	27
5.2 Perda de umidade	28
5.3 Assinaturas espectrais	29
5.4 Análises de componentes principais (PCA).....	32
5.5 Regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R)	35
6 CONCLUSÃO.....	43
7 REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o Brasil tem se destacado como um dos maiores produtores de polpa celulósica comercial do mundo, em que a matéria-prima provém de espécies arbóreas do gênero *Eucalyptus* e *Pinus*, sendo denominadas de fibra curta e fibra longa, respectivamente (IBÁ, 2020). Além disso, este segmento industrial vem crescendo de maneira significativa, conforme a demanda mundial de celulose. E este setor tem buscado por aplicações de novas tecnologias para aprimorar a qualidade de suas florestas, do processo produtivo e dos seus respectivos produtos.

A qualidade da polpa celulósica é influenciada por diferentes variáveis, dentre elas, a umidade. Esta propriedade física depende diretamente das condições do ambiente em que o material se encontra, sendo influenciada pelas variações de fatores como temperatura e umidade relativa do ar (SAMISTRARO et al., 2009). Assim, torna-se necessário o monitoramento constante da umidade de polpas celulósicas, uma vez que, esta propriedade tende a afetar o desempenho industrial e as características dos materiais confeccionados com celulose, propiciando variabilidade na produção e desuniformização de produtos (COSTA et al., 2019). Além de comprometer o transporte, manuseio e armazenamento dos materiais, e gerar defeitos como ondulação, deformação e perda de resistência de papéis e embalagens (SANTOS, 2017).

Os métodos existentes para avaliar a umidade nos setores de celulose, papel e embalagens não funcionam em tempo real, e sim por técnicas laboratoriais, como o método gravimétrico preconizado pela NBR 14929 (ABNT, 2003), que é destrutivo. Nestes casos, se fazem necessário o uso de equipamentos como estufa e balança de precisão. Tal procedimento exige muito tempo para obtenção dos resultados.

Vários estudos têm ressaltado a importância de avaliar a qualidade das polpas comerciais em tempo real. Um dos objetivos das indústrias de celulose é estimar de maneira rápida, confiável e precisa as propriedades da matéria-prima a fim de gerar otimização de processos e mitigação de custos (TSUCHIKAWA; SCHWANNINGER, 2013). Como alternativa, pode ser utilizada a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS), uma técnica instrumental baseada na interação entre a matéria e a radiação eletromagnética, tendo como resposta um sinal espectral. As primeiras aplicações práticas dessa técnica foram realizadas por Karl Norris para busca de novos métodos de determinação da umidade em produtos agrícolas (PASQUINI, 2003).

Assim, a espectroscopia no NIR é uma ferramenta promissora para tais aplicações, por ser uma técnica não-destrutiva, requerer preparação mínima das amostras e por conter alta

penetração de radiação, tornando-a interessante no controle on-line de produtos de origem biológica, como polpa celulósica, papel e embalagens (ESTOPA et al., 2017).

Os espectros obtidos no NIR apresentam informações dos constituintes e propriedades do material e, quando associados as análises multivariadas, se gera modelos estatísticos que explicam essas informações (AMARAL et al., 2020). Conforme Sandak et al. (2016), a análise de componentes principais (PCA) é a análise multivariada mais utilizadas em termos qualitativos dos espectros, enquanto na avaliação quantitativa, a regressão dos mínimos quadrados parciais é a mais comum (PLS).

Nesse contexto, não há relatos de estudos envolvendo a técnica NIR para avaliação da umidade de polpas celulósicas comerciais em diferentes condições de ambiente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente estudo objetivou desenvolver modelos para monitorar a variação de umidade de polpas celulósicas comerciais a partir da associação entre a espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) e as análises multivariadas.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar os tipos e etapas de secagem de polpas celulósicas em diferentes condições de umidade por meio da PCA;
- Desenvolver modelos PLS-R para estimar a umidade de polpas celulósicas com base na assinatura espectral;
- Entender a influência da umidade e da gramatura nas estatísticas associadas aos modelos preditivos.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Importância da polpa celulósica

Celulose é um carboidrato linear de estrutura cristalina com regiões amorfas, constituído por unidades de glucose unidas pelas ligações β -(1,4), considerado como um dos componentes majoritários que constitui as plantas, compreendendo de 40 a 50% da formação dos vegetais lenhosos (SHROTRI et al., 2018). Além disso, é o principal produto de base florestal comercializado a nível mundial (LACHOWICZ et al., 2019).

As fibras de celulose possuem destinação diversificada, como na fabricação de tecidos, revestimentos, cosméticos, e produtos medicinais. Contudo, na produção de polpa celulósica, papel e embalagens, a relevância é mais acentuada, pois a matéria-prima é exclusivamente a celulose (JOHN; THOMAS, 2008). Mohanty et al. (2000) destacam que o uso da celulose como matéria-prima principal na fabricação de novos produtos tem propiciado redução dos impactos ambientais negativos quando comparados com os polímeros provenientes do petróleo. Além disso, a celulose industrial possui unicamente origem de florestas plantadas, o que diminui a pressão sobre as florestas nativas.

Estima-se que cerca de 19,7 milhões de toneladas de celulose sejam produzidas anualmente no Brasil (IBÁ, 2020). No *ranking* mundial de produção de celulose, o Brasil ocupa a segunda posição, no qual as espécies plantadas de *Pinus* e *Eucalyptus* são responsáveis por 98% do volume produzido (IBÁ, 2020). Silva et al. (2015) relatam que o principal destino da produção brasileira de celulose é a exportação, sendo que no ano de 2014, a Europa adquiriu aproximadamente 39% da produção brasileira, a China 32% e a América do Norte 18% do volume total.

Segundo o relatório estatístico da Associação Brasileira de Celulose e Papel – BRACELPA (2010), em cada emprego gerado diretamente nas indústrias de celulose, cinco contratos indiretos foram concebidos em função de serviços terceirizados relacionados ao setor. E, no ano de 2008 aproximadamente 16 mil trabalhadores diretos foram contratados.

Conforme Pereira et al. (2016), o conhecimento das características da celulose para alcançar os parâmetros de qualidade dos produtos lignocelulósicos é imprescindível para o controle de indústrias florestais. Existe uma correlação entre as propriedades e as dimensões das fibras e o produto final, influenciando na uniformização, viscosidade e rendimento da polpa celulósica.

3.2 Características da celulose Kraft

O surgimento do procedimento Kraft se deu na Alemanha em 1879 pelo químico Carl F. Dahl, sendo que o registro da patente referente ao processo foi emitido cinco anos após a descoberta, em 1884. O diferencial do processo foi à substituição de carbonato de cálcio pelo sulfeto de sódio, proporcionando melhoria na qualidade da polpa celulósica e tornando-se o processo mais utilizado no mundo (LOMBARDI; LUIZ, 2017).

A celulose Kraft branqueada de *Eucalyptus* é a mais produzida no Brasil, e apresenta como principal característica as fibras mais curtas e maiores proporções de hemiceluloses, facilitando a sua desintegração e reduzindo o aporte de energia (TONOLI et al., 2012). De acordo com Branco et al. (2019), a polpa celulósica proveniente do processo Kraft apresenta propriedades mecânicas elevadas, que podem ser obtidas em madeiras de diferentes espécies. Estas, apresentam elevado teor de celulose, peso molecular uniforme e baixo teor de extrativos. Além disso, apresenta número Kappa reduzido, isso porque a remoção da lignina residual pode chegar a 95%, proporcionando maior branqueabilidade da celulose (PARRA et al., 2018).

Conforme Samistraro et al. (2009), a polpa Kraft é utilizada principalmente na produção de papéis resistentes e de coloração escura, como sacolas de compras, embalagens, sacos para cimento e entre outras aplicações. Os autores relatam ainda que, a padronização da qualidade da polpa celulósica proveniente do processo Kraft depende de propriedades intrínsecas da madeira, tais como umidade, densidade e a constituição química. Assim, as indústrias buscam reduzir ao máximo os fatores de variação da polpação Kraft para obtenção de produtos com propriedades uniformes.

3.3 Umidade da celulose

A celulose é um produto higroscópico que absorve umidade do ar dependendo das condições ambientais. Essa sorção de umidade afeta muitas propriedades da polpa celulósica, o que torna o monitoramento da higroscopicidade um tema de interesse no setor industrial (KYYRÖ et al., 2021).

A higroscopicidade da polpa está associada à presença de grupos polares acessíveis, como os grupos hidroxilas (OH), que atuam como regiões de absorção de água, propiciando então o inchamento das fibras (PÖNNI et al., 2014). Conforme Väisänen et al. (2018), a acessibilidade dos grupos hidroxílicos (OH) na polpa celulósica, depende da estrutura da celulose, da espécie de origem e dos tipos de tratamentos aplicados na produção da polpa.

O inchamento das fibras interfere diretamente no processo de fabricação e na qualidade da celulose comercial, atingindo até mesmo rendimento da polpa. Além disso, as propriedades dos produtos confeccionados a base de celulose também são comprometidas, podendo ocasionar ondulações, deformações, arqueamentos, perda de resistência e problemas durante os processos de corte e laminação de embalagens e papéis (CONDAIR, 2019).

Com isso, faz-se necessário e importante o monitoramento da umidade de polpas celulósicas comerciais, a fim de padronizar a qualidade dos produtos, melhorar a trabalhabilidade e o desempenho tecnológico, reduzir perdas de resistência da matéria-prima e controlar defeitos nos produtos (SANTOS, 2017).

Existe vários métodos para determinação da umidade, dentre eles destaca-se o método gravimétrico e por medidores elétricos, sendo os mais utilizados em polpa celulósica pelas empresas (AMARAL, 2018).

No método gravimétrico sugerido pela NBR 14929 (ABNT, 2003), a determinação da umidade é dada pela aferição da massa seca e úmida da amostra, necessitando de balança analítica de precisão e estufa para secagem a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ até que a massa permaneça constante. Esse método é o mais predominante, devido a sua precisão e praticidade. Porém apresenta algumas desvantagens, pois trata-se de um método destrutivo em que os resultados não são dados em tempo real (SANTOS, 2017).

O método baseado no uso de medidores elétricos funciona por meio da resistência do material a passagem de corrente elétrica, com variação inversa ao da massa de água contida na matéria. O aparelho pode ser constituído por agulhas que são inseridas no material ou apenas por aproximação de superfície (CALONEGO et al., 2006). As vantagens desse método e que é não-destrutivo, fornece os resultados rapidamente, permite a medição da umidade de várias amostras e são portáteis (FRIDH et al., 2018).

3.4 Uso da tecnologia NIR no setor florestal

A crescente demanda por madeira de qualidade pelo setor florestal, industrial e madeireiro, sugere a necessidade de adotar tecnologias que contribuam com a praticidade dos processos de controle e exploração da madeira. Dentre as principais técnicas desenvolvidas na atualidade, destaca-se a espectroscopia por infravermelho próximo (NIR). O sucesso da técnica se dá principalmente por ser uma análise não destrutiva, que permite a obtenção dos resultados de forma rápida e precisa, sem nenhum preparo das amostras (FIŠEROVÁ et al., 2014). Além

disso, não gera resíduos químicos e possibilita a avaliação de grande número de amostras em um curto período (YANG et al., 2020).

Vários trabalhos vêm sendo realizados na área florestal empregando a espectroscopia NIR para estimativa das propriedades mecânicas (SCHIMLECK et al., 2018), propriedades físicas (COSTA et al., 2018; ARRIEL et al., 2019; AMARAL et al., 2020; SANTOS et al., 2020), na constituição química de madeiras (SHUKLA et al., 2021; HANS; ALLISON et al., 2021; MANCINI et al., 2020), bem como na predição das mudanças oriundas da deterioração natural (BARRÉ et al., 2018).

Segundo Estopa et al. (2017), a espectroscopia NIR possui potencial para estimar teores de lignina e extrativos da madeira de *Eucalyptus benthamii*, com capacidade preditiva elevada. O método espectral também apresenta capacidade de analisar a densidade de secagem ao ar e o comprimento das fibras de madeiras maciças de *Eucalyptus camaldulensis* com precisão satisfatória (INAGAKI et al., 2012).

A técnica NIR também vem sendo aplicada para prever o ângulo da microfibrila (MFA) e a dimensão da fibra de *Neosinocalamus affinis* (SUN et al., 2011), bem como na detecção de defeitos superficiais da madeira de *Larix gmelinii*, como nós vivos e mortos, fendas e perfurações (YU et al., 2019). A umidade de cavacos de madeira também é uma propriedade importante, e que pode ser determinada pela espectroscopia NIR, evitando custos com reagentes no processo de cozimento (AMARAL et al., 2020).

Desta forma, a tecnologia por espectroscopia no infravermelho próximo pode fornecer suporte na avaliação do controle de qualidade de madeiras, predizendo as propriedades mais desejadas pelos produtores de celulose, papel e energia, assim como na fiscalização de espécies nativas, assegurando a origem e rastreabilidade das madeiras comercializadas no mercado florestal (RAMALHO et al., 2018; COSTA et al., 2019; NISGOSKI et al., 2018).

3.5 Aplicações da espectroscopia na indústria de celulose e papel

As indústrias produtoras de celulose e papel vem contribuindo significativamente no desenvolvimento econômico do setor florestal. Um dos principais fatores de competitividade dessas empresas é o controle de qualidade da matéria-prima, para que se tenha produtos celulósicos uniformes e de alto padrão tecnológico (TERDWONGWORAKUL et al., 2005). Para a determinação das características desejáveis da polpa celulósica, tendo em vista o melhoramento das propriedades do produto final, é indispensável a realização de análises

rotineiras, de maneira ágil, com precisão e custo reduzido, tornando o processo mais rápido e simplificado (TYSON et al., 2012).

As técnicas laboratoriais utilizadas atualmente são onerosas, por exemplo, o método tradicional de avaliação do rendimento da polpa celulósica se dá pelo cozimento dos cavacos de madeira para a determinação do número Kappa, que consiste no grau de deslignificação. Essa análise por meio de digestores de laboratório é exaustiva e de custos elevados, sendo inviável a avaliação de muitas amostras, impossibilitando o detalhamento do controle de qualidade (ZAMPINI; OLIVEIRA, 2020).

Com isso, o desenvolvimento do setor nacional de celulose e papel está diretamente relacionado às altas tecnologias empregadas no processo produtivo. A espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) é uma técnica que vem apresentando ótimo desempenho e viabilidade para a realização de análises da polpa celulósica e seus produtos (ESTOPA et al., 2017).

Na pesquisa de Liang et al. (2020), o infravermelho próximo foi empregue na investigação das propriedades de resistência de polpa mecânica, em que se avaliou a tração da polpa, além do índice de rasgo por meio da análise superficial do papel. Assim desenvolveram modelos por validação cruzada e independente, obtendo $R^2p= 0,85$ para a estimativa da tração e, $R^2p= 0,90$ no índice de rasgo. Tais resultado demonstram que o NIR associado a estatística multivariada se torna uma ferramenta viável para análise de qualidade rápida nos processos de polpação.

Santos et al. (2015) utilizaram o NIR na determinação do brilho e alvura de polpa celulósica não branqueada da madeira de *Acacia melanoxylon*, e obtiveram modelos com 99,5% de correlação. Ramadevi et al. (2010), aplicaram a espectroscopia NIR no desenvolvimento de modelos para a determinação rápida do rendimento de polpa kraft (KPY) e lignina em *Eucalyptus camaldulensis* e *Leucaena leucocephala*, e alcançaram coeficientes de correlação de 0,90 e 0,95 na validação cruzada do KPY e na predição de lignina, respectivamente.

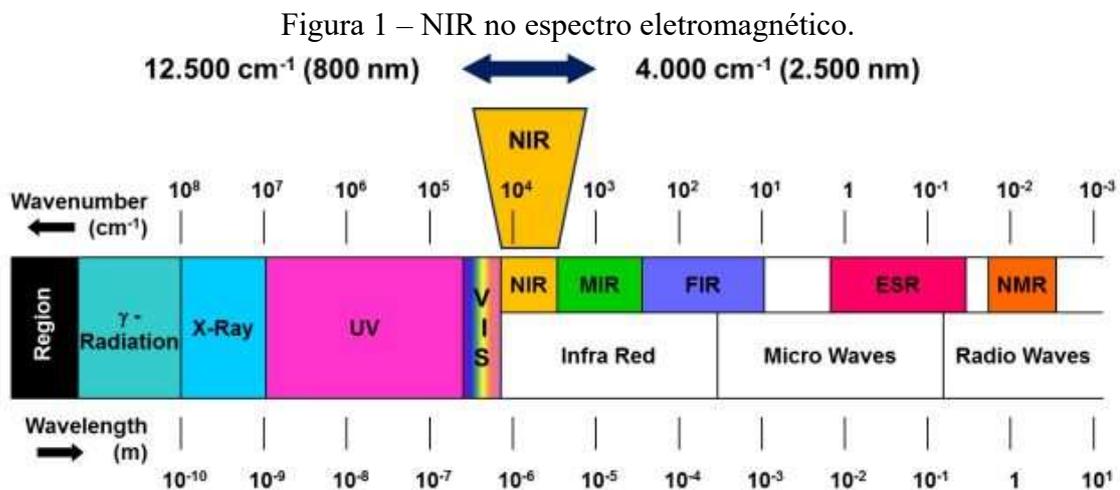
Yang et al. (2020) aplicaram a técnica NIR utilizando espectrômetro portátil e estimaram os teores de holocelulose e lignina de diferentes madeiras para fins de produção de celulose. Da mesma forma, Costa et al. (2019) desenvolveram modelos estatísticos para avaliar a secura em almofadas de polpa de celulose com base em seus espectros NIR. Os modelos desenvolvidos apresentaram correlação para validação cruzada (R^2cv) e validação independente (R^2p) superiores a 0,97 e um erro quadrático médio variando de 2 a 4%. Contudo, os autores recomendam novos estudos com diferentes tipos de polpas e, em consistência mais baixa,

sugerindo ainda a aquisição dos espectros em modo de transmissão para melhor análise do monitoramento de umidade.

Portanto, monitorar as propriedades de polpas celulósicas comerciais e seus derivados, como papéis e embalagens, é uma etapa necessária para o controle de qualidade das indústrias florestais, e que podem ser determinadas pela espectroscopia NIR, evitando despesas excessivas e aumentando o detalhamento da qualidade da matéria-prima (COSTA et. al., 2019).

3.6 Espectroscopia NIR associada as análises multivariadas

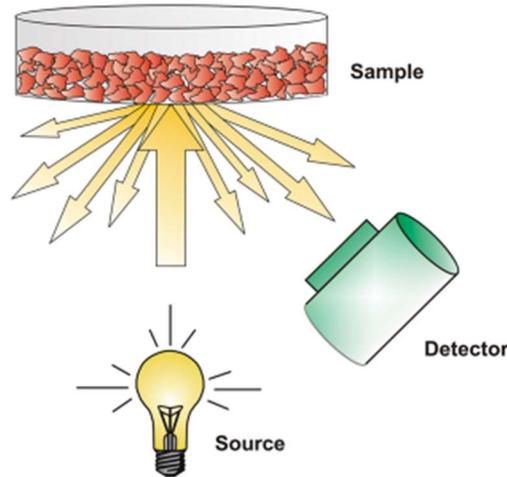
A espectroscopia por infravermelho próximo (NIR) é uma tecnologia vibracional que analisa a quantidade de energia irradiada na superfície de um material e a interação com as ligações moleculares orgânicas da constituição da amostra, em que a absorvância de cada amostra resulta em um perfil espectral (DINIZ et al., 2019). Conforme Yu et al. (2020), o espectro na radiação eletromagnética situa-se entre a luz visível e a luz infravermelha, com comprimento de onda variando de 800 a 2.500 nm (Figura 1).



Fonte: Bruker, 2021.

De acordo com Taiz e Zeiger (2004), a aquisição de um perfil espectral de absorção ocorre por meio do equipamento espectrofotômetro. Porém, há três tipos de modos de medição, sendo eles: transmissão, transflecção e reflexão difusa. O modo reflexão difusa é um dos mais utilizados, em que a luz é refletida e direcionada por um feixe largo e paralelo a superfície da amostra, sendo bem distribuída na esfera por meio de reflexos difusos, conforme ilustrado na Figura 2 (BRUKER, 2021).

Figura 2 – Representação de um espectrofotômetro NIR com modo reflexão difusa.



Fonte: Bruker, 2021.

A técnica NIR apresenta diversas vantagens de uso, principalmente por se tratar de medições rápidas, e ser um procedimento não destrutivo utilizado na caracterização de materiais, alcançando informações sem realizar tratamentos prévios nas amostras, e por possuir agilidade na aquisição de dados e na manipulação do equipamento. Além disso, não gera resíduos e não requerer reagentes químicos, o que torna a técnica econômica, sem causar poluição ambiental (UDDIN et al., 2020).

O NIR apresenta algumas recomendações, como a aplicação de análises multivariadas para aquisição de informações por meio de um numeroso conjunto de dados; o conhecimento prático de calibração e configuração do instrumento; a restrição de falhas na leitura das amostras devido a presença de resíduos na superfície; cuidados no posicionamento das amostras, e atenção na organização e descrição dos dados obtidos (SANDAK et al., 2016).

Os espectros obtidos no NIR não apresentam capacidade de interpretação direta das informações do material analisado, sendo necessário a calibração e validação multivariada, para que se tenha informações qualitativas e quantitativas dos dados espectrais (BOKOBZA, 1998). Em estudos qualitativos, a análise de componentes principais (PCA) é a mais utilizada, enquanto nas análises quantitativas, a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) é a multivariada mais aplicada (HEIN et al., 2017).

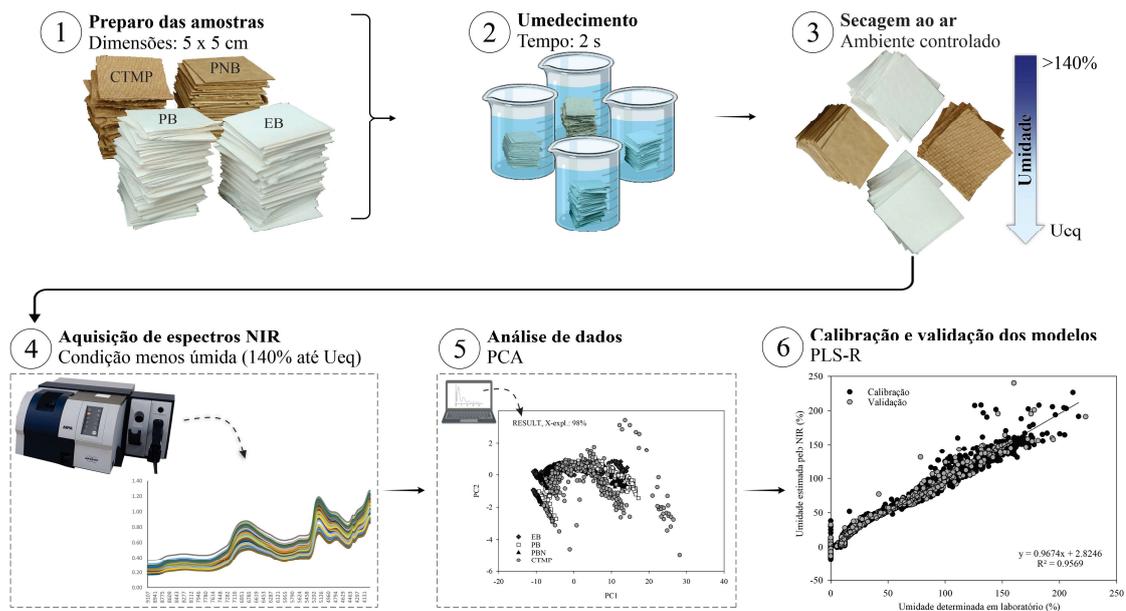
A análise de componentes principais (PCA) é um método que reduz o número de variáveis originais em componentes principais, ou seja, a PCA investiga as principais propriedades contidas nos espectros e as separa em agrupamentos com semelhanças únicas (SANDAK et al., 2016). Já a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) é considerada como a calibração padrão da espectroscopia NIR, normalmente utilizada para análises

quantitativas, no qual descreve variações em variáveis respostas, gerando modelos lineares com bons ajustes de correlação (PASQUINI, 2003).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Na Figura 3, apresenta-se o fluxograma das etapas realizadas no trabalho, no qual estão descritas a seguir.

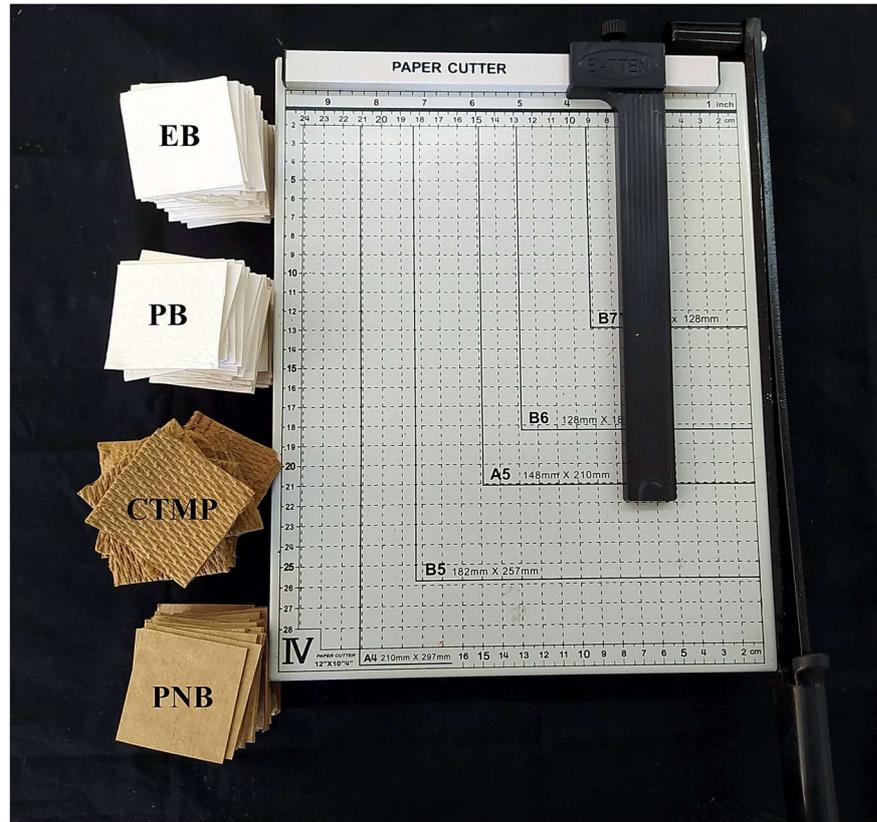
Figura 3 – Fluxograma das etapas realizadas no trabalho.



4.1 Obtenção e confecção dos corpos de prova

Folhas de polpa celulósica comercial com dimensões A4 (21 x 29,7 cm), foram investigadas. Na análise foram consideradas quatro tipos de folhas, variando em função de sua matéria-prima: *Eucalyptus* branqueado (EB), *Pinus* branqueado (PB), *Pinus* não branqueado (PNB), e quimiotermomecânica de *Pinus* (CTMP). Destas, foram confeccionados 156 corpos de prova, sendo 40 de EB, 46 de PB, 38 de PNB e 32 de CTMP, nas dimensões de 5 x 5 x 0,12 cm (comprimento, largura e espessura). As amostras foram dimensionadas utilizando uma guilhotina (Figura 4) e, em seguida, identificados com marcações a lápis.

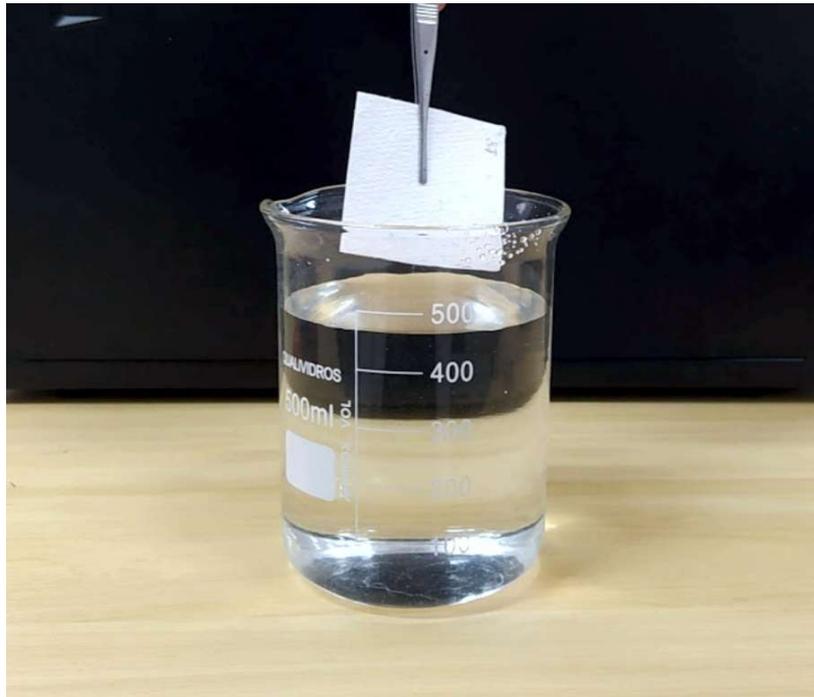
Figura 4 – Corpos de prova dos quatro tipos de polpas confeccionados utilizando guilhotina.



4.2 Procedimentos para determinação dos níveis de umidade

Os corpos de prova, na umidade de equilíbrio, foram utilizados para aquisição de massa em balança analítica de precisão. Em seguida, foram realizadas leituras de seus espectros no NIR. Posteriormente, foram umedecidos por meio de imersão em água utilizando um Becker e uma pinça (Figura 5) durante dois segundos. Assim, foi possível determinar a proporção de massa de fibras e água durante a secagem. Posteriormente, os corpos de prova foram dispostos em bandejas e submetidos à secagem ao ar em ambiente controlado, e a cada 10% da perda de massa de água foi realizado pesagem, seguida de leituras no NIR. Após as polpas atingirem a umidade de equilíbrio local (10%), estas foram secas em estufa a uma temperatura de 100°C por 6 horas para obtenção da massa anidra. A gramatura e o teor de sólido desses materiais foram avaliados nessas condições de umidade.

Figura 5 – Processo de umedecimento das polpas celulósicas.



4.3 Aquisição dos espectros no Infravermelho Próximo (NIR)

Os espectros de cada corpo de prova foram coletados diretamente na superfície dos materiais por meio do espectrômetro NIR com transformada de Fourier dotado de esfera de integração. O espectrômetro foi o Bruker, modelo MPA, com resolução espectral de 8 cm^{-1} , em modo de reflexão difusa, faixa de aquisição variando de 12.500 a 3.500 cm^{-1} com uma resolução espectral de 8 cm^{-1} e número de varreduras de 16 scans. O espectrômetro é acoplado a um computador responsável pelo armazenamento dos dados espectrais obtidos pelo programa OPUS, versão 7.5.

4.4 Análise multivariada dos dados

Os espectros coletados foram analisados pela estatística multivariada, com e sem adição de pré-tratamentos matemáticos, utilizando o software The Unscrambler versão 9.7 para realização das análises de componentes principais (PCA) e regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R). A PCA foi aplicada para reduzir a matriz espectral e discriminar os agrupamentos por etapas de secagem e tipo de polpa. Foi considerado quatro componentes

principais para o desenvolvimento do modelo global e para os modelos de cada polpa celulósica individualmente. Reduzindo então, a dimensão dos dados em poucas variáveis, sem perder as informações contidas nos espectros.

Para calibrar e validar os modelos de predição da umidade das polpas, foi utilizado a PLS-R, que correlaciona os valores estimados pelo NIR com os valores mensurados em laboratório, sendo os modelos desenvolvidos por validação cruzada e independente, além da transferência de calibração. Na validação cruzada, os espectros utilizados na calibração foram também empregues na validação do modelo, enquanto na validação independente, os espectros foram separados em lotes de calibração (60%) e validação (40%).

Na transferência de calibração, o modelo cruzado de um tipo de polpa foi validado com espectros de outra polpa comercial, fazendo com que o modelo passe a ser independente, mas com espectros de calibração e validação de bases distintas. Por exemplo, o modelo desenvolvido por validação cruzada para a polpa de *Eucalyptus* branqueado foi validado com a base espectral de PB, PNB e CTMP, respectivamente. A partir desta abordagem, pode-se analisar se o modelo de um tipo de polpa é capaz de apresentar robustez para predizer a umidade de outros tipos de celulose.

Os modelos foram ajustados utilizando quatro componentes principais (PCs), com finalidade de reduzir o erro padrão da validação cruzada e independente (RMSE_{cv} e RMSE_p), bem como aumentar seus respectivos coeficientes de determinação (R²_{cv} e R²_p), no qual indicam o grau de relação entre os valores mensurados e preditos, em que quanto mais próximo de 1, maior a robustez do modelo. No que se refere ao erro padrão da validação (RMSE) que mede a eficácia do modelo de calibração, este foi calculado conforme a Equação 1, enquanto a relação de desempenho do desvio padrão (RPD), foi obtida por meio da relação entre o desvio padrão dos valores de referência e o erro padrão da validação cruzada.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{Im} (y_i - \hat{y}_i)^2}{Im}} \quad (1)$$

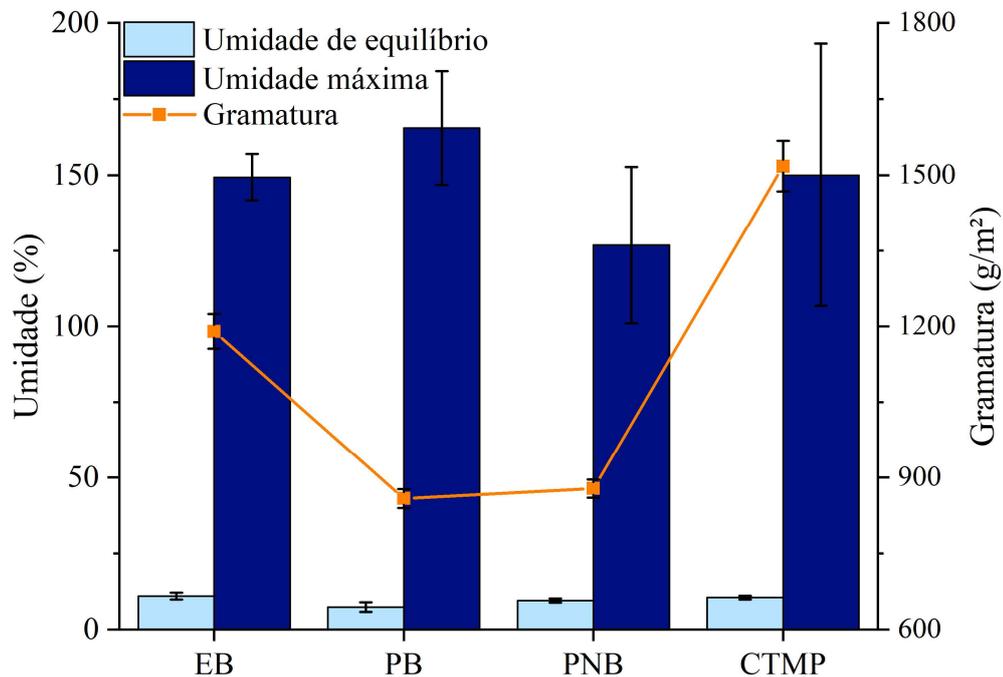
Em que y_i é o valor experimental, \hat{y}_i é a escala dos valores estimados e Im é o número de amostras (ROQUE et al., 2017).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Gramatura e umidade

A gramatura e umidade dos quatro tipos de polpas celulósicas são apresentados na Figura 6. Verifica-se que a polpa quimiotermomecânica de *Pinus* (CTMP) apresentou o maior valor de gramatura (1520 g/m^2), seguido do *Eucalyptus* branqueado (EB). Os menores valores foram observados nas polpas de *Pinus* branqueado (PB) e *Pinus* não branqueado (PNB), com 860 e 880 g/m^2 , respectivamente. Mulyadi et al. (2019), relatam que a variação da gramatura é diretamente influenciada pela proporção de fibras fornecidas na produção da polpa celulósica, ou seja, quanto mais fibras adicionadas durante a formação da polpa, maior será o valor da gramatura. Desta forma, a polpa CTMP apresenta maior quantidade de fibras em sua constituição, por isso o maior valor de gramatura.

Figura 6 – Comportamento da gramatura e umidade das polpas celulósicas.

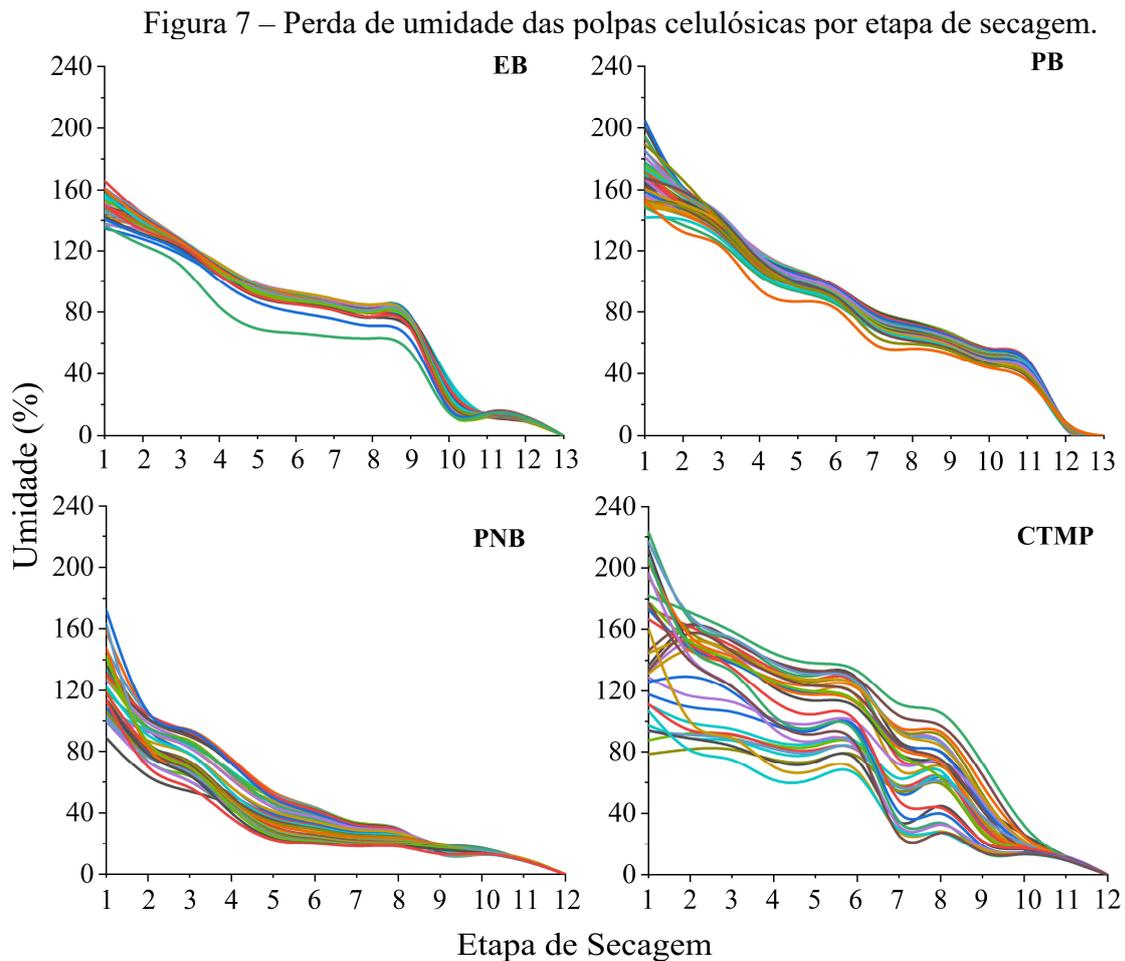


A umidade de equilíbrio das polpas celulósicas apresentou a mesma tendência de comportamento, com valores médios próximos a 10%. Na umidade máxima, a polpa PB expôs o percentual mais elevado de ganho de umidade, possivelmente devido a anatomia do *Pinus*, que tende a conter mais regiões amorfas em função do comprimento alongado dos traqueídes (MODES et al., 2019). A polpa EB e CTMP apresentaram a mesma dinâmica de sorção. Já os menores ganhos de umidade foram vistos para o PNB, podendo ser explicado pela sua

constituição química, que apresenta maiores teores de lignina residual, no qual possui propriedades hidrofóbicas, isso quando comparado com PB (ZANUNCIO; COLODETTE, 2011). A capacidade de ganho de umidade das polpas também pode ser influenciada pela prensagem, porosidade, refino, teor de finos, volume e superfície (ASSIS et al., 2018; VIEIRA et al., 2020).

5.2 Perda de umidade

Na Figura 7, são apresentados os gráficos de perda de massa de água conforme a etapa de secagem e a umidade para cada tipo de polpa celulósica. Verifica-se que as polpas apresentaram comportamento de secagem diferente. A secagem destas polpas pode ser influenciada por diversos fatores, dentre estes destacam-se a origem e anatomia da matéria-prima (ADEOYE et al., 2021).



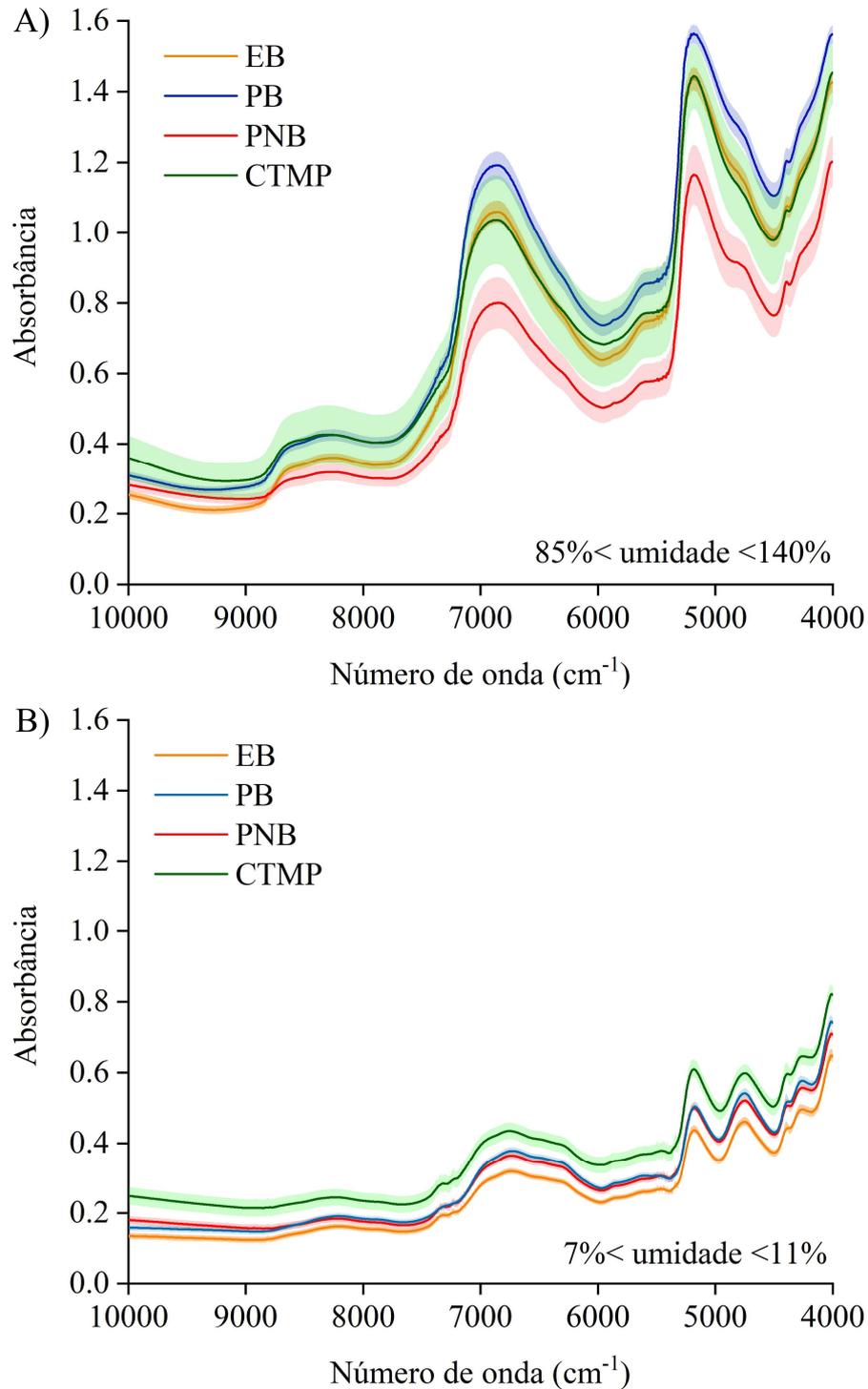
A polpa EB e PB apresentaram tendências semelhantes, por mais que tenha ocorrido redução abrupta da umidade de EB entre as etapas de secagem 9 e 10, saindo de uma condição de aproximadamente 80% de umidade e alcançando rapidamente 20% de massa de água. Esta tendência é associada ao processo de branqueamento das polpas, tornando-as homogêneas e com baixo teor de lignina, extrativos e hemiceluloses, desconstruindo então a parede celular e obtendo celulose mais pura (FONSECA et al., 2019; BARBOSA et al., 2018; HU et al., 2016). Com isso, a dessorção das polpas ocorre de forma padronizada.

Na polpa PNB foi exposto decaimento expressivo nas primeiras etapas de secagem, mas logo seguiu-se redução contínua de água até a umidade em equilíbrio. Por fim, a CTMP de *Pinus*, apresentou variações em sua perda de massa, por mais que as avaliações da massa de todas as polpas tenham sido realizadas no mesmo dia e nas mesmas condições climáticas. Este comportamento pode ter ocorrido devido a heterogeneidade dos corpos de prova deste tipo de polpa, suas respectivas superfícies que apresentavam rugosidade, bem como o procedimento de fabricação que foi pelo método quimiotermomecânico, enquanto as demais polpas foram obtidas pelo processo Kraft. Além das propriedades físicas, como gramatura, que apresentou valores superior aos outros tipos de polpa, conforme a Figura 6.

5.3 Assinaturas espectrais

As assinaturas espectrais das polpas celulósicas obtidas no NIR via esfera de integração são plotadas na Figura 8. Os espectros originais apresentaram determinada separação de acordo com o tipo de polpa, tendo valores de absorvância mais elevados na condição máxima de umidade, no qual variaram de 0.2 a 1.6 (Fig. 8A) e, menores valores de absorvância na umidade de equilíbrio, com variação de 0.1 a 0.8 (Fig. 8B). Na condição mais úmida, a polpa PB apresentou a maior banda de absorção, enquanto PNB teve comportamento inverso. Ao avaliar as bandas na umidade de equilíbrio, nota-se que CTMP expôs os picos mais elevados e a polpa EB os picos mais incipientes.

Figura 8 – Assinaturas espectrais por tipo de polpa celulósica na condição máxima de umidade (A) e na umidade de equilíbrio (B).



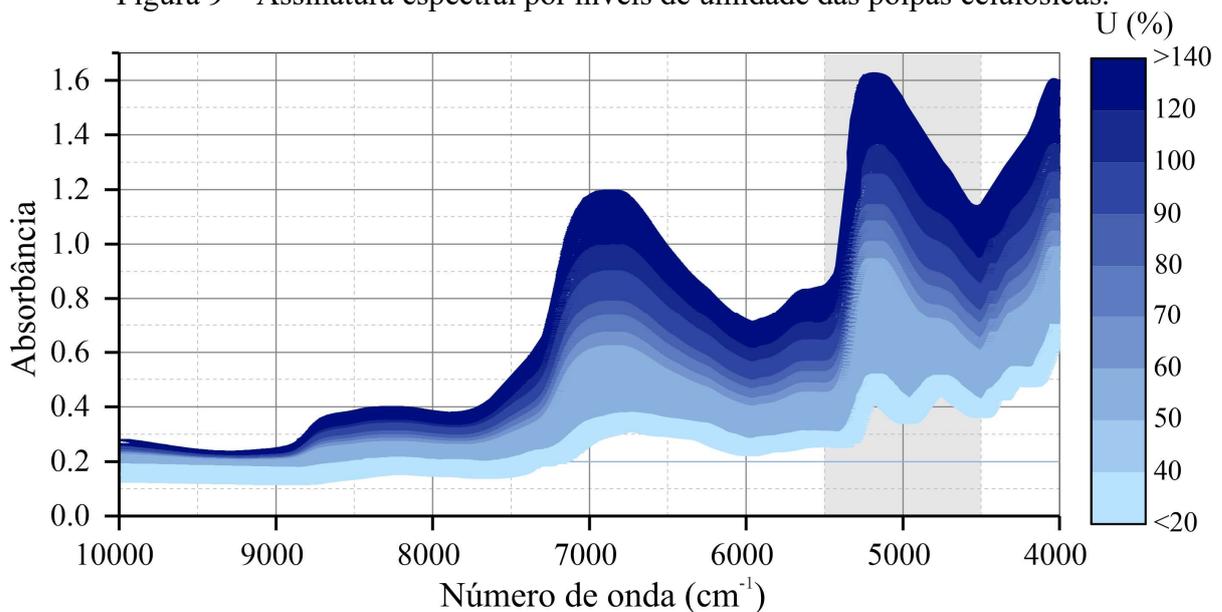
Estes aspectos são explicados em função do aumento da absorbância induzido pela maior quantidade de água, cujas interações com a radiação eletromagnética intensificam as vibrações correspondentes aos grupos hidroxílicos, que são mais presentes em umidades elevadas (AMARAL, 2018). Devido a isso, a maior absorbância observada em PB na condição

máxima de umidade e do CTMP na umidade de equilíbrio são justificadas, pois foram as polpas que apresentaram maiores umidades nas condições apresentadas, conforme demonstrado na Figura 7.

No estudo de Costa (2021), ao analisar a secagem de almofadas de celulose Kraft de *Pinus* sp. foi encontrado resultados próximos ao do presente estudo, em que os picos de absorção variaram de 0.2 a 1.7 na condição mais úmida e entre 0.05 e 0.5 na umidade de equilíbrio.

Na Figura 9 é possível observar o comportamento da assinatura espectral referente as polpas celulósicas em diferentes níveis de umidade, no qual houve redução da absorbância conforme ocorreu a dessorção de água nas polpas. O gradiente de variação do conteúdo de água foi de aproximadamente 140 até 7% de umidade.

Figura 9 – Assinatura espectral por níveis de umidade das polpas celulósicas.



Os espectros coletados com as polpas umedecidas, exibiram as maiores bandas de absorção no infravermelho próximo, com número de onda variando de 4.500 a 5.500 cm^{-1} . Conforme o material foi perdendo umidade para o ambiente, a absorção e as bandas espectrais foram reduzindo, até a massa anidra.

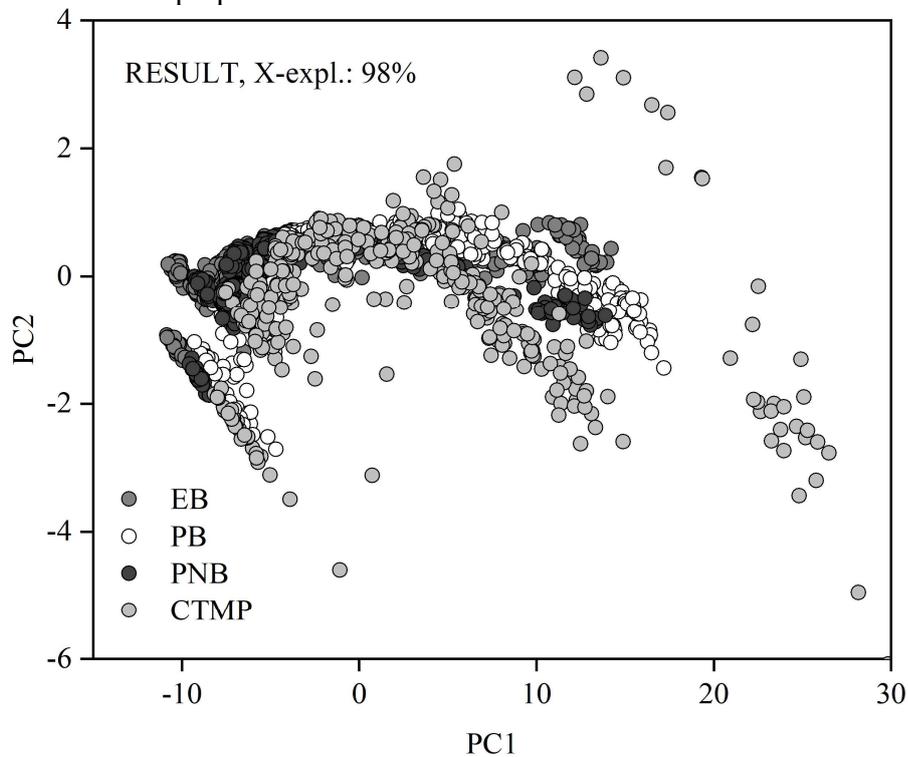
Segundo Nisgoski et al. (2016), o número de ondas está associado com a existência de determinadas moléculas. Bandas entre 5.200 e 5.050 cm^{-1} refere-se à água presente no material. Bandas entre 5.600 cm^{-1} e 5.400 cm^{-1} corresponde a ligações O-H / C-H, relativo à água em materiais celulósicos. Já as bandas de 7.000 a 6.800 cm^{-1} pode referir-se a variações do conteúdo de água (COSTA et al., 2019; SCHWANNINGER et al., 2011). Para Workman; Weyer (2007),

a banda entre 4.800 e 4.600 cm^{-1} se relaciona com ligações de deformação O-H em água. Assim, as bandas espectrais do presente estudo corroboram com os relatos abordados na literatura.

5.4 Análises de componentes principais (PCA)

Na Figura 10, é apresentado os scores (PC1 + PC2) do modelo global da análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em todas as amostras de celulose. Verifica-se que não houve distinção clara entre os quatro tratamentos analisados (EB: *Eucalyptus* branqueado; PB: *Pinus* branqueado; PNB: *Pinus* não branqueado e CTMP: quimiotermomecânica de *Pinus*). Exceto para algumas amostras de CTMP, que se distinguiram de forma clara das demais. No entanto, com os espectros sem pré-tratamento matemático, foi possível realizar combinações lineares correspondente as variáveis originais das amostras de polpas celulósicas, em que o somatório das componentes principais (CP1 + CP2) explica 98% da variação dos dados.

Figura 10 – Scores da PC1 e PC2 da análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em amostras de polpas celulósicas.

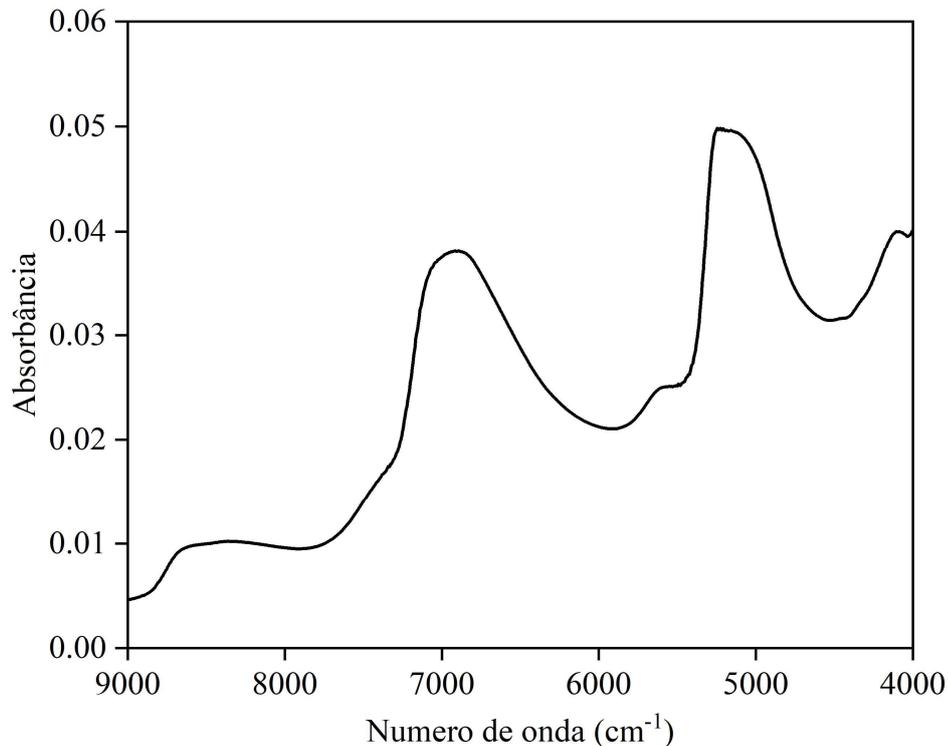


Algumas amostras da polpa CTMP de *Pinus* observadas no gráfico da PCA apresentaram-se separadas das demais. Esse comportamento ocorreu devido a presença de

maior conteúdo de água nestes corpos de prova. Resultados similares foram observados por Amaral et al. (2020) ao analisar espécimes de *Eucalyptus* em diferentes umidades, no qual as amostras mais úmidas foram mais dispersas que as amostras mais secas.

No plot dos loadings da análise de componentes principais global (Figura 11), é observado que houve semelhança com o comportamento das assinaturas espectrais, no qual o pico mais expressivo se deu a 0.05 de absorvância e entre o número de onda variando de 4.500 a 5.500 cm^{-1} , sendo esta banda espectral associada ao conteúdo de água das polpas, conforme citado no item anterior. O comportamento observado para os loadings foi reportado em outros trabalhos na literatura, apresentando as mesmas tendências entre as assinaturas espectrais das amostras e as novas variáveis.

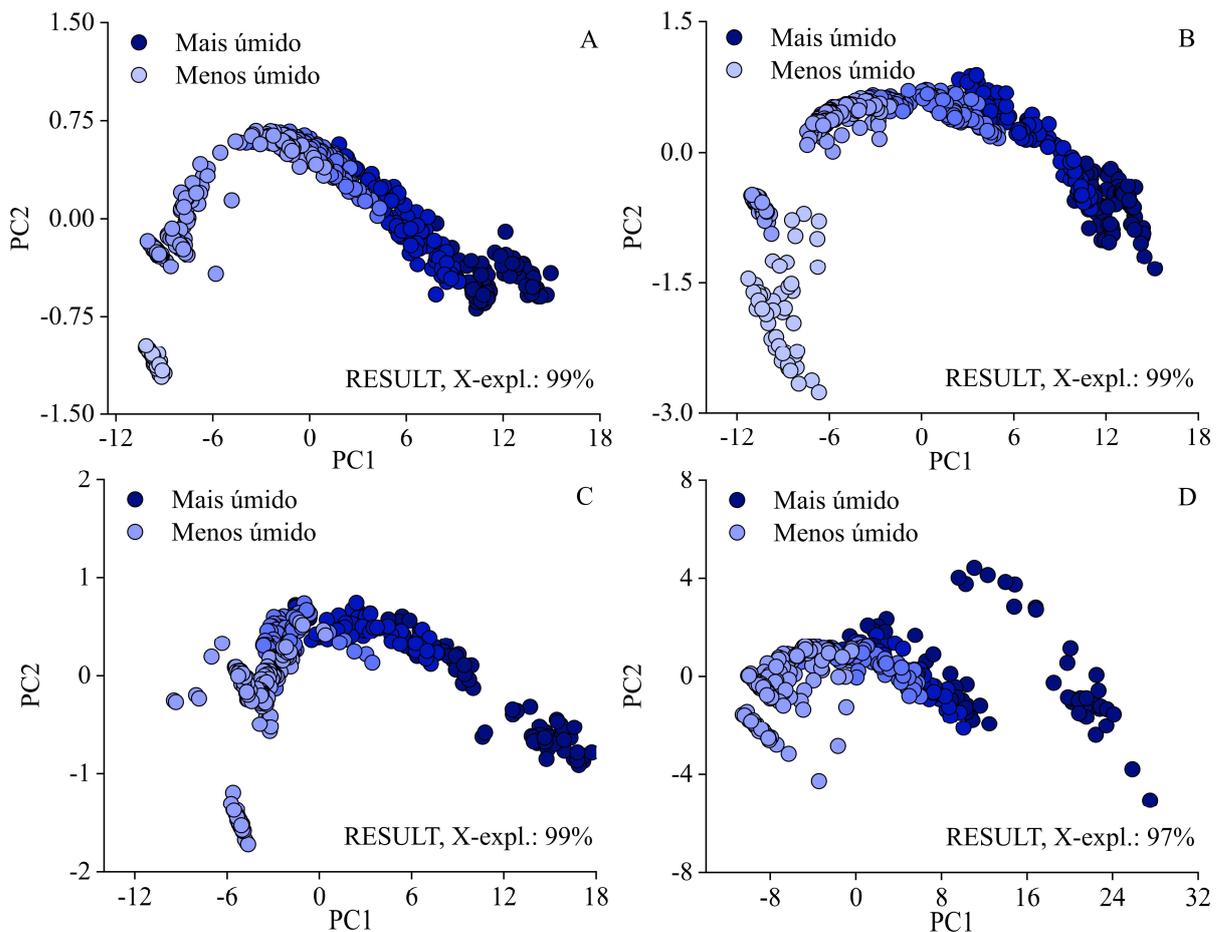
Figura 11 – Plot dos Loadings NIR com os picos significativos da PCA global.



Lestander; Rhén (2005) ao avaliarem a umidade da madeira de *Picea abies* (L.) Karst. na faixa de 10 a 50% por espectroscopia no NIR, observaram que os loadings obtidos a partir da correlação com a umidade seguiram a mesma tendência das assinaturas espectrais originais. Estes autores verificaram que tanto para os loadings quanto para os dados não processados, o comportamento espectral compreendido entre os picos localizados na faixa de 4.500 até 5.500 cm^{-1} e 6.700 até 7.200 cm^{-1} apresentou intensidade de absorvância semelhante, assim como observado no presente trabalho.

A Figura 12, apresenta os scores da análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em polpas celulósicas de EB (A), PB (B), PNB (C) e CTMP de *Pinus* (D). Foi verificado que houve a discriminação das etapas de secagem conforme o gradiente de umidade, com tendência de secagem do mais úmido para o menos úmido.

Figura 12 – Análise de componentes principais dos espectros no NIR medidos em polpas celulósicas de *Eucalyptus* branqueado (A), *Pinus* branqueado (B), *Pinus* não branqueado (C) e quimiotermomecânica de *Pinus* (D) por etapa de secagem.



Os três primeiros modelos explicaram 99% dos dados avaliados pelas componentes principais (CP1 + CP2), foram eles EB, PB e PNB. Entretanto, na polpa CTMP de *Pinus*, houve uma incipiência nos resultados, sendo 97% da variabilidade dos dados explicados. Mesmo assim, o modelo apresentou potencialidade satisfatória para distinguir as etapas de secagem. Assim, com a análise preliminar e visual dos dados espectrais foi possível observar uma tendência de separação das polpas avaliadas.

No estudo de Suthar; He (2021) também foi monitorado multiclasses de umidade. O estudo foi realizado em aparas de madeira, e por meio da análise de componente principal foi

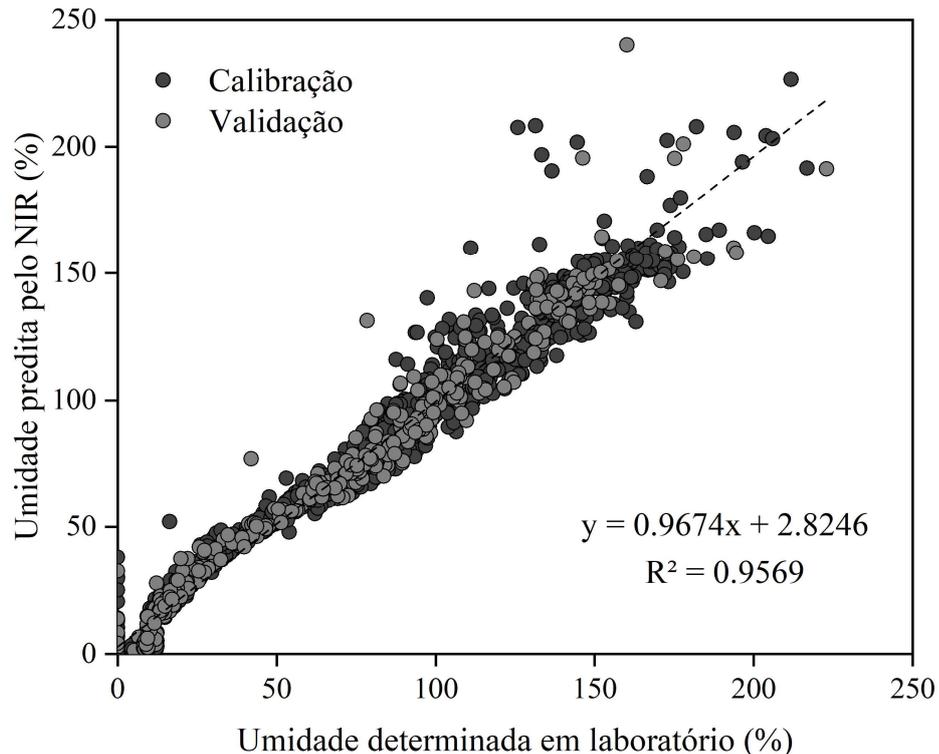
discriminado as diferenças de umidade dos materiais. Os resultados proporcionaram a criação de modelos robustos e sensíveis aos níveis de umidade, semelhante aos modelos desenvolvidos neste estudo.

Santos et al. (2020), aplicaram a análise exploratória (PCA) em espectros obtidos no NIR para discriminar espécimes de *Eucalyptus urophylla* x *Eucalyptus grandis* em diferentes estágios de secagem, e explicaram 99,90% da variação dos dados, sendo 99,41% explicado pela componente principal 1 (PC1) e 0,50% pela PC2.

5.5 Regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R)

Na Figura 13 é apresentado a relação entre a umidade determinada em laboratório e estimada pela espectroscopia NIR para polpas celulósicas comerciais por meio da PLS-R global. Observa-se que o valor do coeficiente de determinação obtido por validação independente foi elevado ($R^2_p = 0,956$), demonstrando que o modelo possui bons ajustes de correlação, sendo assim, os valores estimados pelo NIR e determinados em laboratório foram similares. No estudo de Costa et al. (2019), os valores de predição da umidade em polpa celulósica, também foram satisfatórios, com $R^2_p = 0,99$ e $RMSEP = 2,52\%$.

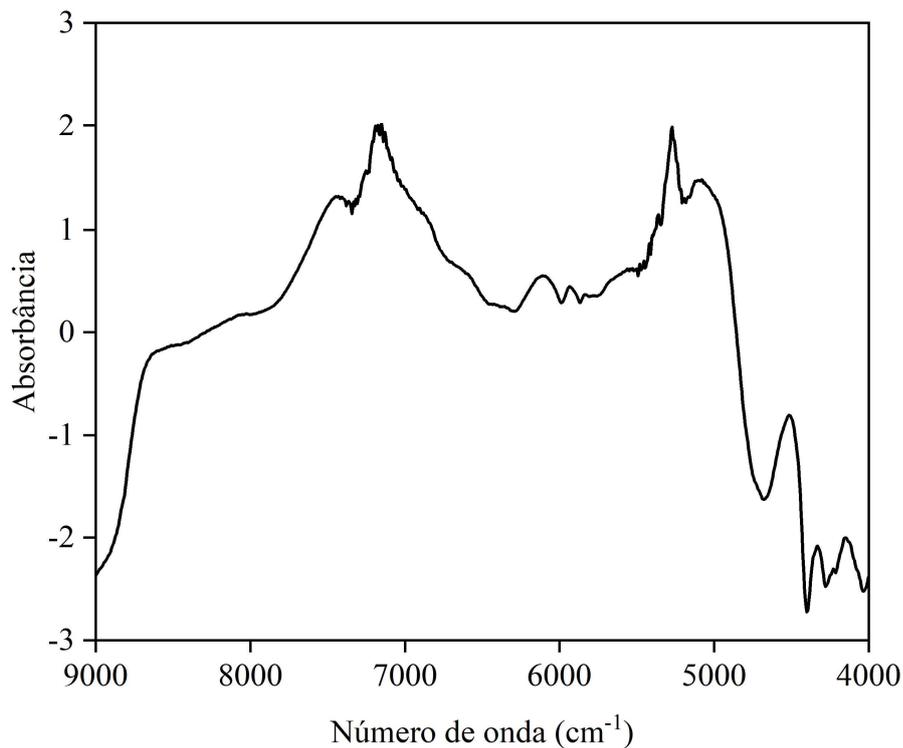
Figura 13 – Plot da PLS-R global por validação independente para estimativa da umidade de polpas celulósicas comerciais.



Segundo Honorato et al. (2007), o desenvolvimento do modelo global é importante para aumentar a robustez da calibração e da validação dos dados espectrais. Este inclui todas as possíveis fontes de variação esperada, tornando o modelo mais complexo, devido a sua maior dimensão e por envolver maiores possibilidades de situações.

Nos loadings da regressão dos mínimos quadrados parciais do modelo global (Figura 14) é observado que entre as bandas de 4.000 a 5.000 cm^{-1} e 8.000 a 9.000 cm^{-1} , a absorbância apresentou valores negativos, enquanto a banda de 5.000 até 8.000 cm^{-1} indicou valores positivos. Estas tendências de valores negativos e positivos também foram verificadas por Popescu; Popescu (2013) ao analisar as modificações e/ou degradação dos componentes da madeira de *Tillia cordata* pela técnica NIR. Os autores atribuíram as bandas com valores negativos as regiões cristalinas da celulose, enquanto as bandas com valores positivos foram associadas ao primeiro harmônico CAH em celulose.

Figura 14 – Plot dos Loadings NIR com os picos significativos da PLS-R global.



Segundo Mancini et al. (2018), os loadings são analisados para investigar quais as bandas espectrais e ligações químicas responsáveis pela separação das amostras. Assim, os maiores picos foram notados nas bandas 5.100 e 7.100 cm^{-1} aproximadamente, em que, para Santos (2010) a região de 7.142 cm^{-1} é atribuída a ligações de hidrogênio e ao alongamento O-

H da celulose, enquanto a região próxima a 5.263 cm^{-1} é associada ao alongamento das vibrações de água adsorvida.

Na Tabela 1, encontram-se os parâmetros dos modelos PLS-R com e sem adição de pré-tratamentos matemáticos para cada tipo de polpa celulósica. Os modelos foram obtidos por validação cruzada e independente, utilizando quatro variáveis latentes. Observa-se que os modelos aplicados aos espectros originais e tratados apresentaram bons ajustes de correlação, com coeficientes de determinação superiores a 0,89.

Tabela 1 – Parâmetros dos modelos PLS-R para determinação da umidade de polpas celulósicas comerciais com e sem adição de pré-tratamentos matemáticos.

Tratamento	Tipo	EB	PB	PNB	CTMP
ST	R ² _{cv}	0,988	0,976	0,976	0,934
	RMSE _{cv} (%)	5,17	7,67	5,52	13,83
	N _{cv}	520	598	456	384
	RPD _{cv}	9,29	6,53	6,54	3,91
	R ² _p (40%)	0,987	0,977	0,976	0,936
	RMSE _p (%)	5,57	7,59	5,6	14,06
	N _p	208	239	182	154
	RPD _p	8,75	6,66	6,53	3,96
1D	R ² _{cv}	0,988	0,976	0,976	0,934
	RMSE _{cv}	5,16	7,67	5,52	13,84
	R ² _p (40%)	0,988	0,977	0,975	0,941
	RMSE _p	5,17	7,62	5,96	13,96
2D	R ² _{cv}	0,989	0,978	0,972	0,898
	RMSE _{cv}	5,00	7,40	6,03	17,28
	R ² _p (40%)	0,988	0,970	0,969	0,898
	RMSE _p	5,16	8,65	6,44	18,35
SNV	R ² _{cv}	0,976	0,964	0,968	0,929
	RMSE _{cv}	7,34	9,45	6,42	14,44
	R ² _p (40%)	0,977	0,972	0,976	0,946
	RMSE _p	7,21	8,49	5,61	13,27
MSC	R ² _{cv}	0,977	0,964	0,958	0,945
	RMSE _{cv}	7,15	9,44	7,32	12,67
	R ² _p (40%)	0,978	0,966	0,957	0,946
	RMSE _p	7,13	9,00	7,45	13,30

R²_{cv}: Coeficiente de determinação para a validação cruzada. RMSE_{cv}: Erro médio quadrático para a validação cruzada. N_{cv}: número de amostras para a validação cruzada. RPD_{cv}: Relação de desempenho do desvio padrão para a validação cruzada. R²_p: Coeficiente de determinação para a predição. RMSE_p: Erro médio quadrático para a predição. N_p: número de amostras para a predição. RPD_p: Relação de desempenho do desvio padrão para a predição. ST: Sem tratamento. 1D: Primeira derivada. 2D: Segunda derivada. SNV: Standard normal variate. MSC: Multiplicative scatter correction.

Nos modelos sem pré-tratamento matemático, verificou-se que a polpa celulósica de *Eucalyptus* branqueado (EB) apresentou os maiores valores de correlação para validação cruzada ($R^2_{cv}= 0,988$) e predição ($R^2_p= 0,987$), bem como os menores valores de erro quadrático, $RMSE_{cv}= 5,17\%$ e $RMSE_p= 5,57\%$ respectivamente. Já a polpa quimiotermomecânica de *Pinus* (CTMP), apresentou os menores valores de determinação para validação cruzada ($R^2_{cv}= 0,934$) e predição ($R^2_p= 0,936$), possivelmente isso ocorreu em função das propriedades da polpa associado ao método de fabricação.

No estudo de Costa (2021), também foi desenvolvido modelos para estimar a secagem da celulose, no qual alcançou-se valores satisfatórios de determinação, tanto pela validação cruzada ($R^2_{cv}= 0,993$ e $RMSE_{cv}= 2,204$) quanto pela validação independente ($R^2_p= 0,990$ e $RMSE_p= 2,515$), valores próximos aos encontrados neste estudo.

Santos et al. (2020), ao analisarem a dessorção de água em madeiras de clones de *Eucalyptus* sp. por meio da espectroscopia NIR, obtiveram modelos aceitáveis para estimar a umidade, desenvolvendo o melhor modelo com $R^2_p= 0,96$ e $RMSE_p = 8,56\%$.

Amaral et al. (2020), avaliaram a umidade da madeira de *Eucalyptus* por meio do NIR com o auxílio da análise PLS-R, chegaram a modelos com $R^2_{cv} = 0,96$ e $RMSE_{cv} = 7,15\%$. Watanabe et al. (2011), utilizaram o NIR associado a PLS-R para estimar o teor de umidade da madeira verde de *Tsuga heterophylla*, e resultaram em regressão com $R^2= 0,93$ e $RMSE_p= 5,70\%$.

Conforme Pasquini (2003), modelos quantitativos com validação independente são os mais recomendados, pois os resultados apresentam valores mais realísticos, uma vez que, não dependem dos dados utilizados na construção do modelo e na otimização de seu tamanho.

Na relação de desempenho do desvio padrão (RPD), foi observado que os valores variaram de 3,91 a 9,29, sendo os menores resultados vistos para a polpa CTMP de *Pinus*. Os maiores valores foram notados na polpa EB. Williams; Sobering (1993) relatam que valores de RPD entre 3 e 5 indicam que os modelos são satisfatórios, enquanto para Fujimoto et al. (2008), quanto maior o valor RPD, mais confiáveis as predições. Desta maneira, os modelos atenderam aos requisitos de predição citados na literatura.

Nos parâmetros PLS-R com adição de pré-tratamento matemático, foi observado que a primeira derivada (1D) apresentou melhorias nos valores de correlação e no erro quadrático da predição da polpa EB e CTMP. O tratamento com segunda derivada (2D) foi mais eficaz na validação cruzada da polpa PB e na predição de EB. A variável normal padrão (SNV) propiciou melhorias na predição da CTMP e a correção de dispersão multiplicativa (MSC) na sua validação cruzada.

Conforme Siesler et al. (2002), faz-se necessário a aplicação de pré-tratamentos matemáticos para suavização e redução dos ruídos nos modelos, também conhecidos como outliers. Honorato et al. (2007), relatam que a derivada e o MSC são um dos principais pré-tratamentos aplicados em espectros obtidos no NIR. A primeira derivada elimina o deslocamento sistemático da linha de base. A segunda derivada remove variações lineares, enquanto o MSC reduz a quantidade de componentes principais, e melhora a linearidade do modelo.

Ruangkhasap et al. (2020), ao aplicarem a segunda derivada (2D) nos modelos de predição de umidade da madeira do gênero *Hevea*, obtiveram $R^2_p = 0,89$ e $RMSEP = 0,70\%$. Chen; Li (2020) também desenvolvendo modelos para estimar a umidade em madeira, alcançaram os melhores valores de correlação quando adicionaram o pré-tratamento SNV e MSC nos dados espectrais, obtendo R^2_p de 0,972 ($RMSEP = 1,65\%$) e 0,972 ($RMSEP = 1,66\%$), respectivamente.

Nas Figuras 15, 16, 17 e 18 são apresentados os plots da PLS-R por validação independente (A) e transferência de calibração (B) para cada tipo de polpa celulósica. Nota-se que ambos os modelos seguiram a linha de tendência e foi obtido valores significativos em seus respectivos coeficientes de determinação.

Figura 15 – Plot PLS-R com validação independente (A) e transferência de calibração (B) para a polpa de *Eucalyptus* branqueado.

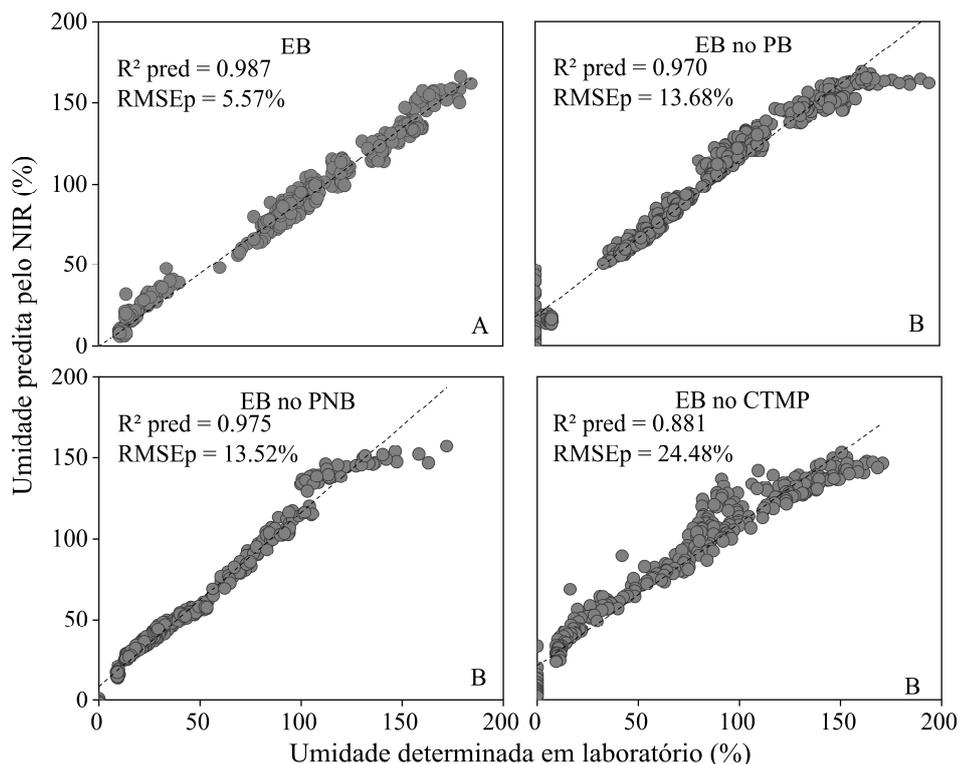


Figura 16 – Plot PLS-R com validação independente (A) e transferência de calibração (B) para a polpa de *Pinus* branqueado.

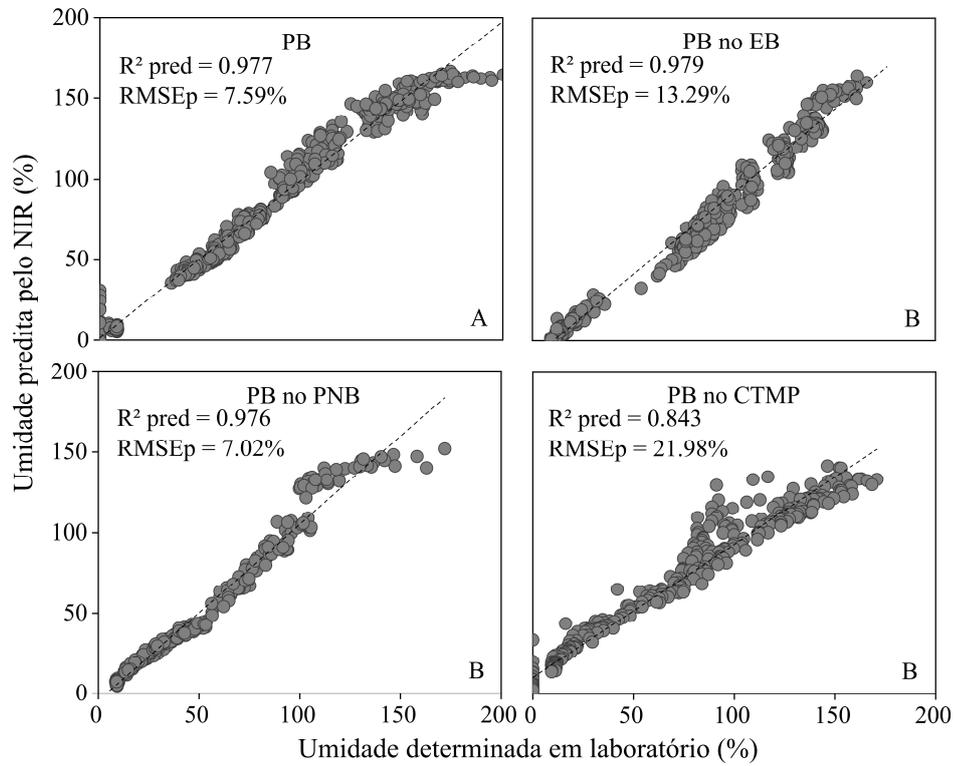


Figura 17 – Plot PLS-R com validação independente (A) e transferência de calibração (B) para a polpa de *Pinus* não branqueado.

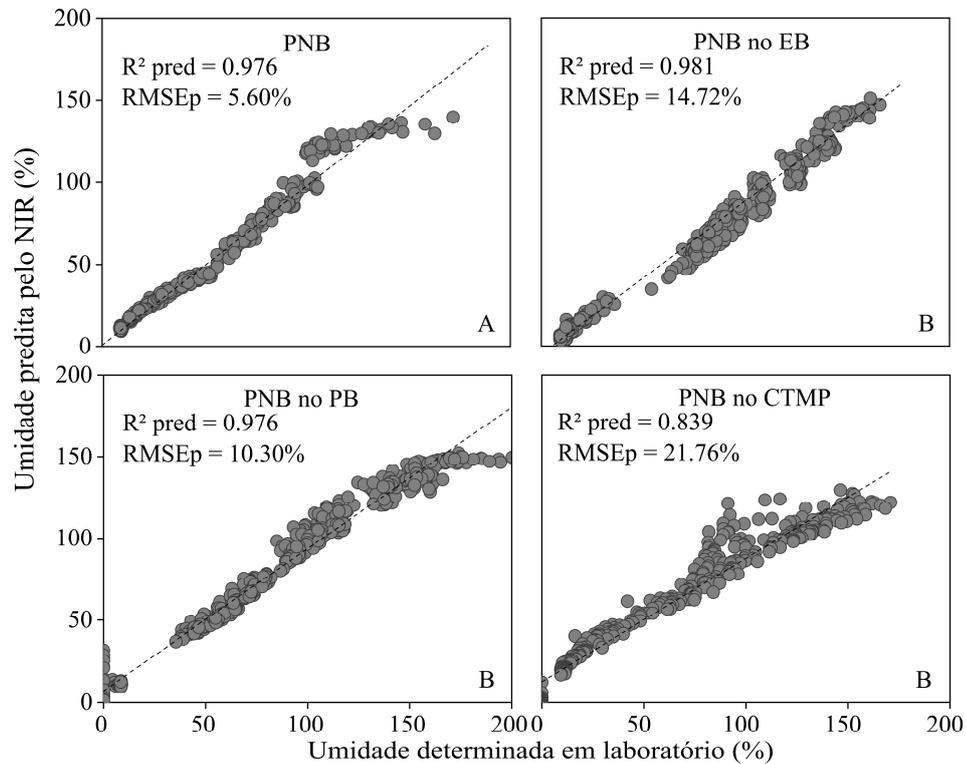
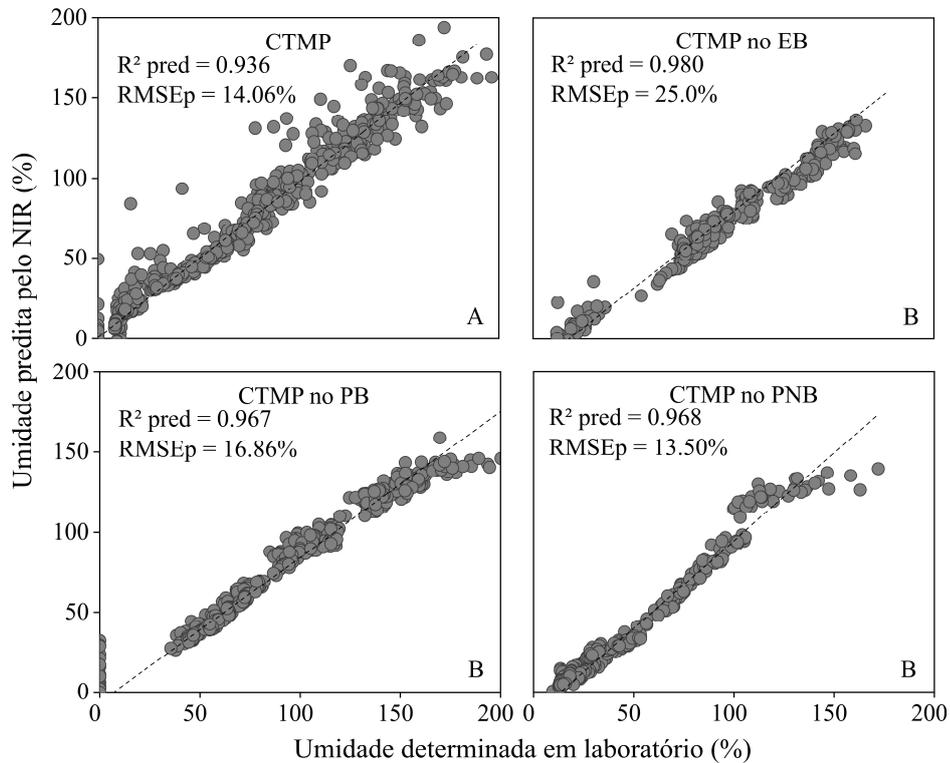


Figura 18 – Plot PLS-R com validação independente (A) e transferência de calibração (B) para a polpa quimiotermomecânica de *Pinus*.



A polpa EB apresentou melhor ajuste de correlação na validação independente ($R^2_p=0,9872$ e $\text{RMSEp}= 5,57\%$), enquanto PB, PNB e CTMP de *Pinus*, o R^2 foi maior quando se utilizou a transferência de calibração. Desta forma, ao utilizar um modelo por validação cruzada de um determinado tipo de celulose e validar com a base espectral de uma polpa celulósica distinta, são encontrados valores satisfatórios, gerando modelos independentes e robustos. Com isso, pode-se afirmar que a transferência de calibração apresentou resultados com alto padrão de similaridade para a predição de umidade das polpas celulósicas comerciais.

De acordo com os novos modelos gerados, percebe-se que o potencial de predição da polpa EB apresentou maior eficiência para estimar a umidade do PNB, por mais que seja de espécie e procedência diferente. Já os modelos utilizando PB, PNB e CTMP, apresentaram coeficiente de determinação mais elevado ao estimar a umidade do EB. Porém, todas as combinações apresentaram R^2_p satisfatório. Desta maneira, os resultados demonstraram que o tipo de polpa celulósica não influenciou nos modelos de predição da umidade por meio dos espectros no NIR.

Segundo Ni et al. (2021), o propósito da transferência é construir uma correlação entre os espectros registrados na calibração com os espectros aplicados na validação, a fim de que se

tornem próximos, promovendo a aplicação do modelo em vários campos, no caso deste estudo, para a predição de umidade em vários tipos de polpas celulósicas.

Os modelos desenvolvidos com os espectros NIR associado com a PLS-R apresentam robustez e eficácia para estimar a umidade de diferentes tipos de polpas celulósicas independentemente das condições do material. Deste modo, o potencial de uso da técnica NIR e da estatística multivariada, atuando como solução de várias lacunas presentes nos setores produtivos de grandes empresas de base florestal.

6 CONCLUSÃO

- A estimativa da umidade das polpas celulósicas comerciais, aplicando a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R), resultou em modelos adequados para monitorar em tempo real o comportamento higro-mecânico das polpas.
- Os modelos desenvolvidos utilizando a transferência de calibração apresentaram potencial para estimar a umidade de diferentes tipos de polpa celulósica.
- A obtenção dos modelos apresenta capacidade de resolução para problemas das empresas do setor de celulose, papel e embalagens quanto ao monitoramento da variação de umidade da matéria-prima.
- Com base nos resultados experimentais, a realização de novos estudos para avaliar se as tendências observadas nos modelos desenvolvidos terão robustez de prever a umidade dos produtos à base de celulose, como embalagens, podem potencializar a aplicação da técnica NIR para toda a cadeia produtiva.

7 REFERÊNCIAS

- ADEOYE, M. D.; LAWAL, A. T.; JIMOH, A. O.; ADELANI, A. K.; OJO, O. O.; NDUKWE, N. A.; SALAUDEEN, T.; ADEWUYI, S. Fascinating physical-chemical properties and fiber morphology of selected waste plant leaves as potential pulp and paper making agents. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 11, n. 6, p. 3061-3070, 2021.
- AMARAL, E. A.; SANTOS, L. M.; COSTA, E. V.; TRUGILHO, P. F.; HEIN, P. R. Estimation of moisture in wood chips by Near Infrared Spectroscopy. **Maderas. Ciencia y Tecnologia**, v. 22, n. 3, p. 291-302, 2020.
- AMARAL, E. A. **Estimativa da umidade em cavacos de madeira por espectroscopia no infravermelho próximo**. 2018. 58 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- ARRIEL, T. G.; RAMALHO, F. M. G.; LIMA, R. A. B.; SOUSA, K. I. R. D.; HEIN, P. R. G.; TRUGILHO, P. F. Developing near infrared spectroscopic models for predicting density of *Eucalyptus* wood based on indirect measurement. **Cerne**, v. 25, p. 294-300, 2019.
- ASSIS, T.; REISINGER, L. W.; PAL, L.; PAWLAK, J.; JAMEEL, H.; GONZALEZ, R. W. Understanding the effect of machine technology and cellulosic fibers on tissue properties—A review. **BioResources**, v. 13, n. 2, p. 4593-4629, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14929: Madeira –Determinação do teor de umidade de cavacos – Método por secagem em estufa. Rio de Janeiro, 2003.
- BARBOSA, B. M.; LINO, A. G.; FARIA, B. D. F. H.; AGUIAR, A. R.; GOMES, F. J. B.; SILVA, J. C.; COLODETTE, J. L. Addition of corn fiber xylan to eucalyptus and pinus pulp and its effect on pulp bleachability and strength. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**, v. 33, n. 3, p. 414-419, 2018.
- BARRÉ, J. B.; BOURRIER, F.; CÉCILLON, L.; BRANCHERIAU, L.; BERTRAND, D.; THÉVENON, M. F.; REY, F. Predicting mechanical degradation indicators of silver fir wooden strips using near infrared spectroscopy. **European journal of wood and wood products**, v. 76, n. 1, p. 43-55, 2018.
- BOKOBZA, L. Near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 6, n. 1, p. 3-17, 1998.
- BRACELPA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Relatório estatístico 2010/2011 da BRACELPA**. São Paulo, 2010.
- BRANCO, R. H.; SERAFIM, L. S.; XAVIER, A. M. Second generation bioethanol production: on the use of pulp and paper industry wastes as feedstock. **Fermentation**, v. 5, n. 1, p. 4, 2019.
- BRUKER. **Spectroscopy basics, Why FT-NIR spectroscopy?**. Disponível em: <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-nir_spectrometers/what-is-ft-nir-spectroscopy.html>. Acessado em: 26 jul. 21.
- CALONEGO, F. W.; BATISTA, W. R.; SEVERO, E. T. D.; SANTOS, J. E. G.; RIBAS, C. Avaliação do teor de umidade da madeira de *Eucalyptus grandis* por medidores elétricos resistivos. **Revista do Instituto Florestal**, São Paulo, v.18, n.único, p. 71-78, 2006.
- CHEN, J.; LI, G. Prediction of moisture content of wood using Modified Random Frog and Vis-NIR hyperspectral imaging. **Infrared Physics & Technology**, v. 105, p. 103225, 2020.

CONDAIR. **Umidificação e controle umidade em produção do papel e polpa**. 2019. Disponível em <<https://www.condair.com.br/humidificacion-humedad-papel-pulpa>>. Acesso em 16/10/2021.

COSTA, E. V. S.; ROCHA, M. F. V.; HEIN, P. R. G.; AMARAL, E. A.; SANTOS, L. M. D.; BRANDÃO, L. E. V. D. S.; TRUGILHO, P. F. Influence of spectral acquisition technique and wood anisotropy on the statistics of predictive near infrared-based models for wood density. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 26, n. 2, p. 106-116, 2018.

COSTA, L. R. **Production, characterization and application of cellulose fibers and nanofibrils and its classification by near infrared spectroscopy**. 2021. 152 p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

COSTA, L. R.; TONOLI, G. H. D.; MILAGRES, F. R.; HEIN, P. R. G. Artificial neural network and partial least square regressions for rapid estimation of cellulose pulp dryness based on near infrared spectroscopic data. **Carbohydrate polymers**, v. 224, p. 115186, 2019.

DINIZ, C. P.; GRATTAPAGLIA, D.; MANSFIELD, S. D.; FIGUEIREDO, L. F. A. Near-infrared-based models for lignin syringyl/guaiacyl ratio of *Eucalyptus benthamii* and *E. pellita* using a streamlined thioacidolysis procedure as the reference method. **Wood Science and Technology**, v. 53, n. 3, p. 521-533, 2019.

ESTOPA, R. A.; MILAGRES, F. R.; OLIVEIRA, R. A.; HEIN, P. R. G. NIR spectroscopic models for phenotyping wood traits in breeding programs of *Eucalyptus benthamii*. **Cerne**, v. 23, n. 3, p. 367-375, 2017.

FIŠEROVÁ, M.; ILLA, A.; MAHOLANYIOVA, M. Non-destructive analysis of Kraft pulp by NIR spectroscopy. **Cellulose Chemistry and Technology**, v. 48, n. 3-4, p. 181-187, 2014.

FONSECA, A. S.; PANTHAPULAKKAL, S.; KONAR, S. K.; SAIN, M.; BUFALINOF, L.; RAABE, J.; MIRANDA, I. P. A.; MARTINS, M. A.; TONOLI, G. H. D. Improving cellulose nanofibrillation of non-wood fiber using alkaline and bleaching pre-treatments. **Industrial Crops and Products**, v. 131, p. 203-212, 2019.

FRIDH, L.; ELIASSON, L.; BERGSTRÖM, D. Precision and accuracy in moisture content determination of wood fuel chips using a handheld electric capacitance moisture meter. **Silva Fennica**, v. 52, n. 5, p. 1, 2018.

FUJIMOTO, T.; KURATA, Y.; MATSUMOTO, K.; TSUCHIKAWA, S. Application of near infrared spectroscopy for estimating wood mechanical properties of small clear and full length lumber specimens. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 16, n.6, p. 529–537, 2008.

HANS, G.; ALLISON, B. On-line characterization of wood chip brightness and chemical composition by means of visible and near-infrared spectroscopy. **Holzforschung**, v. 75, n 11, p. 989–1000, 2021.

HEIN, P. R.G.; PAKKANEN, H.; SANTOS, A. A. Challenges in the use of Near Infrared Spectroscopy for improving wood quality: A review. **Forest Systems**, v. 26, 2017.

HONORATO, F. A.; BARROS NETO, B. D.; MARTINS, M. N.; GALVÃO, R. K. H.; PIMENTEL, M. F. Transferência de calibração em métodos multivariados. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1301-1312, 2007.

HU, G.; FU, S.; LIU, H.; LUCIA, L. A. The role of absorbed hemicelluloses on final paper properties and printability. **Fibers and Polymers**, v. 17, n. 3, p. 389-395, 2016.

IBÁ - Industria Brasileira de Árvores. **Relatório IBÁ 2020**. São Paulo. 2020.

INAGAKI, T.; SCHWANNINGER, M.; KATO, R.; KURATA, Y.; THANAPASE, W.; PUTHSON, P.; TSUCHIKAWA, S. *Eucalyptus camaldulensis* density and fiber length estimated by near-infrared spectroscopy. **Wood Science and Technology**, v. 46, n. 1-3, p. 143-155, 2012.

JOHN, M. J.; THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. **Carbohydr Polym**, v. 71, n. 8, p. 343-364, 2008.

KYYRÖ, S.; ALTGEN, M.; SEPPÄLÄINEN, H.; BELT, T.; RAUTKARI, L. Effect of drying on the hydroxyl accessibility and sorption properties of pressurized hot water extracted wood. **Wood Science and Technology**, v. 55, p. 1203–1220, 2021.

LACHOWICZ, H.; WRÓBLEWSKA, H.; WOJTAN, R.; SAJDAK, M. The effect of tree age on the chemical composition of the wood of silver birch (*Betula pendula* Roth.) in Poland. **Wood Science and Technology**, v. 53, n. 5, p. 1135-1155, 2019.

LESTANDER, T. A.; RHÉN, C. Multivariate NIR spectroscopy models for moisture, ash and calorific content in biofuels using bi-orthogonal partial least squares regression. **Analyst**, v. 130, n. 8, p. 1182-1189, 2005.

LIANG, L.; FANG, G.; WEI, L.; HAN, S.; DENG, Y.; ZHU, B.; WU, T. Prediction of strength properties of poplar alkaline peroxide mechanical pulp using near infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Vibrational Spectroscopy**, p. 103070, 2020.

LOMBARDI, L. R.; LUIZ, A. C. Avaliação da sulfidez do licor branco na qualidade da celulose Kraft. **O Papel**, São Paulo, v. 78, n. 7, p. 76-80, 2017.

MANCINI, L. T.; RAMALHO, F. M. G.; TRUGILHO, P. F.; HEIN, P. R. G. Estimation of total extractive content of wood from planted and native forests by near infrared spectroscopy. **iForest-Biogeosciences and Forestry**, v. 14, n. 1, p. 18, 2020.

MANCINI, M.; RINNAN, Å.; PIZZI, A.; MENGARELLI, C.; ROSSINI, G.; DUCA, D.; TOSCANO, G. Near infrared spectroscopy for the discrimination between different residues of the wood processing industry in the pellet sector. **Fuel**, v. 217, p. 650-655, 2018.

MODES, K. S.; LUDWIG, R. L.; VIVIAN, M. A.; STOLBERG, J. Wood quality of *Pinus patula* Schltdl & Cham for the pulp production. **Revista Árvore**, v. 43, n. 2, p. 1-9, 2019.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. I. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276, n. 1, p. 1-24, 2000.

MULYADI, A. F.; KUMALANINGSIH, S.; SUPARTO, R. The making of eco-friendly manila paper by utilizing nata de coco as additional material. **International Journal of Recent Technology and Engineering**, v. 8, n. 3, p. 7699-7704, 2019.

NI, L.; CHEN, H.; HONG, S.; ZHANG, L.; LUAN, S. Near infrared spectral calibration model transfer without standards by screening spectral points with scale invariant feature transform from master samples spectra. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 260, p. 119802, 2021.

NISGOSKI, S.; SCHARDOSIN F. Z.; FRANÇA, R. F.; MUÑIZ, G. I. B. Uso do NIR na discriminação da madeira e carvão de 20 espécies do Mato Grosso, Brasil. **Los bosques y el futuro**. 1. ed. Santiago del Estero: Universidad Nacional de Santiago del Estero – UNSE, 2018. cap. 3, p. 21-30.

NISGOSKI, S.; KLOCK, U.; BATISTA, F. R. R.; SCHARDOSIN, F. Z.; CONSALTER, R.; MOTTA, A. C. V. Uso do NIR na discriminação de árvores em diferentes adubações com base nos espectros da madeira e da casca. **Revista Ciência da Madeira** (Brazilian Journal of Wood Science), Pelotas, v. 7, n. 2, p. 100-110, 2016.

PARRA, R. G.; QUIÑONES, J. G. R.; EQUIHUA, R. O.; PRADO, J. J. R.; DUEÑAS, R. S.; PARRA, A. C. Calidad de pulpa Kraft de *Pinus pseudostrabus* L. obtenida a partir de astilla industrial. **Madera y bosques**, v. 24, n. 2, 2018.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian chemical society**, v. 14, p. 198-219, 2003.

PEREIRA, H., SANTOS, A. J. A.; ANJOS, O. Fibre morphological characteristics of Kraft pulps of *Acacia melanoxylon* estimated by NIR-PLS-R models. **Materials**, v. 9, n. 1, p. 1-9, 2016.

PÖNNI, R.; RAUTKARI, L.; HILL, C. A.; VUORINEN, T. Accessibility of hydroxyl groups in birch kraft pulps quantified by deuterium exchange in D₂O vapor. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1217-1226, 2014.

POPESCU, C. M.; POPESCU, M.C. A near infrared spectroscopic study of the structural modifications of lime (*Tilia cordata* Mill.) wood during hydro-thermal treatment. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 115, p. 227-233, 2013.

RAMADEVI, P.; MEDER, R.; VARGHESE, M. Rapid estimation of kraft pulp yield and lignin in *Eucalyptus camaldulensis* and *Leucaena leucocephala* by diffuse reflectance near-infrared spectroscopy (NIRS). **Southern Forests**, v. 72, n. 2, p. 107-111, 2010.

RAMALHO, F. M.; ANDRADE, J. M.; HEIN, P. R. Rapid discrimination of wood species from native forest and plantations using near infrared spectroscopy. **Forest Systems**, v. 27, n. 2, p. 4, 2018.

ROQUE, J. V.; DIAS, L. A. S.; TEÓFILO, R. F. Multivariate calibration to determine phorbol esters in seeds of *Jatropha curcas* L. using near infrared and ultraviolet spectroscopies. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, p. 1506-1516, 2017.

RUANGKHASAP, S.; NOYPITAK, S.; NOKNOI, W.; TERDWONGWORAKUL, A. Non-destructive assessment of moisture content and modulus of rupture of sawn timber *Hevea* wood using near infrared spectroscopy technique. **In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, 2020. p. 012065.

SAMISTRARO, G.; MUNIZ, G. I. B.; PERALTA-ZAMORA, P.; CORDEIRO, G. A. Previsão das propriedades físicas do papel Kraft por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1422-1425, 2009.

SANDAK, J.; SANDAK, A.; MEDER, R. Assessing trees, wood and derived products with near infrared spectroscopy: hints and tips. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 24, n. 6, p. 485-505, 2016.

SANTOS, A. J. A.; ANJOS, O.; PEREIRA, H. Estimation of *Acacia melanoxylon* unbleached Kraft pulp brightness by NIR spectroscopy. **Forest Systems**, v. 24, n. 2, p. 1-6, 2015.

SANTOS, E. O.; SILVA, A. M. S.; FRAGOSO, W. D.; PASQUINI, C.; PIMENTEL, M. F. Determination of degree of polymerization of insulating paper using near infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Vibrational Spectroscopy**, v. 52, n. 2, p. 154-157, 2010.

SANTOS, L. M., AMARAL, E. A., NIERI, E. M., COSTA, E. V. S., TRUGILHO, P. F., CALEGÁRIO, N., HEIN, P. R. G. Estimating wood moisture by near infrared spectroscopy: Testing acquisition methods and wood surfaces qualities. **Wood Material Science & Engineering**, p. 1-8, 2020.

SANTOS, L. M. **Monitoramento da dessorção de água na madeira por espectroscopia no infravermelho próximo**. 2017. 56 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira) – Universidade Federal de Lavras, Lavras.

SCHIMLECK, L. R.; MATOS, J. L. M.; TRIANOSKI, R.; PRATA, J. G. Comparison of methods for estimating mechanical properties of wood by NIR spectroscopy. **Journal of Spectroscopy**, v. 2018, 2018.

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

SHROTRI, A.; KOBAYASHI, H.; FUKUOKA, A. Cellulose depolymerization over heterogeneous catalysts. **Accounts of Chemical Research**, v. 51, n. 3, p. 761-768, 2018.

SHUKLA, S. R.; SHASHIKALA, S.; SUJATHA, M. Non-destructive estimation of fibre morphological parameters and chemical constituents of *Tectona grandis* Lf wood by near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 29, n. 3, p. 168-178, 2021.

SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, H. M. **Near-infrared spectroscopy: principles, instruments, applications**. John Wiley & Sons, 2002.

SILVA, C. A. F.; BUENO, J. M.; NEVES, M. R. A indústria de celulose e papel no Brasil. **Guia ABTCP Fornecedores & fabricantes celulose e papel**, p. 20-32, 2015.

SUN, B. L.; CHAI, Y. B.; HUANG, A. M.; LIU, J. L.. Application of NIR spectroscopy to estimate of MFA and fiber length of *Neosinocalamus affinis*. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, v. 31, n. 1, p. 3251-3255, 2011.

SUTHAR, K.; HE, Q. P. Multiclass Moisture Classification in Woodchips Using IIoT Wi-Fi and Machine Learning Techniques. **Computers & Chemical Engineering**, p. 107445, 2021.

TAIZ, Lincoln; ZEIGER, Eduardo. **Fisiologia Vegetal**. Porto Alegre: Artmed, 2004. 719 p.

TERDWONGWORAKUL, A.; PUNSUWAN, V.; THANAPASE, W.; TSUCHIKAWA, S. Rapid assessment of wood chemical properties and pulp yield of *Eucalyptus camaldulensis* in Thailand tree plantations by near infrared spectroscopy for improving wood selection for high quality pulp. **Journal of Wood Science**, v. 51, n. 2, p. 167-171, 2005.

TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; SILVA, M. A. P.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose micro/nanofibres from *Eucalyptus* Kraft pulp: preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 80-88, 2012.

TSUCHIKAWA, S.; SCHWANNINGER, M. A review of recent near-infrared research for wood and paper (Part 2). **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 48, n. 7, p. 560-587, 2013.

TYSON, J. A.; SCHIMLECK, L. R.; AGUIAR, A. M.; ABAD, J. I. M.; REZENDE, G. D.; OTÁVIO FILHO, M. Development of near infrared calibrations for physical and mechanical properties of *Eucalyptus* pulps of mill-line origin. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 20, n. 2, p. 287-294, 2012.

UDDIN, M. N.; FERDOUS, T.; ISLAM, Z.; JAHAN, M. S.; QUAIYYUM, M. A. Development of chemometric model for characterization of non-wood by FT-NIR data. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 5, n. 3, p. 196-203, 2020.

- VIEIRA, J. C.; MENDES, A. O.; CARTA, A. M.; GALLI, E.; FIADEIRO, P. T.; COSTA, A. P. Impact of embossing on liquid absorption of toilet tissue papers. **BioResources**, v. 15, n. 2, p. 3888-3898, 2020.
- WATANABE, K.; MANSFIELD, S. D.; AVRAMIDIS, S. Application of near-infrared spectroscopy for moisture-based sorting of green hem-fir timber. **Journal of wood science**, v. 57, n. 4, p. 288-294, 2011.
- WILLIAMS, P. C.; SOBERING, D. C. Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 1, n. 1, p. 25-33, 1993.
- WORKMAN, J., & WEYER, L. **Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy**. CRC Press. 2007.
- YANG, H.; LIU, Y.; XIONG, Z.; LIANG, L. Rapid determination of holocellulose and lignin in wood by near infrared spectroscopy and kernel extreme learning machine. **Analytical Letters**, v. 53, n. 7, p. 1140-1154, 2020.
- YU, H.; LIANG, Y.; LIANG, H.; ZHANG, Y. Recognition of wood surface defects with near infrared spectroscopy and machine vision. **Journal of Forestry Research**, v. 30, n. 6, p. 2379-2386, 2019.
- YU, L.; LIANG, Y.; ZHANG, Y.; CAO, J. Mechanical properties of wood materials using near-infrared spectroscopy based on correlation local embedding and partial least-squares. **Journal of Forestry Research**, v. 31, n. 3, p. 1053-1060, 2020.
- ZAMPINI, E. F.; OLIVEIRA, W. A. Potential benefit for production management of a pulp and paper company from using an ft-nir analyzer. **Independent Journal of Management & Production**, v. 11, n. 5, p. 1685-1695, 2020.
- ZANUNCIO, A. J. V.; COLODETTE, J. L. Teores de lignina e ácidos urônicos na madeira e polpa celulósica de eucalipto. **Revista Árvore**, v. 35, n. 2, p. 341-347, 2011.