



**LUANA TEIXEIRA MANCINI**

**ESTIMATIVA DO TEOR DE EXTRATIVOS DA MADEIRA  
POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO**

**LAVRAS – MG  
2018**

**LUANA TEIXEIRA MANCINI**

**ESTIMATIVA DO TEOR DE EXTRATIVOS DA 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.

**Orientador**

Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein

**Co-orientador**

Dr. Paulo Fernando Trugilho

**LAVRAS – MG  
2018**

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

Mancini, Luana Teixeira.

Estimativa do teor de extrativos da madeira por espectroscopia  
no infravermelho próximo / Luana Teixeira Mancini. - 2018.  
52 p. : il.

Orientador(a): Paulo Ricardo Gherardi Hein.

Coorientador(a): Paulo Fernando Trugilho.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2018.

Bibliografia.

1. Espectroscopia no NIR. 2. Madeira. 3. Extrativos totais. I.  
Gherardi Hein, Paulo Ricardo. II. Trugilho, Paulo Fernando. III.  
Título.

**LUANA TEIXEIRA MANCINI**

**ESTIMATIVA DO TEOR DE EXTRATIVOS DA 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 03 de maio de 2018.

Profa. Dra. Eliane Cristina de Resende

IFMG – Campus Bambuí

Profa. Dra. Ana Carolina Maioli Campos Barbosa

UFLA

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein

UFLA

Prof. Dr. Paulo Ricardo Gherardi Hein  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2018**

*Aos meus pais, Salete e Heliodalvo, e à minha irmã, Daiana, pela compreensão e amor infinito, e a todos que me apoiam e que, de perto ou de longe, tornaram essa caminhada mais feliz!*

**DEDICO**

## AGRADECIMENTO

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por todas as oportunidades destinadas a mim, por ser minha força nos momentos de fraqueza, minha inspiração nos bons momentos, meu guia nos momentos de decisões e por suas mãos divinas terem me conduzido até aqui.

Agradeço aos meus pais, Salete e Heliodalvo, por todo o apoio, amor e pelas mãos estendidas nas horas de dificuldades. Em especial, agradeço também a minha irmã Daiana, em quem sempre me espelhei, que vibra com minhas vitórias como se fossem suas. Vocês são minha base! Todo meu amor e gratidão.

Aos meus avós pelas orações diárias, pelo carinho, pelas palavras de conforto, de apoio e por todo amor. E aos meus tios e primos que, mesmo distantes, estão sempre torcendo pelo meu sucesso.

Um agradecimento especial ao meu orientador, Professor Paulo Hein, que acreditou em mim na realização deste trabalho e foi sempre um grande apoio. Obrigada pelos ensinamentos, pela paciência, pelas conversas e por ser mais que um orientador, ser um amigo.

Agradeço a Universidade Federal de Lavras, em especial ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia da Madeira, pela oportunidade de realização do mestrado. E a todos os professores e funcionários da CTM pelos conhecimentos compartilhados, pela amizade e por me fazerem crescer pessoal e profissionalmente.

Aos meus amigos, aos antigos e aos que conheci durante este período do mestrado, em especial agradeço a Fernanda Maria, que desde o início esteve presente e tem grande participação neste trabalho. E à Jessica, Luana Maria, Anna Carolina e Lívia, pelas ajudas na realização do mesmo. Agradeço também aos amigos ingressantes em 2016/2, pelo companheirismo e amizade, por dividirmos as angústias e alegrias, vocês tornaram tudo mais leve e feliz.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos. E ao CNPq e FAPEMIG pela ajuda financeira nos projetos.

Enfim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho e todos que torceram pela minha formação.

Muito obrigada!

## RESUMO

A madeira é uma matéria prima abundante e renovável e, devido suas propriedades, tem sido apontada como a principal fonte para manufatura de diversos produtos. No entanto, a caracterização química desse material visando uso racional é realizada, normalmente, a partir de processos demorados e onerosos, sendo necessária a busca por soluções mais rápidas, técnica e economicamente viáveis. A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) é uma técnica que vem sendo aplicada em diferentes áreas para monitoramento *in-line* das características de diversos materiais orgânicos. Trata-se de um método rápido, que requer mínima preparação da amostra e que, associado à estatística multivariada, pode gerar resultados precisos e rápidos (30 segundos). Sendo assim, o objetivo deste estudo foi associar a espectroscopia no NIR e análise multivariada a fim de desenvolver modelos matemáticos capazes de monitorar o teor de extrativos totais da madeira, com base em assinaturas espectrais de madeira maciça e em pó. Para isso, amostras de madeiras provenientes de floresta nativa (*Cedrela* sp., *Jacaranda* sp., *Apuleia* sp. e *Aspidosperma* sp.) e clones de híbridos de *Eucalyptus* provenientes de plantios comerciais foram analisadas. Os espectros foram adquiridos na superfície radial da madeira maciça e, após processamento do material, na madeira em pó, utilizando dois métodos de aquisição espectral: esfera de integração e fibra ótica. As análises químicas foram realizadas por método normatizado para quantificação do teor de extrativos totais da madeira, que faz uso de uma sequência de extração: tolueno/etanol (2:1), etanol puro e água quente. Análise de componentes principais (PCA) foi realizada nos espectros a fim de agrupar as diferentes espécies ou grupos de madeiras. Regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R) foi realizada para ajustar modelos, correlacionando as assinaturas espectrais no NIR com os valores de extrativos totais determinados em laboratório. Por meio da PCA, a melhor separação das amostras foi obtida a partir dos espectros da madeira maciça medidos via esfera de integração. Os modelos da PLS-R global desenvolvidos com base nos espectros obtidos por esfera de integração em madeira maciça ( $R^2_{cv} = 0,87$  e  $RMSECV = 1,08\%$ ) e em madeira em pó ( $R^2_{cv} = 0,85$  e  $RMSECV = 1,19\%$ ) apresentaram resultados satisfatórios para predição do teor de extrativos. A validação independente desses modelos foi realizada com 25% das amostras e apresentou  $R^2_p = 0,93$  e  $RMSEP = 0,95\%$  (para madeira maciça) e  $R^2_p = 0,87$  e  $RMSEP = 1,40\%$  (para madeira em pó). Os resultados mostram que a esfera de integração é o método de aquisição espectral mais indicado na medição dos espectros no NIR para estimativa do teor de extrativos da madeira. Houve pequena diferença nas estatísticas dos modelos gerados com espectros de madeira maciça e em pó, mas ambos resultados são satisfatórios, sendo que do ponto de vista operacional, os modelos baseados em espectro de madeira maciça são mais interessantes.

**Palavras-chave:** Espectroscopia no NIR. Madeira. Extrativos totais. Análise multivariada.

## ABSTRACT

Wood is an abundant and renewable material and has been used as raw material for many industries due to its properties. However, chemical characterization of this material is usually carried out using time-consuming and costly processes. For these reason, the search for faster, technically and economically viable solutions are required. Near infrared spectroscopy (NIR) is a technique that has been applied in different areas for *in-line* monitoring of several characteristics from organic materials. This is a fast method, that requires minimal sample preparation and combined with multivariate statistics, can obtain accurate and fast results (30 seconds). Thus, this study aimed to associate the NIR spectroscopy and multivariate analysis in order to develop mathematical models capable of monitoring the total extractive content in wood, based on spectral signatures of solid and powder wood. Then, wood samples from native forest (*Cedrela* sp., *Jacaranda* sp., *Apuleia* sp. and *Aspidosperma* sp.) and clones of Eucalyptus hybrids from commercial plantations were analyzed. The spectra were obtained from radial surface of solid wood and, in the powder wood, after processing the material, using two methods of spectral acquisition: integration sphere and optical fiber. The chemical analyzes were performed by standardized method to quantify the total extractive content of wood, using an extraction sequence: toluene/ethanol (2:1), pure ethanol and hot water. The principal component analysis (PCA) was performed in the spectra in order to cluster the different species or woods group. The partial least squares regression (PLS-R) was performed to fit models, correlating the spectral signatures from the NIR with the total extractives values determined in laboratory. By using the PCA, the best samples separation was obtained from the solid wood spectra measured by integration sphere. The global PLS-R models were also developed based on the spectra obtained by integration sphere in solid wood ( $R^2_{cv} = 0.87$  and  $RMSECV = 1.08\%$ ) and powder wood ( $R^2_{cv} = 0.85$  and  $RMSECV = 1.19\%$ ) presented satisfactory statistics for extractive content prediction. The independent validation of models was performed with 25% of the samples and presented  $R^2_p = 0.93$  and  $RMSEP = 0.95\%$  (for solid wood) and  $R^2_p = 0.87$  and  $RMSEP = 1.40\%$  (for wood powder). The results showed the integration sphere is the most indicated spectral acquisition method in NIR to estimate the wood extractive content. A small difference in the statistics of the models generated with spectra of the solid and powder wood was observed, but both results were satisfactory, and from the operational view, the models based in solid wood spectra are more interesting.

**Keywords:** NIR spectroscopy. Wood. Total extractives. Multivariate analysis.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	10
2. OBJETIVO.....	11
3. REFERENCIAL TEÓRICO .....	12
3.1 Composição química da madeira.....	12
3.1.1 Componentes estruturais da madeira.....	12
3.1.2 Componentes não estruturais da madeira .....	14
3.2 Solubilidade da madeira e sua importância industrial .....	15
3.3 Espectroscopia no NIR .....	16
3.3.1 Princípios e métodos de utilização do NIR .....	16
3.3.2 Uso do NIR na predição do teor de extrativos da madeira.....	17
3.4 Estatística multivariada para dados espectrais.....	23
4 MATERIAL E MÉTODOS .....	25
4.1 Seleção do material vegetal e confecção dos corpos de prova .....	25
4.2 Processamento e classificação do material vegetal.....	26
4.3 Extração total das amostras.....	26
4.4 Aquisição dos espectros no NIR.....	27
4.4.1 Espectros da madeira maciça.....	27
4.4.2 Espectros da madeira em pó .....	28
4.5 Análise estatística multivariada .....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
5.1 Teor de extrativos totais determinados em laboratório.....	30
5.2 Espectros no NIR .....	30
5.3 Análise de componentes principais (PCA).....	32
5.4 Modelo PLS-R global para teor de extrativos .....	34
5.5 Validação independente em lotes aleatórios.....	39

5.6	Validação independente por espécie.....	41
6	CONCLUSÕES.....	47
	REFERÊNCIAS .....	48

## 1. INTRODUÇÃO

O setor brasileiro de florestas tornou-se, nos últimos anos, um dos mais relevantes no cenário global e apresenta atualmente uma área de 7,8 milhões de hectares de árvores plantadas, sendo responsável por 91% de toda a madeira produzida para fins industriais no país (Indústria Brasileira de Árvores – IBÁ, 2016). Toda esta madeira é, portanto, destinada para diferentes setores, sendo que, a indústria de papel e celulose se destaca por receber grande parte deste material e utilizá-lo como principal fonte de matéria prima de produção.

A madeira, por ser um material heterogêneo, higroscópico e anisotrópico, possui características muito variáveis, podendo variar entre espécies e até mesmo dentro de uma mesma espécie. Sua composição química, ou seja, a porcentagem de seus componentes como celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, tem grande influência no consumo do álcali (mistura de reagentes) durante o processo de polpação.

Alto teor de extrativos dificulta a impregnação dos cavacos de madeira pelo licor de cozimento, causando cozimento heterogêneo; resulta nos depósitos pegajosos conhecidos como “*pitch*” e dificulta no branqueamento da polpa celulósica, devido à coloração escura destes compostos. Além disso, o teor de extrativos da madeira também altera suas propriedades organolépticas, além de influenciar na produção do carvão vegetal. Assim sendo, o teor dos extrativos da madeira tem relação direta com o rendimento e qualidade do produto final em diversos setores.

A caracterização química da madeira é, portanto, de fundamental importância para melhorar seu uso industrial, aumentando rendimento na produção de seus materiais derivados e reduzindo custos. No entanto, a caracterização do material é um fator limitante das empresas por ser, normalmente, realizada a partir de processos laboratoriais que são demorados e onerosos, além de não serem ideais para aplicação em grandes amostragens, sendo necessárias novas tecnologias que sejam mais rápidas e de menor custo. Grande parte das empresas poderia adotar um sistema de monitoramento contínuo e *in-line* para aumentar a eficiência de seus processos. Uma técnica com essas características e com potencial para monitorar a qualidade da matéria prima em diversos setores da indústria é a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR).

A espectroscopia no NIR tem sido utilizada em diversas áreas na classificação de materiais e na estimativa rápida de suas propriedades tecnológicas e tem gerado resultados precisos e confiáveis, além de ser uma técnica não destrutiva e que pode estimar várias

características de uma só vez. Porém, ainda existem muitas dúvidas em relação a melhor forma de aplicar esta técnica, incluindo equipamentos, métodos de calibração e validação, preparação de amostras, dentre outros.

Alguns estudos já foram realizados para prever teor de extrativo da madeira utilizando a espectroscopia no NIR, porém no presente estudo pretende-se tornar os modelos preditivos ainda mais robustos e adequados para aplicá-los em grandes amostragens, utilizando para isso diversas espécies de madeira na confecção de um único modelo, além de trabalhar com a predição do teor de extrativos totais da madeira, tendo em vista que os demais autores estimaram teor de extrativos extraídos com apenas um solvente.

## **2. OBJETIVO**

O objetivo geral deste estudo foi desenvolver um método capaz de monitorar o teor de extrativos totais da madeira com base na espectroscopia no NIR.

Os objetivos específicos foram:

- ✓ Desenvolver modelos para estimativa do teor de extrativos totais da madeira em função dos espectros no NIR;
- ✓ Determinar a influência da preparação da amostra (madeira maciça e madeira em pó) no ajuste dos modelos preditivos;
- ✓ Verificar se os espectros no NIR são sensíveis às variações químicas das madeiras decorrentes de sua origem (floresta natural ou plantada);
- ✓ Verificar se os modelos preditivos podem ser aplicados em conjuntos externos de amostras.

### **3. REFERENCIAL TEÓRICO**

#### **3.1 Composição química da madeira**

A composição química da madeira é complexa. Os tecidos das madeiras são constituídos de muitos componentes químicos que estão distribuídos desuniformemente como resultado da estrutura anatômica (TRUGILHO; LIMA; MENDES, 1996).

As características químicas são os fatores cruciais que determinam as propriedades gerais da madeira como material e os distingue de outros produtos, como os sólidos celulares poliméricos, cerâmicas, etc (PEREIRA; GRAÇA; RODRIGUES, 2003). Diferentes combinações de composições químicas, resultante dos efeitos do ambiente e/ou da genética, são também responsáveis pelas diferenças entre as espécies de madeira e dentro de uma espécie (ZOBEL; VAN BUIJTENEN, 1989). Dentro de uma mesma espécie, essas variações são significativas na altura do tronco e na direção da medula até a casca (TRUGILHO; LIMA; MENDES, 1996).

De acordo com Pereira et al. (2003) uma grande proporção da variação encontrada entre as amostras de madeira específica é uma expressão de características químicas que afeta em grande medida as propriedades de utilização final e na qualidade do material. Ainda segundo estes autores, os fatores que controlam as propriedades da madeira são essencialmente o resultado de sua composição química em três níveis:

- Características químicas das moléculas que constituem as paredes celulares (componentes estruturais) e aqueles contidos dentro da estrutura celular (componentes de extração), em termos de composição monomérica, a estrutura molecular e organizações intermoleculares;
- Distribuição dos componentes químicos na estrutura da célula (a organização das paredes das células) e
- Proporções relativas dos componentes químicos diferentes nas células de madeira e tecidos.

##### **3.1.1 Componentes estruturais da madeira**

A maior parte da substância madeira é composta de materiais de alto peso molecular, e tem sido apropriadamente descrita como sendo um sistema interpenetrado de polímeros (BROWNING, 1963). Os componentes estruturais da madeira são usualmente divididos em

duas classes: holocelulose e lignina. A holocelulose compreende a celulose, que é o principal componente da madeira, e as hemiceluloses, que podem ser divididas em hexosanas e pentosanas (BARRICHELO; BRITO, 1979).

A celulose é definida, segundo Foelkel (1977), como um polissacarídeo linear, de comprimento de cadeia suficiente para ser insolúvel em água e álcali diluído à temperatura ambiente, é composto somente de unidades anidro-glucose, unidas por ligações glucosídicas beta-1-4, possuindo uma estrutura bem organizada e cristalina. Ainda de acordo com este autor, à exceção provavelmente do composto orgânico  $\beta$  (1-3) glucano, que ocorre nas algas marinhas, a celulose é o mais abundante composto químico do planeta. Nas madeiras, a celulose é o componente majoritário, perfazendo aproximadamente a metade das mesmas, tanto de coníferas, como de folhosas, sendo o principal componente da parede celular dos vegetais. Nos vegetais superiores aparece, principalmente, sob a forma de fibras, ao lado de outros componentes fundamentais e acidentais (TRUGILHO; LIMA; MENDES, 1996).

As hemiceluloses são os principais polissacarídeos não-celulósicos da madeira, estando sempre associados à lignina e à celulose. Possuem peso molecular bem inferior ao da celulose, sendo, portanto, macromoléculas bem pequenas em relação às celulosas (OLIVEIRA, 1997). Ocorrem ao longo de toda a parede celular, desde a lamela média até a camada S<sub>3</sub> da parede secundária, entretanto, o seu teor é maior nas camadas S<sub>1</sub> e S<sub>3</sub> e menor em S<sub>2</sub> (TRUGILHO; LIMA; MENDES, 1996). De acordo com D'Almeida (1981), as hemiceluloses são polímeros nos quais participam pelo menos dois tipos de unidades de açúcares, sendo, portanto, misturas complexas de polissacarídeos, dos quais os mais importantes são: glucuronoxilanas, arabinoglucuronoxilanas, glucomananas, arabinogalactanas e galactoglucomananas.

A lignina é um polímero de natureza aromática e tridimensional, com alto peso molecular, que tem como base estrutural unidades de fenil-propano ligadas a grupos metoxílicos e hidroxílicos, dependendo do tipo de madeira (TRUGILHO; LIMA; MENDES, 1996). Segundo Eaton e Hale (1993), a lignina é um composto completamente amorfo, servindo como material incrustante em torno das microfibrilas, conferindo considerável rigidez a parede celular. Apresenta-se como o componente mais hidrofóbico da madeira e, devido este polímero estar espalhado tanto nas paredes celulares, como nas regiões intercelulares ou lamela média, este confere a madeira uma boa dureza, tornando-a capaz de resistir a tensões mecânicas consideráveis (PETTERSEN, 1984).

### 3.1.2 Componentes não estruturais da madeira

Componentes acidentais ou não estruturais da madeira são compostos orgânicos e inorgânicos não essenciais para a estrutura das paredes celulares e lamela média, estando agrupados em duas classes: extrativos e compostos minerais. Os extrativos, usualmente, podem ser removidos com um solvente apropriado sem afetar a estrutura física da madeira (BARRICHELO; BRITO, 1979).

De acordo com Barrichelo e Brito (1985), os componentes extrativos não fazem parte da estrutura química da parede celular e incluem um alto número de compostos, sendo que grande parte é solúvel em água quente, álcool, benzeno e outros solventes orgânicos neutros. Segundo Pettersen (1984), a presença de alguns desses componentes influencia a resistência ao ataque de fungos e insetos, a coloração, o odor, a permeabilidade, a densidade e a dureza da madeira. Ainda de acordo com este autor, os extrativos podem constituir de 4 a 10% do peso seco de madeiras de espécies de clima temperado, podendo chegar a até 20% em madeiras de espécies de clima tropical.

Dentre os extrativos mais importantes estão os terpenos e os ácidos resinosos, ambos constituídos de unidades de isopreno; os polifenóis, como flavonóis, antocianinas, quinonas, lignanas e taninos; tropolônios; glucosídeos, açúcares, ácidos graxos e minerais (FOELKEL, 1977). De acordo com Buchman (1975), existe uma grande variação na distribuição dos extrativos através da madeira de uma árvore. Os açúcares e outros constituintes solúveis da seiva e depósitos de alimentos de reserva, tais como amido e gorduras, são encontrados no alburno, já as substâncias fenólicas são normalmente depositadas no cerne.

Os solventes empregados mais frequentemente para extração da madeira são água fria, que extrai substâncias como gomas, açúcares e corantes; água quente, que além dos anteriores, extrai também os amidos; a mistura etanol/tolueno na proporção 1:2, que solubiliza ceras, gorduras, resinas, óleos, além de outros componentes; os éteres, como o diclorometano, que extrai graxas, resinas e óleos; e o metanol (OLIVEIRA; DELLA LÚCIA, 1994). Na determinação da solubilidade total da madeira, costuma-se empregar uma sequência de extração, que poderá iniciar com a mistura etanol/tolueno, seguida por etanol somente e, finalizada por água quente.

### 3.2 Solubilidade da madeira e sua importância industrial

A madeira é constituída principalmente por água, sais minerais, oxigênio, carbono, nitrogênio e hidrogênio. É frequentemente relatada como sendo a matéria prima renovável mais abundante para produção de materiais, produtos químicos e energia. Ela é conhecida por ser um material recalcitrante para a conversão química, mas a boa capacidade de dissolução da celulose em líquidos iônicos básicos e eletrólitos é normalmente usada para justificar a capacidade de dissolver a madeira em solventes semelhantes (DEB et al., 2016).

Embora os extrativos contribuam apenas com uma pequena porcentagem da composição da madeira, eles têm grande influência sobre suas propriedades, como força mecânica, cor e a qualidade da madeira, que pode ser consideravelmente afetada pela quantidade e tipos destas substâncias (SHEBANI; REENEN; MEINCKEN, 2008). Essas substâncias têm, por exemplo, um efeito significativo no processo de polpação e branqueamento da polpa celulósica (HE; HU, 2013), além de que, a sua oxidação tende a aumentar a acidez da madeira e promover sua degradação (SHEBANI; REENEN; MEINCKEN, 2008).

Do ponto de vista da indústria de celulose, a madeira é geralmente analisada no que diz respeito a sua solubilidade em água fria e quente, álcool-benzeno, éter etílico e NaOH 1%; seus teores de holocelulose, alfa-celulose e celulose Cross e Bevan, teor de lignina, teor de pentosanas e teor de cinzas, sendo que a composição química, tanto qualitativa como quantitativa, influencia desde o preparo da matéria prima para a produção de celulose até a qualidade do produto final (BARRICHELO; BRITO, 1979).

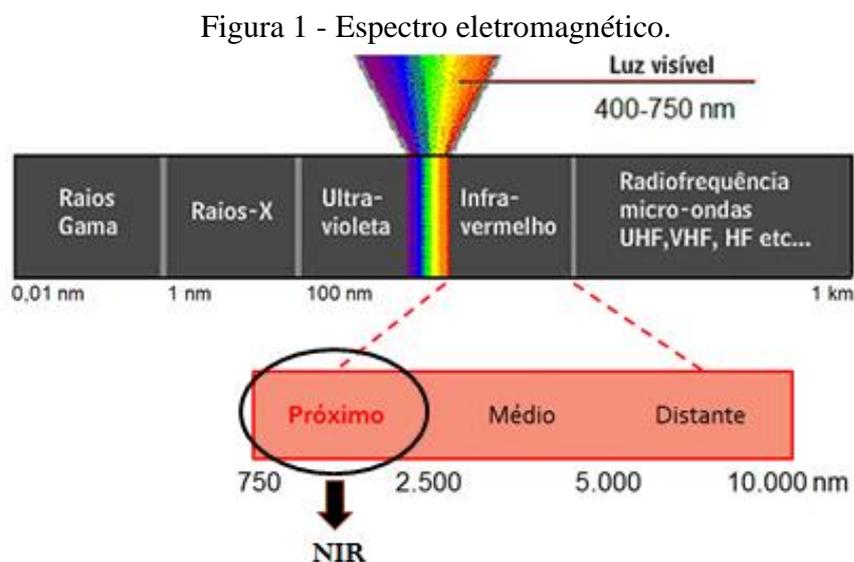
Segundo Varhegyi et al. (2004), a remoção de alguns extrativos provoca uma diminuição do teor de carbono fixo, causando uma diminuição no rendimento de carvão e um deslocamento de toda a curva termogravimétrica para temperaturas mais elevadas, sendo, portanto, crucial investigar o papel dos extrativos na degradação térmica da madeira. Ainda em relação à produção do carvão vegetal, Blyum et al. (1971) afirma que a presença de altos teores de substância de natureza aromática, tais como, extrativos e lignina, dá por consequência um carvão com maior densidade e mais resistente em termos de propriedades físico-mecânicas.

O teor de extrativos da madeira é determinado diretamente por métodos químicos laboratoriais, que são demorados, dispendiosos e não são ideais para manusear uma quantidade considerável de amostras, sendo, portanto, importante a utilização de novos métodos de determinação, mais rápidos e econômicos.

### 3.3 Espectroscopia no NIR

#### 3.3.1 Princípios e métodos de utilização do NIR

O princípio da técnica de medição da espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS) é baseado na radiação eletromagnética, estando compreendida entre 750 nm a 2.500 nm (SHEPPARD; WILLIS; RIGG, 1985), como representado na Figura 1, e tem sido utilizado principalmente para medições não destrutivas de materiais orgânicos, tais como produtos agrícolas ou alimentícios (TSUCHIKAWA; SCHWANNINGER, 2013).



Fonte: Do autor (2018).

Tal técnica consiste na medição da interação entre a luz e o material, baseando-se na espectroscopia vibracional (BAILLERES; DAVRIEUS; PICHAVANT, 2002; PASQUINI, 2003). Os compostos contidos no material absorvem, refletem e transmitem de forma peculiar as radiações que lhes são incididas (TSUCHIKAWA; SCHWANNINGER, 2013). Após interação com o material, captadores fotossensíveis recebem o sinal e produzem um gráfico, conhecido como espectro (HEIN; LIMA; CHAIX, 2010). Uma das formas de aquisição dos espectros no infravermelho próximo é feita em modo de reflexão difusa, que ocorre quando a luz incide diretamente sobre o material. Essa luz penetra no material e reflete gerando informações espectrais e a interação entre amostra-irradiação dependerá do tipo de material utilizado (madeira, plástico, dentre outros), pois cada material apresenta uma resposta espectral específica, conhecida como assinatura espectral (WORKMAN; WEYWER, 2007).

O objetivo geral da técnica é analisar uma amostra para adquirir informações qualitativas e/ou quantitativas proveniente da interação da radiação eletromagnética com a matéria (SO et al. 2004).

A espectroscopia no infravermelho próximo se destaca por ser uma técnica rápida (um minuto ou menos, por leitura), não destrutiva, que permite aplicações *in-line*, requer mínima preparação da amostra e por produzir resultados confiáveis para avaliação de materiais biológicos (PASQUINI, 2003). No entanto, de acordo com Oliveira et al. (2004) pode-se dizer, de forma geral, que a precisão de uma medida de espectroscopia é limitada pelas incertezas ou ruídos associados ao instrumento utilizado. Além disso, fatores externos como temperatura e umidade podem interferir na análise (HEIN; LIMA; CHAIX, 2010).

A técnica NIRS apresenta grande potencial em todas as áreas de avaliação de materiais, por exemplo: polímeros, têxteis, produtos farmacêuticos e petroquímicos (TSUCHIKAWA; SCHWANNINGER, 2013). Além disso, as aplicações da técnica abrangem áreas como arqueologia (INAGAKI; MITSUI; TSUCHIKAWA, 2009; SANDAK et al., 2010), energia da biomassa (JENSEN et al., 2006; HOU; LI, 2011), dentre outros.

Schimleck et al. (2006) relataram que para a análise NIRS ser amplamente utilizada para avaliação rotineira de química da madeira é necessário considerar como estender as calibrações existentes para novos locais de amostragem ou para outras espécies relacionadas. Não sendo possível comparar resultados entre sítios se uma nova e independente calibração for desenvolvida para cada novo local de amostragem.

### **3.3.2 Uso do NIR na predição do teor de extrativos da madeira**

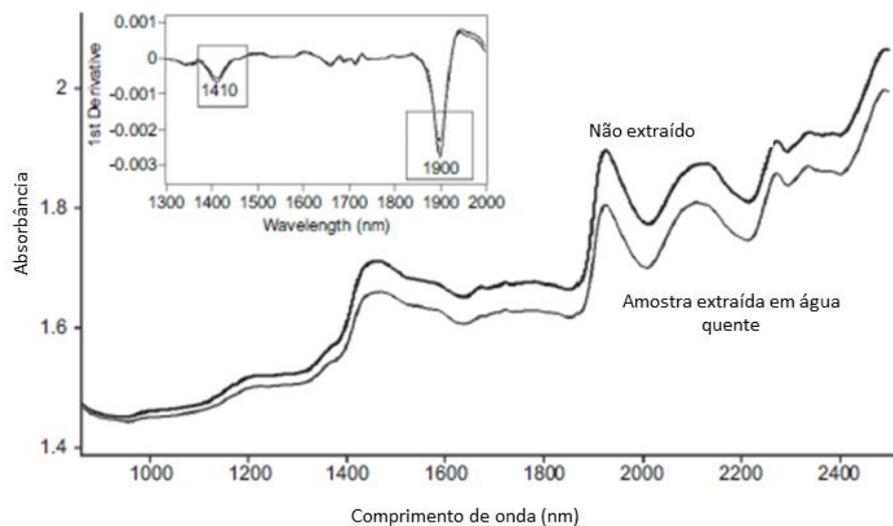
Muitos pesquisadores relataram que a técnica NIRS foi útil para detectar vários traços de propriedades químicas, físicas, mecânicas e anatômicas de materiais de madeira, embora tenha sido utilizado em um estado em que as características da estrutura celular foram mantidas. A investigação das propriedades químicas da madeira utilizando esta técnica é normalmente realizada, sendo que a possibilidade de estimar teores de lignina e extrativos é discutida com maior frequência (TSUCHIKAWA; KOBORI, 2015).

Segundo He e Hu (2013), a espectroscopia no NIR é uma ferramenta eficiente e rápida para a determinação do teor de extrativos da madeira. Estes autores investigaram a viabilidade de usar FT-NIR para determinar rapidamente a lignina e o teor de extrativos de várias espécies de madeira, dentre elas coníferas e folhosas. Análise estatística de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS) foi realizada e, quando combinada com seleção de

números de ondas relevantes e métodos de pré-processamento de dados, produziu modelos de predição satisfatórios, com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,96, erro da validação cruzada de 0,18% e valores da relação de desempenho do desvio (RPD) igual a 5,17 para extração em etanol/benzeno, sendo o RPD uma medida da capacidade de um modelo em prever uma determinada característica.

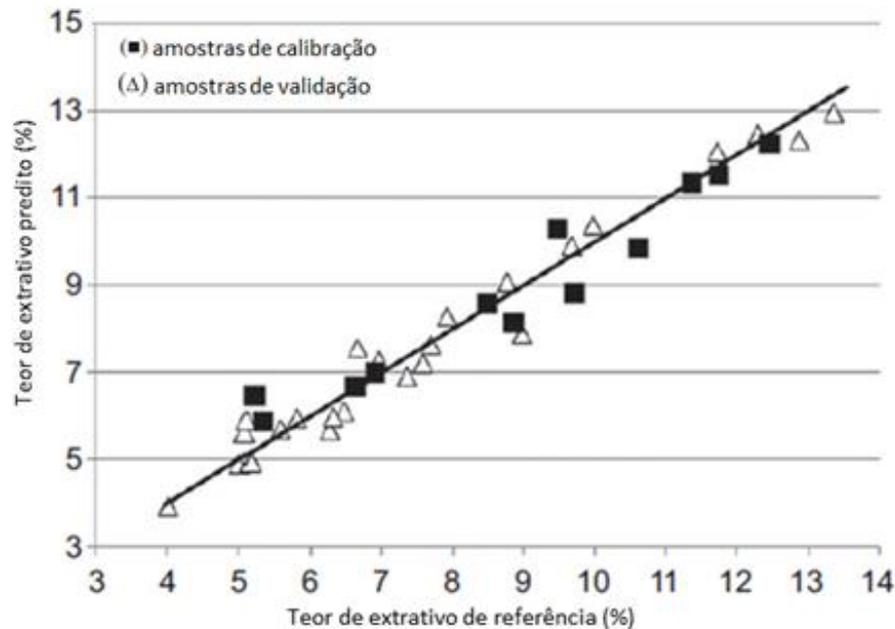
Silva et al. (2013) tiveram como objetivo correlacionar o teor total de compostos fenólicos e de extrativos solúveis em água quente com dados NIRS, para uma predição rápida do teor de extrativos da madeira de mogno. Combinações de diferentes métodos de pré-tratamentos de dados foram utilizadas para melhorar as estimativas do modelo, que foi capaz de prever as propriedades com erro de calibração de 0,46% e erro de validação cruzada de 0,63%. Na Figura 2 são apresentados os espectros antes e após extração em água quente. As bandas a 1410 e 1900 nm são elevadas para extração em água quente devido serem atribuídas às ligações O-H e combinações de bandas O-H e C=O, respectivamente. A correlação entre o teor de extrativos mensurado em laboratório e teor de extrativos predito pelo NIRS é apresentada na Figura 3.

Figura 2 - Espectros originais de um conjunto de amostras de mogno antes e após extração em água quente.



Fonte: Adaptado de Silva et al. (2013).

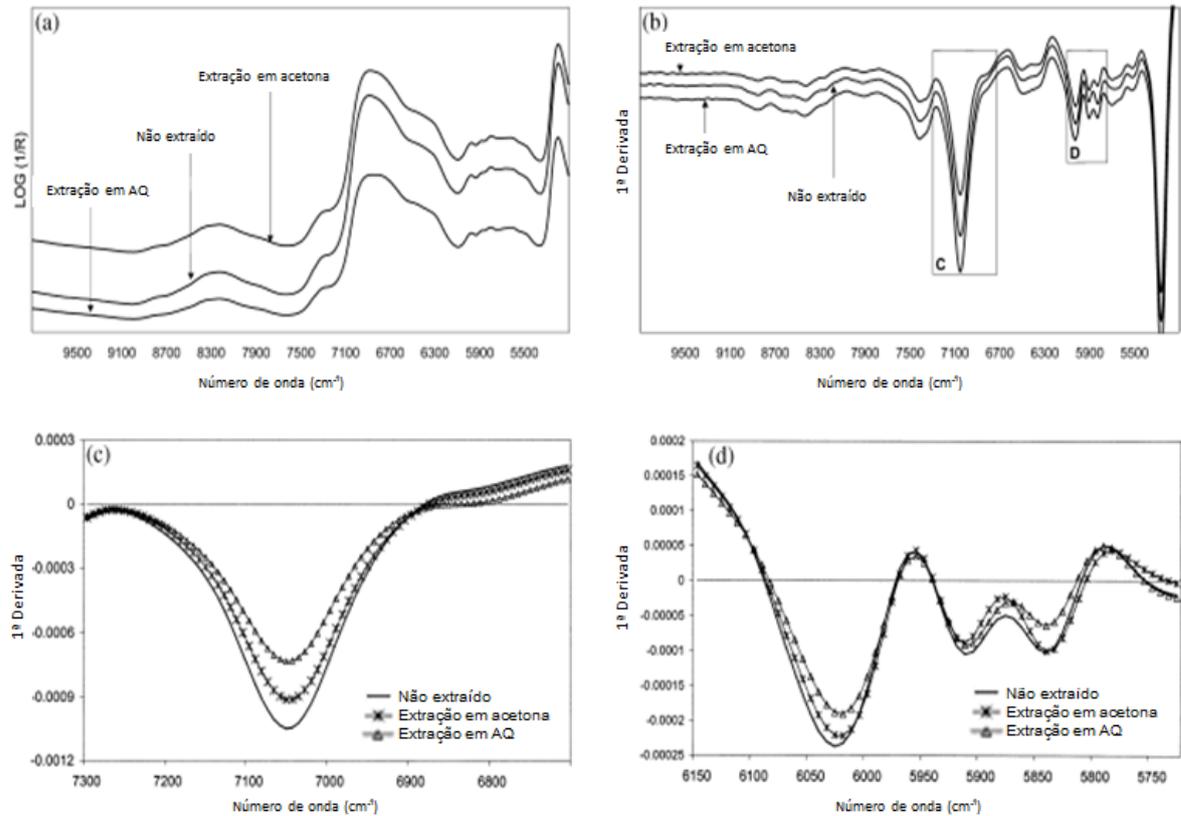
Figura 3 - Correlação entre teor de extrativos de referência e teor de extrativos predito pelo NIRS por modelo PLS (modelo de calibração e validação).



Fonte: Adaptado de Silva et al. (2013).

Gierlinger et al. (2002) investigaram a possibilidade de prever rapidamente o teor de extrativos do cerne de madeira de *Larix* sp. por meio de madeira em pó e madeira maciça. A extração pelo método convencional, para calibração dos modelos, foi realizada utilizando dois tipos de solventes diferentes: acetona e água quente. Os espectros da madeira antes e após extração nos diferentes solventes são apresentados na Figura 4. Esses espectros foram tratados com primeira derivada para destacar as diferenças entre eles. Concluíram que os modelos derivados de espectros da madeira em pó foram mais precisos do que aqueles obtidos a partir de madeira maciça, devido, principalmente, a estrutura da madeira ser variável. Além disso, os modelos para extrativos de água quente foram mais precisos em comparação com aqueles para extratos de acetona, devido a maior homogeneidade química da água. Em geral, a espectroscopia no NIR provou ser um método fácil, confiável, preciso e rápido para a determinação de extrativos da madeira.

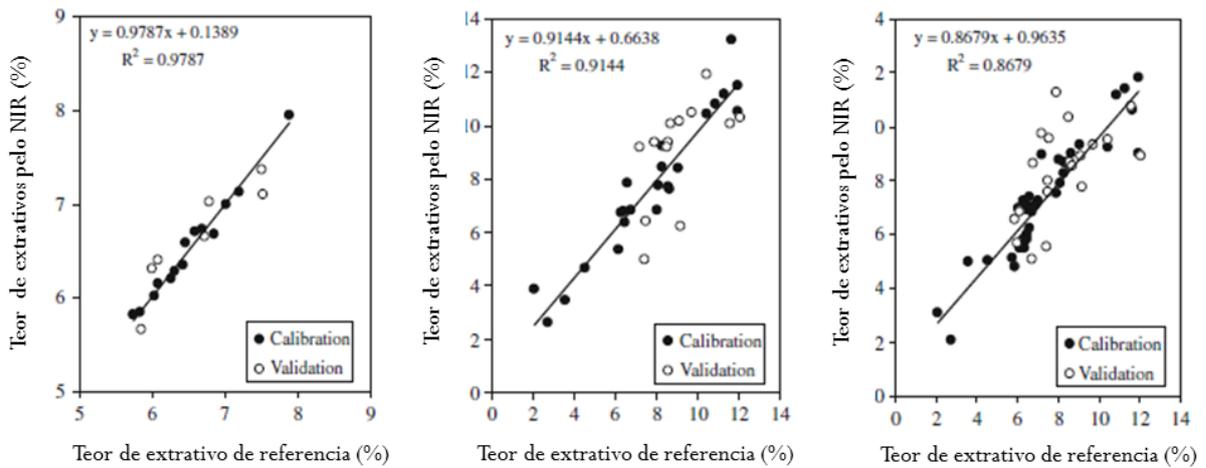
Figura 4 - Comparação dos espectros de madeira em pó antes e após extração em acetona e água quente.



Fonte: Adaptado de Gierlinger et al. (2002).

Üner et al. (2011) determinaram o teor de extrativos e lignina de *Pinus brutia*, a partir de madeira em pó, utilizando a técnica NIRS e estatística multivariada. A extração pelo método tradicional foi realizada com solução etanol/benzeno numa proporção de 1:2. Modelos de calibração multivariada foram construídos para três conjuntos de dados: o primeiro com 21 amostras, o segundo com 37 amostras e o terceiro com todas as 58 amostras. Em geral, o erro padrão de calibração (SEC) variou entre 0,09 e 0,86% e o erro padrão de predição (SEP) variou entre 0,26 e 1,85% para o teor de extrativos. Os valores de coeficientes de determinação ( $R^2$ ) para os três conjuntos de dados são apresentados na Figura 5.

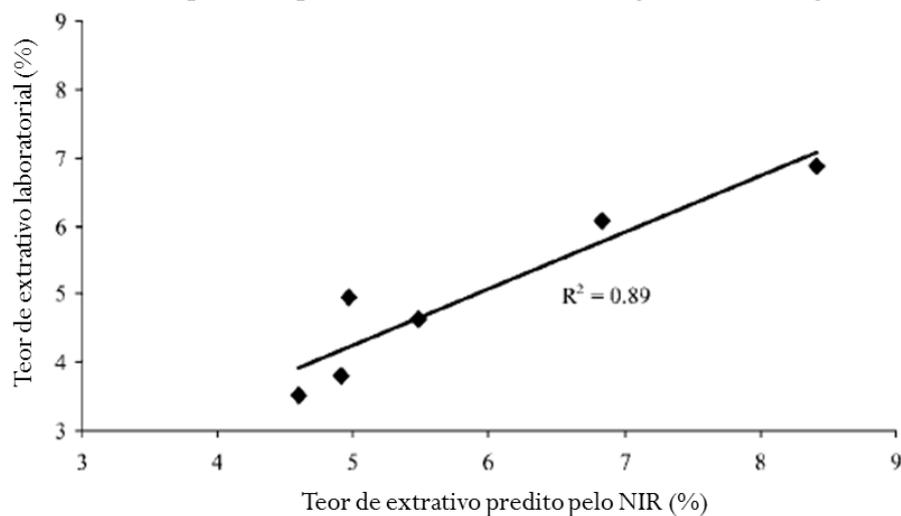
Figura 5 - Teor de extrativos de referência versus teor de extrativos predito pelo NIRS para os três conjuntos de dados.



Fonte: Adaptado Üner et al. (2011).

Os autores Poke, Wright, Raymond (2004) objetivaram utilizar o NIRS para desenvolver calibrações, utilizando espectros de madeira em pó, para predição do teor de extrativos, após extração em metanol, de *Eucalyptus globulus*. Os resultados obtidos foram altamente correlacionados com as medições laboratoriais, com valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 0,93 para o teor de extrativos, além de um erro de calibração de 0,56%. Quando aplicado um teste para validar a calibração, obteve-se um  $R^2$  de 0,89 (FIGURA 6), confirmando a confiabilidade do método para este caso.

Figura 6 - Relação entre teor de extrativos predito pelo NIRS e o teor de extrativos mensurado em laboratório quando aplicado um teste de validação da calibração.

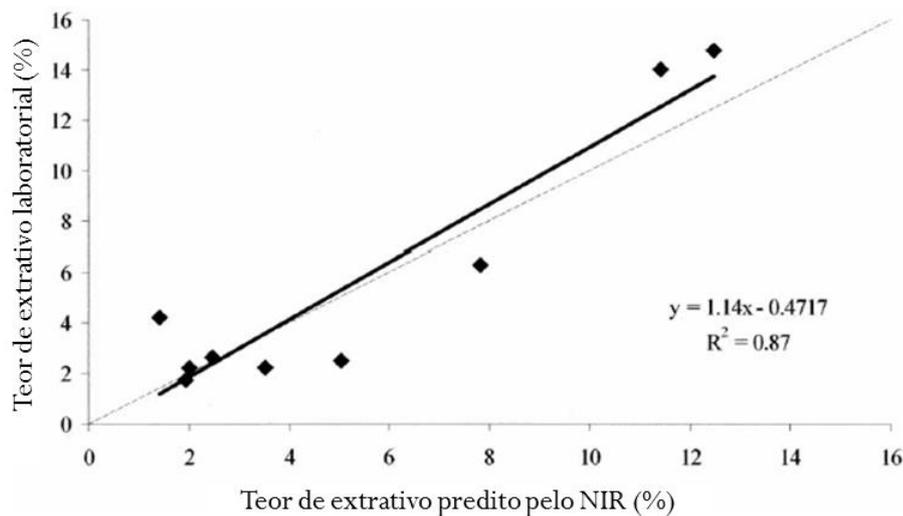


Fonte: Adaptado Poke et al. (2004).

Em outro estudo sobre a predição de teor de extrativos e lignina, dessa vez a partir de madeira maciça, Poke e Raymond (2006) verificaram que as calibrações existentes a partir de madeira em pó eram inadequadas para a predição dessas mesmas características a partir de madeira maciça. A explicação dada por esses autores para este caso é devido os espectros retirados da madeira em pó envolver polímeros da parede celular que estão em ângulos de incidência à radiação NIRS variáveis, já para os espectros de madeira maciça os polímeros da parede celular estão em um ângulo de incidência consistente com a radiação.

Após isso, Poke e Raymond (2006) desenvolveram novas calibrações, agora a partir de espectros da madeira maciça, para predizer teor de extrativos e os resultados foram satisfatórios, com um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,84 e erro de calibração de 1,37%. Quando aplicado o teste para validar as calibrações, obtiveram-se um  $R^2$  de 0,87 (FIGURA 7). Segundo esses autores, o aumento na facilidade, velocidade e diminuição no custo associado à moagem da madeira, é uma grande vantagem para uso da análise NIRS em madeira maciça, além de ser uma ferramenta útil e rentável para triagem rápida de um grande número de árvores, favorecendo os programas de melhoramento genético.

Figura 7 - Relação entre teor de extrativos predito pelo NIRS e o teor de extrativos mensurado em laboratório no teste de validação da calibração.



Fonte: Adaptado de Poke et al. (2006).

### 3.4 Estatística multivariada para dados espectrais

Devido à complexidade em se obter as informações quantitativas contidas nos espectros NIR, requer-se a utilização de métodos quimiométricos (HEIN; LIMA; CHAIX, 2010). De acordo com Gemperline (2006), a quimiometria é uma ciência que associa técnicas estatísticas, informáticas e matemáticas, com a finalidade de extrair informações relevantes dos espectros NIR.

Os espectros geram modelos estatísticos por meio de estatísticas multivariadas. Estas estatísticas têm como objetivo principal desenvolver modelos que possam prever uma propriedade de interesse (WORKMAN; WEYWER, 2007).

A técnica mais empregada para análise qualitativa usando espectroscopia no NIR, fornecida por muitos pacotes de *software*, é baseada em Análise de Componentes Principais e conhecida como PCA (do inglês, *Principal Component Analysis*) (PASQUINI, 2003) e, de acordo com Brereton (2003), este método foi o principal responsável pela mudança significativa das análises de dados do ponto de vista químico. Segundo Timm (2002), os componentes principais (PCs) servem para descobrir e interpretar as dependências que existem entre as variáveis e, também, para examinar as relações que podem existir entre os indivíduos.

No entanto, existem vários outros tipos de ferramentas quimiométricas dedicadas à utilização da informação espectroscópica no NIR. As mais comuns são a regressão linear múltipla (MLR, do inglês *Multiple Linear Regression*), regressão dos componentes principais (PCR, do inglês *Principal Component Regression*) e a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R, do inglês *Partial Least Squares Regression*). Todas pressupõem uma relação linear entre os dados espectrais e a propriedade a ser determinada (PASQUINI, 2003).

De acordo com Næs (2002), PCR e PLS-R podem ser consideradas técnicas de calibração padrão para espectroscopia no NIR, pois evitam problemas de co-linearidade, permitindo trabalhar com um número de variáveis maior que o número de amostras. Essas duas técnicas apresentam resultados semelhantes em termos de desempenho de predição, não apresentando diferenças significativas quando ambos empregam um número otimizado de componentes principais.

O método PLS-R é muito utilizado para construção de modelos de calibração multivariada e visa discriminar amostras por meio de classes pré-determinadas. Para isso, são correlacionados dois blocos de variáveis: bloco X (variáveis independentes, conjuntos de dados espectrais) e bloco Y (variáveis dependentes, valores da propriedade de interesse)

(MASOUM et al., 2006). De acordo com Brereton (2003), a PLS-R detém e correlaciona a variância dos dados da matriz Y e da matriz X por meio de suas decomposições simultâneas e sucessivas.

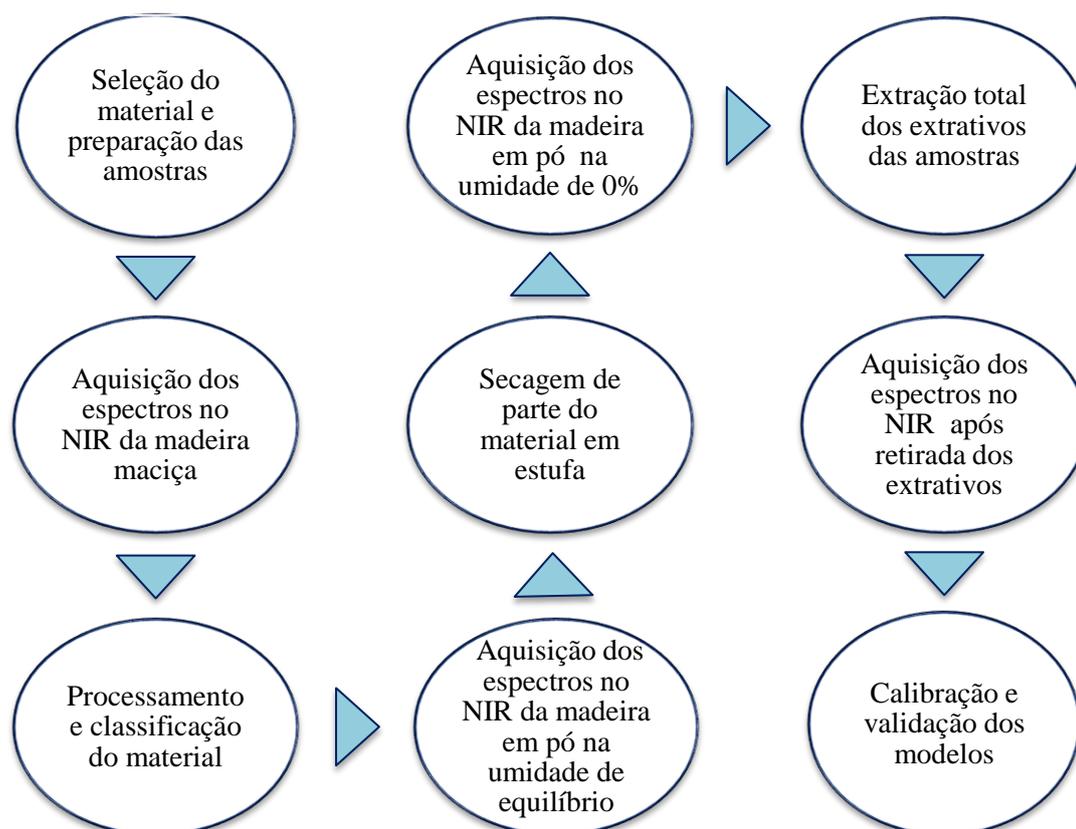
Além de ser submetido às análises multivariadas, um conjunto de dados espectrais NIR sofre, normalmente, algum tipo de pré-tratamento antes de serem utilizados para fins qualitativos ou quantitativos (RODRIGUES et al., 2006). Segundo este autor, estes pré-tratamentos de dados são utilizados, principalmente, para solucionar problemas associados à dispersão de radiação por uma amostra sólida que é medida por reflectância e outros fenômenos que afetam a linha de base do espectro.

A primeira e segunda derivada dos espectros originais têm sido bastante utilizados em tratamento de dados, assim como a MSC (do inglês *Multiplicative Scatter Correction*) e a Variável Normal Padrão (SNV, do inglês *Standard Normal Variate*), e têm mostrado sucesso em lidar com os problemas da radiação dispersa (PASQUINI, 2003).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

A Figura 8 apresenta um esquema que resume as etapas realizadas durante a execução deste projeto. Estas etapas estão detalhadas a seguir.

Figura 8 - Esquema das etapas realizadas no trabalho.



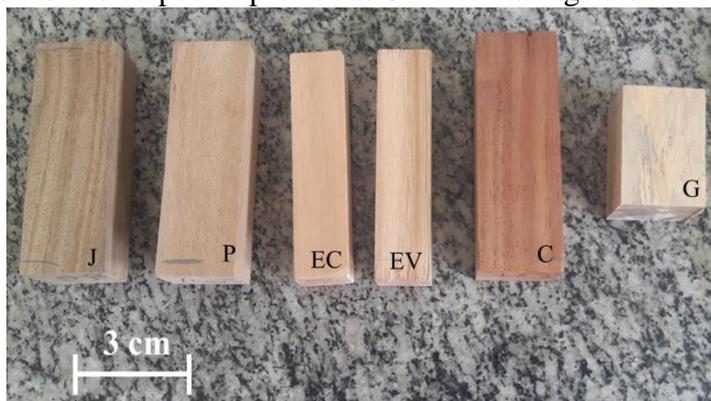
Fonte: Do autor (2018).

### 4.1 Seleção do material vegetal e confecção dos corpos de prova

As amostras de madeiras utilizadas na pesquisa são de diferentes espécies florestais provenientes do bioma Cerrado e de reflorestamento. As espécies do Cerrado são: *Cedrela* sp. (Cedro), *Jacaranda* sp. (Jacarandá), *Apuleia* sp. (Garapa) e *Aspidosperma* sp. (Peroba). Estas árvores nativas foram abatidas para implantação da represa no Rio Grande, no município de Lavras, Minas Gerais. As espécies de reflorestamento são clones de *Eucalyptus*, provenientes de duas empresas florestais, a Vallourec Florestal Ltda que tem foco na produção de carvão vegetal (clones de 6,5 anos) e a Cenibra S.A com foco na produção de celulose e papel (clones com 6 anos).

Para cada material vegetal foram confeccionados 6 corpos de prova com dimensões variadas para as madeiras nativas e de reflorestamento, totalizando no final 36 corpos de prova (FIGURA 9), sendo que, as dimensões dos corpos de prova não tiveram interferência nas análises realizadas. A descrição deste procedimento está apresentada detalhadamente em Ramalho et al. (2017).

Figura 9 - Amostras dos corpos de prova dos 6 materiais vegetais utilizados no trabalho.



J: Jacarandá; P: Peroba; EC: Eucalipto Cenibra; EV: Eucalipto Vallourec; C: Cedro; G: Garapa

Fonte: Do autor (2018).

## 4.2 Processamento e classificação do material vegetal

Para a transformação da madeira maciça em madeira em pó o material passou por algumas etapas de processamento e classificação, até atingirem a granulometria desejada. Inicialmente o processamento se deu com auxílio de um plaina elétrica manual para reduzir os corpos de prova em serragens de madeira, que, em seguida, foram passadas em um moinho elétrico que reduziu ainda mais o tamanho das partículas.

A classificação do material se deu com a utilização de peneiras de 40 e 60 mesh. No processo de extração total do material foram utilizadas as serragens que passaram pela peneira de 40 mesh e ficaram retidas na peneira de 60 mesh.

## 4.3 Extração total das amostras

Para determinação dos extrativos totais da madeira foi utilizada a norma técnica NBR 14853 (ABNT, 2010). No processo de extração total das amostras foram utilizadas 2,00 g a.s. de serragem de madeira, previamente classificada nas peneiras de 40 e 60 mesh, e a seguinte sequência de solventes: 150 ml da mistura tolueno/etanol (2:1) por cinco horas, 150 ml de

etanol por quatro horas e água quente por duas horas. O processo foi realizado de forma duplicada e utilizou-se chapas aquecedoras dotadas com sistema de extração (*soxhlet*), como apresentado na Figura 10.

Figura 10- Chapas aquecedoras dotadas com sistema de extração (*soxhlet*).



Fonte: Do autor (2018).

Após a extração, os cadinhos porosos com o material sem extrativos foram colocados em estufa à temperatura de  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$  até atingirem massa constante, sendo, posteriormente, pesados para a determinação de sua massa seca. Em seguida, pela diferença entre a massa seca do material antes e após extração, foi quantificado o teor de extrativos totais das amostras.

#### 4.4 Aquisição dos espectros no NIR

A aquisição dos espectros foi realizada inicialmente na madeira maciça e, após processamento do material, na madeira em pó.

##### 4.4.1 Espectros da madeira maciça

Para a aquisição dos espectros no infravermelho próximo foi utilizado o equipamento da marca Bruker (Optik GmbH, Ettlingen, Germany), modelo MPA, que é um espectrômetro baseado em transformada de *Fourier* equipado com uma esfera de integração e uma fibra

ótica. A aquisição espectral da madeira maciça foi realizada diretamente na face radial (transição entre cerne e alburno) dos corpos de prova, em sala climatizada, por meio da via de aquisição esfera de integração (FIGURA 11), por modo de reflexão difusa, em uma faixa de aquisição de  $12.500\text{ cm}^{-1}$  a  $3.500\text{ cm}^{-1}$  e com resolução espectral de  $8\text{ cm}^{-1}$ . O espectrômetro é conectado a um computador que armazenou os dados dos espectros coletados por meio do programa OPUS, versão 7,5.

Figura 11 - Aquisição dos espectros no NIR da madeira maciça.



Fonte: Do autor (2018).

#### 4.4.2 Espectros da madeira em pó

Para aquisição dos espectros na madeira em pó foi utilizado o mesmo equipamento de aquisição dos espectros da madeira maciça, porém foram utilizadas as duas vias de aquisição do mesmo: esfera de integração e fibra ótica (FIGURA 12). A aquisição espectral se deu por modo de reflexão difusa, em uma faixa de aquisição de  $12500\text{ cm}^{-1}$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$  e com resolução espectral de  $8\text{ cm}^{-1}$ . Cada espectro representa a média de 32 varreduras.

Figura 12 - Aquisição dos espectros no NIR da madeira em pó.



Fonte: Do autor (2018).

Os espectros na madeira em pó foram adquiridos com o material na umidade de equilíbrio (U12%) e na umidade de 0%, após secos até massa constante em estufa à temperatura de  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Além disso, foram adquiridos os espectros após as amostras passarem por processo de extração total e estarem livres de extrativos.

#### 4.5 Análise estatística multivariada

As análises estatísticas multivariadas foram realizadas nos espectros coletados sem pré-tratamento matemático e tratados por primeira derivada, com a utilização do programa estatístico *Chemoface* versão 1,61, onde foram aplicadas análises de PCA e de PLS-R.

A PCA, que é uma análise exploratória dos dados, foi aplicada a fim de agrupar as diferentes espécies utilizadas na pesquisa, a partir de espectros tanto de madeira maciça, quanto de madeira em pó. Já a análise de PLS-R foi utilizada no ajuste dos modelos, correlacionando os dados espectrais obtidos pelo NIR e os dados da propriedade investigada. Para tais análises foram utilizados espectros obtidos pelas duas vias de aquisição (esfera de integração e fibra ótica), em madeira maciça na umidade de equilíbrio e em madeira em pó, tanto na umidade de equilíbrio, quanto na umidade de 0%.

As calibrações dos modelos foram validadas por meio do método de validação cruzada e validação externa ou independente. A validação externa foi realizada através de dois métodos diferentes: no primeiro, os modelos foram calibrados com 75% das amostras escolhidas de forma aleatória e validados com as 25% restantes, no segundo método os modelos foram calibrados utilizando apenas cinco espécies e a validação se deu por meio da sexta espécie.

Os modelos foram ajustados de acordo com o número de variáveis latentes sugeridos pelo programa *Chemoface*, a fim de minimizar o erro padrão da validação cruzada (SECV) e maximizar o coeficiente de determinação da validação cruzada ( $R^2_{cv}$ ).

Nenhuma amostra considerada *outlier* foi excluída do gráfico de resíduos, portanto, todas as amostras foram utilizadas para os ajustes dos modelos. Como critério para seleção dos melhores modelos de predição foram utilizados os valores de coeficiente de determinação da validação cruzada ( $R^2_{cv}$ ), erro padrão da validação cruzada (SECV), relação de desempenho do desvio padrão (RPD) e por representação gráfica.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Teor de extrativos totais determinados em laboratório

Na Tabela 1 estão apresentadas as estatísticas básicas de cada material genético para o teor de extrativos totais determinados em laboratório e que foram utilizados como referência para a calibração dos modelos.

Tabela 1 - Teor de extrativos totais das diferentes espécies de madeira, determinados em laboratório.

Material genético	Nome popular	Sigla	Média (%)	Máx (%)	Min (%)	CV (%)	N
<i>Eucalyptus</i> (Cenibra)	Eucalipto	EC	4,25	6,85	1,75	39,32	12
<i>Eucalyptus</i> (Vallourec)	Eucalipto	EV	5,04	6,41	3,80	19,82	12
<i>Cedrela</i> sp,	Cedro	C	7,03	9,33	5,94	15,35	12
<i>Apuleia</i> sp,	Garapa	G	3,66	4,18	3,20	8,39	12
<i>Jacaranda</i> sp,	Jacarandá	J	9,46	11,77	6,69	19,66	12
<i>Aspidosperma</i> sp,	Peroba	P	10,99	14,25	8,04	18,49	12

CV: coeficiente de variação; N: intensidade amostral.

Fonte: Do autor (2018).

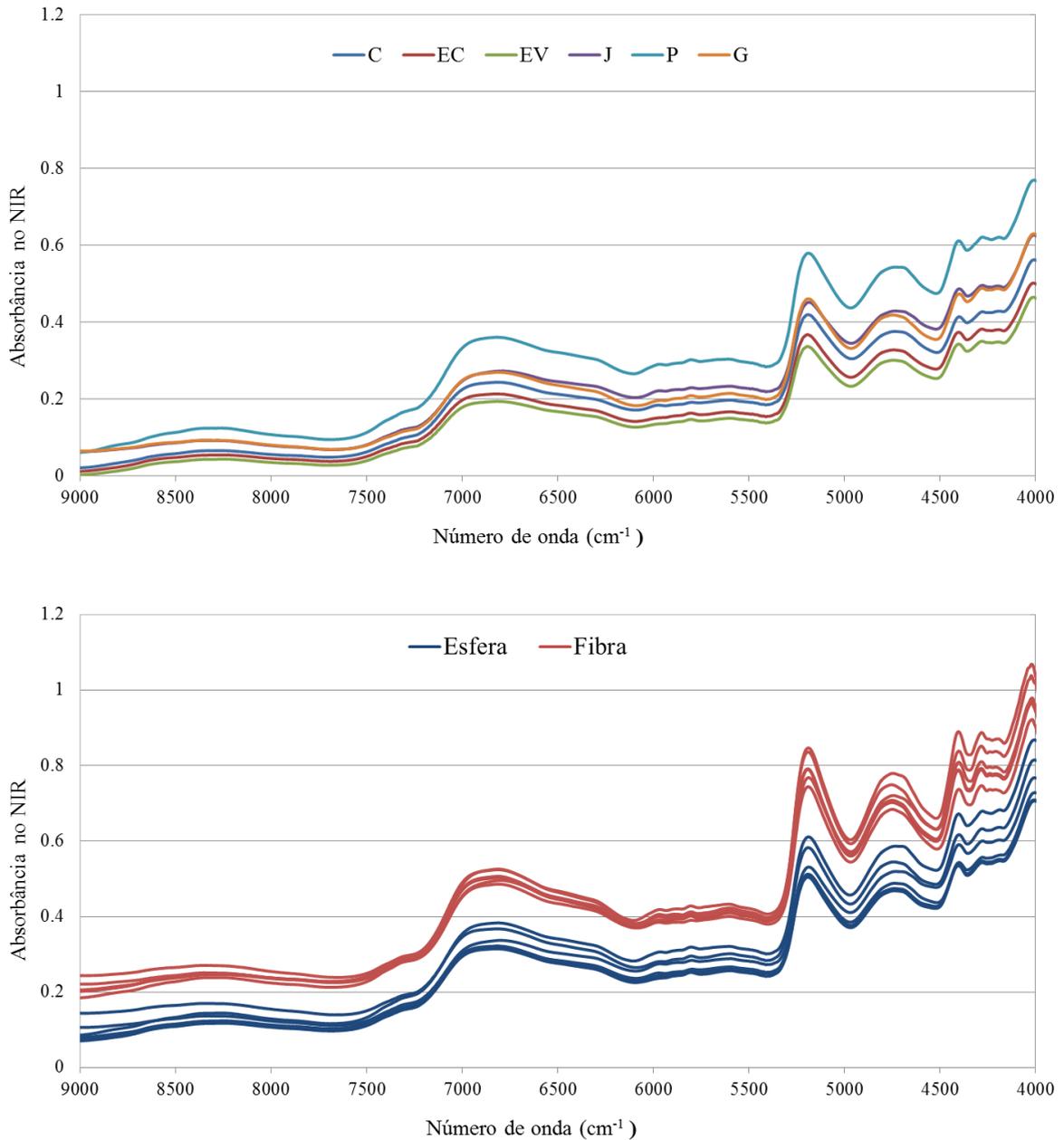
De acordo com a Tabela 1, observa-se que a espécie que apresentou o maior teor de extrativos total foi a Peroba (*Aspidosperma* sp), com uma média de 10,99%, e a espécie com o menor teor de extrativos foi a Garapa (*Apuleia* sp), com uma média de 3,66%, seguida pelos Eucaliptos (EC e EV), que apresentaram médias de 4,25% e 5,04% respectivamente. Já a espécie que apresentou uma maior variação entre os valores de suas amostras foi o Eucalipto (EC) com um coeficiente de variação de 39,32%. E a menor variação foi observada para a Garapa, que apresentou coeficiente de variação de 8,39%.

### 5.2 Espectros no NIR

Na Figura 13 são observados os espectros adquiridos no NIR por modo de reflexão difusa. Na primeira imagem têm-se os espectros da madeira maciça dos diferentes materiais genéticos, obtidos a partir da esfera de integração. E na segunda imagem estão os espectros da

madeira em pó, obtidos pelas duas vias de aquisição do equipamento: esfera de integração e fibra ótica.

Figura 13 - Espectros de reflexão difusa da madeira maciça obtidos pela via esfera de integração e espectros da madeira em pó obtidos pelas duas vias de aquisição do equipamento.



Fonte: Do autor (2018).

Os espectros foram adquiridos na faixa de 12500 a 3500 cm<sup>-1</sup>, porém as faixas de 12500 a 9000 cm<sup>-1</sup> e de 4000 a 3500 cm<sup>-1</sup> foram removidas das análises por apresentarem muitos ruídos e não serem informativas. Na Figura 13 é possível observar que os picos de

absorção estão nos números de onda de aproximadamente  $7000\text{ cm}^{-1}$  e  $5100\text{ cm}^{-1}$ . Esses picos são condizentes com os resultados encontrados por Silva et al (2013) que observaram maior absorção nos comprimentos de onda de aproximadamente 1410 e 1900 nm e atribuíram esses picos de absorção às ligações O-H e combinações de bandas O-H e C=O, respectivamente.

### 5.3 Análise de componentes principais (PCA)

As análises de componentes principais (PCA) foram realizadas com espectros originais obtidos por meio das duas vias de aquisição (esfera de integração e fibra ótica), a partir da madeira maciça e da madeira em pó, para obter uma prévia avaliação da classificação das espécies utilizadas no estudo de acordo com suas propriedades químicas, na qual destaca-se o teor de extrativos das mesmas.

A Tabela 2 apresenta o quanto cada componente principal explicou as variáveis a partir das duas vias de aquisição e de acordo com as diferentes condições das amostras (maciça e em pó). Nas Figuras 14 e 15 observa-se os *scores* das amostras, sendo que na primeira é apresentado a PCA dos espectros no NIR obtidos através da esfera de integração e na segunda, obtidos pela fibra ótica.

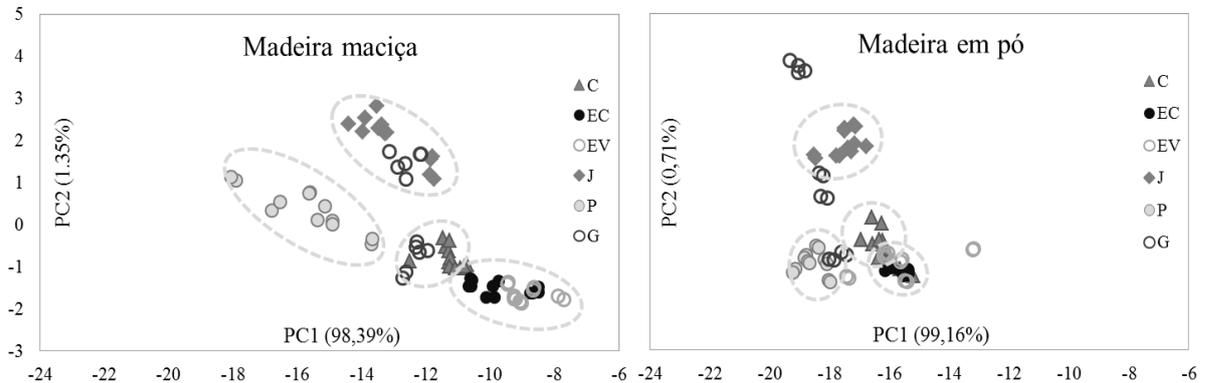
Tabela 2 - Componentes principais explicadas a partir das vias de aquisição esfera de integração e fibra ótica, com a madeira na condição maciça e em pó.

Madeira	Via Aquisição	PC1 (%)	PC2 (%)	Total (%)
Maciça	Esfera	98,39	1,35	99,74
Pó	Esfera	99,16	0,71	99,87
Pó	Fibra	99,13	0,68	99,81

PC1: componente principal 1; PC2: componente principal 2.

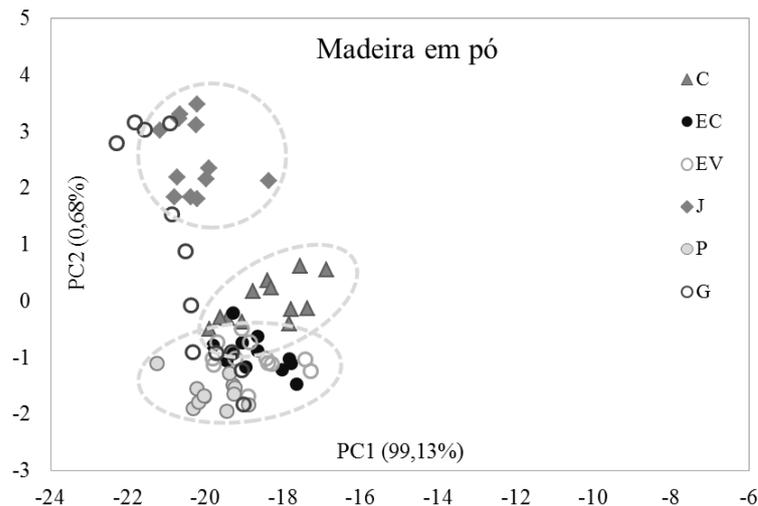
Fonte: Do autor (2018).

Figura 14 - Gráfico dos *scores* da análise de componentes principais dos espectros no NIR obtidos através da esfera de integração.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 15 - Gráfico dos *scores* da análise de componentes principais dos espectros no NIR obtidos através da fibra ótica.



Fonte: Do autor (2018).

Observando as duas Figuras é possível perceber que as amostras obtiveram uma melhor classificação quando utilizados os espectros obtidos através da esfera de integração (Figura 14). Quando foram utilizados os espectros obtidos através de fibra ótica houve uma maior sobreposição de algumas amostras, não sendo possível separá-las tão nitidamente, apesar de as espécies Jacarandá (J) e Cedro (C) terem sido bem classificadas quando utilizada esta via de aquisição.

A Figura 14 destaca a diferença dos gráficos de *scores* quando construídos com espectros obtidos nas diferentes condições das amostras (maciça e em pó). De maneira geral, nos dois gráficos percebe-se uma tendência de classificação para a maioria das amostras,

havendo uma maior sobreposição entre os Eucaliptos (EC e EV), o que já era esperado pelo fato de serem espécies iguais, apenas de procedências diferentes, e, portanto, muito semelhantes quimicamente. Porém, quando utilizados espectros das amostras de madeira em pó a classificação tendeu a uma piora, com amostras de Cedro (C) sobrepondo amostras de Eucalipto (EC e EV), considerando que o Cedro apresenta algumas características químicas semelhantes as do Eucalipto.

Por outro lado, observa-se ainda que a espécie Garapa (G) não foi bem classificada em nenhum dos gráficos, sobrepondo diversas espécies e não apresentando nenhuma tendência de classificação. O motivo da ocorrência desse fato é desconhecido, podendo ser alguma alteração nas amostras provocadas por agentes físicos e bióticos.

#### **5.4 Modelo PLS-R global para teor de extrativos**

Foram realizadas análises de regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS-R) na obtenção dos modelos globais para estimativa do teor de extrativos totais da madeira, utilizando para isso espectros originais e tratados pelo método de primeira derivada e seis variáveis latentes. Os resultados dessas análises estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Calibrações e validações cruzadas globais para estimativa do teor de extrativos da madeira por PLS-R.

Modelo PLSr	Via Aquisição	Madeira	Umidade	Trat	R <sup>2</sup> c	RMSEC	R <sup>2</sup> cv	RMSECV	RPD
1		Maciça	UE	-	0,91	0,90	0,87	1,08	2,83
2				1d	0,91	0,90	0,84	1,20	2,55
3	Esfera		UE	-	0,90	0,95	0,85	1,19	2,57
4					1d	0,87	1,11	0,81	1,34
5		Pó	U0%	-	0,81	1,32	0,72	1,63	1,89
6				1d	0,84	1,21	0,72	1,63	1,89
7			UE	-	0,91	0,90	0,71	1,65	1,85
8	Fibra	Pó	U0%	1d	0,72	1,61	0,39	2,48	1,24
9					-	0,86	1,14	0,61	1,96
10			U0%	1d	0,77	1,45	0,53	2,14	1,43

Trat: tratamento matemático; “-“: dados originais; 1d: primeira derivada; R<sup>2</sup>c: coeficiente de determinação da calibração; RMSEC: erro médio quadrático da calibração (%); R<sup>2</sup>cv: coeficiente de determinação da validação cruzada; RMSECV: erro médio quadrático da validação cruzada (%); RPD: relação de desempenho do desvio padrão; UE: umidade de equilíbrio; U0%: umidade de 0%.

Fonte: Do autor (2018).

Analisando a Tabela 3 verifica-se que, no geral, a aplicação do método matemático de primeira derivada não foi eficiente na estimativa do teor de extrativo da madeira, tendo em vista que todos os modelos apresentaram resultados de calibrações e validações inferiores quando submetidos a tal método.

Observa-se também, que todos os modelos gerados pela via de aquisição esfera de integração obtiveram melhores estatísticas quando comparados aos modelos gerados pela fibra ótica, como é visto pelos modelos 3 (esfera) e 7 (fibra), que apresentaram valores de R<sup>2</sup>cv de 0,85 e 0,71 respectivamente, valores de RMSECV de 1,19% e 1,65% respectivamente e ainda um RPD de 2,57 e 1,85 respectivamente. Sendo assim, a via de aquisição esfera de integração é mais indicada para a aquisição dos espectros quando objetiva-se estimar o teor de extrativos da madeira, sendo importante destacar que essa via de

aquisição apresenta uma área superficial aproximadamente 100 vezes maior que a área superficial da fibra ótica.

Outro ponto observado na Tabela 3 é que a maioria dos modelos gerados a partir de espectros da madeira na umidade de 0% apresentaram estatísticas bem inferiores aos modelos gerados a partir de espectros da madeira na umidade de equilíbrio (umidade de aproximadamente 12%). Isto pode acontecer pois, em madeiras úmidas o raio de luz penetra mais fundo no material obtendo maiores informações e, além disso, como mostrado no tópico 5.2, os espectros apresentaram picos de absorção em números de onda que são atribuídos as ligações O-H, portanto, a presença de água pode ser o motivo dos melhores resultados quando utilizado a madeira na umidade de equilíbrio. O que facilita e diminui o custo do processo, tendo em vista que elimina a etapa de secagem das amostras para realização das análises.

O modelo que apresentou estatísticas mais robustas para estimativa do teor de extrativos da madeira foi o modelo 1, com espectros adquiridos via esfera de integração e utilizando a madeira na condição maciça, na umidade de equilíbrio. Este modelo apresentou  $R^2_{cv}= 0,87$ ,  $RMSECV= 1,08\%$  e  $RPD= 2,83$ . Valores superiores quando comparados ao modelo 3, que utiliza a madeira na condição em pó, na umidade de equilíbrio, e apresentou  $R^2_{cv}= 0,85$ ,  $RMSECV= 1,19\%$  e  $RPD= 2,57$ . Porém, apesar da diferença, os dois modelos apresentaram resultados considerados satisfatórios e poderiam ser utilizados com sucesso.

Este resultado não condiz com o encontrado por Gierlinger et al. (2002), Poke e Raymond (2006) e Li e Altaner (2018) quando compararam a utilização da madeira maciça e madeira em pó na estimativa dos teores de extrativos utilizando a espectroscopia no NIR. Estes autores encontraram resultados mais robustos quando utilizaram a madeira em pó.

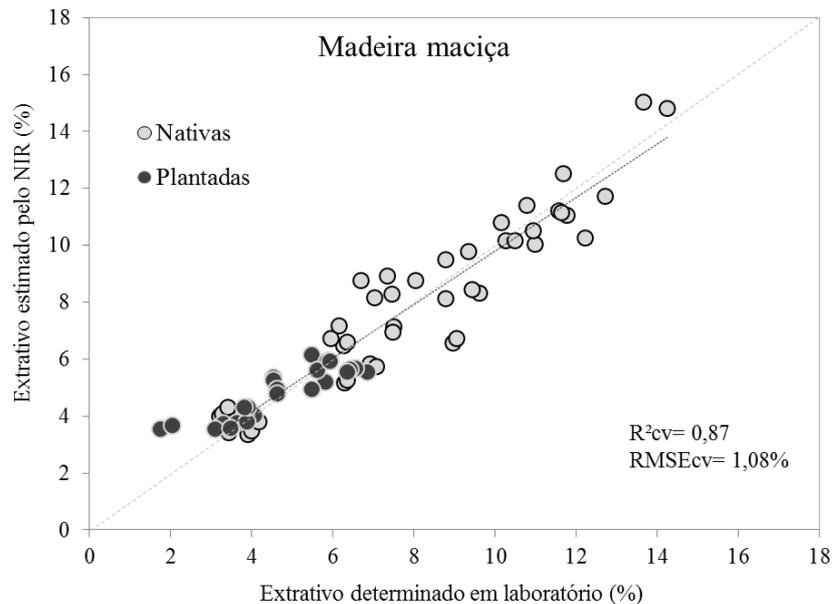
Gierlinger et al. (2002) estudando a espécie *Larix* sp. e com dois solventes diferentes para extração encontraram valores de  $R^2_{cv}= 0,96$  e  $RMSECV= 0,86\%$  (madeira em pó);  $R^2_{cv}= 0,81$  e  $RMSECV= 1,85\%$  (madeira maciça), quando feita extração em água quente e valores de  $R^2_{cv}= 0,85$  e  $RMSECV= 0,32\%$  (madeira em pó);  $R^2_{cv}= 0,70$  e  $RMSECV= 0,43\%$  (madeira maciça), quando feita extração em acetona.

Poke e Raymond (2006) estudando o *Eucalyptus globulus* e a partir de extração em metanol encontraram valores de  $R^2_{cv}= 0,89$  e  $RMSECV= 0,56\%$  (madeira em pó) e  $R^2_{cv}= 0,87$  e  $RMSECV= 1,37\%$  (madeira maciça). Li e Altaner (2018) em pesquisa sobre utilização do NIR na estimativa do teor de extrativo de *Eucalyptus bosistoana*, a partir de extração em solução de etanol, obtiveram valores de  $R^2_{cv}= 0,94$  e  $RMSECV= 0,87\%$  (madeira em pó) e  $R^2_{cv}= 0,87$  e  $RMSECV= 1,27\%$  (madeira maciça).

Apesar da diferença entre os resultados encontrados neste estudo e os resultados da literatura, é possível notar que as estatísticas apresentam valores próximos e são, em todos os casos, satisfatórias. Uma possível justificativa para neste estudo ter-se encontrado estatísticas mais robustas quando utilizado a madeira maciça, é a utilização de diferentes espécies na criação de um único modelo, tendo em vista que os outros autores utilizaram apenas uma espécie em seus estudos. Além disso, os autores trabalharam com a extração em um único solvente e neste trabalho utiliza-se a extração total, que faz uso de uma sequência de solventes.

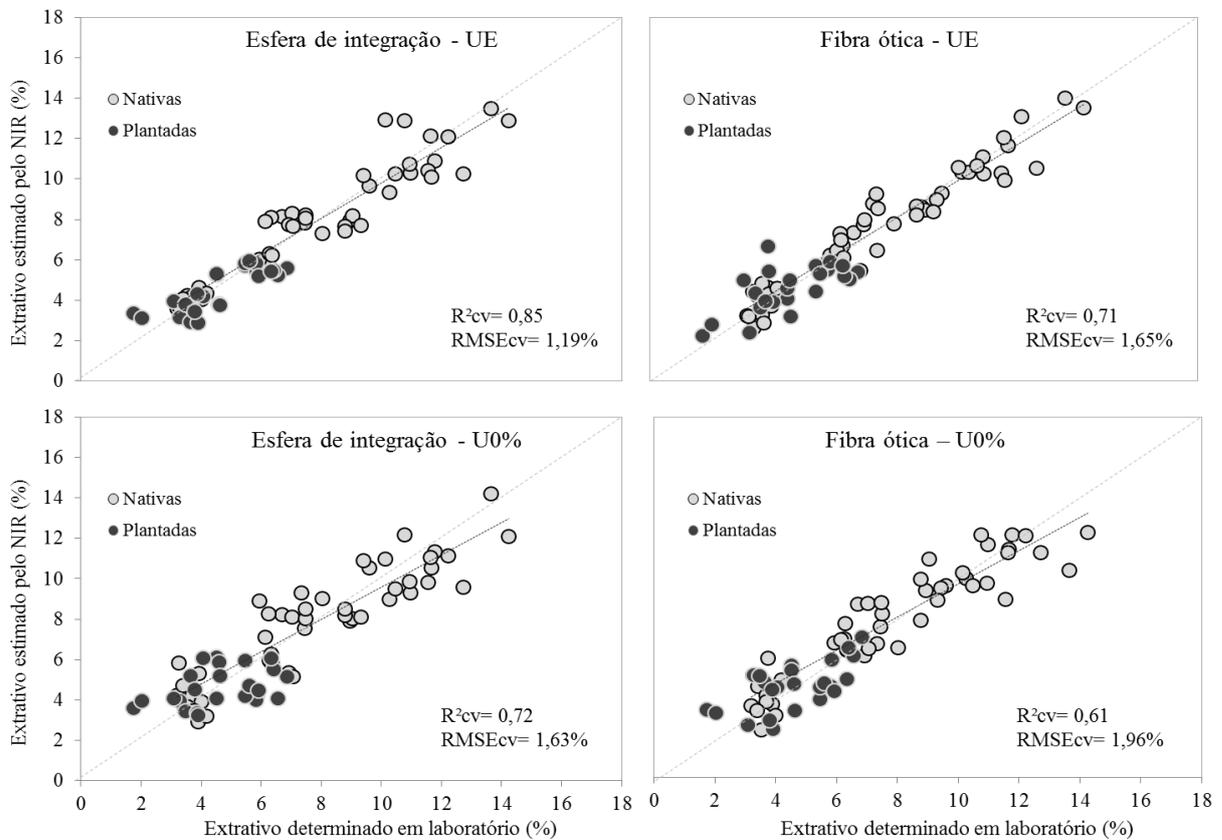
Nas Figuras 16 e 17 estão apresentados os gráficos da relação entre os teores de extrativos da madeira determinados em laboratório e os teores de extrativos da madeira preditos pelo NIR, dos melhores modelos encontrados.

Figura 16 - Relação entre os valores de extrativos da madeira determinados em laboratório e estimados pelo NIRS através da esfera de integração, de acordo com Modelo 1 da Tabela 3.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 17 - Relação entre os valores de extrativos da madeira determinados em laboratório e estimados pelo NIRS através de madeira em pó, de acordo com Modelos 3, 5, 7, 9 da Tabela 3.



Fonte: Do autor (2018).

Nas Figuras são apresentadas as diferenças na disposição dos gráficos em relação às espécies nativas e plantadas, percebendo, com isso, que a dispersão dos valores é menor para as espécies plantadas. Observando a Figura 16 (madeira maciça) é possível perceber que os valores estão mais próximos da linha de tendência, o que significa uma maior proximidade dos valores preditos pelo NIR com os valores reais obtidos em laboratório, confirmando a maior robustez deste modelo.

Na Figura 17 observa-se a comparação entre os gráficos em relação à via de aquisição utilizada, comprovando o melhor desempenho da via esfera de integração, que demonstra uma maior correlação entre os valores reais e os preditos pelo NIR. Quando utilizados os valores obtidos pela fibra ótica houve uma maior dispersão dos dados em relação à linha de tendência, resultando em coeficientes de determinações menores e erros maiores. Este fato pode ser explicado devido à fibra ótica ser mais pontual, apresentando menor área de superfície de contato.

## 5.5 Validação independente em lotes aleatórios

Na primeira validação independente foram utilizadas 75% das amostras para a calibração dos modelos e as outras 25% restantes utilizadas na validação. Para isso utilizou-se dados espectrais originais, sem tratamentos matemáticos. Os resultados estatísticos destas análises estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Calibrações e validações externas realizadas a partir de 25% das amostras, utilizando dados espectrais obtidos a partir das vias de aquisição esfera de integração e fibra ótica.

Via Aquisição	Madeira	Umidade	R <sup>2</sup> cv	RMSECV	R <sup>2</sup> p	RMSEP	RPD
Esfera	Maciça	UE	0,84	1,17	0,93	0,95	3,10
	Pó	UE	0,84	1,16	0,87	1,40	2,12
	Pó	U0%	0,68	1,68	0,67	1,93	1,53
Fibra	Pó	UE	0,74	1,51	0,64	2,08	1,42
	Pó	U0%	0,67	1,71	0,58	2,19	1,35

R<sup>2</sup>cv: coeficiente de determinação da validação cruzada; RMSECV: erro médio quadrático da validação cruzada (%); R<sup>2</sup>p: coeficiente de determinação da predição; RMSEP: erro médio quadrático da predição (%); RPD: relação de desempenho do desvio padrão; UE: umidade de equilíbrio; U0%: umidade de 0%.

Fonte: Do autor (2018).

Na Tabela 4 tem-se as estatísticas baseadas em dados fornecidos pelas duas vias de aquisição e observa-se resultados mais robustos quando utilizada a via esfera de integração. Observa-se, ainda, que quando utilizada esta via os valores de coeficiente de determinação da predição (R<sup>2</sup>p) foram, na maioria dos casos, superiores aos valores de coeficiente de determinação da validação cruzada (R<sup>2</sup>cv), mostrando o bom desempenho da validação externa. O mesmo não ocorreu quando utilizado a fibra ótica, tendo em vista que os valores de R<sup>2</sup> da validação externa foram menores, se comparados aos valores da validação cruzada.

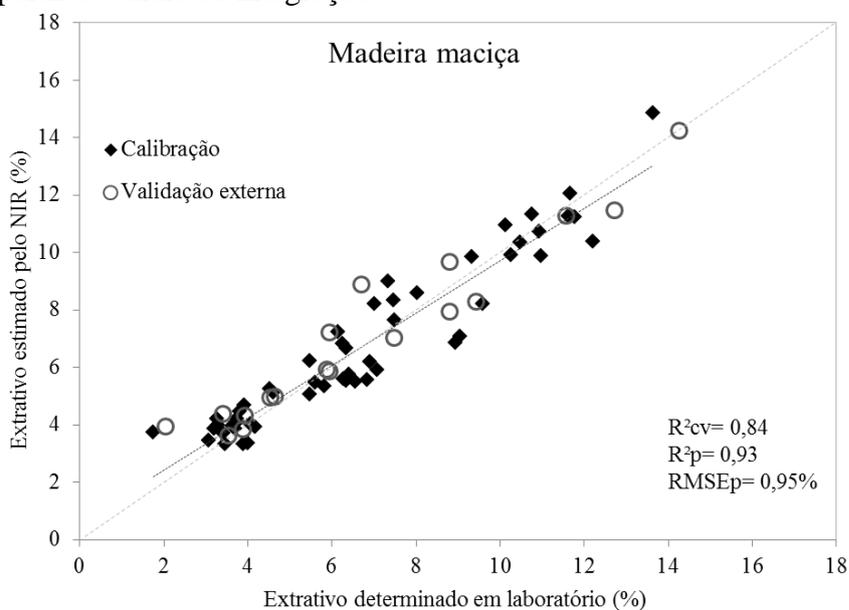
Analisando, portanto, os resultados da via esfera de integração, é possível perceber um maior desempenho do modelo de predição quando utilizado a madeira na condição maciça (R<sup>2</sup>p= 0,93 e RMSEP= 0,96%) comparada com o uso da madeira na condição em pó (R<sup>2</sup>p= 0,88 e RMSEP= 1,40%). Contudo, nos dois casos os modelos são considerados satisfatórios na predição do teor de extrativo total da madeira.

He e Hu (2013) usando a espectroscopia no NIR na predição do teor de extrativo de diversas espécies de madeira, dentre elas coníferas e folhosas, obtiveram um valor de RMSEP= 0,403%, quando feito extração em hidróxido de sódio e, RMSEP= 0,206% quando feito extração em etanol/benzeno. Üner et al. (2011) estudando a espécie *Pinus brutia* encontraram um erro padrão de predição (RMSEP) variando entre 0,26 e 1,85% para teor de extrativo. Esses autores utilizaram a madeira apenas na condição em pó.

Gierlinger et al (2002) utilizando a madeira nas duas condições (maciça e em pó) obtiveram resultados de comparação contrários aos encontrados neste estudo, com modelos de predição mais robustos quando utilizada a madeira em pó, sendo  $R^2_p= 0,78$  e RMSEP= 0,36% (madeira maciça) e  $R^2_p= 0,84$  e RMSEP= 0,30% (madeira em pó). No entanto, em ambos os estudos observa-se valores aproximados e com modelos que poderiam ser utilizados com sucesso na predição do teor de extrativos da madeira.

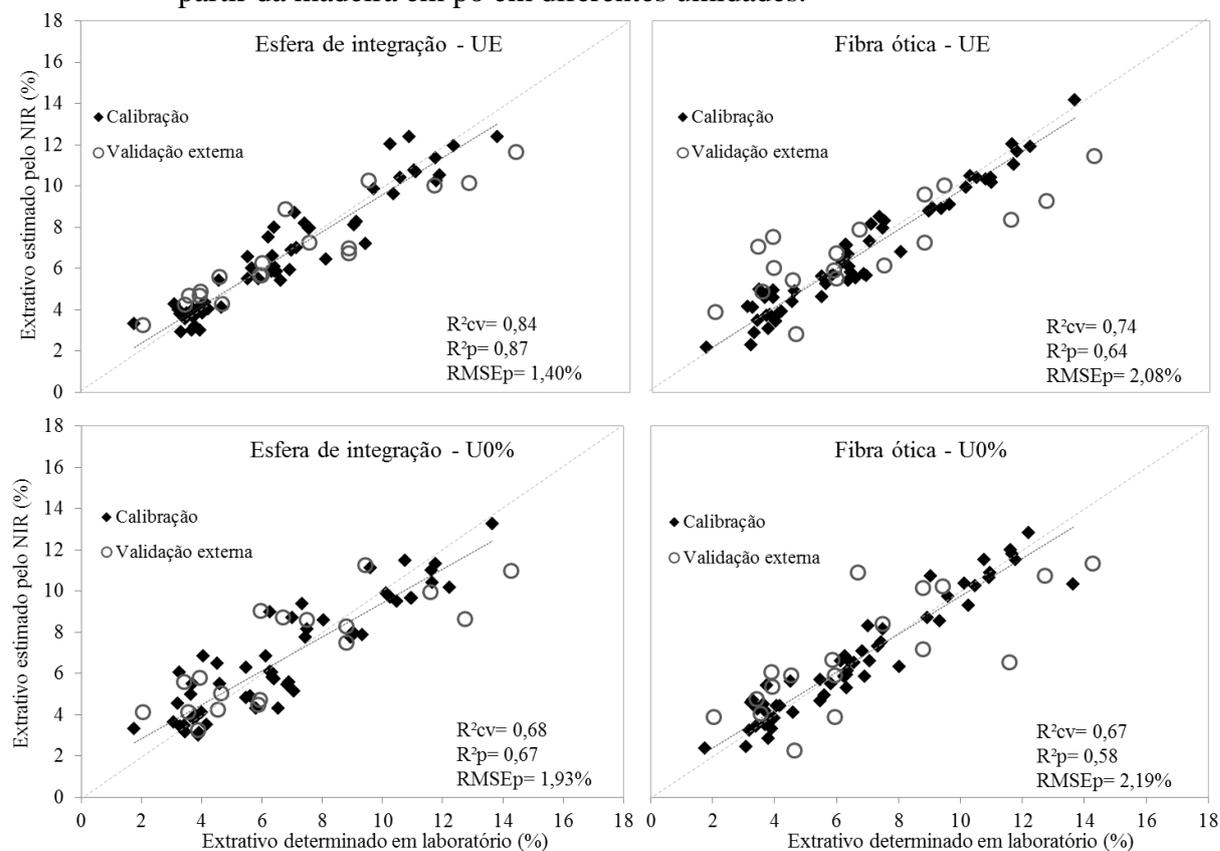
Nas Figuras a seguir estão apresentados os gráficos de correlação dos valores obtidos em laboratório e preditos pelo NIR, com a distribuição dos dados de calibrações e validações externas, obtidos através da madeira maciça (FIGURA 18) e madeira em pó (FIGURA 19), pelas duas vias de aquisição.

Figura 18 – Gráfico de calibrações e validações externas, com dados espectrais obtidos a partir de esfera de integração.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 19 – Gráficos de calibrações e validações externas, com dados espectrais obtidos a partir da madeira em pó em diferentes umidades.



Fonte: Do autor (2018).

Analisando os gráficos é possível perceber uma forte correlação entre os valores preditos pelo NIR com os valores mensurados em laboratório, tanto para calibração quanto para validação externa. Sendo que, essa correlação é melhor quando utilizada a via esfera de integração e com a madeira na umidade de equilíbrio. Em relação ao uso da madeira na condição maciça ou em pó, observa-se uma ligeira melhora na correlação quando utilizada a madeira maciça.

## 5.6 Validação independente por espécie

Na realização do segundo método de validação independente ou externa foram retiradas para cada análise uma espécie diferente, sendo as calibrações realizadas com apenas cinco das seis espécies utilizadas no estudo e as validações realizadas a partir da espécie restante.

As análises foram realizadas e analisadas em três etapas diferentes: com a madeira maciça a partir da via esfera de integração, com a madeira em pó (UE) a partir da via esfera

de integração e com a madeira em pó (UE) a partir da via fibra ótica. A Tabela 5 apresenta as estatísticas para cada modelo nas três etapas.

Tabela 5 – Calibrações e validações externas realizadas a partir de apenas uma espécie, utilizando dados espectrais obtidos a partir das vias esfera de integração e fibra ótica.

Via Aquisição	Madeira	Validação	R <sup>2</sup> cv	RMSECV	R <sup>2</sup> p	RMSEP	RPD
Esfera	Maciça	EC	0,88	1,04	0,34	1,52	2,00
		EV	0,87	1,16	0,63	0,80	4,02
		G	0,81	1,29	0,31	2,23	1,35
		C	0,86	1,22	0,66	3,12	1,07
		J	0,89	0,99	0,36	5,87	0,51
		P	0,84	0,98	0,74	4,81	0,52
Esfera	Pó	EC	0,83	1,25	0,66	1,04	2,93
		EV	0,84	1,29	0,44	1,20	2,69
		G	0,80	1,34	0,17	7,24	0,41
		C	0,86	1,24	0,001	1,78	1,87
		J	0,85	1,15	0,67	6,21	0,48
		P	0,81	1,08	0,57	5,46	0,45
Fibra	Pó	EC	0,68	1,73	0,01	1,82	1,67
		EV	0,73	1,67	0,002	1,57	2,06
		G	0,72	1,58	0,002	3,00	1,00
		C	0,71	1,79	0,05	1,88	1,77
		J	0,70	1,63	0,44	5,65	0,53
		P	0,62	1,56	0,39	6,63	0,37

R<sup>2</sup>cv: coeficiente de determinação da validação cruzada; RMSECV: erro médio quadrático da validação cruzada (%); R<sup>2</sup>p: coeficiente de determinação da predição; RMSEP: erro médio quadrático da predição (%); RPD: relação de desempenho do desvio padrão.

Fonte: Do autor (2018).

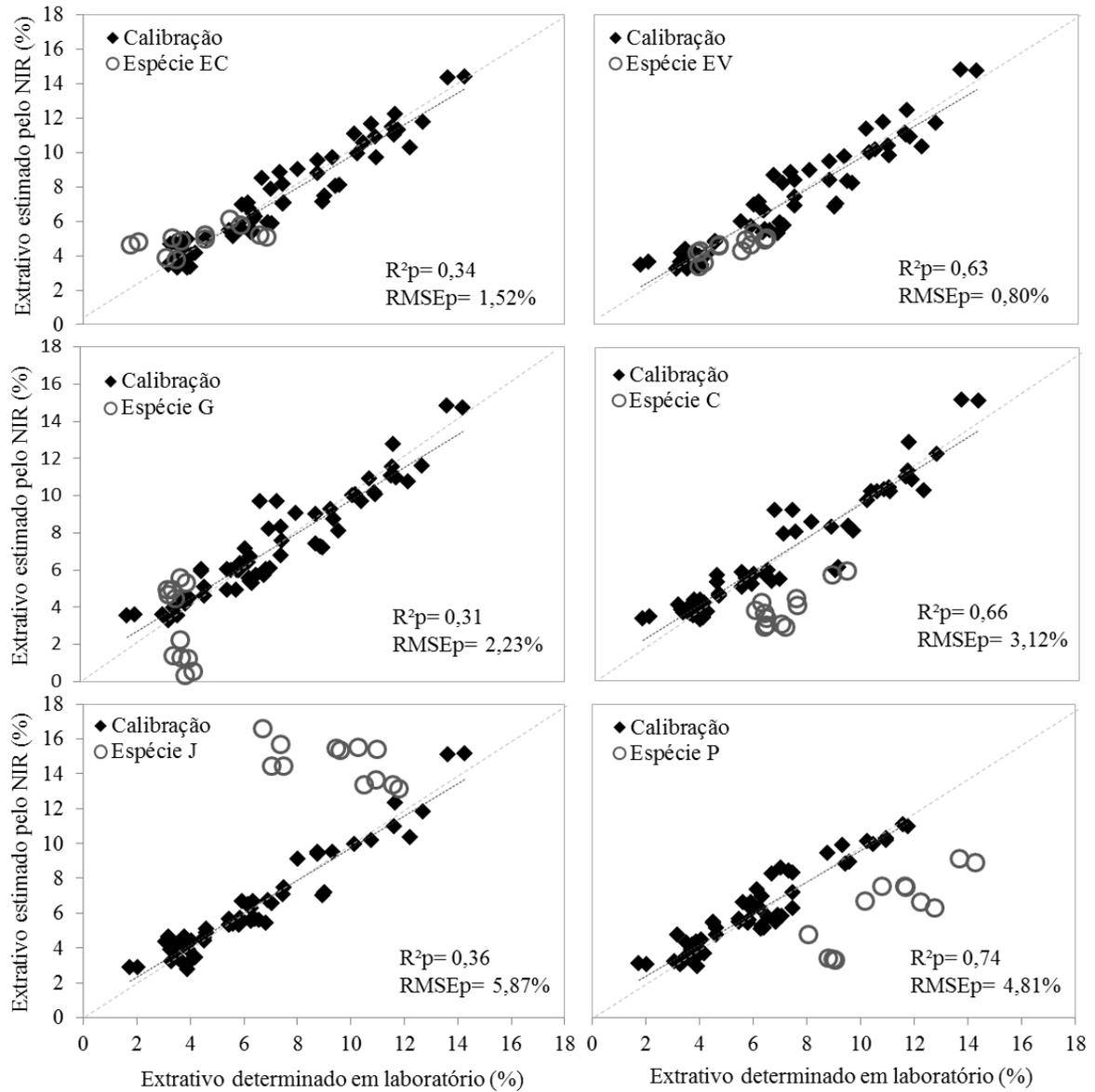
Observa-se com a Tabela 5 que a maior parte dos modelos apresentaram boa calibração usando apenas cinco espécies e os melhores resultados para validação foram encontrados quando utilizado espectros da madeira maciça obtidos via esfera de integração, sendo que o modelo que apresentou um coeficiente de determinação da predição satisfatório com o menor erro da predição foi o modelo validado pela espécie EV (R<sup>2</sup>p= 0,63 e RMSEP=

0,80%), seguido pelo modelo validado pela espécie C ( $R^2_p = 0,66$  e  $RMSEP = 3,12\%$ ) e pelo modelo validado pela espécie P ( $R^2_p = 0,74$  e  $RMSEP = 4,81\%$ ), tendo em vista que os dois últimos apresentaram um erro de predição considerado alto para teor de extrativos.

Quando utilizado espectros da madeira em pó obtidos via esfera de integração, o modelo com maior coeficiente de determinação da predição e menor erro da predição foi o modelo validado pela espécie EC ( $R^2_p = 0,66$  e  $RMSEP = 1,04\%$ ). Os modelos validados pelas espécies J ( $R^2_p = 0,67$  e  $RMSEP = 6,21\%$ ) e P ( $R^2_p = 0,57$  e  $RMSEP = 5,46\%$ ) apesar de apresentarem bons coeficientes de predição, apresentaram erros considerados altos.

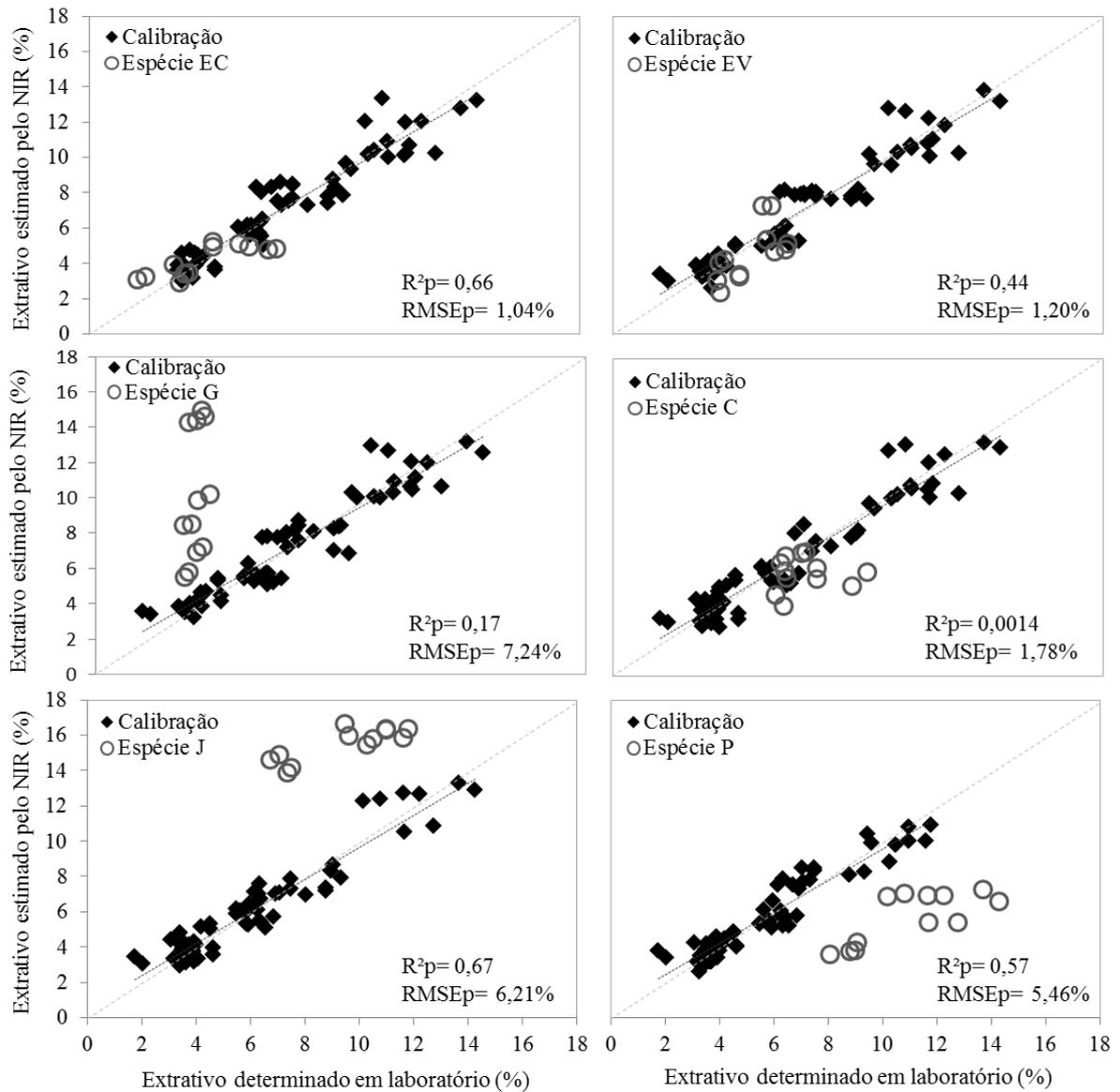
Observa-se, ainda, que os modelos com espectros obtidos via fibra ótica não apresentaram resultados satisfatórios, com coeficientes de determinação da predição bem baixos e/ou erros de predição elevados. Nas Figuras 20, 21 e 22 estão apresentados os gráficos de calibrações e validações referentes a cada um dos modelos.

Figura 20 – Gráficos de calibrações e validações externas a partir de uma espécie, com dados espectrais obtidos a partir da madeira maciça, pela via de aquisição esfera de integração.



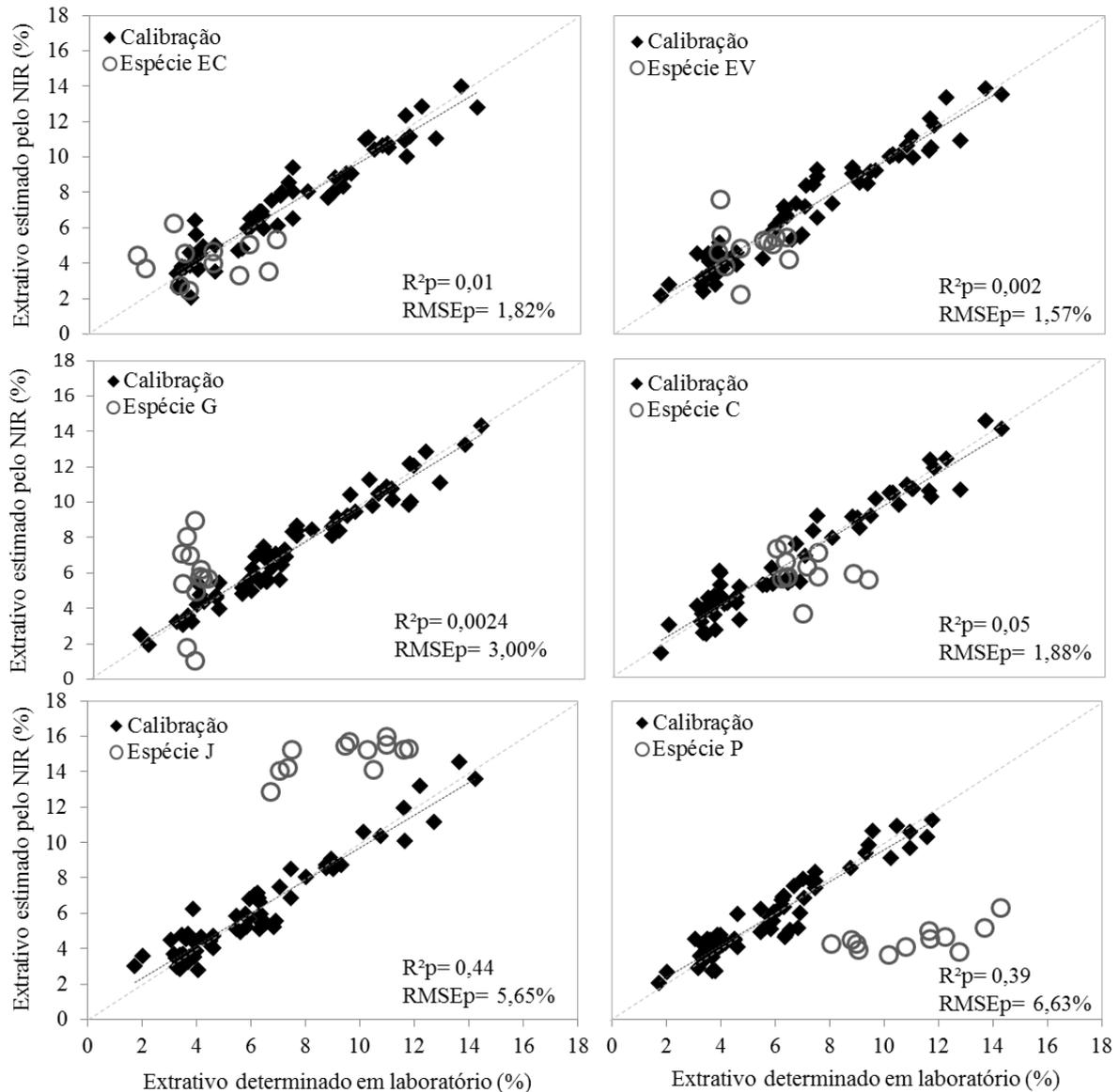
Fonte: Do autor (2018).

Figura 21 – Gráficos de calibrações e validações externas a partir de uma espécie, com dados espectrais obtidos a partir da madeira em pó, pela via de aquisição esfera de integração.



Fonte: Do autor (2018).

Figura 22 – Gráficos de calibrações e validações externas a partir de uma espécie, com dados espectrais obtidos a partir da madeira em pó, pela via de aquisição fibra ótica.



Fonte: Do autor (2018).

Os gráficos apresentaram uma boa distribuição das amostras de calibração e uma distribuição curiosa para as amostras de validação, em alguns casos, bem afastadas da linha de tendência e das amostras de calibração. A melhor distribuição das amostras de validação nos três conjuntos de gráficos é observada quando usa para este fim os materiais genéticos de floresta plantada (EC e EV). A explicação para estes resultados está no fato que, quando utiliza-se um dos materiais genéticos de eucalipto para validar os modelos, consequentemente o outro material genético fez parte do modelo de calibração e, uma vez que pertencem a mesma espécie e grande similaridade, apresentaram os melhores resultados para validação.

## 6 CONCLUSÕES

A espectroscopia no NIR provou ser uma técnica eficiente e rápida na estimativa do teor de extrativos totais da madeira, podendo ser utilizada, para este fim, modelos provenientes de espectros adquiridos pelas duas vias de aquisição do equipamento, apesar de a via esfera de integração ter apresentado resultados mais robustos nos diferentes casos.

A preparação das amostras (madeira maciça ou madeira em pó) tem influência nos espectros adquiridos e, portanto, nos resultados finais. Sendo que, neste estudo, modelos provenientes de espectros retirados da madeira maciça apresentaram resultados relativamente melhores quando comparados com modelos provenientes de espectros retirados da madeira em pó. Porém nos dois casos os resultados foram considerados satisfatórios e os modelos poderiam ser utilizados com sucesso para estimar o teor de extrativos da madeira.

Com a classificação das espécies a partir da PCA conclui-se que o NIR é sensível às variações químicas das madeiras utilizadas neste estudo. Apesar da classificação não ter sido muito evidente em alguns casos, é notado uma tendência de classificação na maioria das análises, sendo possível perceber uma separação das espécies entre si.

A validação externa onde utilizou-se 25% das amostras para validar o lote de calibração, apresentou resultados bastante satisfatórios, já a validação utilizando uma espécie extra, apesar dos bons coeficientes de predição, apresentaram, na maioria dos casos, erros considerados altos para teor de extrativos.

## REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Normas técnicas NBR 14853**. Brasília, DF, 2010. 3p.
- BAILLERES, H.; DAVRIEUX, F.; PICHAVANT, F. H. Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a *Eucalyptus* breeding program. **Annals of Forest Science**, v. 59, n. 5-6, p. 479–490, 2002.
- BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J. O. A utilização da madeira na produção de celulose. **Circular Técnica**, p. 1-16, 1979.
- BARRICHELO, L.E.G.; BRITO, J.O. **Química da madeira**. Piracicaba, SP, ESALQ, 1985. 125p.
- BLYUM, I. A.; BRUSHTEIN, N. A.; OPARINA, L. I. Increasing the sensitivity of extraction- fluorimetric analysis by the substitution of an organic reagent. **Zhur naal khim**, v. 26, n. 1, p. 48-54, 1971.
- BRERETON, R. G. **Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant**. J. Wiley, 2003. 489 p.
- BROWNING, B.L. **The Chemistry of wood**. New York, J. Wiley, 1963. 689p.
- D'ALMEIDA, M. L. O. Celulose e papel. In: **Celulose e papel**. SENAI/IPT, 1981, 498p. São Paulo.
- DEB, S. et al. Application of mild autohydrolysis to facilitate the dissolution of wood chips in direct-dissolution solvents. **Green Chemistry**, v. 18, n. 11, p. 3286-3294, 2016.
- FOELKEL, C. E. B. **Estrutura da madeira**. Belo Oriente: Cenibra, 1977. 84 p.
- GIERLINGER, N. et al. Rapid determination of heartwood extractives in Larixsp by means of Fourier transform near infrared spectroscopy. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, West Sussex, v. 10, n. 3, p. 203 – 214, 2002.
- GIORDANENGO, T. **Commentaire Bibliographique sur les Procédures d'évaluation de la composition chimique du bois par spectrométrie proche infrarouge**. 2005. 106 p. Master (Sciences du Bois) - ENGREF, Montpellier, 2005.
- GEMPERLINE, P. **Practical Guide to Chemometrics**. 2. ed. Boca Raton: Taylor and Francis, 2006. 520 p.
- 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.

HEIN, P. R. G.; LIMA, J. T.; CHAIX, G. Otimização de calibrações baseadas em espectroscopia no infravermelho próximo para estimativa de propriedades da madeira de Eucalyptus. **Floresta**, Curitiba, v. 40, n. 3, p. 615–624, 2010.

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

HOU, S.; LI, L. Rapid Characterization of woody biomass digestibility and chemical composition using near-infrared spectroscopy. **Journal of Integrative Plant Biology**, v. 53, n. 2, p. 166–175, 2011.

INAGAKI, T.; MITSUI, K.; TSUCHIKAWA, S. Near-infrared spectroscopic investigation of the hydrothermal degradation mechanism of wood as an analogue of archaeological wood. Part II: Hardwood. **Applied Spectroscopy**, Gifu, v. 63, n. 7, p. 753–758, 2009.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES (IBÁ). **Relatório IBÁ 2015**. 80 p., 2015. Disponível em < [http://iba.org/images/shared/iba\\_2015.pdf](http://iba.org/images/shared/iba_2015.pdf)>.

JENSEN, P. D. et al. Moisture content determination in solid biofuels by dielectric and NIR reflection methods. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 11, p. 935–943, 2006.

LI, Y.; ALTANER, C. Predicting extractives content of Eucalyptus bosistoana F. Muell. Heartwood from stem cores by near infrared spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 198, p. 78-87, 2018.

MASOUM, S. et al. Discrimination of wines based on 2D NMR spectra using learning vector quantization neural networks and partial least squares discriminant analysis. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 558, n. 1, p. 144-149, 2006.

NÆS, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. A user-friendly guide to multivariate calibration and classification. **NIR Publications**, Chichester, UK. 344 pp, 2002.

OLIVEIRA, F. C. C. et al. A escolha da faixa espectral no uso combinado de métodos espectroscópicos e quimiométricos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 2, p. 218–225, 2004.

OLIVEIRA, J. T. S. **Caracterização da madeira de eucalipto para a construção civil**. 1997. 429p. Tese de Doutorado - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

OLIVEIRA, J. T. S.; DELLA LUCIA, R. M. **Teores de extrativos de 27 espécies de madeiras nativas do Brasil ou aqui introduzidas**. Viçosa: SIF, 1994. 5p. (Boletim Técnico SIF, 9).

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

PEREIRA, H.; GRAÇA, J.; RODRIGUES, J. C. Wood chemistry in relation to quality" in *Wood Quality and its Biological Basis*, Ed by J.R. Barnett and G. Jeronimidis, **Blackwell Publishing**, Victoria, p. 226, 2003.

PETTERSEN, R.C. **The chemical composition of wood**. In: ROWELL, R.(ed). *The chemistry of solid wood*. Washington, American Chemical Society, v.207, p. 54- 126, 1984.

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.

POKE, F. S.; RAYMOND, C. A. Predicting extractives, lignin, and cellulose contents using near infrared spectroscopy on solid wood in *Eucalyptus globulus*. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, New York, v. 26, n. 2, p. 187-199, 2006.

RAMALHO, F. M. G.; HEIN, P. R. G.; ANDRADE, J. M.; NAPOLI, A. Potential of near infrared spectroscopy for distinguishing charcoal produced from planted and native wood for energy purpose. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 2, p. 1593-1599, 2017.

RODRIGUES, J.; ALVES, A.; PEREIRA, H.; da SILVA, P. D.; CHANTRE, G.; SCHWANNINGER, M. NIR PLSR results obtained by calibration with noisy low-precision reference values: Are the results acceptable? **Holzforschung**, 60: 402-408, 2006.

SANDAK, A. et al. Near infrared spectroscopy as a tool for archaeological wood characterization. **Journal of Archaeological Science**, v. 37, n. 9, p. 2093–2101, 2010.

SCHIMLECK, L. R. et al. Extending near infrared reflectance (NIR) pulp yield calibrations to new sites and species. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, New York, v. 26, n. 4, p. 299-311, 2006.

SHEBANI, A. N.; REENEM, A. J.; MEINCKEN, M. The effect of wood extractives on the thermal stability of different wood species. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 471, n.1, p. 43-50, 2008.

SHEPPARD, N.; WILLIS, H. A.; RIGG, J. C. Names, symbols, definitions, and units of quantities in optical spectroscopy. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 57, n. 1, p. 105–120, 1985.

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

SO, C. L.; VIA, B.; GROOM, L. H.; SCHIMLECK, L. R.; SHUPE, T. F.; KELLEY, S. S.; RIALS, T. G. Near-infrared spectroscopy in the forest products industry. **For Prod J**, v. 54, n. 3, p. 6-16, 2004.

TIMM, N. H. **Applied multivariate analysis**. New York, Springer, 2002. 693 p.

TRUGILHO, P. F.; LIMA, J. T.; MENDES, L. M. Influência da idade nas características físico-químicas e anatômicas da madeira de *Eucalyptus saligna*. **Revista Cerne**, Lavras, v. 2, n. 1, p. 15p, 1996.

TSUCHIKAWA, S. A review of recent near infrared research for wood and paper. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 42, n. 1, p. 43 – 71, 2007.

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.

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

UNER, B. et al. Determination of lignin and extractive content of Turkish Pine (*Pinus brutia* Ten.) trees using near infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Wood Science and Technology**, New York, v. 45, n. 1, p. 121-134, 2011.

VÁRHEGYI, G.; GRONLI, M. G.; DI BLASI, C. Effects of sample origin, extraction, and hot-water washing on the devolatilization kinetics of chestnut wood. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 43, n. 10, p. 2356-2367, 2004.

WORKMAN, J.; WEYWER, L. **Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy**. Boca Raton: CRC, 2007. 332 p.

ZOBEL, B. J.; VAN BUIJTENEN, J.P. **Wood Variation: Its Causes and Control**. Springer Verlag, Berlin. 363 p, 1989.